

Université de Montréal

Développement et caractérisation de sources de
neutres réactifs pour l'étude des interactions plasmas-surfaces

Par

Olivier Boudreault

Groupe de physique des plasmas

Département de physique

Faculté des arts et sciences

Mémoire présenté à la faculté des études supérieures

En vue de l'obtention du grade de

Maître en physique

Août 2011

© Olivier Boudreault

Faculté des Études Supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Développement et caractérisation de sources de
neutres réactifs pour l'étude des interactions plasmas-surfaces**

Par

Olivier Boudreault

a été évalué par le jury composé des personnes suivantes :

Prof Joëlle Margot

Présidente du jury

Prof. Luc Stafford

Directeur de recherche

Prof. Michel Moisan

Membre du jury

Sommaire

L'objectif de ce mémoire de maîtrise est de développer et de caractériser diverses sources de neutres réactifs destinées à des études fondamentales des interactions plasmas-surfaces. Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une vaste étude de la physique des interactions plasmas-parois mises en jeu dans les procédés de gravure par plasma des matériaux de pointe. Une revue de la littérature scientifique sur les diverses méthodes permettant de générer des faisceaux de neutres réactifs nous a permis de sélectionner deux types de sources. La première, une source pyrolytique, a été caractérisée par spectrométrie de masse en utilisant le C_2F_6 comme molécule mère. Nous avons montré que le C_2F_6 était dissocié à plus de 90% à 1000°C et qu'il formait du CF_4 , lui-même dissocié en CF_2 vers 900°C. Ces résultats ont été validés à l'aide d'un modèle basé sur des calculs d'équilibres chimiques, qui a aussi prédit la formation de F à 1500°C. La seconde source, un plasma entretenu par une onde électromagnétique de surfaces, a été caractérisée par spectroscopie optique d'émission et par interférométrie haute fréquence. Dans le cas du plasma d'argon créé par un champ électromagnétique (>GHz), nos travaux ont révélé une distribution en énergie des électrons à trois températures avec $T_{e-low} > T_{e-high} < T_{e-tail}$. Nous avons conclu que la formation d'électrons suprathermiques était liée à la génération d'instabilités de plasma au point de résonance au voisinage des parois du réacteur et à des mécanismes d'amortissement de ces instabilités de type Landau. Le même phénomène a été observé dans le plasma de Cl_2 , mais cet effet disparaissait pour des pressions élevées du au fait de l'amortissement collisionnel. Nous avons aussi montré que ces sources pouvaient conduire à des degrés de dissociation du Cl_2 près de 100%.

Mots-clés : Interactions plasmas-parois, sources de neutres réactifs, diagnostics des plasmas, ondes de surface, source pyrolytique.

Abstract

The goal of this Master thesis goal is to develop and characterize different sources of reactive neutrals aimed at fundamental studies of plasma-surface interactions. This project is part of a broader study on the physics driving plasma-wall interactions during plasma etching of advanced materials. Following our literature review of the various approaches used to generate radical beams, we have selected two types of sources. The first one, a thermal cracker, was characterized by line-of-sight mass spectrometry using C_2F_6 as the mother. We have shown that more than 90% of the C_2F_6 was dissociated at $1000^\circ C$, producing CF_4 that dissociates into CF_2 at temperatures close to $900^\circ C$. These results were in good agreement with the predictions of a model based on chemical equilibrium calculations, which also predicted the formation of F radicals at $1500^\circ C$. The second source, a surface-wave plasma, was characterised by optical emission spectroscopy and microwave interferometry. For a high-frequency ($>1GHz$) argon plasmas, we have shown a three temperature electron energy distribution function with $T_{e-low} > T_{e-high} < T_{e-tail}$. We have concluded that the formation of suprathermal electrons was linked to the generation of plasma instabilities at the resonance point near the chamber walls, and to Landau damping of these instabilities. The same phenomenon was observed in Cl_2 plasma, but this effect vanished at high pressures because of collisional damping. We have shown that this type of source could produce near 100% dissociation of Cl_2 , depending on operating conditions.

Key words Plasma surface interactions, reactive neutral sources, plasma diagnostics, surface wave, thermal cracker.

Table des matières

<u>INTRODUCTION</u>	1
CHAPITRE 1	
Principe généraux et revue de littérature	4
1.1 Généralités sur la physique des interactions plasmas-parois...4	
1.2 Approche « substrat–tournant ».....7	
1.3 Approches pour la création de sources de neutres réactifs.....14	
1.3.1 Source pyrolitique.....14	
1.3.2 Plasma à couplage capacitif.....16	
1.3.3 Plasma à couplage inductif.....18	
1.3.4 Plasma généré par des ondes de surface.....19	
1.4 Conclusions.....23	
CHAPITRE 2	
Montage expérimentaux et diagnostics	25
2.1 Source pyrolitique.....	25
2.1.1 Description de la source et montage expérimental....	26
2.1.2 Diagnostic : spectrométrie de masse.....	28
2.2 Source à plasma à onde de surface.....	34
2.2.1 Description de la source et montage expérimental....	34
2.2.2 Diagnostic : interférométrie haute-fréquence.....	37
2.2.3 Diagnostic : spectroscopie d'émission optique et actinométrie.....	39
2.3 Conclusions.....	45
CHAPITRE 3	
Caractérisation de la source pyrolitique	46
3.1 Introduction.....	46

3.2 Exemple de mesure.....	46
3.3 Influence de la température.....	53
3.4 Calculs de la composition à l'équilibre.....	57
3.5 Conclusion.....	59
CHAPITRE 4	
Résultats : Plasma d'onde de surface.....	61
4.1 Décharge d'argon.....	62
4.2 Décharge de chlore.....	77
4.3 Conclusions.....	88
<u>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</u>	90
<u>ANNEXES</u>.....	94
Annexe 1 : Contributions de l'auteur.....	94

Liste des figures

CHAPITRE 1

Figure 1.1 : Influence de γ_{Cl} sur la dissociation d'un plasma de chlore pour différentes densités électroniques.....	7
Figure 1.2 : Schéma illustrant les principes généraux de l'approche « substrat-tournant ». Dans la chambre d'analyse, on peut insérer soit un spectromètre de masse pour l'étude des produits de désorption soit un spectromètre des électrons Auger pour la caractérisation physico-chimique de la surface.....	8
Figure 1.3 : Schéma du montage de UHouston (vue du côté AES et MS).....	9
Figure 1.4 : Valeurs de γ_{Cl} mesurées par différents auteurs, tracées en fonction du rapport n_{Cl}/n_{Cl_2} mesuré dans chaque étude.....	11
Figure 1.5 : Spectres AES du substrat tournant après traitement dans O_2 et Cl_2	11
Figure 1.6 : Illustration des principes de recombinaison sur une surface par les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et Eley Rideal.....	13
Figure 1.7 : Schéma «substrat-tournant» avec source de neutres. Le schéma (a) montre une configuration où seule la contribution de E-R est mesurée par le spectromètre. Le schéma (b) montre, à l'inverse, une configuration où seule la contribution de L-H est mesurée.....	14
Figure 1.8 Exemple d'un réacteur à plasma de type couplage capacitif.....	17
Figure 1.9 Exemple d'un réacteur à plasma de type couplage inductif.....	18
Figure 1.10 Calcul des champs électriques radial (ligne pleine) et axial (ligne pointillée) normalisés.....	19
Figure 1.11 : Diagramme de phase pour un plasma d'onde de surface entretenu dans un tube de quartz de diamètre interne 6 mm. Les différences fréquences d'opération sont illustrées.....	21
Figure 1.12 Densité électronique selon la position axiale pour un plasma d'argon entretenu dans un tube à décharge de 6 mm de diamètre interne.....	22
Figure 1.13 Pics de résonance dans le champ électrique pour un plasma de diamètre interne de 6 mm.....	23

CHAPITRE 2

Figure 2.1 : Schéma de la source pyrolitique.....	26
--	----

Figure 2.2 : Valeurs de résistivités selon la température pour le tungstène.....	27
Figure 2.3 Schéma du système de pompage différentiel et de spectrométrie de masse.....	28
Figure 2.4 Schéma du spectromètre Hiden Analytical modèle EQP150.....	29
Figure 2.5 Source à ionisation utilisée dans des spectromètres tels que le EQP150...	31
Figure 2.6 Efficacité de la source d'ionisation en fonction de l'énergie des électrons et du gaz analysé (tiré de [1]).....	31
Figure 2.7 : Lignes équipotentielles entre les quatre électrodes parallèles (vue de coupe).....	33
Figure 2.8 Trajectoire des ions entre les quadripôles d'un spectromètre de masse ...	33
Figure 2.9 Schéma de l'électromultiplicateur permettant la détection des ions dans un spectromètre de masse.....	34
Figure 2.10 : Survol des différents lanceurs d'ondes pour des plasmas cylindriques..	36
Figure 2.11 : Montage utilisé pour la caractérisation du plasma d'ondes de surface...	36
Figure 2.12 : Exemple d'interférogramme obtenu à partir du signal du mixeur.....	38
Figure 2.13 : Spectre d'émission d'un plasma d'argon auquel a été ajouté une trace (5%) de gaz rares (40% Ne, 20% Ar, 20% Kr et 20 % Xe). La partie hachurée représente le spectre sans la trace de gaz rares.....	40
Figure 2.14 : Rapport des coefficients k_{e-kx} pour différentes combinaisons de raies...	42
Figure 2.15 : Exemple de niveaux d'excitation $2px$ peuplés par le niveau fondamental (1) et les niveaux métastables (2).....	43
Figure 2.16 : Section efficace d'excitation des raies de l'argon à 811.5 nm (en bleu) et à 750.4 nm (en rouge) pour une distribution en énergie maxwelienne de température $T_e = 5$ eV. Les régions hachurées correspondent au nombre d'électrons possédant une énergie suffisante pour peupler les niveaux excités correspondant à chaque raie.....	44
Figure 2.17 : Montage d'absorption optique.....	45

CHAPITRE 3

Figure 3.1 : Balayage du délai entre la réception de l'impulsion et l'acquisition du signal.....	47
Figure 3.2 : Spectre de masse du C_2F_6 à 25°C (arrière-plan soustrait).....	49
Figure 3.3 : Proportions d'ions mesurés par le spectromètre selon la température.....	51
Figure 3.4 : Degré de dissociation du C_2F_6 avec la température.....	53
Figure 3.5 : Densité du CF_4 avec la température.....	54

Figure 3.6: Densité du CF ₂ avec la température.....	56
Figure 3.7: Résultats des calculs thermodynamiques effectués à 10 ⁻⁵ Torr.....	58
Figure 3.8: Résultats des calculs thermodynamiques effectués à 10 ⁻² Torr.....	58

Liste des notations et symboles

Acronymes

AES	Spectroscopie d'électrons Auger
CC	Courant continu
CI	Circuits intégrés
DEL	Diode électroluminescente
FDEE	Fonction de Distribution en Énergie des Électrons
HF	Haute Fréquence
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
NIST	National Institute of Standards and Technology
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
POS	Plasma excité par des ondes de surface
RF	Radiofréquence
TRG-OES	<i>Trace Rare Gas – Optical Emission Spectroscopy</i>
UV	Ultraviolet

Symboles latins

a	Coefficient d'atténuation de l'onde
A	Aire de la vue en coupe de la chambre à plasma
B_λ	Facteur d'embranchement de la transition à λ
c	Vitesse de la lumière
d	Distances des électrodes du spectromètre de masse
$D_{Cl,eff}$	Coefficient de diffusion des atomes de Cl
$\%D_{C_2F_5^+}$	Pourcentage de dissociation obtenu du signal à partir du $C_2F_5^+$
e	Charge de l'électron
E	Énergie des électrons
E_k	Énergie cinétique de l'ion dans le spectromètre de masse
E-R	Réactions aux parois de type Eley-Rideal
f	Fréquence de l'onde
f_e	Distribution en vitesse des électrons
F_c	Force centripète subie par l'ion dans le spectromètre de masse
F_λ	Fonction de réponse du spectromètre pour une longueur d'onde λ

G	Enthalpie libre G
h	Constante de Planck
H	Enthalpie
$I_{\lambda-k}$	Intensité de la raie d'émission de longueur d'onde λ
$I_{\lambda}'(h)$	Intensité latérale le long d'une colonne de plasma d'une raie d'émission à λ (avant inversion d'Abel)
$I_{\lambda}(r)$	Intensité radiale d'une raie d'émission à λ (après inversion d'Abel)
J_0	Fonction de Bessel de première espèce d'ordre zéro
k_D	Taux de réaction pour la diffusion des atomes de Cl sur les parois
k_{dis}	Taux de réaction pour la dissociation du Cl_2
k_{e-k}	Taux de réaction pour la réaction k d'excitation
k_r	Taux de recombinaison des atomes de Cl
k_W	Taux de réaction pour la recombinaison des atomes de Cl sur une paroi
$k(\omega, R)$	Nombre d'onde
m_e	Masse de l'électron
n_{Cl}	Densité du chlore atomique Cl
n_{Cl_2}	Densité du chlore moléculaire Cl_2
n_c	Densité critique pour la propagation de l'onde de surface
n_e	Densité électronique
n_k	Densité d'atomes k dans leur niveau fondamental
n_{max}	Densité électronique sur l'axe de la décharge
p	Pression dans la décharge
q	Charge de l'ion
L	Longueur du tube à décharge / dimensions du réacteur
L-H	Réactions aux parois de type Langmuir-Hinshelwood
r	Position radiale à partir du centre de la colonne
R	Rayon interne du tube à décharge / Résistance du filament
S	Site d'absorption sur une surface / Entropie
$S_{C_2F_5^+}$	Signal de l'ion $C_2F_5^+$ mesuré
T	Température de la source pyrolytique
T_e	Température électronique globale
T_{e-low}	Température électronique reflétant les basses énergies de la FDEE
T_{e-high}	Température électronique reflétant les hautes énergies de la FDEE
T_{e-tail}	Température électronique reflétant la queue de la FDEE

T_g	Température du gaz (espèces lourdes)
TM	Mode de propagation transverse magnétique
v	Vitesse de l'ion à travers le spectromètre de masse
V	Volume de la chambre à plasma / Tension appliqué sur le filament
v_{ph}	Vitesse de phase
z	Charge de l'ion

Symboles grecs

α_1	Constante de proportionnalité reliée à l'étude du signal brut obtenu par le spectromètre de masse
β_1	Constante de proportionnalité reliée à l'étude du signal modifié du spectromètre de masse
γ	Probabilité de recombinaison
Φ	Tension totale appliquée sur une électrode du quadripôle
Φ_0	Tension en courant continu sur une électrode du quadripôle
Φ_0'	Tension en courant alternatif sur une électrode du quadripôle
δ	Longueur de pénétration de l'onde dans le plasma
ϵ_0	Permittivité du vide
ϵ_g	Permittivité du diélectrique
λ	Longueur d'onde
ν	Fréquence effective collisionnelle pour le transfert d'inertie
\bar{v}_{Cl}	Vitesse thermique moyenne des atomes de Cl
σ_{e-k}	Section efficace de la réaction k d'excitation
τ_d	Degré de dissociation du Cl_2
ω	Pulsation de l'onde
ω_{pe}	Pulsation des électrons du plasma
Λ	Longueur de diffusion
ΔG^θ	Changement d'enthalpie libre standard
ΔH^θ	Changement d'enthalpie standard
ΔS^θ	Changement d'entropie standard du système

Remerciements

Merci

Tout d'abord, j'aimerais remercier Kaldi, ce berger d'Abyssinie (Éthiopie) qui, aux environs du XIIe siècle, aurait remarqué l'effet tonifiant d'un type d'arbuste, appelé aujourd'hui caféier, sur les chèvres en ayant consommé. Grâce à ce fier berger, la consommation du café s'est rapidement répandue en Arabie puis dans le reste du monde. Neuf siècles plus tard, voilà que le café s'est retrouvé à être, sans contredit, ma potion magique pour m'aider dans mes recherches. Le café était toujours là dans des moments difficiles pour m'appuyer, en plus de certaines personnes que j'aimerais également remercier, comme ma famille et mes amis; il y en aurait beaucoup à nommer. En terminant, un énorme merci à Luc pour m'avoir habilement dirigé dans ces recherches, pour avoir cru en moi et pour m'avoir guidé vers un emploi en industrie.

Introduction

Les plasmas créés en laboratoire ont longtemps été reconnus comme une excellente source d'ions positifs, de photons et de neutres réactifs. C'est seulement vers la fin du 20^e siècle qu'on a commencé à les utiliser massivement pour le dépôt de revêtements, la gravure de couches minces et autres modifications de surfaces solides comme l'oxydation, le nettoyage et la fonctionnalisation de surfaces. Ces traitements assistés par plasmas sont aujourd'hui indispensables pour la fabrication à grande échelle des circuits intégrés (CI), maintenant si petits qu'on peut insérer plus de 2 milliards de transistors élémentaires et plusieurs kilomètres de fil de cuivre dans quelques centimètres carrés de silicium. Obtenir de bons rendements dans ces conditions est devenu un art, surtout compte tenu du fait que la fabrication de ces circuits nécessite parfois plus de cent étapes différentes. Les traitements par plasmas, parmi lesquels on retrouve le dépôt et la gravure de couches minces, sont critiques pour permettre une évolution vers des CI avec des transistors plus petits, des fils métalliques plus minces, un temps d'opération plus court et plus de fonctionnalités. À titre d'exemple, les plasmas formés à partir de gaz précurseurs réactifs sont couramment utilisés pour le dépôt par chimie en phase vapeur assisté par plasma (de l'anglais *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, PECVD) de couches minces de dioxyde de silicium, de nitrure de silicium, de SiON ou de SiCOH [2]. Ces couches peuvent servir d'isolants électriques, de couches barrières pour éviter la diffusion d'un matériau dans un autre lors de recuits à hautes températures, ou encore de masques de gravure pour le transfert de motifs micro et nanométriques. Parmi les différents défis actuels associés à la fabrication des CI en micro et nanoélectronique, une grande partie se trouve au niveau de la gravure de motifs de très faibles dimensions dans des couches sous-jacentes de Si, SiO₂ et autres matériaux possédant des propriétés bien spécifiques [3, 4]. En effet, le développement de procédés de gravure par plasma pouvant offrir simultanément des vitesses de gravure raisonnables et reproductibles, des profils de gravure parfaitement verticaux ainsi qu'une excellente uniformité de gravure sur des substrats de grandes dimensions constitue toujours dans bien des cas un défi de taille. De nos jours, des électrodes de grille de transistors à effet

de champ aussi minces que 22 nm et des tranchées dans le Si avec un rapport hauteur sur largeur de 60:1 (nécessaires pour les vias) peuvent maintenant être réalisées avec des rendements de près de 100% [5-7]. L'une des clés du succès de ces procédés de gravure par plasma par rapport aux autres techniques de gravure en milieu liquide est liée au bombardement ionique de la surface qui, combiné à une chimie de surface bien contrôlée, permet d'obtenir rapidement des profils de gravure hautement anisotrope [8].

En dépit des nombreux succès des technologies basées sur les plasmas en micro et nanofabrication, la plupart des procédés de gravure actuellement utilisés en milieu industriel demeurent encore difficiles à contrôler. Ceci s'explique par la complexité de la physique de l'interaction plasma-surface mise en jeu, faisant intervenir un mélange complexe d'ions positifs, de neutres réactifs et de radiations électromagnétiques (photons) interagissant simultanément avec la surface du substrat. Les nombreuses années de recherche dans des domaines connexes comme l'éclairage, la combustion et le traitement des effluents gazeux ont mené à une amélioration considérable de notre compréhension de la physique et de la chimie en phase gazeuse des plasmas de laboratoire [9, 10]. Cependant, beaucoup reste encore à faire au niveau du contrôle des cinétiques réactionnelles aux interfaces plasmas-substrats et plasmas-parois. Ces aspects deviennent évidemment de plus en plus critiques à mesure que les exigences en matière de dimensions des CI croissent et que le degré de tolérance par rapport aux variations sur les propriétés désirées décroît.

Dans ce mémoire de maîtrise, nous cherchons à mettre au point et caractériser plusieurs sources de neutres réactifs destinées à des études fondamentales des interactions plasmas-surfaces mises en jeu au cours de la synthèse, la gravure et la modification de matériaux par plasma. Ce projet s'insère dans une programmation de recherche plus large visant à intégrer ces sources à plasma à des systèmes expérimentaux plus exhaustifs destinés à l'étude des interactions plasmas-couches minces et plasmas-nanomatériaux, en particulier ceux munis d'un module « substrat-tournant » [11]. Dans ce travail, nous nous restreignons toutefois à l'application de ces sources aux études des processus de recombinaison des espèces neutres réactives sur les parois des réacteurs à

gravure. En effet, comme nous le verrons plus loin, dans les conditions opératoires communément utilisées pour la gravure des matériaux, ce type de réactions hétérogènes joue un rôle crucial sur l'évolution des propriétés physico-chimiques du plasma, et par conséquent, sur les caractéristiques de la gravure.

Dans le chapitre 1, nous allons tout d'abord jeter les bases de la physique des interactions plasmas-parois intervenant au cours de la gravure des matériaux par plasma. Nous présenterons ensuite quelques exemples de méthodes courantes permettant de caractériser ces interactions. Enfin, nous ferons une revue des différentes techniques physiques permettant de développer des sources de neutres réactifs. Le chapitre 2 exposera les montages expérimentaux pour chacune des sources que nous avons étudiées dans le cadre de cette maîtrise ainsi que les divers diagnostics de la phase gazeuse et du plasma utilisés. Par la suite, nous présenterons et discuterons les résultats que nous avons obtenus pour la caractérisation de la source pyrolitique (Chap. 3) et de la source à plasma d'onde de surface (Chap. 4). Finalement, nous conclurons et présenterons quelques perspectives s'inscrivant dans la continuité de ce travail.

Chapitre 1

Principes généraux et revue de littérature

1.1 Généralités sur la physique des interactions plasmas-parois

Au cours du dépôt, de la gravure et de la modification des matériaux dans des plasmas réactifs, des radicaux comme O, Cl, Br, H, F et CF_x sont formés par impact électronique sur une molécule neutre initiale (e.g. O_2 , Cl_2 , HBr et CF_4). Ces espèces peuvent par la suite interagir avec la surface du matériau et les parois du réacteur, engendrant des produits de réaction volatils et/ou non volatils. La densité de radicaux au voisinage d'un substrat traité par plasma constitue l'un des paramètres les plus critiques pour contrôler les vitesses et les qualités d'un procédé de traitement de matériaux par plasma. Par exemple, pour la gravure du Si dans un plasma de SF_6 , la vitesse de gravure augmente linéairement avec la densité de fluor atomique, la réaction de gravure dans ce cas étant limitée par l'adsorption du fluor menant à la formation du produit de réaction volatil SiF_4 [12]. Dans un plasma à l'état stationnaire, l'évolution de la densité d'une espèce neutre réactive particulière est régie par l'équilibre entre les mécanismes de formation et de perte. Tel que mentionné plus haut, la création s'effectue généralement par impact électronique sur la molécule mère (dissociation), par exemple, $e + Cl_2 \rightarrow 2Cl + e$. Parmi les mécanismes de pertes, on dénombre les réactions formant des produits de réaction avec les surfaces exposées au plasma (substrat et parois) et les réactions en phase gazeuse. Dans les conditions de basse pression typiquement utilisées pour la gravure des matériaux (1-100 mTorr), les réactions à trois corps de type $A+B+M \rightarrow AB+M$ sont lentes et jouent ainsi un rôle de deuxième ordre sur la cinétique des espèces neutres réactives. En revanche, la diffusion de ces espèces est très rapide de sorte que les surfaces se présentent comme un excellent troisième corps (M, en l'occurrence) pour les réactions de recombinaison. Ainsi, la majorité des pertes des espèces neutres réactives dans les conditions opératoires pertinentes pour la gravure s'effectue par recombinaison sur les parois du réacteur ou sur le substrat [13-15].

Les réactions de recombinaison sur les parois des réacteurs à plasma sont généralement décrites par une probabilité de recombinaison, γ , soit le nombre d'atomes perdus par atome incident. Cette probabilité dépend de plusieurs paramètres, notamment de la nature de la surface ainsi que ses propriétés cristallines. Par exemple, dans le cas du Cl_2 , un gaz plasmagène couramment utilisé pour la gravure de l'aluminium [16], le coefficient de recombinaison des atomes de Cl est de ~ 0.01 sur une surface de SiO_2 [17, 18] et de $\sim 0.04 - 0.8$ sur une surface d'acier inoxydable [18-21]. Il est toutefois important de noter que la plupart des mesures apportées dans la littérature ont été obtenues à l'extérieur d'un plasma, généralement sur des surfaces bien contrôlées exposées à un faisceau d'atomes ne simulant que partiellement les conditions à l'intérieur du plasma. Cependant, sous atmosphère plasma, le système est fortement hors équilibre puisque les surfaces sont également soumises à un apport d'énergie externe résultant du bombardement ionique, de la désexcitation d'atomes et molécules dans des niveaux métastables et dans certains plasmas, d'un rayonnement ultraviolet (UV). Cette énergie se couple à l'énergie thermique des atomes de la surface, pouvant ainsi stimuler des réactions qui ne se produiraient pas thermiquement. Bien que l'importance des ions, des métastables et des UV ait été notée par plusieurs auteurs, la cinétique réactionnelle des divers processus assistés par les ions et les UV demeure peu documentée. De plus, certaines espèces du plasma se déposant sur la surface, changeant ainsi considérablement la chimie de la surface par rapport à celle obtenue lors d'études effectuées à l'extérieur du plasma [22]. Tout ceci fait en sorte qu'il est très difficile de trouver LA bonne valeur de γ pour une espèce donnée dans des conditions opératoires données. Par exemple, pour l'acier inoxydable souvent utilisé comme composante principale des parois des réacteurs à gravure, les valeurs du coefficient de recombinaison des atomes de Cl varient beaucoup d'un auteur à l'autre : Richard et Sawin [23] ont déterminé $\gamma_{\text{Cl}} = 0.007$ dans un plasma à couplage capacitif de Cl_2 à l'aide de mesures spectroscopiques tandis que Kota et al. [18] ont trouvé $\gamma_{\text{Cl}} = 0.85$ pour ce même matériau à partir de mesures à l'extérieur du plasma au moyen de faisceaux de particules.

Afin de mieux illustrer l'importance de la valeur du coefficient de recombinaison sur les parois des réacteurs quant aux propriétés physico-chimiques de la décharge,

considérons le cas simple de la recombinaison atomique $2\text{Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$. En supposant que les atomes de Cl en phase gazeuse sont créés uniquement par dissociation par impact électronique sur le Cl_2 et perdus par diffusion et recombinaison sur les parois, on obtient l'équation suivante pour le degré de dissociation du Cl_2 τ_d dans un plasma à l'état stationnaire [15]:

$$\tau_d = 1 - \left(1 + \frac{k_{dis} n_e}{2k_r} \right)^{-1} \quad (1)$$

où $k_{dis} (\text{cm}^3 / \text{s}) = 4.52 \times 10^{-8} \exp(-7.4/T_e (\text{eV}))$ est le taux de réaction pour la réaction de dissociation (en fonction de la température des électrons en eV) et k_r est le taux de recombinaison des atomes de Cl donné par

$$1/k_r = 1/k_D + 1/k_w \quad (2)$$

Dans l'équation (2), k_D et k_w sont les taux de réaction pour la diffusion des atomes de Cl vers les parois et leur recombinaison sur la surface des parois pouvant s'écrire comme

$$k_D = \frac{D_{Cl,eff}}{\Lambda^2} \quad (3)$$

$$k_w = \frac{\gamma_{Cl}}{2(2-\gamma_{Cl})} \frac{\bar{v}_{Cl} A}{V} \quad (4)$$

où A est une longueur de diffusion. Dans le cas d'une chambre à vide de géométrie cylindrique caractérisée par un rayon R et une longueur L , $\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2.405}{R}\right)^2$. Les variables A et V correspondent à l'aire et au volume de la chambre, v_{Cl} est la vitesse thermique moyenne des atomes de Cl et $D_{Cl,eff}$ leur coefficient de diffusion [11].

La figure 1.1 illustre l'influence de la probabilité de recombinaison des atomes de Cl sur le degré de dissociation du Cl_2 tel que présenté dans l'article de revue de Donnelly, Guha et Stafford [11] au moyen du modèle présenté plus haut. Les résultats ont été obtenus pour un réacteur cylindrique de rayon $R = 20$ cm, une pression $p = 10$ mTorr, une température du gaz $T_g = 300\text{K}$ et une température électronique $T_e = 3$ eV.

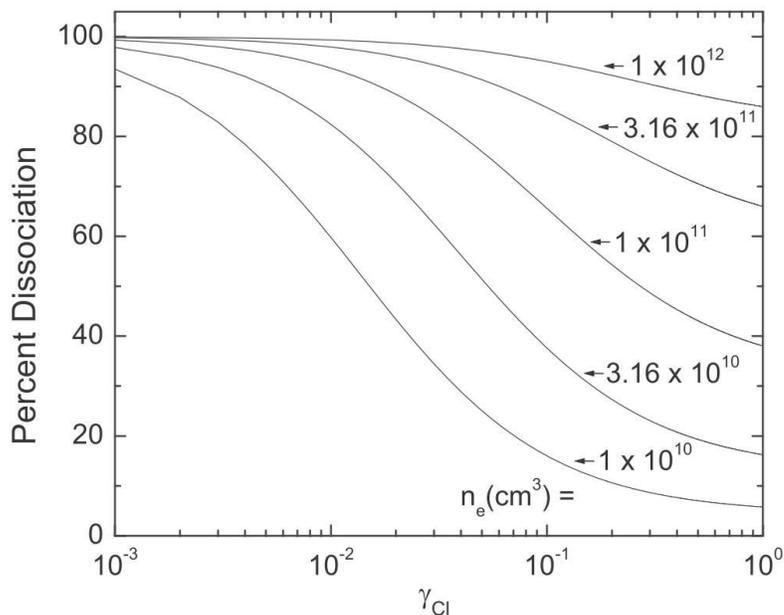


Figure 1.1 : Influence de γ_{Cl} sur le degré de dissociation du Cl_2 pour plusieurs valeurs de densités électroniques (d'après [10]).

Pour une densité électronique $n_e = 1 \times 10^{11}$ cm³, on voit que le pourcentage de dissociation du Cl_2 passe d'environ 85% à 40% lorsque la probabilité de recombinaison augmente de 0.007 (résultats de Richards and Sawin) à 0.85 (résultats de Kota et al.). Pour une gravure dont la vitesse serait proportionnelle à la densité de Cl, une telle diminution de γ_{Cl} reviendrait à diminuer la vitesse de gravure par plus d'un facteur 4, en plus de modifier considérablement l'uniformité macroscopique du procédé. Cet exemple démontre bien que, avec une incertitude aussi importante sur la probabilité de recombinaison des espèces neutres réactives sur les parois des réacteurs, il est extrêmement difficile de bien contrôler les propriétés de la phase gazeuse et donc les performances d'un procédé de gravure donné dans une chimie du gaz plasmagène donnée.

1.2 Approche « substrat–tournant »

Afin d'obtenir une meilleure compréhension de la physique gouvernant les interactions plasmas-parois et, par conséquent, un meilleur contrôle des procédés de gravure, plusieurs approches expérimentales ont été proposées. Tel que mentionné précédemment, la plupart d'entre elles reposent sur des mesures aux moyens de faisceaux de particules avec pour objectif de reproduire les conditions opératoires du

plasma. Cependant, ces approches demeurent dans bien des cas trop simplistes de sorte qu'elles ne permettent pas de prendre en compte l'ensemble des mécanismes physiques et chimiques mis en jeu dans le plasma. Une approche « substrat-tournant » conçue pour l'étude des interactions plasmas-parois au cours de la gravure des matériaux a récemment été proposée par Donnelly et al. (voir Fig. 1.2).

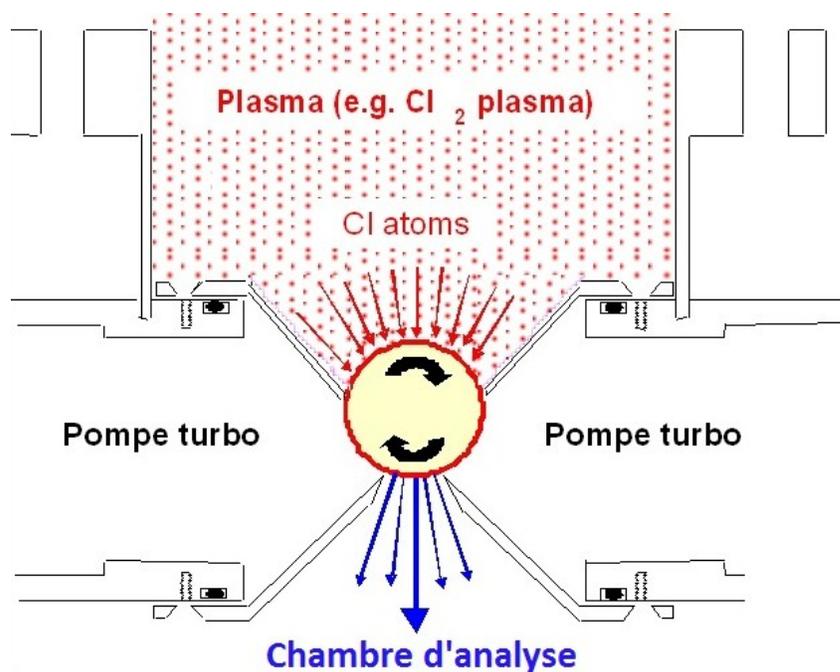


Figure 1.2 : Schéma illustrant les principes généraux de l'approche « substrat-tournant ». Dans la chambre d'analyse, on peut insérer soit un spectromètre de masse pour l'étude des produits de désorption soit un spectromètre des électrons Auger pour la caractérisation physico-chimique de la surface.

Dans ce système, un substrat cylindrique dans une section creuse des parois du réacteur tourne jusqu'à 200 000 tours/minute de sorte qu'une partie du substrat est périodiquement exposée au plasma, à un spectromètre de masse (pour l'étude des produits de réaction de la surface) et/ou à un spectromètre des électrons Auger (AES) (pour déterminer in-situ la composition chimique de la surface). Deux cônes d'aluminium anodisée (*skimmers*) épousent la surface du substrat afin d'assurer le pompage différentiel de la chambre d'analyse. Pour un espacement d'environ 100 μm , il existe une première chute de pression d'environ 3 ordres de grandeur entre la chambre à plasma et la chambre intermédiaire et une deuxième chute de pression de 3 ordres de

grandeur entre la chambre intermédiaire et la chambre d'analyse. Ceci permet donc d'opérer le plasma dans une gamme de pression pertinente pour la gravure (1-100 mTorr) tout en ayant des pressions de base suffisamment faibles ($\sim 10^{-8}$ Torr) dans la chambre d'analyse pour la spectrométrie de masse et la spectroscopie des électrons Auger. De plus, le temps entre l'exposition au plasma et l'analyse peut être modifié en changeant la vitesse de rotation du substrat, permettant ainsi l'extraction de paramètres cinétiques (e.g. probabilité d'adsorption, probabilité de recombinaison, taux de désorption, etc.) extrêmement difficiles, voire impossible, à obtenir au moyen de techniques statiques traditionnelles. À titre d'exemple, la figure 1.3 présente un schéma du système « substrat-tournant » actuellement utilisé par l'équipe du professeur Donnelly à l'University of Houston au Texas. Le système consiste en un plasma à couplage inductif (voir section suivante) à 13.56 MHz créé dans un tube de silice fondue. Le plasma s'étend ensuite de la zone de création vers une chambre auxiliaire d'aluminium anodisée où se trouve le module « substrat-tournant ». Le substrat peut être de l'aluminium anodisé, tout comme les parois du réacteur, ou encore de l'acier inoxydable.

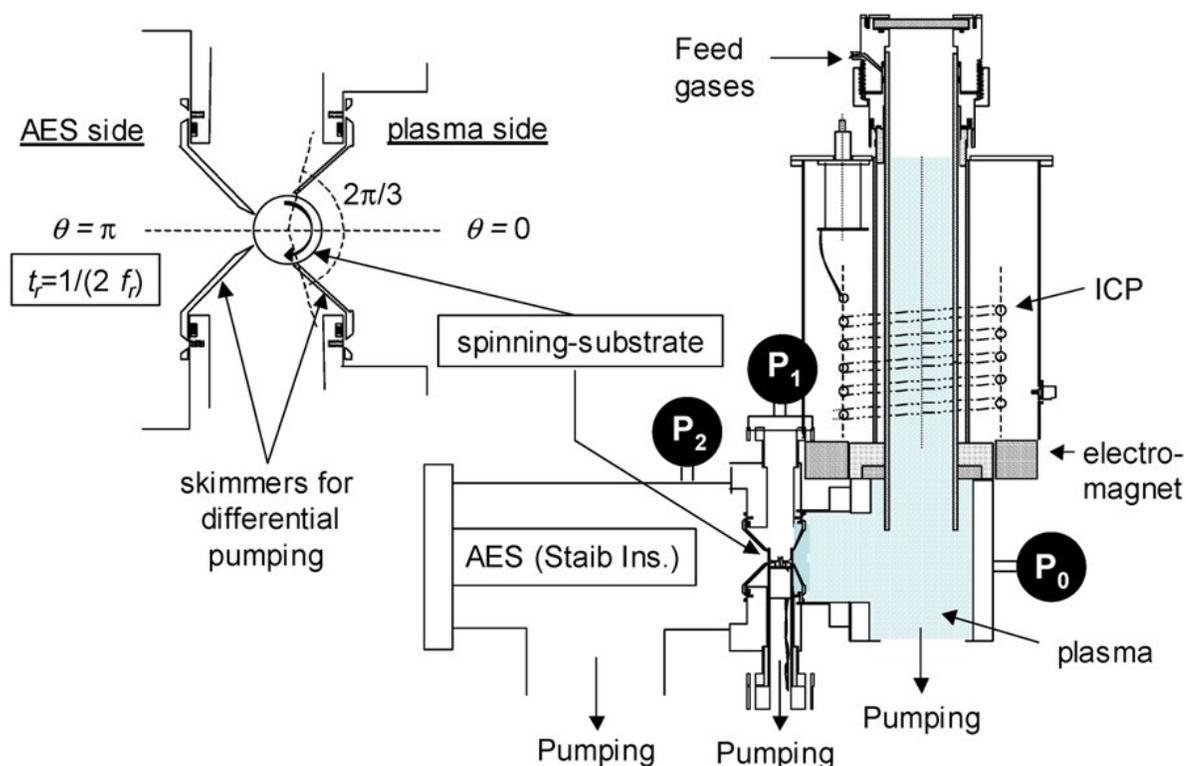


Figure 1.3 : Schéma du montage de UHouston (vue du côté AES et MS).

La figure 1.4 illustre des exemples de mesures du coefficient de recombinaison des atomes de Cl sur ces deux substrats telles qu'obtenues par Stafford et al. [24] au moyen de l'approche « substrat-tournant » dans un plasma de Cl₂. Les données sont tracées en fonction du rapport de la densité d'atomes de Cl sur la densité de molécules de Cl₂, que l'on varie en changeant les conditions opératoires du plasma (pression, puissance injectée). Dans l'ensemble, on remarque que les valeurs de γ_{Cl} sont beaucoup plus basses que celles attendues pour ces substrats (mesures de Kota et al. à partir de faisceaux de particules sur des surfaces propres) mais similaires à celles obtenues par Richards et Sawin dans un plasma à couplage inductif de Cl₂. Ceci s'explique par le fait qu'une fois exposée au plasma, la surface du substrat est complètement modifiée, passant de l'aluminium anodisée ou de l'acier inoxydable à une surface de SiOCl, ce changement étant dû à l'érosion du tube de silice et à l'adsorption du Cl. Cet effet est illustré à la Fig. 1.5 pour l'acier inoxydable. Les mesures de spectroscopie des électrons Auger révèlent en effet qu'après plusieurs heures d'exposition au plasma de Cl₂, les pics du Fe ont presque complètement disparus, laissant toute la place au Si, O et Cl (composition chimique Fe:Si:O:Cl \approx 1:13:13:3). De plus, sur ce type de surfaces, la figure 1.4 indique que γ_{Cl} augmente avec le rapport n_{Cl}/n_{Cl_2} , un effet pouvant être attribué au blocage des sites de recombinaison par les molécules de Cl₂ physisorbées [25].

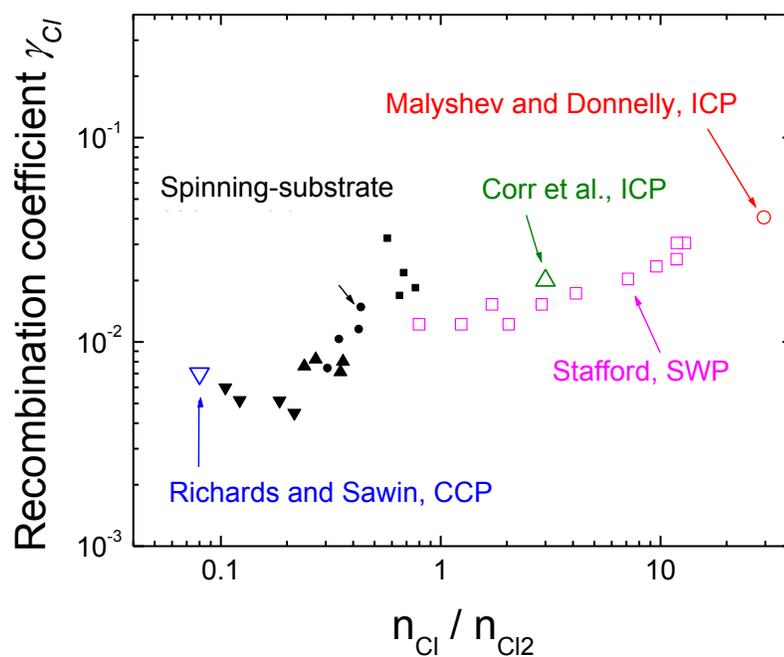


Figure 1.4 : Valeurs de γ_{Cl} en fonction du rapport n_{Cl}/n_{Cl_2} (obtenus sur le montage substrat-tournant [26]). Les données obtenues par Richards et Sawin [23], Malyshev et Donnelly [27], Corr et al. [19] et Stafford et al. [24] sont aussi présentées pour comparaison.

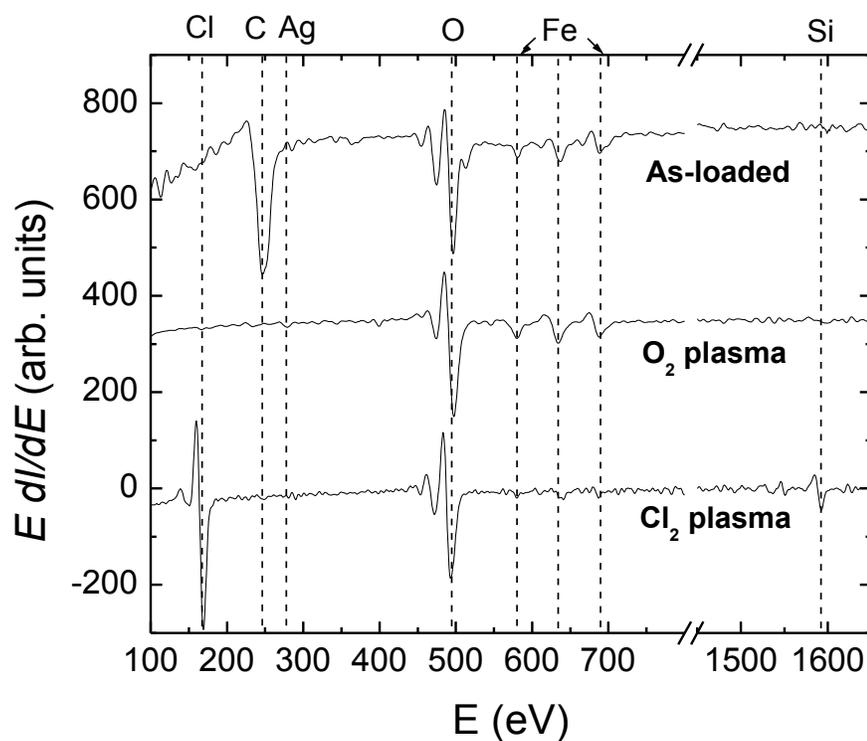
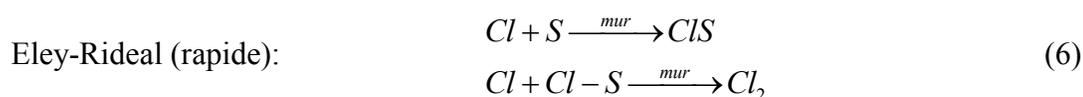
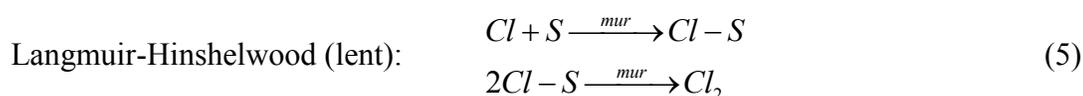


Figure 1.5 : Spectres AES d'une surface d'acier inoxydable avant et après traitement dans des plasmas d'oxygène et de Cl_2 (d'après [22]).

Bien que l'approche « substrat-tournant » ait pu mettre en évidence plusieurs nouveaux phénomènes physico-chimiques comme (i) l'effet du conditionnement de la surface, (ii) la compétition pour les sites d'adsorption entre les atomes de Cl et les molécules de Cl₂ ainsi que (iii) l'effet de la présence de contaminants métalliques (e.g. Cu) sur la cinétique de recombinaison (voir l'article de revue par Donnelly, Guha et Stafford[11]), les mesures effectuées jusqu'ici permettent uniquement la détection des réactions lentes de type Langmuir-Hinshelwood et non les processus rapides de type Eley-Rideal. En effet, dans le cas du plasma de Cl₂, deux mécanismes de recombinaison peuvent avoir lieu à la surface des parois, à savoir :



où S est un site d'adsorption sur la surface. Pour le mécanisme (5), deux atomes de chlore se combinent chacun avec un site d'adsorption, puis diffusent à la surface avant de se recombiner pour former du Cl₂, qui désorbe de la surface (voir Fig. 1.6a). Il y a donc un délai entre les réactions d'adsorption et celles de recombinaison. La réaction (6), en revanche, implique un atome de chlore de la phase gazeuse qui réagit directement avec un atome adsorbé sur un site de la paroi menant à la formation puis la désorption du Cl₂ (voir Fig. 1.6b). On comprend donc que seuls les produits de la réaction Langmuir-Hinshelwood peuvent être détectés avec le montage « substrat-tournant » actuel puisque les produits de cette réaction ne sont pas libérés instantanément après l'apport des réactants sur les parois. En effet, les atomes se liant à des sites vacants sur la surface reviennent en équilibre thermique avec celle-ci, puis diffusent sur la surface pour ensuite réagir avec des espèces adsorbées et former des produits qui désorbent. Ceci fait contraste avec les réactions rapides ayant lieu entre les réactants adsorbés et les radicaux incidents (processus Eley-Rideal), qui auront lieu uniquement lorsque la surface est dans le plasma.

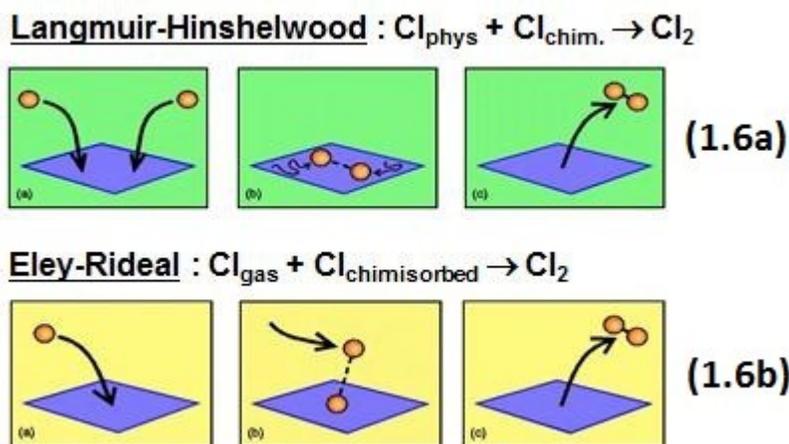


Figure 1.6 : Illustration des principes de recombinaison sur une surface par les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et Eley Rideal.

Afin de détecter les deux types de réactions sur des surfaces dynamiques (i.e. dont les propriétés physico-chimiques peuvent varier dans le temps), nous avons commencé à mettre en place dans les laboratoires de l'Université de Montréal un deuxième système « substrat-tournant ». Inspiré des travaux réalisés à l'University of Houston, le réacteur de l'UdeM permet en plus d'accueillir une source de neutres réactifs dans la chambre intermédiaire (voir Figure 1.7) dans laquelle se situe maintenant le spectromètre de masse. Grâce à cette nouvelle configuration, il est possible d'exposer la surface du substrat tournant à des flux élevés de réactants (e.g. atomes de chlore). En comparant les flux de Cl_2 désorbés de la surface avec la source présente ou non, il devrait donc être possible de comparer avec grande précision la contribution des réactions E-R vs. L-H, ce qui constituerait une avancée majeure dans le domaine de la physique des interactions plasmas-surfaces. Cependant, afin d'être compatible avec les restrictions du module « substrat-tournant », la source de neutres réactives devrait satisfaire un certain nombre de critères. Tout d'abord, elle devrait être assez longue et mince pour s'approcher du substrat tournant sans obstruer la ligne de visée du spectromètre de masse. De plus, comme elle se trouve dans la même chambre que l'appareil d'analyse, elle devra pouvoir opérer à très basse pression (sous les 10^{-5} Torr). Idéalement, elle devrait aussi offrir des taux de dissociation élevés afin d'assurer que la majorité des espèces qui vont s'adsorber à la surface seront les espèces dissociées (e.g.

Cl) et non les molécules-mères (e.g. Cl_2). Nous décrivons dans la prochaine section les différentes approches permettant de créer des sources de neutres réactifs susceptibles de répondre à la majorité de ces critères.

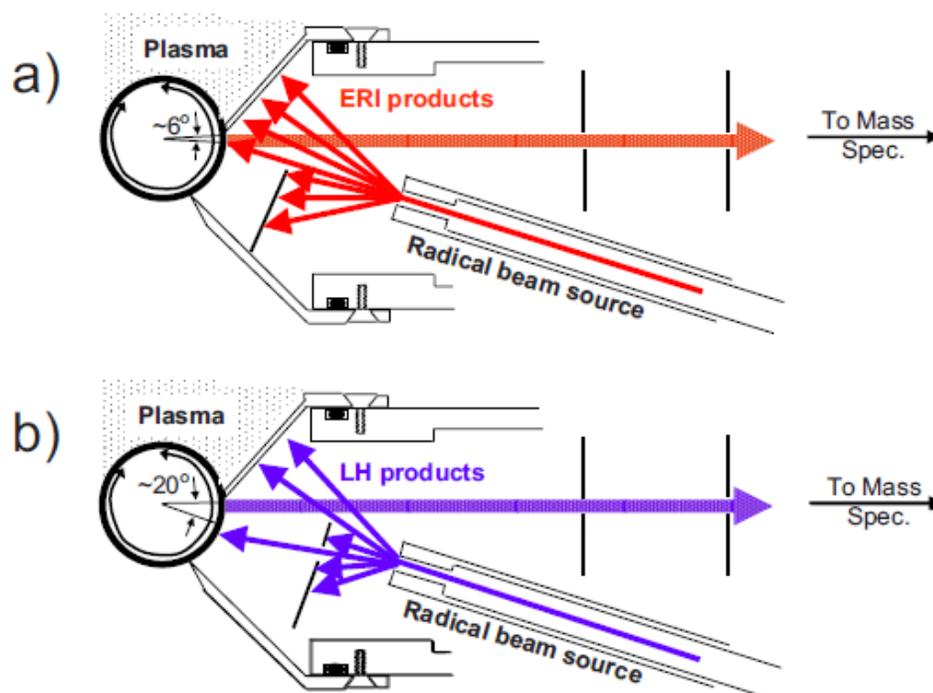


Figure 1.7 : Schéma “substrat-tournant” avec source de neutres. Le schéma (a) montre une configuration où seule la contribution de E-R est mesurée par le spectromètre. Le schéma (b) montre, à l’inverse, une configuration où seule la contribution de L-H est mesurée. En effet, dans ce dernier cas, le flux de neutres réactifs issus de la source est soit bloqué par l’obturateur, ou mène à des produits de réaction hors de la ligne de visée ([11]).

1.3 Approches pour la création de sources de neutres réactifs

1.3.1 Source pyrolytique

Il existe une panoplie de techniques permettant la fragmentation d’un gaz moléculaires en radicaux. La plus simple consiste à chauffer le gaz à des températures suffisamment élevées pour casser les liens internes de la molécule. Ce craquage thermique (ou “*thermal cracking*”) a été développé vers la fin du 19e siècle et a vu sa popularité exploser lorsqu’il a été adopté pour le raffinage du pétrole au début du 20e

siècle. Son principe simple en a fait un outil facilement adaptable à la transformation de molécules organiques complexes telles que les hydrocarbures utilisés par l'industrie pétrolière [28] et certains lui voient maintenant même des applications environnementales pour l'élimination de déchets [29, 30].

Pour illustrer l'effet de la température sur une réaction de dissociation, considérons la réaction générale réversible :



où a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques et A, B, C et D sont les espèces chimiques réactives produites. En situation d'équilibre chimique, les taux de réactions vers la droite et vers la gauche sont égaux, de sorte qu'on peut écrire :

$$k_+ [A]^a [B]^b = k_- [C]^c [D]^d \quad (8)$$

où [A], [B], [C], [D] sont les concentrations de chaque réactant et k_+ et k_- sont les taux de réaction vers la droite et vers la gauche, respectivement. On définit la constante d'équilibre K comme le rapport des constantes de taux de réactions :

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (9)$$

Cette constante indique donc la proportion des différentes espèces disponibles lorsque le système se trouve à l'équilibre chimique. J. W. Gibbs a suggéré en 1873 que l'équilibre chimique était atteint lorsque le potentiel chimique de la réaction (appelé enthalpie libre G) atteignait un minimum. Lorsqu'une réaction chimique a lieu, ceci résulte en un changement ΔG^θ dans l'enthalpie libre. À partir de la définition de G, cette différence s'exprime comme [31], $\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$, où H^θ est l'enthalpie de la réaction et S^θ est l'entropie du système. Pour un processus chimique activé thermiquement, ΔG^θ peut s'écrire comme :

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K \quad (10)$$

où R est la constante universelle des gaz et T est la température. En remplaçant ΔG^θ en termes de l'enthalpie et de l'entropie et en isolant K, on obtient :

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R}. \quad (11)$$

Pour voir l'effet de la température sur la constante d'équilibre, Jacobus Henricus van't Hoff a dérivé cette équation par rapport à la température:

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta H^\theta}{RT^2} \quad (12)$$

L'équation (12) indique que pour une réaction exothermique ($\Delta H^\theta < 0$), K décroît lorsque la température augmente tandis que pour une réaction endothermique ($\Delta H^\theta > 0$), K augmente avec la température.

Les valeurs de ΔH^θ sont disponibles dans la base de données NIST pour plusieurs molécules; elles sont associées à la réaction de formation de la substance à partir de ses éléments constituants dans leur état standard (les éléments les plus stables à 1 atm et 298K). Pour les plus grosses molécules comme le C_2F_6 , la valeur de ΔH^θ (-1344 kJ/mol) est plus grande (en valeur absolue) que pour les plus petites molécules avec des liens chimiques plus forts comme le CF_4 (-930 kJ/mol), le CO_2 (-393 kJ/mol) ou encore le NH_3 (-46 kJ/mol). Selon l'équation 11, ceci signifie que les molécules plus grosses auront plus tendance à se dissocier par pyrolyse lorsque la température du milieu environnant augmente. Cependant, certaines molécules comme le Cl_2 sont leur propres éléments constituants, de sorte que la valeur zéro est attribuée à ΔH^θ . On s'attend donc à ce que ces molécules soient beaucoup plus difficiles à dissocier par la chaleur que le C_2F_6 .

1.3.2 Plasma à couplage capacitif

Lorsque les températures requises pour briser les liens chimiques d'une molécule sont trop élevées, on a plutôt recours aux plasmas de laboratoire pour la dissociation des gaz. Dans ce cas, ce sont les électrons du plasma possédant une énergie cinétique supérieure à celle requise pour la réaction de dissociation qui sont responsables de la fragmentation. Par exemple, dans le cas du Cl_2 , l'énergie-seuil des électrons pour la

dissociation se situe autour de 7 eV [32]. Parmi l'éventail des sources à plasma disponibles, les décharges capacitatives sont sans aucun doute les plus utilisées en milieu industriel, notamment pour l'éclairage, les écrans de télévision, la synthèse et le traitement des matériaux. Composées principalement de deux électrodes (l'une polarisée et l'autre à la masse, voir Figure 1.8), les décharges capacitatives sont faciles à construire, peu coûteuses et peuvent être utilisées sur une gamme étendue de conditions opératoires. Dans la plupart des cas, c'est le chauffage ohmique résultant de collisions électron-neutre qui est à l'origine de la création et de l'entretien de la décharge [33]. Dans le contexte d'applications à la création de sources de neutres réactifs, ce type de plasma présente néanmoins de multiples désavantages en grande partie dus à l'exposition directe des électrodes au plasma. En effet, le bombardement des électrodes par des ions énergétiques et des neutres réactifs mène généralement à une érosion considérable de la surface. Les produits de réaction se retrouvent ainsi dans le plasma, ce qui représente une source importante de contamination. De plus, dans ces systèmes, une partie notable de la puissance injectée est dissipée dans la gaine près de l'électrode polarisée (région cathodique) et non dans le plasma comme tel (colonne positive). Par conséquent, les densités de particules chargées pouvant être obtenues sont souvent faibles (10^8 à 10^{10} cm^{-3}), ce qui, selon les équations montrées plus haut, est susceptible de mener à de faibles degrés de dissociation du gaz plasmagène. Finalement, comme ces sources opèrent à des pressions élevées (typiquement entre 50 mTorr et 10 Torr), elles sont difficilement intégrables au module « substrat-tournant » dans lequel les densités de particules neutres doivent être relativement faibles.

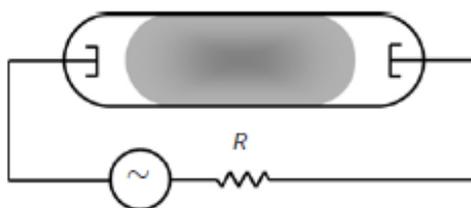


Figure 1.8 Schéma d'un réacteur à couplage capacitif, où R est une résistance (ballast).

1.3.3 Plasma à couplage inductif

Les plasmas à couplage inductif constituent l'une des alternatives les plus utilisées pour pallier les problèmes de contamination des décharges capacitatives. Dans ces systèmes, une bobine reliée à une alimentation haute fréquence (généralement à 13.56 MHz) est enroulée autour d'un tube diélectrique (e.g. Pyrex, silice fondue, alumine) tel qu'illustré à la figure 1.9. Le plasma est ainsi créé et entretenu par le champ électromagnétique induit (Loi de Faraday) [34]. Comme la fréquence du champ électromagnétique induit est largement inférieure à la fréquence plasma électronique ($\omega_{pe}^2 = e^2 n_e / m_e \epsilon_0$, où n_e et m_e sont respectivement la densité et la masse de l'électron), le plasma joue ainsi le rôle de milieu dissipatif. L'énergie électromagnétique est alors absorbée sur une longueur de pénétration $\delta = c / \omega_{pe}$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide [9]. Pour des dimensions de réacteurs $L \gg \delta$, la majorité de la puissance est absorbée par le plasma, menant ainsi à des densités de particules chargées beaucoup plus grandes que celles des décharges capacitatives ($\sim 10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ au lieu de $10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) et, par conséquent, à des degrés de fragmentation beaucoup plus élevés. Par exemple, Malyshev et al. [35] ont rapporté des valeurs de τ_d pour le $\text{Cl}_2 > 90\%$ dans des plasmas à couplage inductif destinés à la gravure des matériaux. Cependant, pour l'application qui nous intéresse ici, la source de plasma doit être longue et mince pour s'approcher du substrat tournant sans obstruer la ligne de visée du spectromètre de masse. Typiquement, ceci correspond à des diamètres de sources $< 6 \text{ mm}$. Or, pour $n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $\delta \sim 5 \text{ cm}$, ce qui est largement supérieur au diamètre du tube à décharge. Comme uniquement une faible partie de la puissance risque d'être absorbée par le plasma, les plasmas à couplage inductif ne sont finalement pas vraiment pertinents pour notre application.

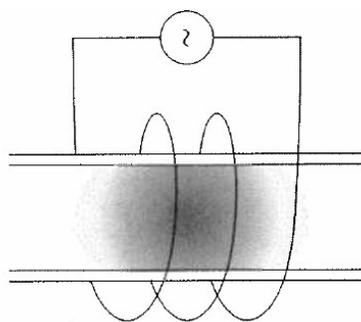


Figure 1.9 : Schéma d'un plasma à couplage inductif

1.3.4 Plasma généré par des ondes de surface

Tout comme les plasmas à couplage inductif, les sources basées sur les principes de propagation et d'absorption d'ondes électromagnétiques de surface ne possèdent aucune électrode interne et sont ainsi moins sujettes aux problèmes de contamination. Brièvement, une onde électromagnétique de surface est une onde guidée par l'interface entre deux milieux de permittivité différente dont un plasma (permittivité relative inférieure à 1) et c'est à cette même interface que l'intensité du champ électrique est maximal (d'où l'appellation onde de surface). Ce phénomène est illustré à la figure 1.10, où on présente la distribution radiale de l'intensité du champ électrique pour une décharge créée dans un tube de verre de géométrie cylindrique.

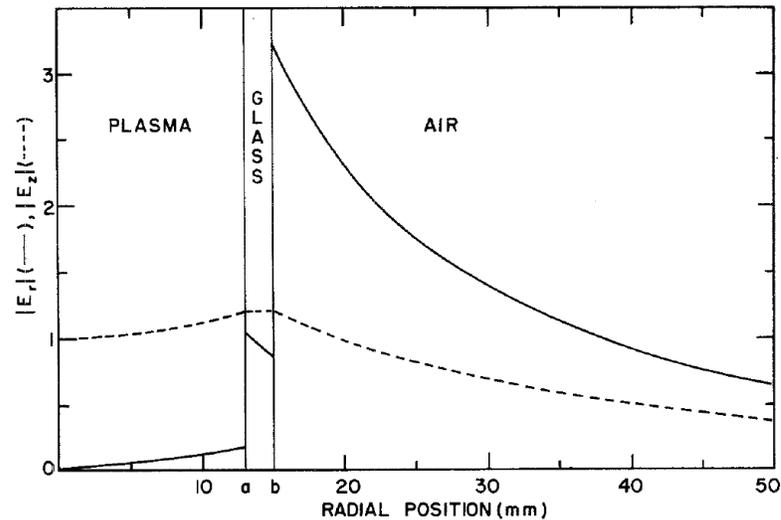


Figure 1.10 Exemple de calcul de l'intensité des composantes radiales (ligne pleine) et axiales (ligne pointillée) du champ électrique et axial normalisés pour un plasma d'onde de surface. [36]

Dans bien des cas, un exciteur à onde de surface est disposé autour d'un tube diélectrique de forme cylindrique, permettant ainsi la génération de longue colonne à plasma. Plusieurs types d'excitateurs existent et permettent des fréquences d'opération et des degrés de puissance désirés différents [37]. Au fil des ans, les plasmas d'ondes de surface ont été étudiés pour une large gamme d'applications, notamment pour la synthèse et la gravure des matériaux [38-40], le traitement d'effluents gazeux [41] et la

stérilisation d'objets médicaux [42]. Cette vaste gamme d'applications résulte en grande partie de leur grande souplesse en termes de paramètres opératoires (type de gaz, débits, fréquence de l'onde, pression, dimensions de la décharge, etc.). Ces sources semblent ainsi particulièrement prometteuses pour l'application qui nous intéresse.

L'une des particularités des plasmas d'onde de surface provient de la forte interdépendance onde-plasma. En effet, les caractéristiques de propagation et d'atténuation de l'onde sont fortement liées aux propriétés physiques du plasma et vice-versa. Les distributions des champs électrique et magnétique dans les plasmas d'onde de surface peuvent être obtenues à partir de la résolution des équations de Maxwell en appliquant les conditions aux limites aux interfaces plasma-diélectrique et diélectrique-air [43]. La résolution de ce système d'équations couplées permet d'obtenir la relation de dispersion de l'onde, i.e., l'équation reliant ses caractéristiques de propagation et d'atténuation aux propriétés du plasma. Nous avons calculé les composantes axiales du vecteur d'onde d'une onde électromagnétique de surface transverse magnétique (TM) dans le cas d'un mode à symétrie azimutale à partir d'un code numérique disponible dans notre laboratoire [43]. Les résultats sont tracés à la figure 1.11 pour un tube de silice fondue de 6 mm de diamètre interne (8mm de diamètre externe) en fonction de la fréquence d'excitation entre 100 MHz et 2.45 GHz. Pour ces calculs, nous avons supposé le plasma non collisionnel (i.e. une fréquence angulaire de collisions électrons-neutres largement inférieure à la fréquence du champ électromagnétique) et une densité électronique du plasma uniforme.

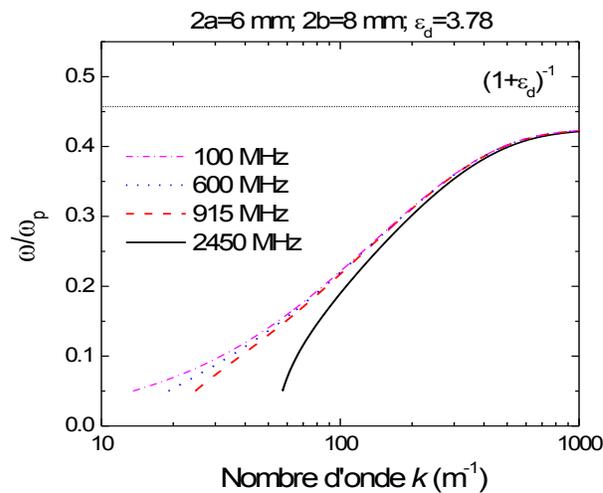


Figure 1.11: Diagramme de phase des ondes de surface dans une géométrie plasma-diélectrique-air (d'après [44]).

Pour l'ensemble des fréquences représentées, on remarque qu'il existe une valeur du rapport ω/ω_{pe} au-dessus de laquelle l'onde cesse de se propager. Ce rapport correspond à une densité particulière du plasma, $n_{rés}$, pouvant s'exprimer comme $n_{rés} = 1.2 \times 10^{-8} (1 + \epsilon_g) f^2$, où ϵ_g est la permittivité relative du tube à décharge (3.8 pour la silice fondue) et f est la fréquence de l'onde (en Hertz). Par exemple, pour une fréquence $f=100$ MHz, on obtient $n_{rés}=5.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ tandis que pour $f=2450$ MHz, on trouve $n_{rés}=3.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

La figure 1.12 présente l'influence de la fréquence d'excitation sur la distribution axiale de la densité électronique dans une colonne de plasma d'argon. Pour l'ensemble des fréquences présentées, n_e diminue au fur et à mesure que l'onde se propage et dissipe son énergie dans le plasma jusqu'au point critique où $n_e \rightarrow n_c$. Dans ces conditions, tel que prédit par la figure 1.11, l'onde ne peut plus se propager de sorte que le plasma s'arrête de manière plus ou moins abrupte. Quant à la décroissance axiale de n_e le long du tube à décharge, elle est liée au coefficient d'atténuation de l'onde selon la relation [45] :

$$a(n_e) = \frac{k(\omega, R)v}{n_e - n_c} \quad (12)$$

où $a(n)$ est l'atténuation caractéristique de l'onde, $k(\omega, R)$ est le nombre d'onde axial et v la fréquence de collisions effective pour le transfert de la quantité de mouvement.

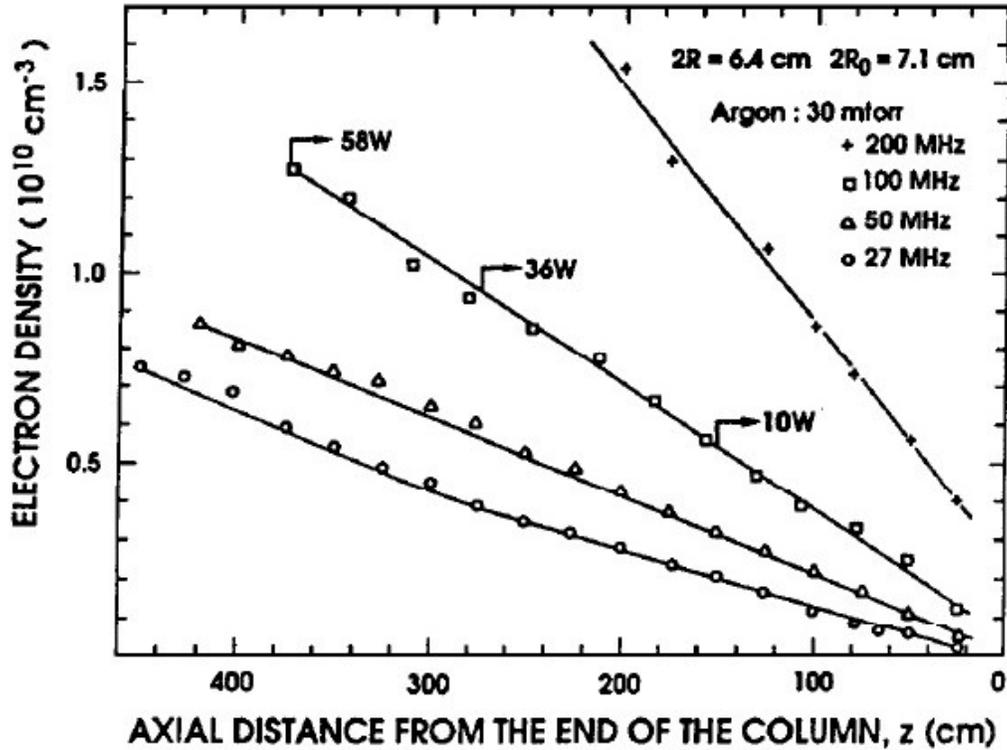


Figure 1.12 Exemple de mesures de la densité électronique dans un plasma d'argon de 30 mTorr créé par une onde de surface[37].

Dans les calculs présentés plus haut, nous avons supposé une densité du plasma et donc une permittivité du plasma uniforme sur toute la section du tube. Cependant, pour une longue colonne de plasma à basse pression dont les pertes de particules chargées sont contrôlées par la diffusion suivie de leur recombinaison sur les parois du tube, le profil radial de densité électronique peut être décrit approximativement par une fonction de Bessel J_0 première espèce d'ordre zéro, $n_e(r)/n_{\max} = J_0(\mu r/R)$, où la densité électronique a été normalisée sur la densité maximale (au centre de la colonne). Dans de tels cas, il existe un point critique dans le plasma au voisinage des parois où la

densité électronique est égale à la densité critique ($\omega = \omega_{pe}$), ce qui fait apparaître des pics de l'amplitude du champ électrique radial très important, tel qu'illustré à la figure 1.13. Ce phénomène de « résonance » est susceptible de jouer un rôle très important sur la cinétique de chauffage des électrons et donc sur leur fonction de distribution en énergie. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 4.

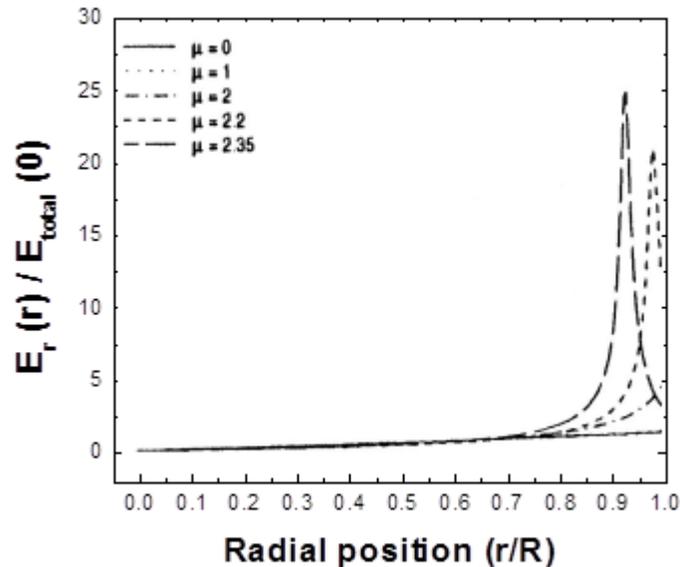


Figure 1.13 Exemple de calcul de l'intensité du champ électrique illustrant les phénomènes de résonance dans les plasmas d'onde de surface dans le cas de plasmas inhomogènes. Les calculs ont été effectués pour $n_e(r)/n_{\max} = J_0(\mu r/R)$ pour différentes valeurs de μ , et donc plusieurs niveaux d'inhomogénéité [46].

1.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons exposé quelques généralités de la physique des interactions plasmas-parois mises en jeu au cours de la gravure des matériaux par plasma. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'importance du coefficient de recombinaison des atomes réactifs sur les parois des réacteurs quant à l'évolution des propriétés physico-chimiques du plasma, et donc sur l'évolution des caractéristiques de la gravure. Nous avons ensuite exposé l'approche « substrat-tournant » permettant d'étudier les interactions plasmas-parois sur des surfaces dynamiques ainsi que certains des résultats les plus importants récemment déduits des expériences effectuées jusqu'ici.

Cependant, afin d'isoler les deux types de réaction de surface mis en jeu (L-H vs. E-R), une source de neutres réactives doit être ajoutée au réacteur. La géométrie et la physique derrière l'opération du système requiert que la source soit longue et mince, offre des degrés de dissociation des molécules mères raisonnables et puisse opérer à basse pression. Finalement, nous avons effectué une brève revue des différentes approches permettant de générer de telles sources. Parmi celles-ci, seule la source pyrolytique et le plasma entretenu par une onde de surface semblent compatibles avec les critères mentionnés ci-haut pour le système substrat-tournant. Dans les chapitres suivants, nous allons présenter les détails expérimentaux ainsi que les résultats de notre caractérisation de ces deux types de sources de neutres réactifs.

Chapitre 2

Montages expérimentaux et diagnostics

Au chapitre précédent, nous avons exposé l'approche « substrat-tournant » permettant d'étudier les processus de recombinaison des espèces neutres réactives sur les parois des réacteurs à gravure par plasma. Comme le montage actuel est limité aux mesures des les réactions de type Langmuir-Hinshelwood, nous avons exposé l'une des approches envisagées pour déterminer la contribution des processus lents L-H versus les processus rapides Eley-Rideal. Cette approche nécessite toutefois la mise au point de sources de neutres réactifs et ce dans plusieurs chimies du gaz pertinentes pour la gravure des matériaux (e.g. Cl_2 , O_2 , C_xF_y , SF_6 , etc.). À partir de notre revue des différentes techniques physiques et chimiques disponibles, deux types de sources ont été sélectionnées, soit la source pyrolytique et le plasma entretenu par une onde électromagnétique de surface. Nous décrivons dans ce chapitre les détails des montages expérimentaux pour chacune de ces sources ainsi que les divers diagnostics que nous avons utilisés pour leur caractérisation. Comme les principes de fonctionnement de même que les produits formés sont très différents dans l'une et dans l'autre, nous verrons donc peu de similarités entre les deux montages et diagnostics.

2.1 Source pyrolytique

2.1.1 Description de la source et du montage expérimental

Tel que mentionné au chapitre 1, l'une des approches les plus simples et les moins dispendieuses pour la fragmentation d'un gaz moléculaire consiste à le chauffer à des températures suffisantes pour briser les liens internes de la molécule initiale. Un schéma de la source pyrolytique que nous avons utilisée est présenté à la figure 2.1. Celui-ci est composé de trois sections : une section à haute pression où se trouvent le cylindre de gaz et son détendeur de pression, une section chauffée où le gaz se dissocie

et une section à basse pression où se trouve la cible sur laquelle on désire étudier l'interaction neutre-surface. Une vanne ajustable de haute précision sépare le régulateur du cylindre de gaz et la section chauffée, permettant ainsi un fin contrôle du débit vers la source pyrolitique. Le gaz est ensuite chauffé à l'aide d'un filament de tungstène, un matériau qui peut dégager énormément de chaleur lorsque parcouru par un courant électrique [47]. Le fil, lui-même entouré de feuillet de tungstène confinant la radiation, s'enroule autour d'un cylindre de céramique qui dirige le gaz vers la cible. Nous avons estimé la température à l'intérieur de la source, T , comme étant égale à celle du filament. Cette dernière a été déterminée en mesurant la tension appliquée aux bornes du filament de tungstène, V , ainsi que le courant circulant dans le circuit, I . Par la loi d'Ohm, on obtient la résistance $R = V/I$ [34]. Sachant que pour les métaux la résistivité est une fonction croissante de la température, la mesure de l'élévation de R en présence du courant électrique permet alors la mesure de l'élévation de T , à condition de connaître la relation R vs. T pour le type de filament utilisé. Dans le cas du tungstène pur, les données pour R vs. T sont présentées à la figure 2.2.

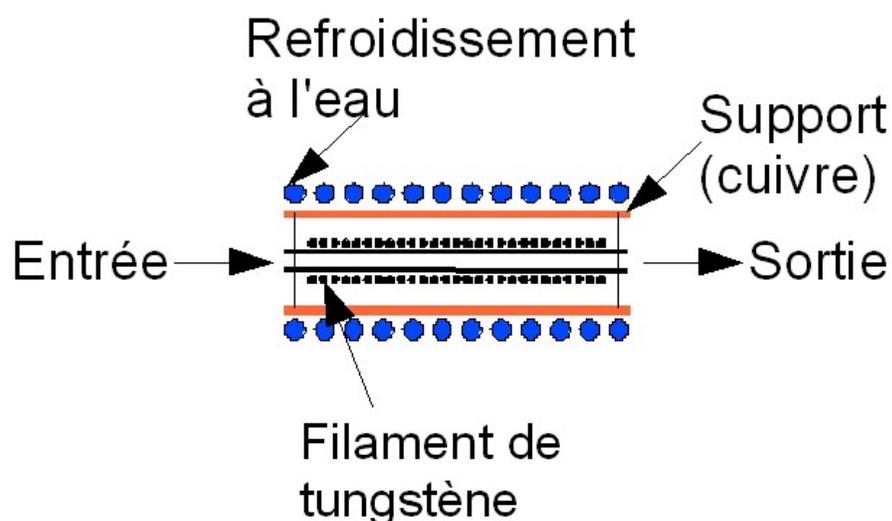


Figure 2.1 : Schéma de la source pyrolitique

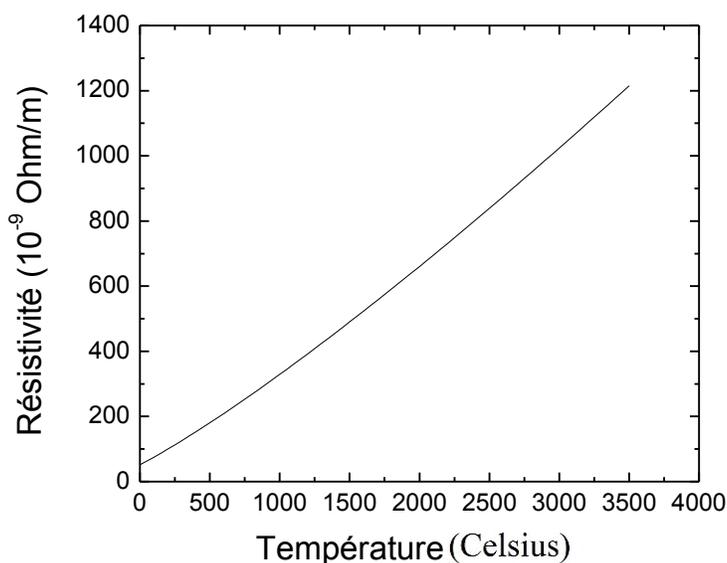


Figure 2.2 : Valeurs de R vs. T pour le tungstène tirées de [48]

La troisième section de la source est celle où se trouve généralement la cible. Dans notre cas, nous l'avons remplacée par un système de caractérisation de l'effluent gazeux par spectrométrie de masse tel qu'illustré à la figure 2.3. Puisque la source offre un accès visuel et physique limité et que les produits de réaction sont neutres et donc indétectables par des mesures de rayonnement électromagnétiques (corps gris \rightarrow aucune raie d'émission), la spectrométrie de masse constitue la méthode la plus pratique et appropriée. Au cours de ce type d'analyse, il est toutefois primordial de séparer les contributions des effluents issus directement de la source de ceux provenant du gaz environnant et des réactions avec les parois de la chambre à vide. Afin de favoriser l'analyse des particules en provenance d'une ligne de visée alignée sur la source et donc de réduire la contribution du gaz environnant et des parois, nous avons introduit une pompe cryogénique modifiée, à la sortie de la source. Cette pompe est formée de quatre plaques trouées en leur centre (diamètre = 4 mm) et maintenues à environ 10 K au moyen d'un système de refroidissement à l'hélium liquide. Ainsi, toute particule suivant une trajectoire hors axe restera collée sur les plaques et n'atteindra pas la cible ou le système d'analyse. Par ailleurs, pour réduire la contribution du gaz environnant au signal mesuré par le spectromètre de masse, nous avons également introduit un système de

pompage différentiel formé d'une pompe turbomoléculaire (chambre intermédiaire) et d'une pompe cryogénique (chambre d'analyse). Entre chaque chambre se trouve un orifice circulaire (diamètre = 4 mm). Ce système de pompage différentiel fait en sorte que la pression dans la chambre principale pouvait être de 10^{-5} Torr alors que celle de la chambre d'analyse se situait en dessous de 10^{-8} Torr. Cependant, en réalité, les plaques ne retiennent pas les particules à 100% et la contribution du gaz environnant n'est jamais complètement nulle. Nous verrons toutefois un peu plus loin qu'il est possible de différencier les particules provenant de la ligne de visée du reste du flux de particules à l'aide d'un secteur tournant localisé au voisinage du spectromètre de masse. La physique derrière la prise de données avec le secteur tournant est décrite au chapitre 3.

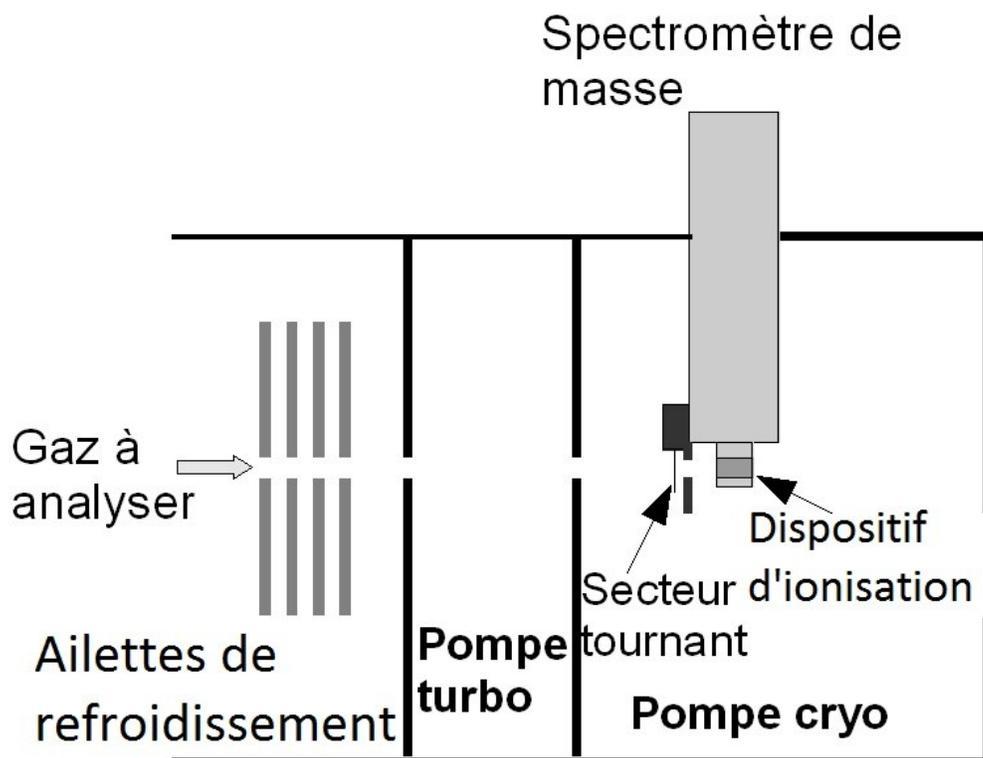


Figure 2.3 : Schéma du système de pompage différentiel et de spectrométrie de masse

2.1.2 Diagnostic : Spectrométrie de masse

Une des premières expériences réalisées avec un spectromètre de masse a montré, au début des années 1900, que le néon contenait au moins deux isotopes stables,

alors qu'on commençait à peine à connaître ces éléments chimiques pouvant avoir différentes masses. De nos jours, le spectromètre de masse est utilisé pour étudier les réactions physiques et chimiques dans plusieurs domaines de recherche. Il permet d'obtenir diverses informations quant à chaque espèce d'atomes, d'ions ou de molécules dans un système gazeux donné. Par exemple, certains auteurs ont montré qu'il permettait d'observer l'évolution temporelle de la densité d'une espèce réactive donnée dans un réacteur à gravure par plasma au fur et à mesure que les propriétés physico-chimiques des parois changeaient (effet de conditionnement) [49]. La figure 2.4 montre l'intérieur du spectromètre de la compagnie Hiden Analytical (modèle EQP 150) utilisé dans nos travaux. Le faisceau de particules neutres entre d'abord dans la chambre d'ionisation. Les particules ainsi chargées sont ensuite dirigées à travers un filtre en énergie, puis un filtre en masse, pour terminer leur course sur un détecteur.

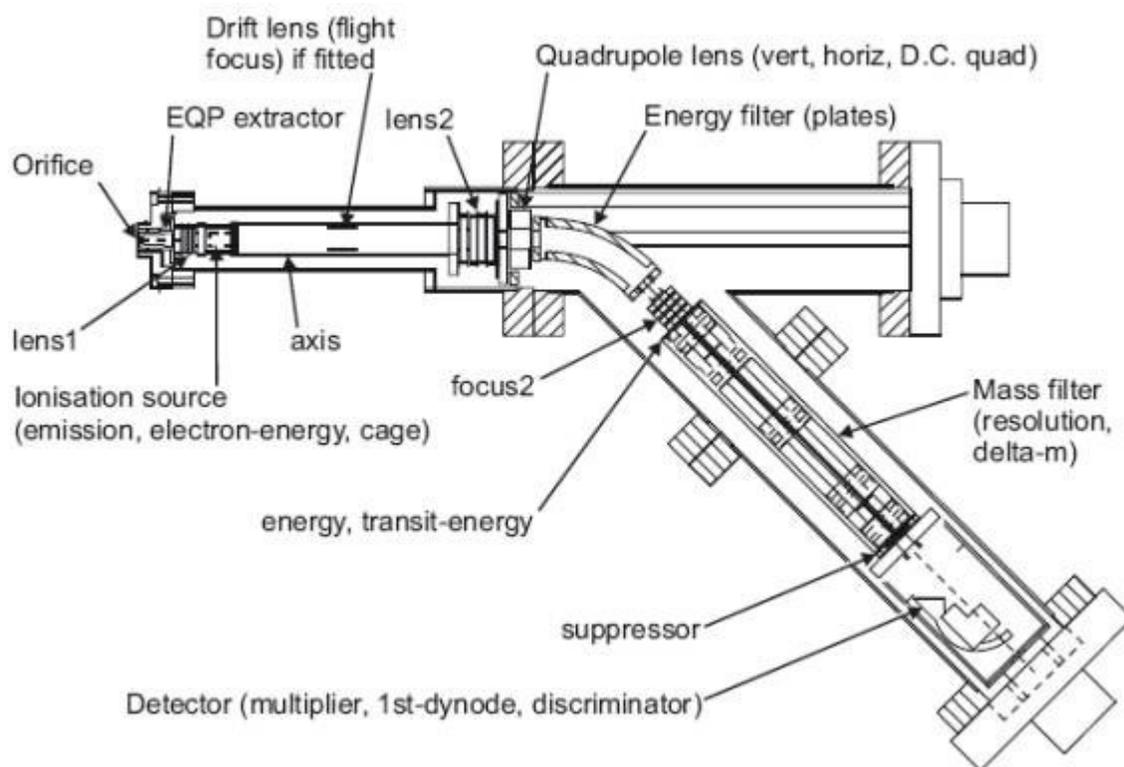


Figure 2.4 Schéma du spectromètre de masse EQP commercialisé par Hiden Analytical

Sources d'ionisation

Il existe plusieurs types de sources à ionisation disponibles selon l'application envisagée. Le spectromètre utilisé ici est muni d'un faisceau à électrons hautement énergétiques. Cette méthode, illustrée à la figure 2.5, est pratique car elle permet d'ioniser des molécules ayant des potentiels d'ionisation différents tout en formant des ions positifs caractérisés par des énergies cinétiques assez similaires. Le faisceau électronique est généré par l'émission thermoionique d'un filament de tungstène, chauffé par un courant électrique. Les électrons sont ensuite accélérés vers une anode et percutent dans leur parcours les particules du gaz à analyser. En réglant la différence de potentiel entre le filament et l'anode, il est possible de varier l'énergie des électrons et donc la probabilité d'ionisation. Le nombre d'ions créés peut aussi être contrôlé en ajustant l'intensité du faisceau d'électrons, et ce, en réglant le courant circulant dans le filament. Au cours de nos mesures, ce dernier a été fixé à 2 mA, soit la valeur maximale recommandée par le fabricant pour obtenir un signal maximal sans trop endommager le filament. Le choix de l'énergie des électrons dépend du type de neutres à analyser, plus particulièrement du profil de sa section efficace d'ionisation en fonction de l'énergie des électrons incidents. À titre d'exemple, la figure 2.6 présente le nombre d'ions positifs produits en fonction de l'énergie des électrons pour différents gaz. Pour le C_2H_2 , le N_2 et l'He, on remarque que le nombre d'ions créés augmente rapidement pour des énergies voisines de l'énergie-seuil pour l'ionisation (24.6 eV pour He), puis passe par un maximum autour de 70-100 eV. La plupart des gaz possède ce genre de comportement. Pour l'ensemble des mesures présentées dans ce mémoire, nous avons donc choisi d'opérer à 70 eV afin d'obtenir le maximum de signal pour la majorité des espèces.

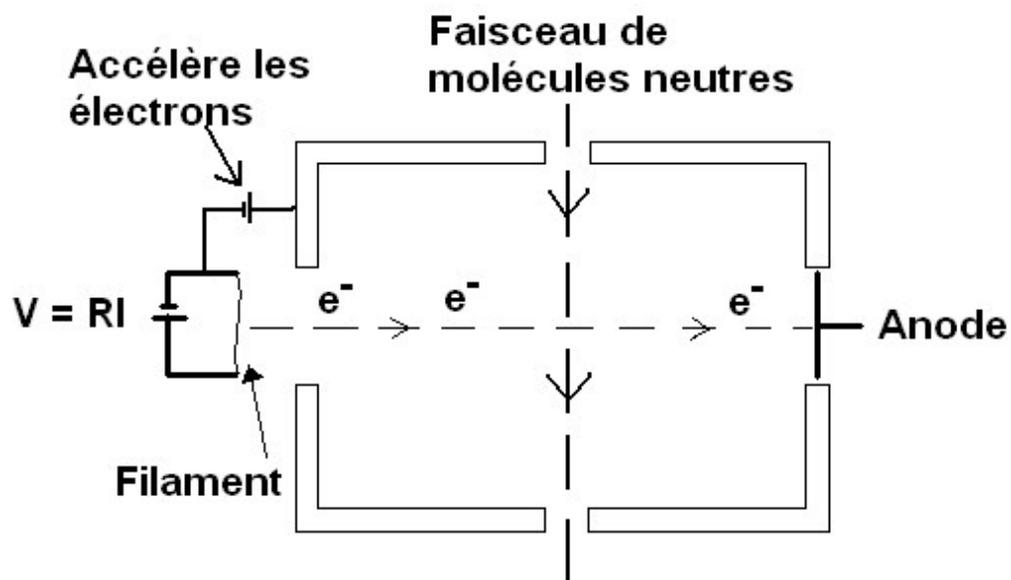


Figure 2.5 Schéma du principe de fonctionnement d'une source d'ionisation

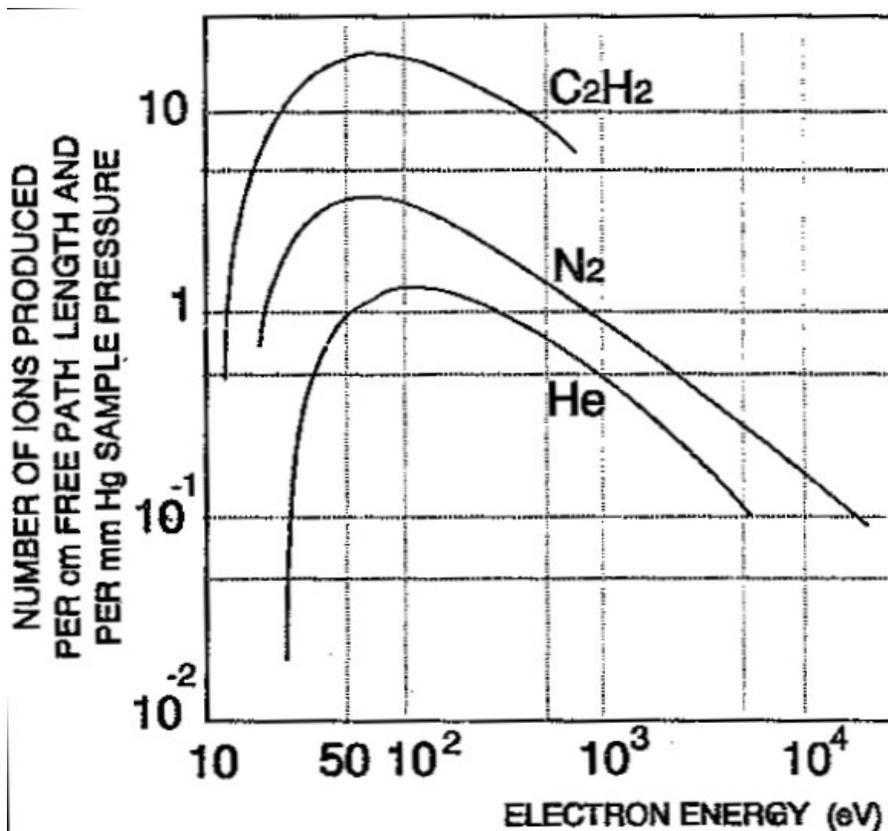


Figure 2.6 Influence de l'énergie des électrons sur l'efficacité de la source d'ionisation (une fonction reliée à la section efficace d'ionisation) [1].

Filtre en énergie:

Les ions formés dans la source à ionisation sont par la suite dirigés au moyen de lentilles électrostatiques vers un filtre en énergie à secteur électrostatique ("*plates*" sur le schéma de la figure 2.4). Le filtre est formé de deux électrodes recourbées qui redirigent les ions de manière à ce que seuls ceux caractérisés par une énergie cinétique donnée suivent le bon angle de déviation physique fixé par l'appareil. Pour une particule de masse m et de vitesse v exposée à une force centripète F_c , le rayon de courbure r est donné par $r = mv^2 / F_c$. Ainsi, en appliquant une différence de potentiel ΔV entre deux électrodes courbes, séparées d'une distance d , la norme de la force centripète appliquée sur la charge q correspond à $F_c = q\Delta V / d$. L'énergie cinétique de la particule étant donnée par $E_k = mv^2 / 2$, on obtient des deux précédentes équations que $E_k = (q\Delta V)r / (2d)$, soit l'énergie requise par les ions pour traverser le filtre en énergie. Pour un système expérimental donné, il est donc possible d'obtenir la distribution en énergie des ions en variant la différence de potentiel entre les deux plaques.

Filtre en masse:

Il existe plusieurs techniques permettant de décomposer un flux ionique selon son rapport masse/charge (m/Z). Les spectromètres de masse commercialisés par la compagnie Hiden Analytical utilisent des filtres quadripolaires formés de quatre électrodes conductrices parallèles. L'application sur chacune des électrodes de tensions $\Phi = \Phi_0 + \Phi_0' \cos(\omega t)$ (superposition d'une tension cc d'amplitude Φ_0 et d'une tension alternative d'amplitude Φ_0' et de pulsation ω) mène à l'apparition d'une distribution de potentiel hyperbolique dont les équipotentielles sont représentées à la figure 2.7. La résolution de l'équation du mouvement des particules chargées dans cette distribution de potentiel montre que seul les ions possédant un rapport m/z donné pourront osciller librement entre les électrodes et, par conséquent, traverser le filtre quadripolaire pour atteindre le détecteur (ion résonnant, voir Fig. 2.8). Les autres espèces seront naturellement déviées et donc perdues par neutralisation sur la surface des tiges ou encore sur les parois du spectromètre (ion non résonnant). Pour une fréquence donnée

(généralement de l'ordre du MHz), il est possible de balayer les tensions Φ_0 et Φ_0' afin d'obtenir la distribution en masse du flux ionique.

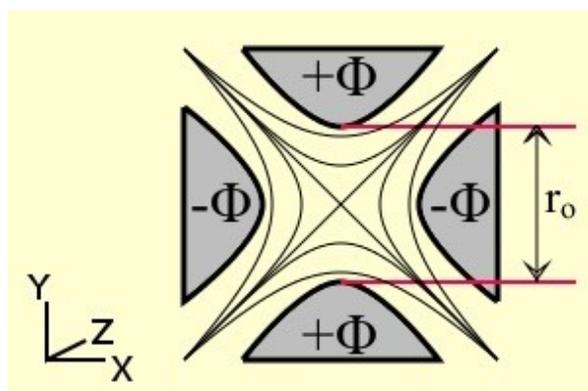


Figure 2.7 : Lignes équipotentielles entre les quatre électrodes parallèles (vue de coupe) [1]

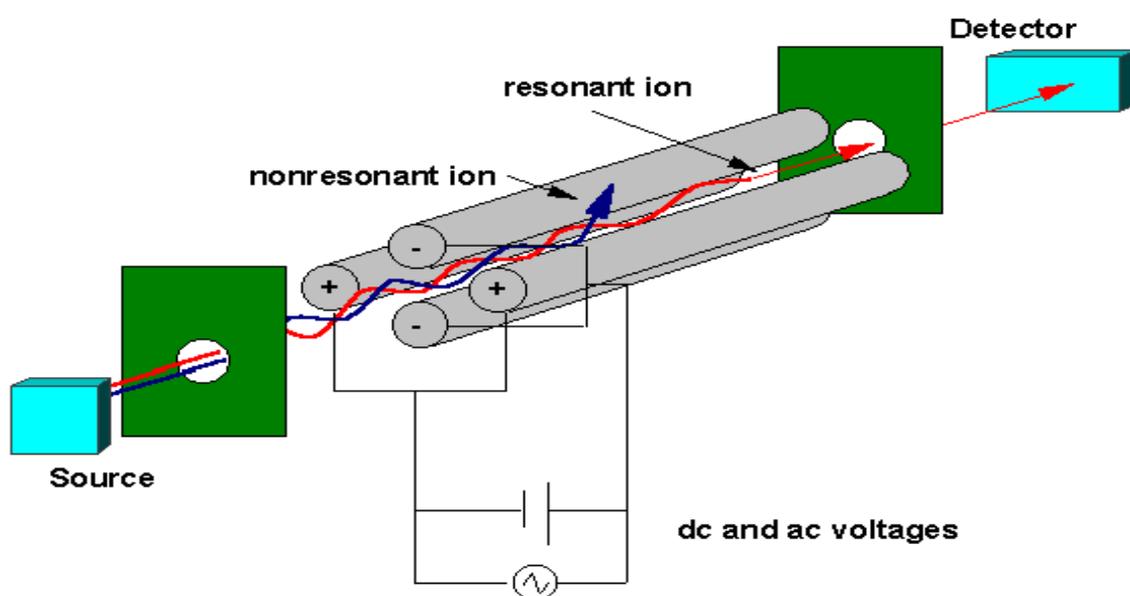


Figure 2.8 : Trajectoire des ions résonants (de m/Z souhaité) et non résonants (de toute autre valeur de m/Z) dans un système de filtre quadripolaire

Détecteur:

Dans notre cas, le détecteur du spectromètre de masse est un électromultiplicateur, communément appelé « *channeltron* ». Ce dernier fonctionne grâce au principe d'émission d'électrons secondaires. Les électromultiplicateurs comme celui présenté à la figure 2.9 sont en fait composés d'une longue électrode cylindrique à

haute résistance aux bornes de laquelle une tension cc négative est appliquée. Ainsi, l'ion positif sorti du système de filtre de masse est accéléré vers l'électrode. En transférant son énergie cinétique aux atomes de la surface, il induit l'émission d'un certain nombre d'électrons secondaires qui sont par la suite repoussés vers la prochaine section du multiplicateur où l'émission secondaire a encore lieu. Il s'ensuit alors une réaction en chaîne menant à une impulsion électrique facilement mesurable.

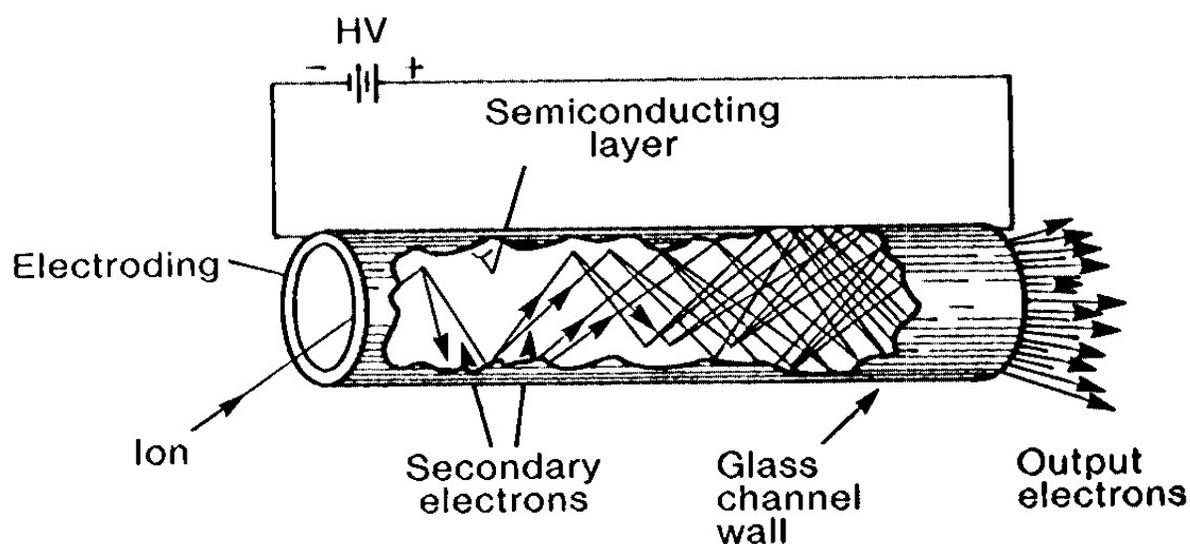


Figure 2.9 : Schéma du principe de fonctionnement d'un électromultiplicateur [1]

2.2 Source de plasma à onde de surface

2.2.1 Description de la source et du montage expérimental

Lorsque la molécule à fragmenter possède des énergies de liaison difficilement atteignables en laboratoire au moyen de techniques thermiques classiques, le recours à des particules hautement énergétiques devient alors nécessaire pour obtenir des degrés de dissociation raisonnables. Dans ce travail, nous avons mis au point une source de neutres réactifs basée sur un plasma entretenu par la propagation d'une onde

électromagnétique de surface. Bien que ce type de sources ait fait l'objet de nombreux travaux de recherche au sein du groupe de physique des plasmas de l'Université de Montréal et à travers le monde, très peu d'efforts ont été consacrés à leur application comme source de neutres réactifs dans des chimies du gaz plasmagène pertinentes pour la gravure des matériaux (e.g. Cl_2 , BCl_3 , C_xF_y , etc.). Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, dans le cas de l'application qui nous intéresse, ce type de plasmas offre de nombreux avantages, notamment la formation d'une longue colonne plasma et une grande souplesse en terme de conditions opératoires (fréquence d'excitation du champ électrique, pression du gaz, dimensions et forme du tube).

La figure 2.10 présente un survol des différents lanceurs d'ondes électromagnétiques de surface mis au point au fil des ans selon la gamme de fréquence d'opération et les niveaux de puissance nécessaires pour l'application envisagée. Dans le cadre de ce projet, nous avons eu recours au surfatron [50] pour les expériences à des fréquences d'excitation de 600 à 2450 MHz et au ro-box [51] pour les mesures à plus basse fréquence (100 MHz). Dans les deux cas, l'énergie électromagnétique provenant du générateur haute fréquence est couplée au système au moyen d'un coupleur capacitif situé à l'intérieur d'une enceinte formée de deux cylindres concentriques. Dans le cas du surfatron, l'adaptation d'impédance s'effectue en variant la position du coupleur par rapport au cylindre interne de la cavité (variation de capacitance) ou encore en ajustant la longueur de la structure coaxiale (celle-ci doit être voisine d'un quart de longueur d'onde). Pour le ro-box, un piston d'accord est relié à la cavité de l'excitateur en parallèle avec le coupleur afin d'ajuster l'inductance et la capacitance manière à ce que l'impédance du plasma s'approche de celle de la ligne de transmission. Ceci permet de minimiser la puissance réfléchie vers le générateur. Pour les deux systèmes, les puissances incidentes et réfléchies ont été mesurées au moyen d'un bolomètre relié aux bornes d'une ligne bi-directionnelle située entre le générateur haute fréquence et l'excitateur à onde de surface.

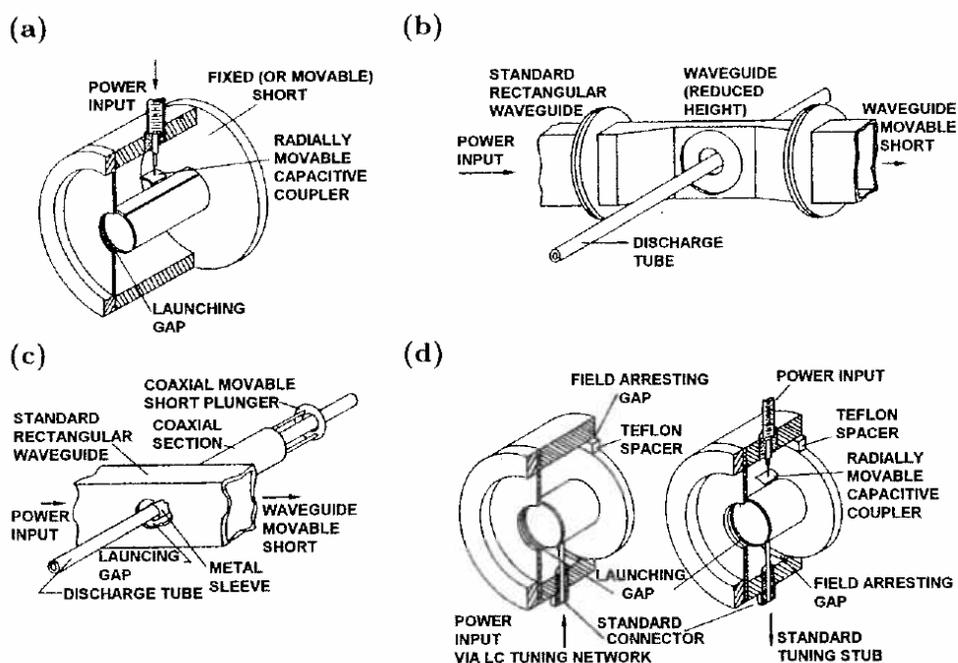


Figure 2.10 : Survol des différents lanceurs d'ondes pour des plasmas cylindriques

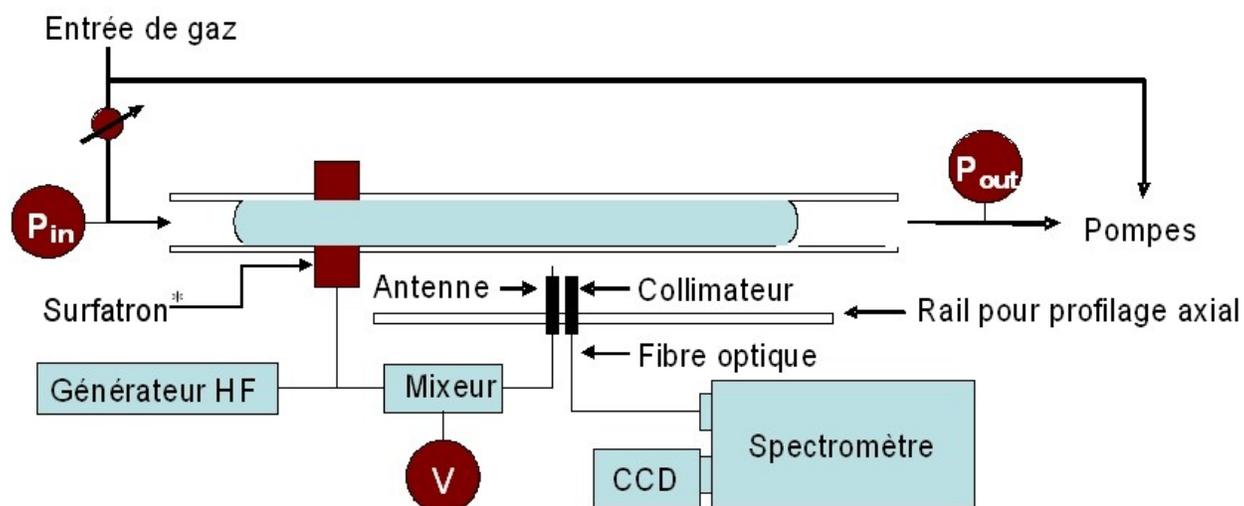


Figure 2.11 : Montage utilisé pour la caractérisation du plasma d'ondes de surface

Pour l'ensemble des mesures qui seront présentées dans ce mémoire, le plasma a été créé dans un tube de silice fondue de 6 mm de diamètre interne et de 8 mm de diamètre externe. Le produit fréquence \times rayon du tube étant largement inférieur à 2 GHz.cm sur toute la gamme de fréquences étudiées (100 MHz - 2.45 GHz), seul le mode

à symétrie azimutale pouvait être excité [50]. Les débits des gaz utilisés dans nos expériences ont été contrôlés au moyen de débitmètres massiques. Cependant, tel qu'illustré à la figure 2.11, nous avons aussi utilisé une vanne à pointe à l'entrée du tube à décharge de sorte que la majorité du gaz était acheminé hors tube, directement vers le système de pompage. Ceci nous a permis de réduire le plus possible le débit dans le tube à décharge, et par conséquent, le gradient de pression entre l'entrée et la sortie du tube. Pour un débit total de 10 sccm et environ 1% de ce débit circulant dans le tube, nous avons mesuré un gradient de pression inférieur à 2 mTorr le long d'un tube d'environ 1 m de longueur. Quant au système de pompage, nous avons eu recours à une pompe turbomoléculaire de 260 L/s reliée à une pompe mécanique pour le vide primaire, fournissant ainsi une pression de base inférieure à 10^{-7} Torr.

Contrairement à la source pyrolytique pour laquelle un seul diagnostic était possible pour l'analyse de l'effluent gazeux, les plasmas générés par des ondes électromagnétiques de surface présentent des signatures optiques et électriques bien particulières, offrant ainsi beaucoup plus de possibilités pour l'étude de ses propriétés physiques et chimiques. Ces diagnostics sont discutés dans les prochaines sections.

2.2.2 Diagnostic : interférométrie haute-fréquence

L'interférométrie micro-onde, une technique simple, peu coûteuse et non intrusive, permet de mesurer la densité électronique le long des colonnes à plasma créés par des ondes électromagnétiques de surface. Pour ce faire, une antenne est installée sur un rail permettant un déplacement parallèle à l'axe de la décharge (voir Fig. 2.11). L'antenne, perpendiculaire à la décharge, mesure ainsi un signal proportionnel à l'amplitude du champ électrique de l'onde à l'extérieur du réacteur (essentiellement la composante radiale, voir Fig. 1.10). Ce signal est ensuite comparé au moyen d'un mixeur à celui d'un signal de référence de même fréquence provenant du générateur. La sortie du mixeur fournit une tension directement proportionnelle à la différence de phase entre les deux signaux. Cette dernière, lorsque tracée en fonction de la position de l'antenne,

fournit un interférogamme comme celui de la figure 2.12. Sur ce graphique, sous réserve que la longueur d'onde varie suffisamment lentement avec la position, la distance entre deux maxima consécutifs (maximum et minimum) correspond à une demi-longueur d'onde ($\lambda/2$). Cette valeur nous permet de retrouver le nombre d'onde $k=2\pi/\lambda$ pour $N-1$ distances par rapport à l'excitateur, où N est le nombre total de maxima dans l'interférogamme. Au chapitre 1, nous avons obtenu à partir de la résolution des équations de Maxwell la relation de dispersion des ondes électromagnétiques de surface dans des plasmas uniformes contenus dans un tube de silice fondue pour le mode à symétrie azimutale. En utilisant le diagramme de phase correspondant (i.e., la relation entre ω/ω_p , où ω est fixe, présenté à la figure 1.11) et le nombre d'onde axial mesuré k , on peut trouver la valeur de la fréquence plasma électronique ω_{pe} et, par conséquent, la distribution axiale de la densité électronique à partir de la relation $\omega_{pe} = \sqrt{e^2 n_e / m_e \epsilon_0}$.

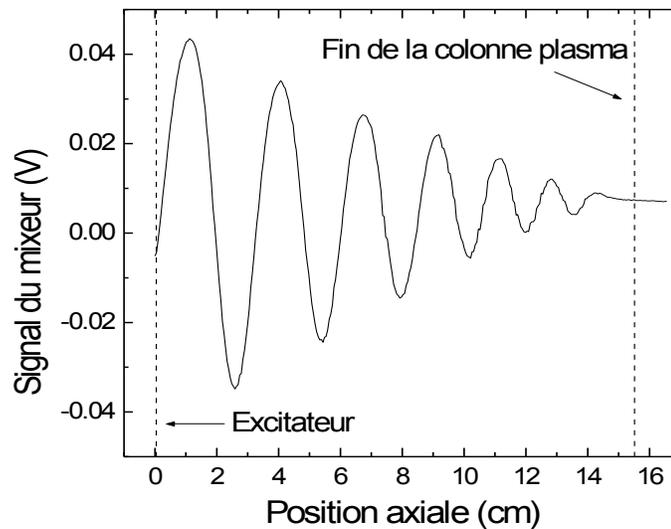


Figure 2.12 : Exemple d'interférogamme obtenu à partir du signal du mixeur. En plus du changement de la longueur d'onde le long de la colonne, on remarque que l'intensité du signal associé au champ électrique décroît, ce qui résulte de l'amortissement de l'onde de surface.

2.2.2 Diagnostic : spectroscopie d'émission optique et actinométrie

En plus de leur signature électrique, une autre particularité des plasmas d'onde de surface est leur signature optique qui nous permet de tirer plusieurs informations sur les caractéristiques physico-chimiques de la source. Pour en faire l'observation, nous avons installé une fibre optique munie d'un collimateur sur le même rail que celui de l'antenne décrite dans la section précédente. Le signal lumineux capté par la fibre optique est redirigé vers un spectromètre de marque PI Acton muni d'une caméra CCD Pixis (256 x 1024 pixels). La figure 2.13 montre un exemple de spectre d'émission dans la gamme 740-900 nm d'un plasma d'argon auquel on a ajouté une trace (5%) d'un mélange de gaz rares (composition : 40% Ne, 20% Ar, 20% Kr et 20 % Xe). Plusieurs raies pouvant être attribuées à des transitions dipolaires électriques de l'argon, du krypton et du xénon sont observables. Dans le cas d'une raie d'une espèce k dont le niveau émetteur est peuplé par collision électronique sur le niveau fondamental de densité n_k (e.g. $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^* + e$ suivi de $\text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar} + hc/\lambda$, où hc/λ est la différence d'énergie entre les niveaux supérieur et inférieur), l'intensité de la raie d'émission de longueur d'onde λ peut s'écrire comme

$$I_{\lambda-k} = F_{\lambda} B_{\lambda} n_e n_k k_{e-k} = F_{\lambda} B_{\lambda} n_e n_k \int_0^{\infty} \sigma_{e-k}(v_e) v_e f_e(v_e) 4\pi v_e^2 dv_e \quad (1)$$

où F_{λ} est la fonction de réponse du spectromètre, B_{λ} le facteur d'embranchement de la raie et k_{e-k} , le taux de la réaction d'excitation. Dans l'équation (1), l'intégrale s'effectue sur toute la distribution en vitesse des électrons $f_e(v_e)$, avec σ_{e-k} la section efficace correspondante (une fonction de v_e). Dans le cas d'une fonction de distribution en vitesse maxwellienne, le taux de réaction k_{e-k} , et par conséquent l'intensité de la raie $I_{\lambda-k}$, est donc une fonction de la température des électrons T_e .

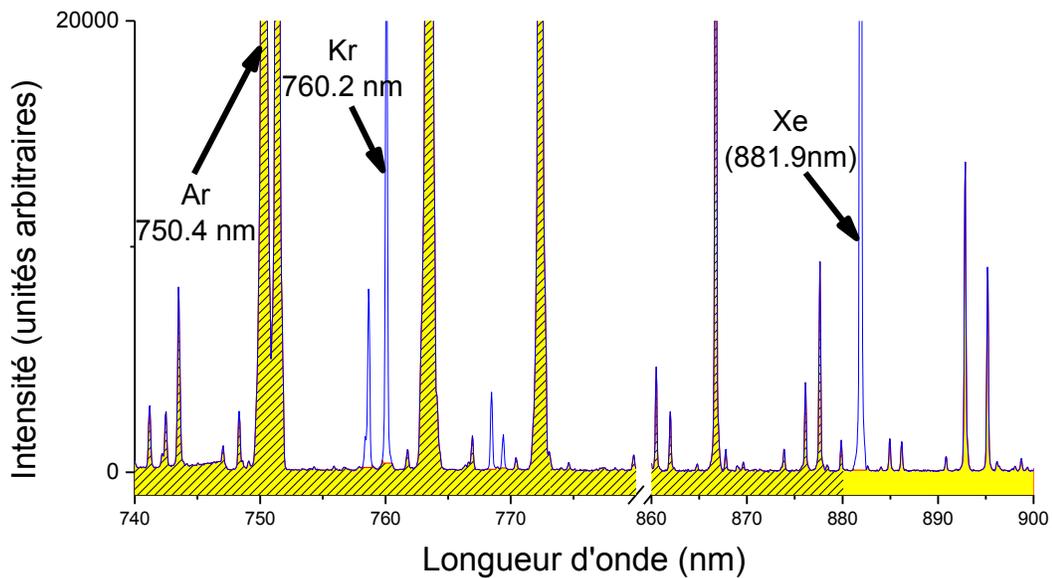


Figure 2.13 : Spectre d'émission d'un plasma d'argon auquel a été ajouté une trace (5%) de gaz rares (40% Ne, 20% Ar, 20% Kr et 20 % Xe). La partie sombre représente le spectre sans la trace de gaz rares.

L'interprétation physique des spectres d'émission s'effectue rarement à partir de l'intensité des raies en valeur absolue mais plutôt en ayant recours à des rapports de raies. Par exemple, dans le cas de deux espèces k_1 et k_2 dont les niveaux émetteurs sont peuplés par impact électronique à partir du niveau fondamental, le rapport $I_{\lambda-k1}/I_{\lambda-k2}$ peut s'écrire comme

$$\frac{I_{\lambda-k1}}{I_{\lambda-k2}} = \frac{F_{\lambda1} B_{\lambda1} n_e n_{k1} k_{e-k1}}{F_{\lambda2} B_{\lambda2} n_e n_{k2} k_{e-k2}} \propto \frac{n_{k1} k_{e-k1}}{n_{k2} k_{e-k2}} \quad (2)$$

L'équation (2) s'avère particulièrement séduisante pour la caractérisation des sources à plasmas destinées à la fragmentation de gaz moléculaires. En effet, si on choisit deux raies d'émission dont les réactions d'excitation des niveaux émetteurs par collisions électroniques sur le niveau fondamental possèdent des énergies-seuil similaires, le rapport k_{e-k1}/k_{e-k2} pourra alors être considéré comme une constante. Dans de tels cas, une simple mesure du rapport $I_{\lambda-k1}/I_{\lambda-k2}$ peut renseigner sur le rapport de densité des espèces k_1 et k_2 . Si, en plus, la densité de l'une des espèces est connue (e.g. celle d'un gaz atomique impossible à dissocier), on peut alors remonter à des valeurs absolues de la

densité de l'autre espèce, à condition que le rapport $F_{\lambda 1} B_{\lambda 1} k_{e-k1} / F_{\lambda 2} B_{\lambda 2} k_{e-k2}$ pour le spectromètre utilisée et les deux raies d'émission choisies soit connu. Cette technique, couramment appelée actinométrie, est souvent utilisée pour la caractérisation des plasmas formés de gaz moléculaires, en particulier ceux destinés à la gravure des matériaux. Pour le Cl_2 , par exemple, la bande moléculaire du Cl_2 à 306 nm avec la raie de Xe à 828.0 nm constituent d'excellents choix de raies pour la mesure du degré de fragmentation du Cl_2 . Nous reviendrons sur ce point plus en détail au chapitre 4.

Dans le cas contraire où les densités de chacune des espèces sont connues, par exemple dans un mélange de gaz rares, le rapport k_{e-k1} / k_{e-k2} n'est désormais plus une constante. À titre d'exemple, nous avons calculé les valeurs du rapport k_{e-k1} / k_{e-k2} pour différents choix de raies en fonction de la température des électrons en utilisant les sections efficaces pour l'excitation correspondantes [52]. Les résultats sont présentés à la figure 2.14. Pour les deux raies d'argon illustrées (750.4 nm et 751.5 nm) pour lesquelles les énergies des deux niveaux émetteurs sont voisins (13.5 eV vs. 13.3 eV, respectivement [53]), le rapport des deux taux de réaction est quasi-constant, ce qui cohérent avec ce que nous avons mentionné plus haut. Lorsque les deux niveaux émetteurs possèdent des énergies largement différentes (e.g. 18.4 eV pour Ne-585.2 nm et 13.5 eV pour Ar 750.4 nm), le rapport k_{e-k1} / k_{e-k2} dépend au contraire fortement de T_e . Ainsi, lorsque les rapports $F_{\lambda 1} B_{\lambda 1} n_{e-k1} / F_{\lambda 2} B_{\lambda 2} n_{e-k2}$ sont connus, la mesure du rapport $I_{\lambda-k1} / I_{\lambda-k2}$ permet maintenant de remonter à la température des électrons. Comme les valeurs des sections efficaces pour l'excitation par impact électronique peuvent différer d'une publication à l'autre, ce type de mesures est généralement effectué sur un nombre très élevé de raies afin de minimiser les incertitudes sur les valeurs de T_e trouvées. Cette technique, communément appelée spectroscopie optique de gaz rares ou spectroscopie TRG-OES (de l'anglais *Trace-Rare-Gas Optical Emission Spectroscopy*) est utilisée pour l'étude des plasmas à pression réduite destinée à la gravure des matériaux. Cependant, dans la plupart des cas, uniquement une trace de chacun des gaz rares (<5 %) est introduite dans le plasma afin de minimiser l'impact de l'ajout de ces gaz sur les propriétés physico-chimiques du plasma.

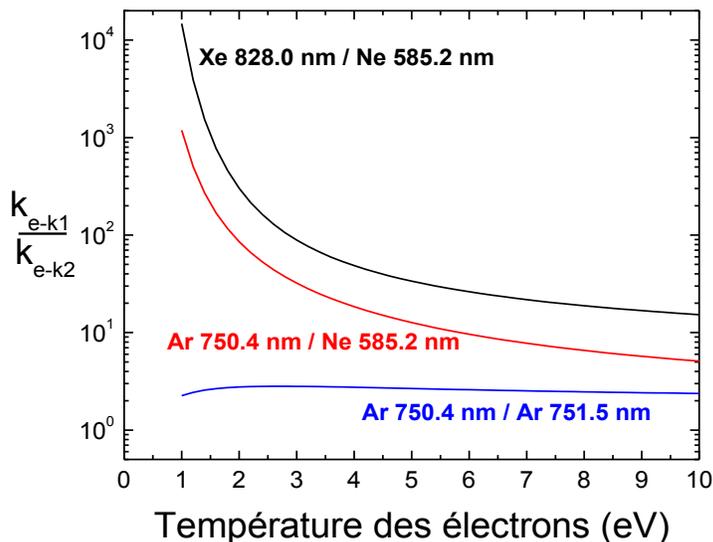


Figure 2.14 : Rapport des coefficients k_{e-kx} pour différentes combinaisons de raies

Dans tout ce que nous avons mentionné jusqu'ici, nous avons supposé que tous les niveaux émetteurs étaient exclusivement peuplés par collision électronique sur le niveau fondamental. Cependant, dans certains plasmas, il arrive que les niveaux émetteurs donnant lieu à l'émission mesurée soient peuplés par collision électronique sur un niveau métastable, tel qu'illustré dans les figures 2.15 et 2.16 pour l'argon. Dans de tels cas, même les électrons de relativement faibles énergies peuvent peupler le niveau émetteur. Par exemple, les seuils d'excitation des niveaux $2p_x$ de l'argon (notation de Paschen) directement à partir du niveau fondamental sont de 12.9-13.5 eV tandis que ceux pour l'excitation à partir des niveaux $1s_y$ (notation de Paschen) sont de 1.4-1.8 eV (voir Fig. 2.15). Ainsi, selon le choix de raies, différentes portions de la fonction de distribution en énergie des électrons contribueront à l'émission mesurée. Si, pour la majorité des raies choisies, l'émission provient de niveaux émetteurs peuplés par impact électronique via un niveau métastable, la valeur de T_e déterminée sera le reflet de la portion basse énergie de la fonction de distribution (T_{e-low} sur les figures 2.15 et 2.16). Au contraire, si pour la plupart des raies choisies, l'émission provient de niveaux émetteurs peuplés par impact électronique sur le niveau fondamental, la valeur de T_e déterminée sera au contraire le reflet de la portion haute énergie de la fonction de

distribution (Te-high sur les figures 2.15 et 2.16). Dans le cas d'une distribution en énergie parfaitement maxwellienne, les deux valeurs devraient évidemment être égales. Par contre, si Te-low diffère significativement de Te-high, la distribution n'est plus Maxwellienne. Dans de tels cas, les différentes portions de la PEEE peuvent être représentées par une distribution Maxwellienne de « température » T_e dont la valeur est liée à l'énergie moyenne de la PEEE dans cette région.

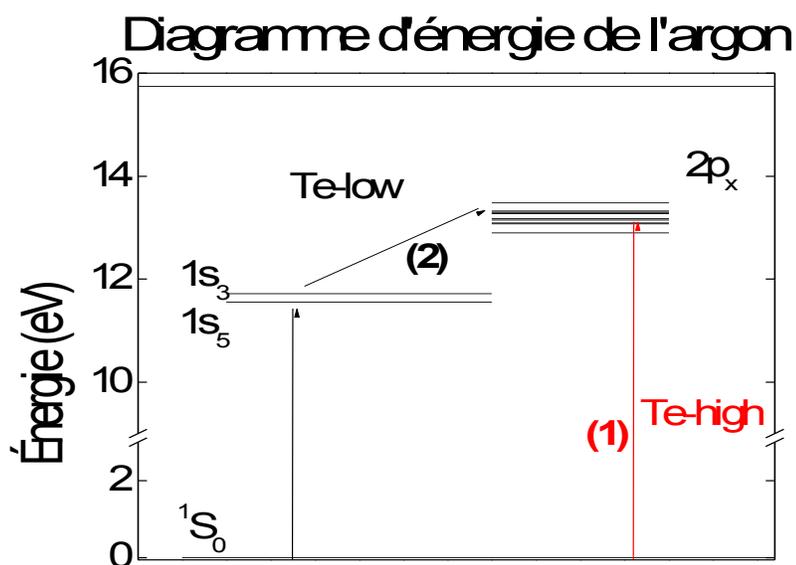


Figure 2.15 : Exemple de l'excitation des niveaux $2p_x$ par collision électronique sur le niveau fondamental (Processus 1) et via les niveaux métastables (Processus 2)

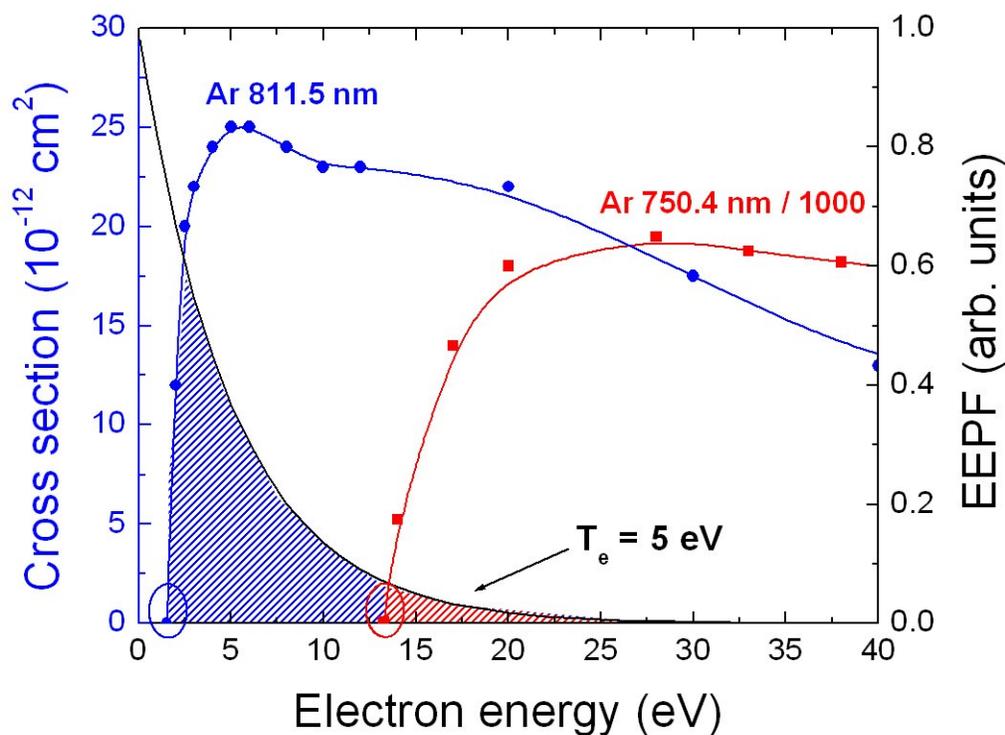


Figure 2.16 Section efficace d'excitation des raies de l'argon à 811.5 nm (en bleu) et à 750.4 nm (en rouge) pour une distribution en énergie maxwellienne de température $T_e = 5$ eV. Les régions hachurées correspondent aux électrons possédant une énergie suffisante pour peupler les niveaux excités correspondant à chaque raie.

Il est important de préciser que, pour la plupart des mesures de spectroscopie optique d'émission présentées dans ce mémoire, la fibre optique a été installée perpendiculairement à l'axe de la décharge de sorte que la lumière captée par la fibre provenait d'une ligne de visée traversant le plasma. La mesure représentait donc une moyenne des émissions sur tout le diamètre du tube. Pour obtenir un profil radial de l'intensité des raies et donc de la température des électrons, nous avons effectué une mesure en fonction de la position latérale (hauteur) tel qu'illustré à la figure 2.16, pour ensuite procéder à une déconvolution spatiale appelée reconstruction tomographique. Dans une décharge de géométrie cylindrique à symétrie azimutale comme celle qui nous intéresse ici, la déconvolution correspond à l'inversion mathématique de l'intégrale d'Abel [54]. Plus précisément, l'intensité latérale $I_\lambda(h)$ pour une décharge cylindrique de

rayon R est donnée par $I'_\lambda(h) = 2 \int_h^R \frac{I_\lambda(r) r dr}{\sqrt{r^2 + h^2}}$, ce qui correspond à l'intégrale d'Abel.

Si $I_\lambda(r)$ tend vers zéro plus rapidement que $1/r$, on obtiendra alors pour la transformée inverse

$$I_\lambda(r) = \frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI'_\lambda(h)}{dh} \frac{dx}{\sqrt{h^2 - r^2}} \quad (3)$$

Une différenciation numérique [55] est alors effectuée sur le profil latéral pour obtenir le profil radial d'intensité. Nous avons utilisé cette méthode d'inversion d'Abel sur plusieurs raies d'émission afin d'obtenir des profils radiaux de densité électronique et de température électronique. Ces mesures seront présentées au chapitre 4.

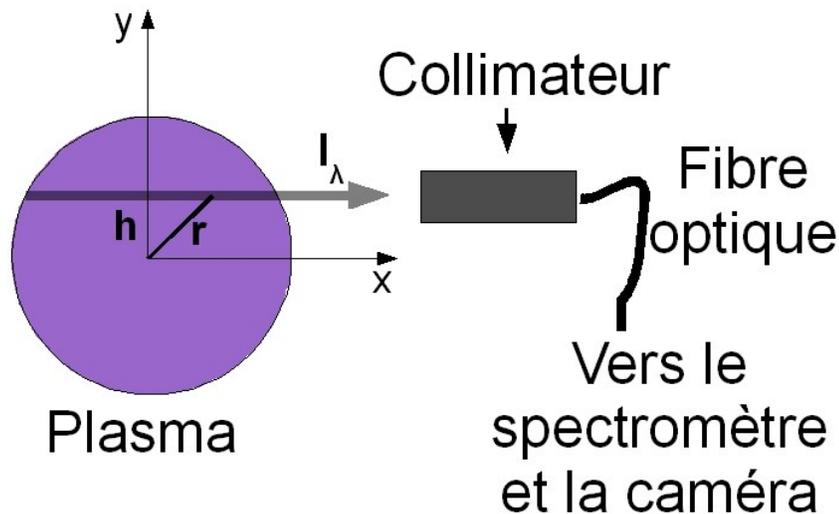


Figure 2.17 : Schéma de principe de la mesure utilisée pour obtenir la reconstruction tomographique (profil radial) de l'émission du plasma

2.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons exposé les détails des montages expérimentaux ainsi que les divers diagnostics que nous avons utilisés pour la mise au point et la caractérisation de sources de neutres réactifs basées sur la pyrolyse ainsi que sur la création d'un plasma d'onde de surfaces. Dans les prochains chapitres, nous exposerons les résultats de notre

caractérisation dans différentes chimies pertinentes pour des études fondamentales des interactions plasmas-parois dans les réacteurs à gravure.

Chapitre 3

Caractérisation de la source pyrolitique

3.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre 1 les bases de la dissociation de gaz moléculaires par pyrolyse ainsi que les avantages et inconvénients d'utiliser une telle méthode pour la mise au point d'une source de neutres réactifs pouvant être adaptée au système « substrat-tournant ». Nous avons vu qu'il était difficile de dissocier de petites molécule comme le Cl_2 puisque les barrières énergétiques pour la dissociation sont plus élevées. D'un autre côté, pour des molécules plus volumineuses comme le C_2F_6 , les énergies d'activation pour la fragmentation sont beaucoup plus faibles de sorte que le recours à la pyrolyse est beaucoup plus approprié. Dans ce chapitre, nous effectuons la caractérisation de la source pyrolitique présentée au chapitre 2. Nous présentons tout d'abord un exemple de mesure des effluents gazeux par spectrométrie de masse, ce qui nous permettra de mettre en évidence les subtilités de réglage de cet appareil de mesure. Nous exposerons ensuite l'effet de la température de la source sur la cinétique de dissociation du C_2F_6 . Nos mesures seront finalement comparées aux prédictions d'un modèle thermodynamique.

3.2 Exemple de mesure

Nous avons brièvement mentionné à la section 2.1.2 qu'un secteur tournant est incorporé au spectromètre de masse pour pouvoir isoler le flux de particules arrivant selon la ligne de visée de celui du gaz environnant et des réactions sur les parois des chambres à vide. La synchronisation entre le secteur tournant et le spectromètre est possible grâce à une diode électroluminescente (DEL) et un capteur intégrés au système.

Lorsque le secteur tournant est en position ouverte, le capteur de lumière envoie une impulsion électrique à l'ordinateur qui l'interprète comme un signal « ouvert ». Lorsqu'il se ferme, l'impulsion s'arrête, ce qui est interprété comme un signal « fermé ». Il est alors possible de synchroniser l'acquisition de données avec l'impulsion pour obtenir le signal pendant que le secteur tournant est ouvert (mesure d'avant-plan), et lorsqu'il est fermé (mesure d'arrière-plan). Cependant, à partir du moment où elles traversent le secteur tournant, les particules mettent un certain temps à voyager et à se faire détecter, en raison du long trajet qu'elles ont à parcourir. Il faut donc tenir compte d'un retard entre le moment où le signal « ouvert » est reçu et le moment où l'acquisition de la mesure d'avant-plan est effectuée. Pour déterminer la valeur optimale de ce délai, nous avons effectué la mesure sur un gaz témoin à différents moments après avoir reçu l'impulsion du photodétecteur. Ce genre de balayage du décalage temporel donne un graphique comme celui présenté à la figure 3.1 où le secteur tournant était réglé à une fréquence de 200 Hz.

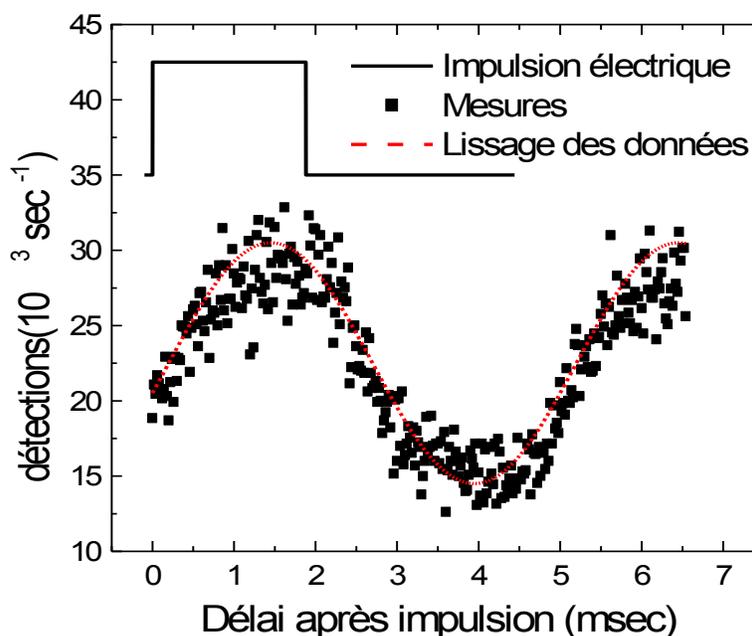


Figure 3.1: Balayage du décalage entre la réception de l'impulsion et l'acquisition du signal

Sur ce graphique, on peut voir une séquence pendant laquelle l'orifice du secteur tournant s'ouvre (pente montante de 0 à 1 msec) suivie d'un court laps de temps pendant lequel il demeure complètement ouvert (environ de 1.2 à 2 msec). On assiste ensuite à la fermeture graduelle de l'orifice (pente descendante de 2 à 3 msec) et à sa complète obstruction (environ 3.5 à 4.3 msec). Pendant qu'il est complètement fermé, le signal mesuré résulte uniquement de l'arrière-plan, donc des particules en provenance du gaz environnant et des réactions aux parois. Le signal mesuré lorsque l'orifice est ouvert résulte lui aussi de l'arrière-plan, mais auquel s'ajoute celui des particules en provenance de la ligne de visée (source). Le signal qui nous intéresse, soit celui provenant directement de la source pyrolitique, peut être obtenu par soustraction de l'arrière-plan de l'avant-plan, eux-mêmes mesurés à partir des décalages fixés à l'aide du graphique 3.1.

Suite à cette calibration, nous avons testé la source avec l'hexafluoroéthane (C_2F_6), un agent de gravure couramment utilisé pour la fabrication de dispositifs en microélectroniques [56, 57]. Combiné avec l'oxygène, il est aussi utilisé pour détruire certaines résines photorésistantes [58]. Tel que mentionné au chapitre 2, le spectromètre peut effectuer des balayages en masse, ou il peut être fixé sur une ou plusieurs masses et observer l'évolution de leurs signaux dans le temps. Avant d'effectuer l'analyse détaillée de la cinétique de fragmentation du C_2F_6 en fonction de la température, nous avons d'abord effectué un balayage en masse pour déterminer la nature des espèces détectables. Nous présentons le résultat de ce balayage entre 0 et 140 u.m.a. (la masse du C_2F_6 étant de 138 u.m.a.) à la figure 3.2. Notons que pour obtenir ce graphique, nous avons utilisé les décalages d'acquisitions déterminés à partir de la figure 3.1.

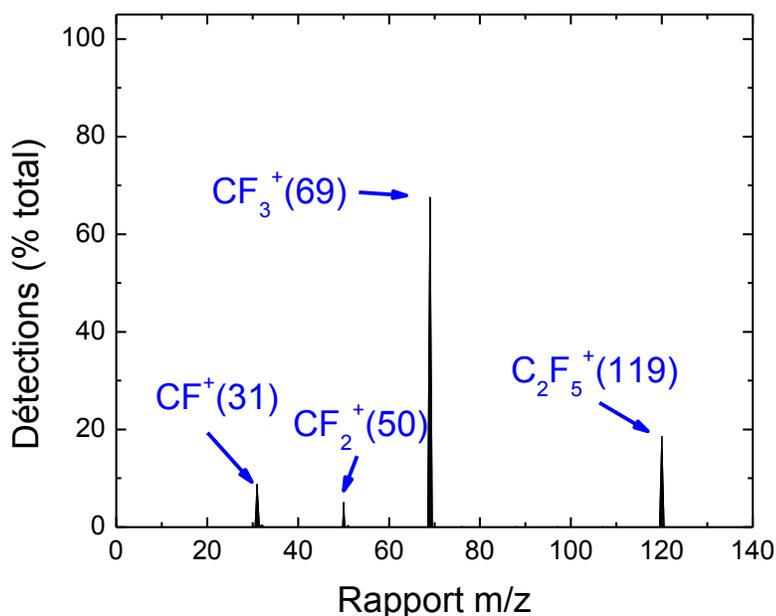
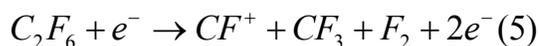
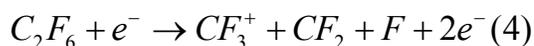
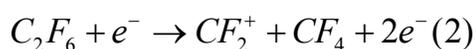
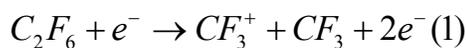


Figure 3.2: Spectre de masse du C_2F_6 à $25^\circ C$ (arrière-plan soustrait)

On remarque d'abord que le signal pour un m/Z de 138 u.m.a. est nul, mais que plusieurs pics apparaissent à 31, 50, 69 et 119 u.m.a. Comme il n'y a aucune dissociation du C_2F_6 à température ambiante, ceci indique que la source d'ionisation du spectromètre ne produit aucun ion $C_2F_6^+$, mais plutôt des ions $C_2F_5^+$, CF_3^+ , CF_2^+ et CF^+ . Pour comprendre ceci, il faut regarder les principales réactions d'ionisation par impact électronique du C_2F_6 [59] :



Comme chacune de ces réactions possède un seuil en énergie des électrons pour l'ionisation qui lui est propre, leur importance relative dans des conditions d'opération du spectromètre de masse données dépend fortement de l'énergie des électrons incidents utilisés (70 eV dans notre cas). Or, selon la base de données NIST/EPA/NIH [60], pour

des électrons de 70 eV, l'ionisation du C_2F_6 produit environ 56% d'ions CF_3^+ (réactions 1 et 4), 26% de $C_2F_5^+$ (réaction 3), 11% de CF^+ (réaction 5), 7% de CF_2^+ (réaction 2) et aucun ion $C_2F_6^+$. Ces proportions sont similaires aux résultats présentés graphique 3.2, à savoir, 68% de CF_3^+ , 19% de $C_2F_5^+$, 9% de CF^+ et 3% de CF_2^+ , mais pas tout à fait semblables. Il a été mentionné au chapitre 2 que le spectromètre de masse filtre les ions en masse et en énergie. Or, la fonction de transmission du filtre de masse n'est pas nécessairement constante sur toute la gamme de masses; elle décroît généralement pour des masses plus élevées. Si ce phénomène était responsable des écarts observés plus haut, nous observerions un biais sur la mesure proportionnelle à la valeur m/z . Or, dans notre cas, la différence entre les proportions des ions que nous détectons et celles prédites dans les bases de données ne suit pas cette tendance, ce qui nous pousse à croire que ceci n'est pas la cause de la déviation. Sachant que la chambre d'ionisation est opérée avec un courant électronique de 2 mA, soit presque le courant maximal possible, il est plus probable que ce facteur, combiné à la géométrie de notre système d'analyse, favorisent l'une des réactions (1) ou (4) ou permettent la dissociation dans le spectromètre des ions $C_2F_5^+$ déjà formés, ce qui expliquerait l'abondance du CF_3^+ .

3.3 Influence de la température

Maintenant que nous connaissons les espèces créées dans le système d'ionisation du spectromètre, nous avons fixé le spectromètre sur les m/z d'intérêt pour observer l'évolution de leurs proportions en fonction de la température de la source pyrolitique. Après avoir rapidement réalisé un balayage en masse à 1000 °C pour vérifier qu'aucune nouvelle espèce ionique n'apparaît, nous avons réglé le spectromètre sur les masses du CF^+ , du CF_2^+ , du CF_3^+ et du $C_2F_5^+$. Sur la figure 3.3, nous présentons la lecture du spectromètre en chauffant la source jusqu'à une température de 1000°C. Cette température constitue un maximum pour le montage actuel étant donné la proximité de la pompe cryogénique et de la source. En effet, à température élevée, la source chauffe beaucoup trop les plaques refroidies à l'hélium liquide de sorte qu'une multitude de produits de réaction désorbent des plaques, brouillant ainsi les signaux du spectromètre.

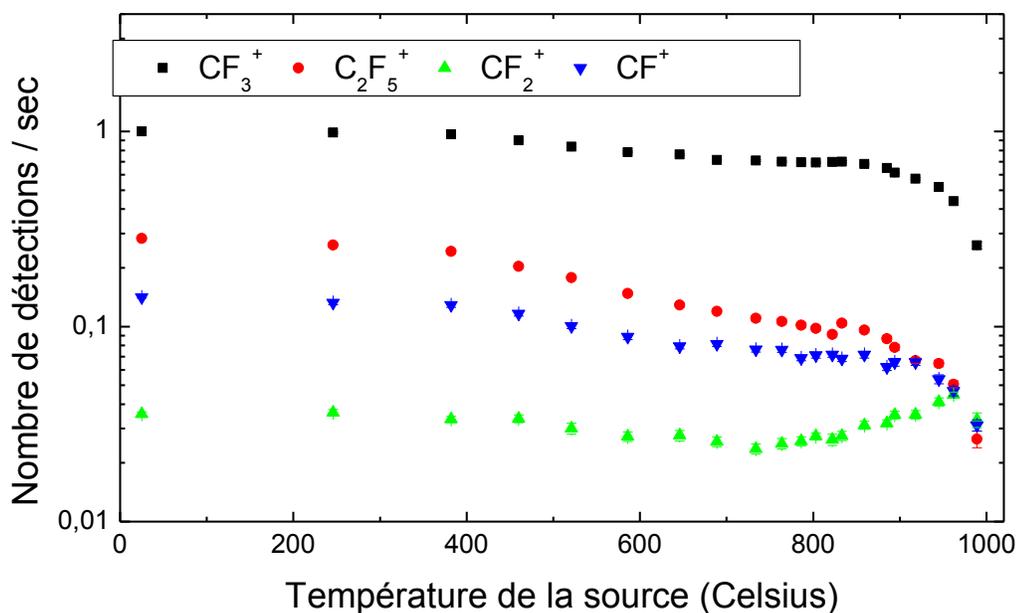


Figure 3.3: Proportions d'ions selon la température

Nous avons discuté au chapitre 1 des concepts d'équilibre chimique, de constante d'équilibre et d'énergie libre. Le logiciel HSC Chemistry 3.0, décrit plus en détails à la section suivante, utilise ces concepts pour prédire la composition d'un gaz à l'équilibre à une température donnée. Or, ce dernier indique que peu ou pas de C_2F_5 n'est formé à partir du C_2F_6 par le chauffage de la source. Ceci nous permet donc de dire que les ions de $C_2F_5^+$ détectés par le spectromètre de masse proviennent principalement de l'ionisation par impact électronique du C_2F_6 , donc que la courbe du $C_2F_5^+$ de la figure 3.3 décrit en fait l'évolution de la concentration de C_2F_6 avec la température. Si on définit $S_{C_2F_5^+}$ comme le signal du $C_2F_5^+$ et α_1 comme la constante de proportionnalité entre le signal de $C_2F_5^+$ mesuré et la densité de C_2F_6 , on peut écrire

$$S_{C_2F_5^+} = \alpha_1 [C_2F_6^+] \quad (6)$$

On peut ainsi écrire une expression pour le degré de dissociation du C_2F_6

$$\begin{aligned} \tau_d^{C_2F_6}(T) &= 1 - \frac{[C_2F_6](T)}{[C_2F_6](T=300K)} = 1 - \frac{S_{C_2F_5^+}(T)}{S_{C_2F_5^+}(T=300K)} \\ \Rightarrow \tau_d^{C_2F_6}(T) &= 1 - \frac{S_{C_2F_5^+}(T)}{S_{C_2F_5^+}(T=300K)} \end{aligned} \quad (7)$$

Nous avons reporté les données pour $\tau_d^{C_2F_6}(T)$ obtenus des résultats de la figure 3.3 et de l'équation (7) à la figure 3.4. On remarque que le C_2F_6 commence à se dissocier dès que la température de la source augmente au-delà d'environ 200 °C. Le degré de dissociation croît ensuite progressivement avec la température pour atteindre près de 90% pour $T=900$ °C, indiquant ainsi que la source est très efficace pour dissocier ces molécules.

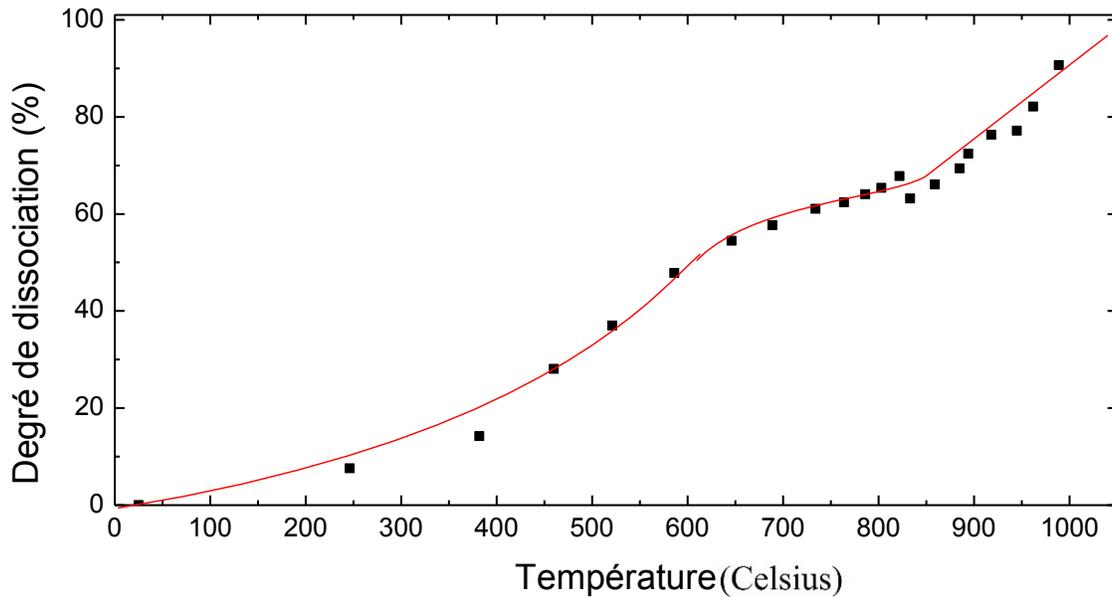


Figure 3.4: Influence de la température sur le degré de dissociation du C_2F_6

Toujours à partir des résultats présentés sur la figure 3.3, nous pouvons poursuivre notre analyse de la chaîne de dissociation du C_2F_6 afin de déterminer la nature et les proportions des divers produits de réaction. En supposant que la courbe du CF_3^+ provient uniquement de l'ionisation dans le spectromètre du C_2F_6 et du CF_4 (une hypothèse justifiée par la base de données de spectrométrie NIST/EPA/NIH [60]), on peut écrire :

$$S_{CF_3^+} = \alpha_2 [CF_4](T) + \alpha_3 [C_2F_6](T) \quad (8)$$

où α_2 et α_3 sont des constantes de proportionnalité. Afin de déterminer la courbe de densité du CF_4 en fonction de la température, nous devons tout d'abord soustraire la contribution du C_2F_6 du signal du CF_3^+ , i.e

$$[CF_4](T) \propto S_{CF_3^+}(T) - \beta_1 \times S_{C_2F_6^+}(T) \quad (9)$$

où β_1 est une nouvelle constante. Celle-ci peut être facilement déterminée de la condition à température ambiante pour laquelle $[CF_4](T = 300) = 0$, i.e. $\beta_1 = S_{CF_3^+}(T = 300K) / S_{C_2F_6^+}(T = 300K)$. La figure 3.5 présente l'influence de la

température sur la densité de CF_4 (en unités relatives) obtenue à partir de l'équation 3.2. Pour des températures inférieures à $700\text{ }^\circ\text{C}$, on observe une tendance similaire à celle du degré de dissociation du C_2F_6 , à savoir une augmentation un peu plus faible à basse température ($<400\text{ }^\circ\text{C}$) suivi d'une croissance plus rapide vers $400\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$. Ces résultats suggèrent qu'à basse température, le C_2F_6 se transforme essentiellement en CF_4 . Pour $T > 925^\circ\text{C}$, la densité de CF_4 se met toutefois à décroître, indiquant que sa dissociation en produits de réaction de plus faibles masses devient un mécanisme assez important pour stopper sa croissance.

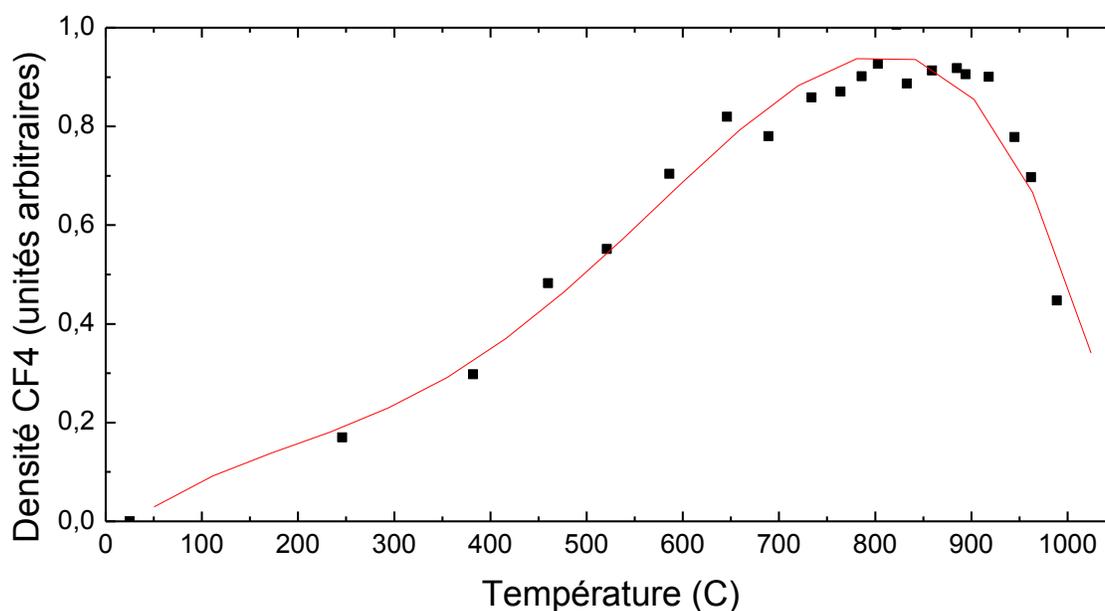


Figure 3.5: Influence de la température sur la densité du CF_4

Nous avons poussé l'analyse encore plus loin en analysant les signaux du CF_2^+ , en faisant l'hypothèse que celui-ci émane de l'ionisation dans le spectromètre du C_2F_6 et du CF_4 , mais aussi de l'ionisation du CF_2 . Dans ce contexte, on peut donc écrire :

$$S_{\text{CF}_2^+} = \alpha_4 [\text{C}_2\text{F}_6](T) + \alpha_5 [\text{CF}_4](T) + \alpha_6 [\text{CF}_2](T) \quad (10)$$

où α_4 , α_5 et α_6 sont des constantes de proportionnalité. Afin d'obtenir une expression pour la concentration de CF_2 similaire à celle utilisée pour la concentration de CF_4 (équation 9), on doit d'abord soustraire au signal de CF_2 la contribution du C_2F_6 ,

obtenue à partir du signal du $C_2F_5^+$, et la contribution du CF_4 , obtenue à partir du signal du CF_3^+ auquel on a préalablement soustrait le signal du $C_2F_5^+$ (de l'équation 9), i.e.

$$[CF_2] \propto S_{CF_2^+}(T) - \beta_2 \times S_{C_2F_5^+}(T) - \beta_3 \times (S_{CF_3^+}(T) - \beta_1 \times S_{C_2F_5^+}(T)) \quad (11)$$

Comme précédemment, la constante β_2 peut être obtenue en utilisant les signaux à température ambiante pour laquelle seul le C_2F_6 est présent, de sorte que

$$[CF_2](T = 300) = 0 \text{ et}$$

$$S_{CF_2^+}(T = 300K) = \beta_2 \times S_{C_2F_5^+}(T = 300K) + \beta_3 \times (S_{CF_3^+}(T = 300K) - \beta_1 \times S_{C_2F_5^+}(T = 300K))$$

À partir de notre analyse du signal du CF_3^+ , on a que

$$(S_{CF_3^+}(T = 300K) - \beta_1 \times S_{C_2F_5^+}(T = 300K)) = 0, \quad \text{ce qui conduit à}$$

$$\beta_2 = S_{CF_2^+}(T = 300K) / S_{C_2F_5^+}(T = 300K). \text{ Quant à la constante } \beta_3, \text{ elle ne peut être}$$

obtenue de la même manière que β_1 et β_2 , puisqu'il n'existe aucune condition pour laquelle la densité de CF_4 est connue. β_3 a donc été estimée à partir de la base de données NIST/EPA/NIH qui nous donne la proportion d'ions CF_2^+ et de CF_3^+ créés par l'ionisation du CF_4 . En supposant $\beta_3=0.116$, on peut alors tracer l'influence de la température sur la densité de CF_2 (en unités relatives). Les données sont présentées à la figure 3.6 :

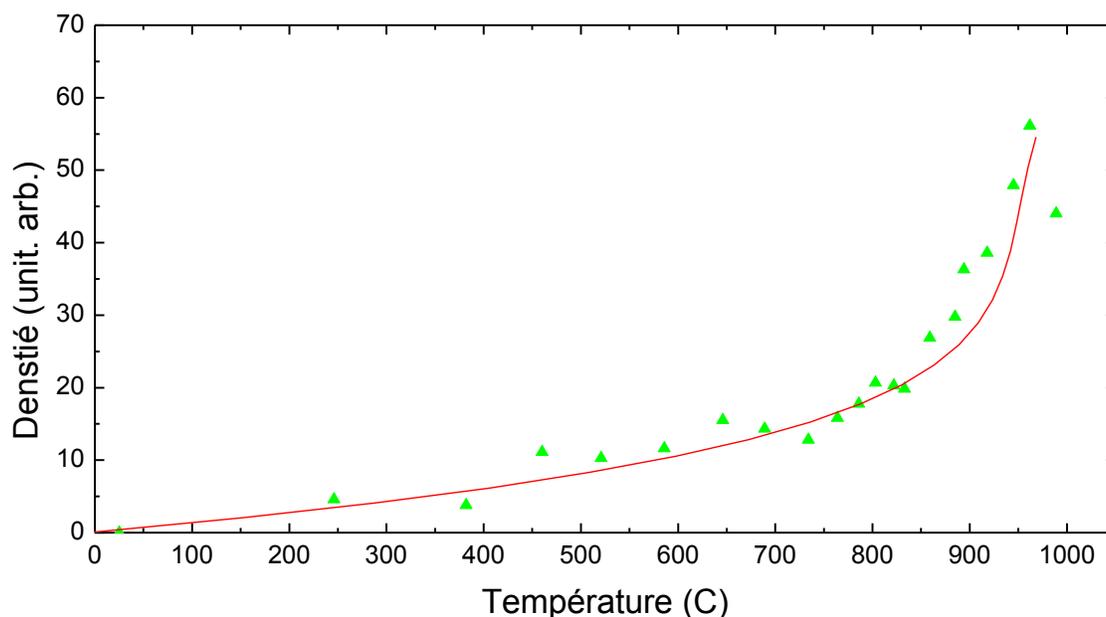


Figure 3.6: Influence de la température sur la densité du CF_2

On voit sur le graphique de la Fig. 3.6 que le CF_2 commence à se former même à de très faibles températures. Cependant, ce n'est que pour des températures supérieures à 800-900 °C que sa densité devient réellement importante. Ce résultat est cohérent avec notre analyse des données de la Fig. 3.4, plus particulièrement avec notre hypothèse que la diminution de la densité de CF_4 à très haute température résulte en la formation de CF_2 . Quant aux signaux de CF^+ présentés à la Fig. 3.3, nous n'avons pas pu pousser l'analyse plus loin puisque nous ne connaissons pas la nature des espèces, outre le C_2F_6 , le CF_4 et le CF_2 , à l'origine du signal du CF^+ . Pour continuer l'analyse, notre approche expérimentale devra être complétée par des mesures ou calculs numériques permettant de déterminer les probabilités d'ionisation des divers fragments C_xF_y ainsi que la nature des produits d'ionisation.

3.4 Calculs de la composition à l'équilibre

Au chapitre 1, nous avons exposé les bases physico-chimiques permettant de décrire l'évolution d'un système en équilibre thermodynamique en fonction de la température. Plus précisément, à partir de concepts d'équilibre chimique relativement simples, nous avons indiqué qu'il était possible d'obtenir la densité de chacune des espèces issues de la fragmentation d'un gaz moléculaire, à condition de connaître les enthalpies libres de réaction de chaque produit. Le programme HSC Chemistry 3.0 [61] permet justement la résolution de ce type d'équations. Il utilise la méthode d'optimisation Davidon–Fletcher–Powell [62] pour trouver les différentes concentrations de chaque produit de réaction permettant de satisfaire les équations d'équilibre chimique (minimisation de l'énergie libre de Gibbs). Pour pouvoir fournir les résultats, le logiciel doit connaître la nature du gaz moléculaire (dans notre cas le C_2F_6), la pression, ainsi que les atomes et molécules devant être considérés dans les calculs. Dans notre cas, tous les atomes et molécules pouvant être une combinaison d'atomes de C et de F à l'état gazeux ont été considérés à l'exception des composés avec des concentrations relatives de C et de F supérieures à C_2F_6 comme le C_4F_8 . Pour la série de mesures présentée à la section précédente, la pression mesurée à la sortie de la source, juste au-dessus de la pompe cryogénique modifiée (voir Fig. 2.3), avoisinait les 10^{-5} Torr. Cependant, vu le petit diamètre de la source, il est fort possible que la pression dans la source ait été supérieure à 10^{-5} Torr (celle-ci n'a pu être mesurée). Dans ce contexte, nous avons décidé d'effectuer les simulations à 2 pressions, une basse (10^{-5} Torr, figure 3.6) et une haute (10^{-2} Torr, figure 3.7). Pour bien voir la tendance de chaque courbe, nous avons fait varier la température de 0 à 1500°C. Il est important de mentionner que, pour des fins de clarté, nous avons omis de présenter les espèces dont les concentrations relatives demeuraient sous les 5% sur toute la gamme de températures étudiées.

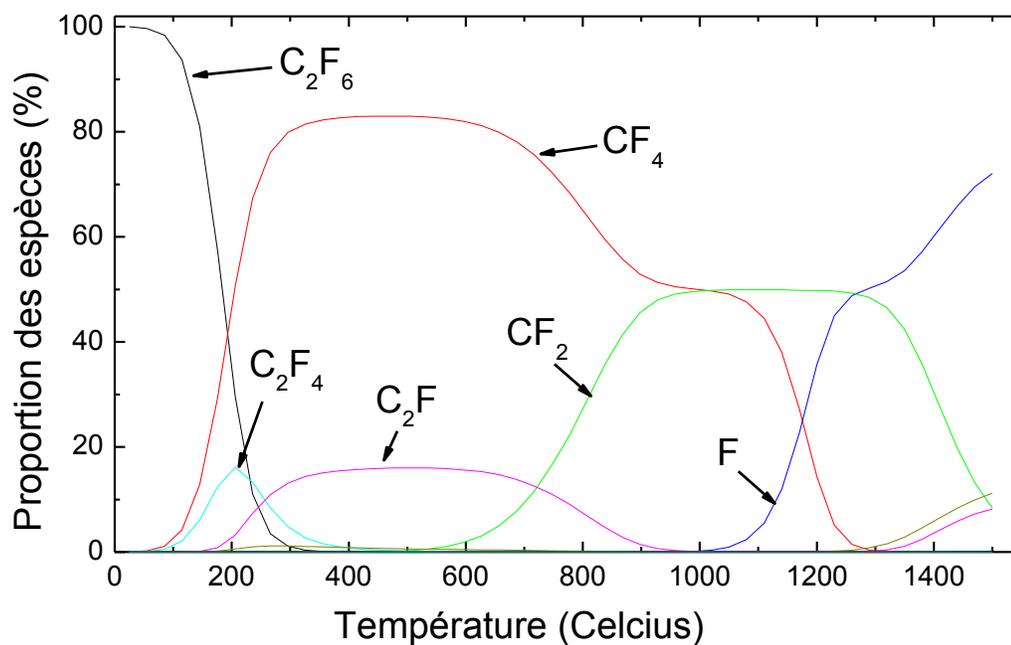


Figure 3.7: Influence de la température sur les concentrations relatives des espèces C_xF_y telles qu'obtenues par le simulateur HSC Chemistry 3.0 pour une pression totale de 10^{-5} Torr.

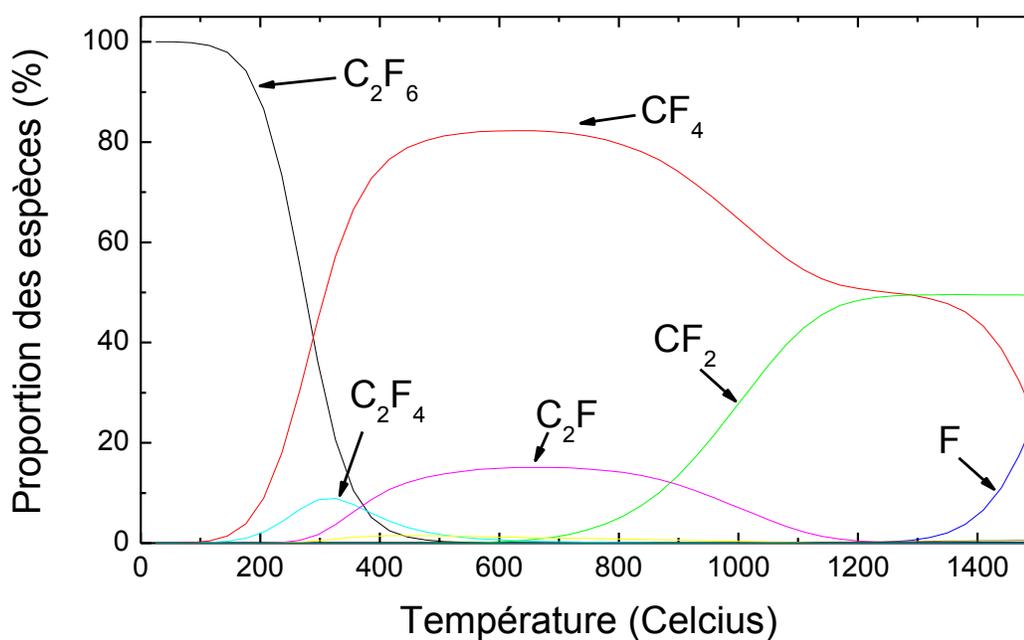


Figure 3.8: Influence de la température sur les concentrations relatives des espèces C_xF_y telles qu'obtenues par le simulateur HSC Chemistry 3.0 pour une pression totale de 10^{-2} Torr.

Certains composés brillent par leur absence dans les deux figures. En effet, les molécules comme le C_2F_5 , le CF_3 et le CF dont on avait détecté les ions avec le spectromètre de masse ($C_2F_5^+$, CF_3^+ et CF^+) ne sont pas présentes, ce qui confirme nos hypothèses selon lesquelles d'autres molécules ou fragments de molécules étaient à l'origine des signaux détectés. On voit aussi que le C_2F_6 semble presque complètement dissocié à 400 °C pour la pression basse et à 500 °C pour la pression élevée, ce qui est une température un peu plus faible que ce que révèlent nos mesures (environ 800 °C). On voit d'ailleurs que la pression opératoire possède un effet notable sur les dépendances en température des courbes de C_2F_6 et de F ; sans toutefois en modifier la forme générale. En fait, la pression change surtout les valeurs de températures où ces courbes chutent ou augmentent. Il est donc possible que l'écart en température entre nos mesures expérimentales et les prédictions du modèle provienne d'un effet de pression (discuté plus loin). Finalement, on remarque que les courbes du CF_4 et du CF_2 sont très similaires à celles obtenues expérimentalement, ce qui semble confirmer la validité de l'analyse des spectres de masse que nous avons effectuée à la section 3.3. Par ailleurs, les simulations montrent qu'au-delà de 1400 °C, une concentration importante de F commence à apparaître. Si la source pyrolytique pouvait opérer à de telles températures, elle pourrait ainsi être utilisée comme source de fluor atomique pour des études des interactions plasmas-surfaces; un résultat très intéressant puisque le fluor joue généralement un rôle de tout premier plan lors de la gravure par plasma de plusieurs matériaux [3].

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de notre caractérisation d'une source pyrolytique de C_2F_6 destinée à des études fondamentales des interactions plasmas-parois au moyen de la technique « substrat-tournant ». Dans un premier temps, nous avons montré que, pour l'étude de ces sources par spectrométrie de masse, nous devons nécessairement soustraire la contribution du gaz environnant pour isoler le signal issu de la ligne de visée, et donc de la source de neutres réactifs. Notre analyse du signal du

$C_2F_5^+$ nous a tout d'abord permis de mettre en évidence que les degrés de dissociation du C_2F_6 dans cette source pouvaient être très élevés, approchant 90% pour des températures voisines de 1000 °C. À partir de l'analyse du CF_3^+ , nous avons ensuite montré que le CF_4 était le produit de réaction dominant de la dissociation du C_2F_6 jusqu'à environ 800 °C. Au-delà de cette température, la concentration de CF_4 s'était mise à décroître. Nous avons corrélé cette diminution avec l'augmentation de la densité de CF_2 , pour conclure que ce produit de réaction devenait très important dans cette gamme de températures. Nous avons également montré que nos mesures étaient en bon accord qualitatif avec les prédictions d'un modèle basé sur la résolution des équations d'équilibre chimique. Les calculs montrent également qu'il pourrait être judicieux d'opérer la source à des températures >1500 °C afin d'obtenir presque exclusivement du fluor atomique.

Chapitre 4

Résultats: Plasma d'onde de surface

Dans le chapitre précédent, nous avons caractérisé une source pyrolytique pour la fragmentation du C_2F_6 et nous avons conclu que celle-ci dissociait efficacement ce type de gaz. En revanche, certains gaz comme le Cl_2 sont formés de liens chimiques beaucoup plus forts qui peuvent difficilement être brisés par un tel procédé thermique, à moins de monter à des températures très élevées. Dans ce cas particulier, le recours à des électrons hautement énergétiques issus d'un plasma de laboratoire s'avère beaucoup plus approprié. Tel que mentionné au chapitre 1, parmi l'éventail de sources à plasma disponibles, les plasmas entretenus par des ondes de surface (POS) constituent une alternative très prometteuse pour l'étude des interactions plasmas-parois avec le montage « substrat-tournant ». En effet, de longues et minces colonnes de plasma peuvent être facilement générées, et ce, même à des niveaux de puissance très modestes. De plus, ces plasmas possèdent une extraordinaire souplesse en termes de conditions opératoires (fréquence d'excitation, diamètre du tube, pression, longueur de la colonne), permettant ainsi d'ajuster finement les propriétés physico-chimiques du plasma selon les besoins de l'utilisateur. Dans ce chapitre, nous effectuons la caractérisation d'une source à plasma entretenue par une onde de surface dans une géométrie compatible avec le montage « substrat-tournant ». Dans la première partie, nous examinons les propriétés du plasma d'argon pur (i.e. sans chimie) sur une gamme étendue de fréquences d'excitation. Notre objectif est de mieux comprendre les mécanismes de chauffage des électrons primaires dans ce type de décharges avant de nous attaquer au problème plus complexe des plasmas réactifs. Par la suite, au moyen du même montage et des diagnostics présentés au chapitre 2, nous étudions les propriétés physico-chimiques du plasma de chlore.

4.1 Décharge d'argon

Le plasma est en réalité un salmigondis d'atomes, de molécules, de photons et de particules chargées (ions et électrons) qui, dans le cas des plasmas d'onde de surface, est soumis à une structure de champ électromagnétique extrêmement complexe. À l'intérieur de ce riche mélange, les électrons jouent à l'évidence un rôle majeur sur la cinétique du plasma, et par conséquent, sur l'évolution des proportions de chaque espèce en fonction des conditions opératoires. Dans un contexte d'application nécessitant la mise au point d'une source de neutres réactifs, comme l'essentiel des réactions de fragmentation du gaz plasmagène s'effectue par collisions avec les électrons, il est primordial de contrôler parfaitement la densité et l'énergie de ces espèces. Or, contrairement aux faisceaux de particules chargées pour lesquels l'énergie des électrons est définie par la tension d'accélération fixée par l'opérateur, dans les plasmas, les électrons suivent généralement une distribution en énergie assez complexe pouvant largement dévier de la simple fonction de distribution maxwellienne. Quant à l'énergie moyenne de ces particules, elle est reliée d'une manière assez compliquée à l'équilibre entre les réactions de gains et de pertes des particules chargées [9]. Dans la plupart des plasmas de laboratoire, la source d'énergie est un champ électrique et le transfert d'énergie s'effectue via les collisions électrons-neutres (chauffage ohmique) [33]. Cependant, dans le cas des plasmas soumis à des champs magnétiques ou encore générés par certains types d'ondes, des mécanismes de chauffage non collisionnel peuvent également avoir lieu (e.g. résonance cyclotronique électronique ou absorption Landau).

Dans ce travail de maîtrise, nous avons étudié l'évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) dans les plasmas générés par des ondes de surface. La sonde de Langmuir [63] est l'une des méthodes les plus utilisées pour obtenir la FDEE dans les plasmas à pression réduite. Elle consiste à insérer une ou plusieurs électrodes dans le plasma. L'électrode est ensuite polarisée positivement et négativement par rapport au plasma de manière à obtenir une courbe courant-tension de laquelle la FDEE peut être dérivée. Bien qu'a priori simple et peu coûteuse, cette technique possède toutefois plusieurs désavantages majeurs. Tout d'abord, c'est une méthode intrusive qui,

dans le cas des plasmas d'onde de surface, risque de perturber les caractéristiques de propagation de l'onde et donc celles du plasma. De plus, elle n'est que faiblement sensible aux électrons énergétiques puisque ceux-ci sont associés à de faibles courants de sonde. Par opposition aux sondes, bien qu'elle ne permette pas une description continue de la FDEE, la spectroscopie TRG-OES est particulièrement sensible aux électrons énergétiques. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 2, seuls les électrons possédant une énergie supérieure au seuil pour l'excitation peuvent peupler ceux-ci et ainsi conduire à l'émission observée. Bien que plusieurs auteurs ont eu recours à cette méthode pour étudier la FDEE ou l'énergie moyenne des électrons dans les plasmas à couplage inductif, cette technique n'avait jamais, jusqu'à ce jour, été appliquée sur les POS. Dans l'article qui suit, nous avons mis à profit la sensibilité de la spectroscopie TRG-OES envers les électrons hautement énergétiques afin d'étudier la FDEE et donc les mécanismes de chauffage des électrons primaires dans les plasmas POS de haute fréquence. L'article, intitulé « Non-local effect of plasma resonances on the electron energy distribution function in microwave plasma columns », a récemment été soumis à la revue *Physical Review Letters*. La contribution de l'auteur dans ce travail est précisée à l'annexe de cette thèse.

Non-local effect of plasma resonances on the electron energy distribution function in microwave plasma columns

O. Boudreault, S. Mattei, L. Stafford^{*}, J. Margot, and M. Moisan

Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7

R. Khare and V. M. Donnelly

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Houston, Houston, Texas,
USA 77204

ABSTRACT

Spatially-resolved trace-rare-gas-optical-emission-spectroscopy was used to analyze the electron energy distribution function (EEDF) in low-pressure, argon plasma columns sustained by surface waves. At frequencies >1 GHz, in the microwave-sustained region, the EEDF showed departure from a Maxwellian characterized by a depletion of low-energy electrons and a high-energy tail, whereas in the field-free zone, the EEDF was Maxwellian. Abnormal behavior of the EEDF results from the acceleration of low-energy electrons due the conversion of surface waves into volume plasmons at the resonance point where the plasma frequency equals the wave frequency and their absorption by either collisional or Landau damping.

Recent advances in the development of large-area plasma sources sustained by electromagnetic (EM) fields in the microwave regime intended for various technological applications (e.g., etching and deposition of thin films) have raised a number of questions on the physics driving electron heating and wave-particle interactions in such discharges. In general, in high-frequency plasmas, only electrons are accelerated in the electric field and energy is redistributed to the plasma particles through electron-neutral collisions, a mechanism named collisional or Ohmic heating. In the near-collisionless regime where the frequency for electron-neutral collisions, ν , is much lower than the field angular frequency, ω , electron heating can also result from momentum transfer from high-voltage moving sheaths [1,2,3,4]. This so-called stochastic electron heating is particularly important in capacitively-coupled and inductively-coupled systems in the radiofrequency range for which the plasma is created and maintained by an electric field not exhibiting a wave nature. On the other hand, there exists situations in which the electric field supporting the plasma is in the form of an EM wave (e.g., a surface wave), which carries the power away from the wave launching region [5,6]. In the case of surface waves, the self-consistent interaction between the wave and the plasma results in the formation of an overdense discharge (electron angular plasma frequency ω_{pe} higher than ω) which can give rise to a number of interesting phenomena, including modulation instability and possibilities of soliton formation [7], wave breaking [8], Landau damping [9], and electron cyclotron resonance [10]. A few studies further pointed out the development of electron plasma resonances near the vicinity of the discharge boundaries where $\omega \approx \omega_{pe}$ resulting from the spatial inhomogeneity of the plasma [11]. These resonances result in large and sharp peaks of the electric field component parallel to the density gradient [12,13,14,15]. On the basis of hydrodynamic and kinetic calculations, it was proposed that the enhancement of the electric field could result in enhanced Joule heating [12] as well as in the generation of fast electrons [16].

Over the years, the existence and precise role of localized plasma resonances has nonetheless continued to be a subject of debate, essentially because of the lack of convincing and comprehensive experimental validation [17]. Indirect experimental evidence by Langmuir probe measurements have been reported, such as the presence of local peaks of the plasma–floating potential difference near the end of a plasma column [18] and the detection of high-energy electrons near the fused-silica windows in both tubular and planar-type surface-wave discharges [19,20,21,22]. However, it is well known that probe measurements are problematic in wave-sustained plasmas since metallic electrodes are likely to perturb the self-consistent wave-plasma behavior. In addition, the contribution of high-energy electrons to the total probe current is hindered by the large ion current.

In this Letter, a non-intrusive, trace-rare-gas-optical-emission-spectroscopy (TRG-OES) technique highly sensitive to the detection of high-energy electrons is used to analyze the electron

energy distribution function (EEDF) along a low-pressure, argon plasma column sustained in the microwave regime by EM surface waves. In the large-area, planar-type configurations used in many industry-driven applications, the surface wave EM field is stationary and often exhibits a multimode behavior, making fundamental investigations of the physics driving the electron dynamics rather difficult due to the complexity of the spatial field distribution. In contrast, in the long, tubular configuration used in this study, the wave is a traveling wave and monomode propagation is readily achievable [23]. From our spatially-resolved measurements of the EEDF performed over a wide range of frequencies ($100 \text{ MHz} < f < 2.45 \text{ GHz}$), it is concluded that the non-local electron dynamics in the overdense region of surface-wave plasmas is strongly linked to the excitation of volume plasmons (electrostatic oscillations) near the discharge boundary at the resonance point where $\omega_p = \omega$ and their absorption by either collisional or Landau damping.

Most of our experiments were carried out in a 6 mm i.d. fused silica discharge tube evacuated by a 150 L/s turbomolecular pump. As detailed below, selected experiments were also performed into a fused silica tube tapering up from 6 mm i.d. to 25 mm i.d. In both systems, the EM surface wave was excited in the 6 mm diameter portion of the tube, using a gap-type wave launcher. A surfatron device [24] was used for experiments in the 600 to 2450 MHz frequency range while a Robox unit [25] was utilized to sustain plasmas at lower frequencies, down to 100 MHz. Over the whole range of experimental conditions investigated, the product of the frequency f times the tube radius R was $\ll 2 \text{ GHz cm}$, therefore ensuring that only the azimuthally symmetric mode of wave propagation (i.e., the mode for which the EM wave field intensity does not vary azimuthally) could be excited [23,26]. An argon flow rate of 20 standard cubic centimeters per minute (sccm) was mixed with 1 sccm of rare gases contained in a premixed-gas bottle (40% Ne and 20% each for Ar, Kr and Xe) to allow TRG-OES measurements. As described in ref. 27, most of this flow was, however, bypassed through a stainless steel pipe directly connected to the turbomolecular pump. The flow going into the discharge tube was set using a needle valve down to approximately 0.1% of its initial value, thereby minimizing the pressure gradient along the 85 cm length. Plasma emission was collected by an optical fiber equipped with a collimator directed perpendicularly to the discharge tube axis, and monitored using a 300 mm focal-length monochromator with a $1200 \text{ groove mm}^{-1}$ grating and a 1024×256 pixels CCD camera. The emission intensities were corrected for the relative wavelength response of the monochromator and detector.

In TRG-OES, the electron temperature is determined by measuring the emission line intensities coming from the $2p_x$ levels (Paschen's notation) of rare gases (here Ne, Kr and Xe) inserted in trace amounts and comparing them to computed values stemming from a model using the corresponding electron-impact cross sections and branching ratios [28]. By selecting appropriate

emission lines, an electron “temperature” characterizing the average energy in a specific electron energy range can be determined for different energy segments of the EEDF. Three groups of emission lines were considered in this study, leading to three temperatures designated as low, high and tail. The first one, T_e^{low} , was obtained using a set of five Kr and Xe lines that are mainly excited by electron impact from the $^3P_{0,2}$ metastable levels (see Table I). The difference in energy between these metastable states and the emitting $2p_x$ levels being only of a few eVs, T_e^{low} thus concerns the low-energy portion of the EEDF. T_e^{high} , was determined using a set of six lines from Kr and Xe for which the upper levels are populated mainly by electron-impact excitation directly from the ground state atoms (see Table I), therefore requiring electron energies of at least 9.6-12.3 eV. This temperature characterises the high-energy part of the EEDF. Finally, the “tail temperature”, T_e^{tail} , was determined using the same emission lines as for T_e^{high} but with the addition of the Ne $2p^{10} - 1s^4$ transition at 585.2 nm. The energy of the Ne $2p^{10}$ level being 19 eV above ground state and the contribution from stepwise excitation being negligible over the domain of experimental conditions investigated, T_e^{tail} therefore corresponds to the very-high-energy segment of the EEDF. Argon being the main plasma gas, none of the very intense Ar emission lines were used for temperature determination due to possible radiation trapping effects [29]. If the EEDF were truly Maxwellian, as assumed in each segment of our calculations, then the use of different sets of emission lines should give an identical electron temperature. On the other hand, if different electron temperatures are found, then it is possible to observe how the EEDF deviates from a Maxwellian.

Level	λ (nm)	Te-high 100 MHz	Te-high 2450 MHz	Level	λ (nm)	Te-low 100 MHz	Te-low 2450 MHz
Kr 2p ₁	768.5	99	96	Kr 2p ₃	785.5	85	38
Kr 2p ₅	758.7	99	97	Kr 2p ₆	819.0	59	27
Kr 2p ₇	829.8	96	79	Kr 2p ₆	760.1	59	27
Xe 2p ₁	788.7	97	92	Xe 2p ₆	823.1	36	32
Xe 2p ₃	834.7	95	86	Xe 2p ₈	881.9	29	21
Xe 2p ₅	828.0	97	93	-	-	-	-

Table I: Fractional contribution (in percent) of the electron-impact excitation from the ground state on the emission intensities of Kr and Xe emission lines used in the determination of T_e^{low} and T_e^{high} by TRG-OES.

Figure 1 compares the electron temperatures determined from the method described above for a 50 mTorr argon, plasma column as a function of f in the microwave-sustained plasma region.

At the lowest frequency ($f = 100$ MHz), $T_e^{low} \approx T_e^{high} \approx T_e^{tail} \approx 4$ eV, suggesting that the EEDF is a genuine Maxwellian. On the other hand, as the EM field frequency increases, both T_e^{low} and T_e^{mid} increase while T_e^{high} remains more or less constant. This indicates that at microwave frequencies, the EEDF has a distinct, three-temperature form with a steeper slope for the energy segments concerning low-energy electrons ($T_e^{low} > T_e^{high}$) and very high-energy electrons ($T_e^{tail} > T_e^{high}$). This implies that, even with the relatively high ionization degree (~ 1 %) achieved in microwave-sustained plasmas, electron-electron collisions at pressures in the mTorr range appear insufficient to ensure a Maxwellian distribution [30].

The average electron temperature $\langle T_e \rangle$ can be calculated using a zero-dimensional (global) model, assuming Schottky's conditions apply, namely that charged particles are created by electron-impact ionization on the ground state and are lost by ambipolar diffusion to the reactor walls, a reasonable assumption for plasmas operated in the mTorr pressure range. Based on this model, the electron temperature depends only on the discharge gas pressure and nature and on plasma dimensions, yielding³¹

$$T_e = \frac{E_{iz}}{\ln(n_g \Lambda A_{iz} / u_B)}, \quad (1)$$

where E_{iz} and A_{iz} are the parameters appearing in the expression of the ionisation rate coefficient $k = A_{iz} \exp(-E_{iz}/T_e)$, n_g is the neutral gas number density, u_B is the Bohm velocity, and Λ is an effective plasma length for positive ion diffusion given by $(1/\Lambda)^2 = (\pi/L)^2 + (2.405/R)^2$ for a cylindrical tube of length L and radius R . For a 50 mTorr, Ar plasma with $L \gg R = 3$ mm, $\langle T_e \rangle = 4$ eV, which is consistent with the data presented in Fig. 1 at low operating frequencies. Even though the temperature of the electrons in the intermediate range of energy, T_e^{high} , remains more or less constant when going from 100 MHz to 2.45 GHz, one still expects from the increase of the other two characteristic temperatures (Fig. 1) a higher average electron energies at high operating frequencies. From the measurements of T_e^{low} , T_e^{high} , and T_e^{tail} , it is however difficult to construct the full EEDF with enough precision to check whether the corresponding mean electron energy satisfy Schottky's conditions at all frequencies. Nonetheless, by doing so using the approach described in ref. [32], we obtained an approximate $\langle T_e \rangle$ value of 5-6 eV at 2.45 GHz. The slightly higher mean electron energies can probably be explained from the neutral depletion effect due to the much higher electron densities at 2.45 GHz than at 100 MHz, bearing in mind that the Schottky's calculation calls on ionization by electron impact on the atom in the ground state: a large enough ionization degree decreases the density n_g of neutral atoms available for this specific ionization process. For example, for $\langle T_e \rangle = 6$ eV and a typical radially-integrated electron number density of 3×10^{12} cm⁻³ along the

surface-wave, argon plasma column at 2.45 GHz, the electron pressure accounts for close to 25 % of the total pressure, bringing the neutral atom pressure down to about 35 mTorr. Given the smaller neutral gas pressure and thus the smaller n_g values, one expects from Eq. (1) higher mean electron energies. Considering a neutral pressure of 35 mTorr (instead of 50 mTorr), we obtain $\langle T_e \rangle = 5$ eV, which is consistent with our approximate averaging over the 3 energy segments of 5-6 eV at 2.45 GHz.

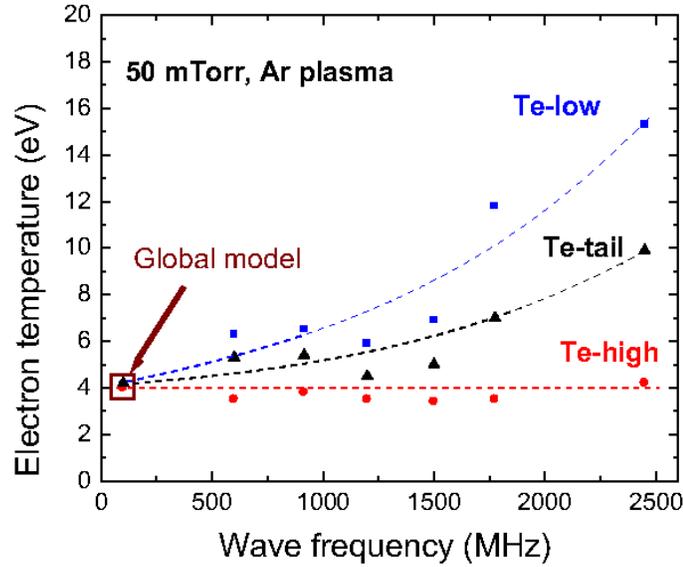


Figure 1: Influence of the wave frequency on the values of T_e^{low} , T_e^{high} , and T_e^{tail} determined by TRG-OES in a 50 mTorr, Ar plasma column sustained by surface waves at 4 cm from the end of the plasma column.

The data presented in Fig. 1 further suggests that raising the wave frequency induces a depletion in the number of low-energy electrons with respect to a single Maxwellian of $\langle T_e \rangle = 4$ eV ($T_e^{low} > T_e^{high}$) as well as the generation of fast electrons ($T_e^{tail} > T_e^{high}$). Several mechanisms can induce abnormal electron heating and thus yield non-Maxwellian EEDF. Stochastic electron heating due to oscillating plasma sheaths cannot be invoked in microwave discharges: for the sheath to oscillate, the characteristic time for the sheath formation ($\sim 2\pi/\omega_{pe}$) must be much shorter than the wave period $T = 2\pi/\omega$. While this is well met in radiofrequency plasmas ($\omega/\omega_{pe} \sim 500$ at 13.56 MHz), the time for sheath formation in microwave discharges is in the best case comparable, but not much shorter than the wave period. Since the wave oscillations are too fast for the sheath to follow, there should be no

significant stochastic heating related to sheath oscillations. In addition, in the microwave regime, the excursion lengths per oscillating cycle are generally much smaller than the plasma dimensions. On the other hand, given the high number densities of electrons ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) and Ar atoms in metastable and resonant states ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) in 2.45 GHz plasmas, one could expect superelastic collisions to play a very important role on the electron heating dynamics. This aspect was verified through kinetic simulations using the Boltzmann code provided by Hagelaar and Pitchford [33]. As shown in Fig. 2, even multiplying the cross sections for superelastic collisions by a factor of 100 with respect to published values introduces only small changes on the EEDF.

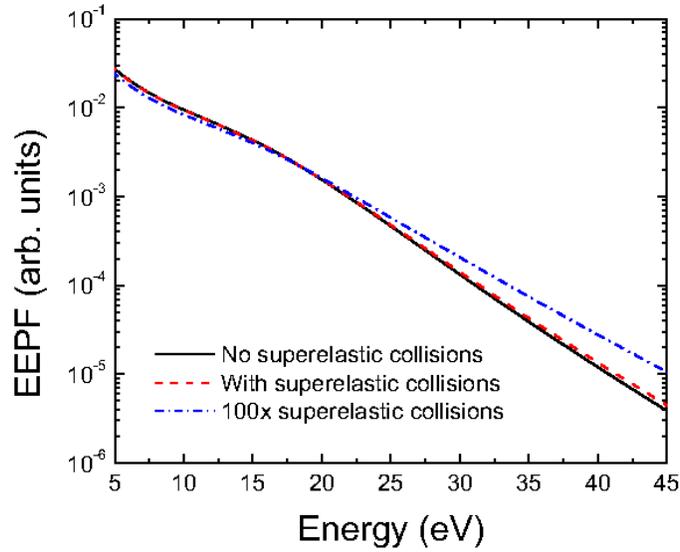


Figure 2: Influence of superelastic collisions on the electron energy probability function determined by kinetic simulations.

As mentioned above, the presence of high-intensity electric fields near the discharge boundaries in spatially-inhomogeneous surface wave plasmas due to the development of electron plasma resonances at $\omega \approx \omega_{pe}$ was theoretically predicted to produce suprathermal electrons [16]. In refs. [12,19], it was mentioned that this could result from transit-time heating during the electron transit time τ across the resonance peak of width Δ . Based on the work of Godyak *et al.* [34], transit-time heating occurs mostly when $\omega\tau \approx 1$ (for $\omega\tau \gg 1$, the electron oscillates in the field without gaining energy on the average until a collision disrupts its oscillation while for $\omega\tau \ll 1$ the electron is

travelling too fast to experience the resonant field). For $\omega=2\pi \times 2.45$ GHz and an estimated resonance width $\Delta=2 \times 10^{-4}$ cm [12] for 50 mTorr, Ar plasma with a radially-integrated electron number density of 10^{12} cm⁻³, this criterion corresponds to an electron velocity $u = \omega \Delta = 3 \times 10^6$ cm s⁻¹, i.e. an electron energy of 2.5 meV. Consequently, only very low-energy electrons could eventually be accelerated to the tenth of eV, indicating that transit-time heating through the resonant layer cannot explain the depletion of low-energy electrons in the few eV range described by T_e^{low} and the generation of electrons in the tens of eV given by T_e^{tail} .

As theoretically proposed by Aliev *et al.*[35], fast electron generation could also result from the resonant conversion of long-wavelength electromagnetic surface waves into short-wavelength electrostatic Langmuir waves (volume plasmons) and their absorption by either collisional or Landau damping. To play an important role on the electron dynamics, these waves would need wavelengths much smaller than the plasma diameter, i.e., ~ 0.1 - 0.6 mm for our conditions. For $f=2.45$ GHz, this corresponds to phase velocities in the 2 - 15×10^7 cm s⁻¹ range and thus to electron energies between 0.1 and 6 eV. These low-energy electrons could therefore be accelerated to form a high-energy tail, as seen in the experiments. On the other hand, for $f=100$ MHz, if a similar resonant conversion occurred, the corresponding phase velocities would be in the 1 - 6×10^6 cm s⁻¹, i.e. much lower electron energies. Similarly to transit-time heating, this would play only a minor role on the electron dynamics, which again is consistent with our experimental observations. In addition, at 100 MHz, the plasma tends to become more collisional (ν/ω increases) such that the resonance is less pronounced and thus the resonant wave conversion less likely [36].

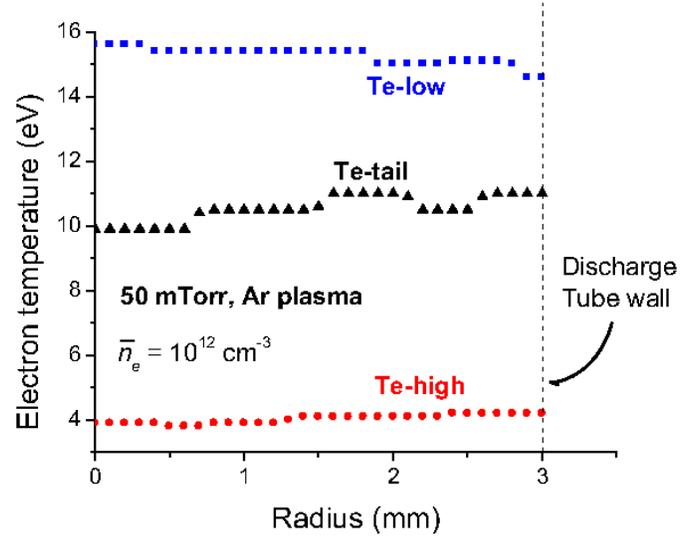


Figure 3: Radial profiles of T_e^{low} , T_e^{high} , and T_e^{tail} determined by TRG-OES in a 50 mTorr, Ar plasma column sustained by surface waves at 2.45 GHz.

Figure 3 presents the radial profile of T_e^{low} , T_e^{high} , and T_e^{tail} obtained from the laterally-resolved optical emission spectra after Abel inversion. Despite the localized character of the electron plasma resonance, all values of T_e are radially uniform. This is in sharp contrast to the common local field approximation in which fast electron generation should be limited to the resonance region, i.e. close to the discharge boundaries. In the low-pressure conditions investigated here, however, since the energy relaxation length of electrons (~ 2 cm for electrons of average speed 10^8 cm/s and an electron-neutral collision frequency of $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ in the 50 mTorr, Ar plasma) is larger than the radial size of the reactor (0.6 cm) and of the scale lengths of the spatial inhomogeneity ($\Delta = 2 \times 10^{-4}$ cm), energy transport effects play a crucial role. In such conditions, the local energy absorption by the electrons going through the plasma resonance is redistributed over the whole plasma volume (non-local effect). The spatial signature of the plasma resonance thus becomes lost such that the precise location where electron energy gains occur can no longer be determined.

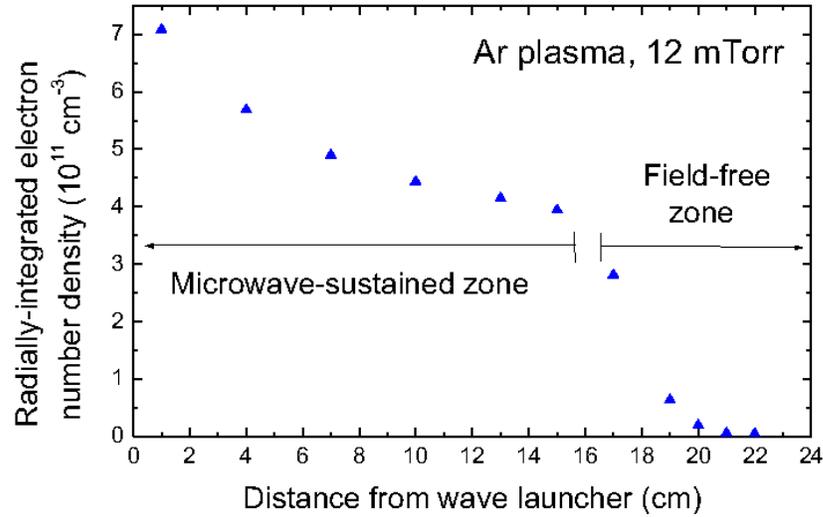


Figure 4: Axial profile of the line-integrated electron number density in a 12 mTorr, Ar plasma column sustained by surface waves at 2.45 GHz. Measurements were performed in the larger portion of a tapered fused silica discharge tube. Electron densities were obtained from phase-sensitive microwave interferometry in the microwave-sustained region and optical emission spectroscopy in the field-free zone (see ref. 27 for details).

To further confirm the precise role of local plasma resonance on the evolution of the non-local EEDF, TRG-OES measurements were performed in conditions where no surface-wave electric fields are present and thus where no resonance conversion occurs. For surface-wave plasmas sustained in long and narrow dielectric tubes, the electron density generally decreases along the tube z -axis down to the lowest density for which surface-wave propagation is allowed [37]. Beyond this critical point, a field-free region exists where the plasma decays more or less abruptly to zero due to diffusion and convection [27]. In the 50 mTorr, 6 mm i.d. plasma column examined, this field-free region was however too short to allow detailed TRG-OES investigations. To circumvent this limitation, a tapered, fused silica discharge tube was used. The plasma was sustain in the small 6 mm diameter segment to ensure that only the azimuthally symmetric surface wave could be excited while plasma emissions were recorded in the large 25 mm diameter region. To maintain the same $n_g \Lambda$ scale factor and thus the same mean electron energy as in the previous experiments (see Eq. (1)), the pressure was reduced to 12 mTorr. The axial distribution of the radially-integrated electron number density is presented in Fig. 4 for $f=2.45$ GHz. TRG-OES measurements were performed

both in the microwave-sustained region (within this larger diameter tube) and far in the field-free zone. The corresponding values of T_e^{low} , T_e^{high} , and T_e^{tail} are presented in Table 2. In the absence of the surface-wave electric field, the EEDF was close to a Maxwellian with $T_e^{low} \approx T_e^{high} \approx T_e^{tail} \approx 4$ eV. On the other hand, in the microwave-sustained region where localized resonant effects occur, the EEDF show again departure from a Maxwellian of temperature $\langle T_e \rangle = 4$ eV with a depletion of low-energy electrons given by T_e^{low} and fast electron generation given by T_e^{tail} .

T_e	Overdense plasma	Expansion region
T_e^{low}	7.9 eV	3.9 eV
T_e^{high}	4.3 eV	4.4 eV
T_e^{tail}	7.9 eV	4.4 eV

Table II: Comparison of the electron temperatures determined by TRG-OES in the large portion of the tapered tube for a 2.45 GHz, Ar plasma column.

In summary, non-local electron heating of low-energy electrons was observed in low-pressure, argon plasma columns sustained in the microwave regime by electromagnetic surface waves which can be explained by the presence of a plasma resonance near the discharge boundaries. As shown in this Letter, the effect of resonances in the spatially inhomogeneous plasma appears primarily in the form of a depletion of low-energy electrons due to their acceleration. Electron heating can be ascribed to a wave-particle interaction due to the conversion of surface waves into volume plasmons at the resonance point rather than transit time electron heating across the resonant layer. To the author's knowledge, the present work represents the first experimental evidence of the non-local role of plasma resonances on the EEDF in spatially-inhomogeneous and weakly-collisional microwave discharges. Future plasma modeling studies of low-pressure microwave discharges should therefore rely on an exhaustive, non-local kinetic treatment accounting for the effects of plasma resonance on the abnormal evolution of the EEDF.

This research was supported by the National Science and Engineering Research Council (NSERC) and by the National Science Foundation (NSF grant nos. CBET-0650992 and CBET-0966967). The authors would like to acknowledge Dr. R. Bravenec and Dr. L. Chen for useful discussions on resonance phenomena.

References

- ¹ J.Y. Hsu, K. Matsuda, M.S. Chu, and T.H. Jensen, Phys. Rev. Lett. **43**, 203 (1979).
- ² M.M. Turner, Phys. Rev. Lett. **71**, 1844 (1993).
- ³ M.M. Turner, Phys. Rev. Lett. **75**, 1312 (1995).
- ⁴ G. Gozadinos, M.M. Turner, and D. Vender, Phys. Rev. Lett. **87**, 135004 (2001).
- ⁵ I. Odrobina, J. Kudela, and M. Kando, Plasma Sources Sci. Technol. **7**, 238 (1998).
- ⁶ M. Moisan, A. Shivarova, and A.W. Trivelpiece, Plasma Phys. **24**, 1331 (1982).
- ⁷ D. Grozev, K. Kirov, K. Makasheva, and A. Shivarova, IEEE Trans. Plasma Sci. **25**, 415 (1997).
- ⁸ A.Y. Lee, Y. Nishida, N.C. Luhmann, Jr., S.P. Obenschain, B. Gu, M. Rhodes, J. R. Albritton, and E. A. Williams, Phys. Rev. Lett. **48**, 319 (1982).
- ⁹ P C Clemmow and J N Elgin, J. Plasma Phys. **14**, 179 (1975).
- ¹⁰ J. Margot and M. Moisan, J. Phys. D:Appl. Phys. **24**, 1765 (1991).
- ¹¹ I. Ghanashev, H. Sugai, S. Morita, and N. Toyoda, Plasma Sources Sci. Technol. **8**, 363 (1999).
- ¹² L.L. Alves, S. Letout, and C. Boisse-Laporte, Phys. Rev. E **79**, 016403 (2009)
- ¹³ Y.M. Aliev, J. Berndt, H. Schlüter, and A. Shivarova, Plasma Phys. Control. Fusion **36**, 937 (1994)
- ¹⁴ R. Darchicourt, S. Pasquiers, C. Boisse-Laporte, P. Leprince, and J. Marec, J. Phys. D:Appl. Phys. **21**, 293 (1988).
- ¹⁵ T. Terebessy, M. Siry, M. Kando, J. Kudela, and D. Korsec, Appl. Phys. Lett. **77**, 2825 (2000).
- ¹⁶ Y.M. Aliev, V.Y. Bychenkov, A.V. Maximov, and H. Schlüter, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 126 (1992).
- ¹⁷ I.P. Ganashev and H. Sugai, Plasma Sources Sci. Technol. **11**, A178 (2002).
- ¹⁸ A. Durandet, Y. Arnal, J. Margot-Chaker, and M. Moisan, J. Phys. D: Appl. Phys. **22**, 1288 (1989).
- ¹⁹ S. Letout, C. Boisse-Laporte, and L.L. Alves, Appl. Phys. Lett. **89**, 241502 (2006).
- ²⁰ J. Kudela, T. Terebessy, and M. Kando, Appl. Phys. Lett. **76**, 1249 (2000).
- ²¹ M. Nagatsu, T. Niwa, and H. Sugai, Appl. Phys. Lett. **81**, 1966 (2002).
- ²² S. Nakao, E. Stamate, and H. Sugai, Thin Solid Films **515**, 4869 (2007).
- ²³ J. Margot-Chaker, M. Moisan, M. Chaker, V.M.M. Glaude, P. Lauque, J. Paraszczak, and G. Sauvé, J. Appl. Phys. **66**, 4134 (1989).
- ²⁴ M. Moisan, Z. Zakrzewski, and R. Pantel, J. Phys. D: Appl. Phys. **12**, 219 (1979).
- ²⁵ M. Moisan and Z. Zakrzewski, Rev. Sci. Instrum. **58**, 1895 (1987).
- ²⁶ E. Benova and T. Bogdanov, Proceeding of the 7th International Workshop on Microwave Discharges: Fundamentals and Applications, Edited by M. Kando and M. Nagatsu, 21 (2009).
- ²⁷ S. Mattei, O. Boudreault, R. Khare, L. Stafford, and V.M. Donnelly, J. Appl. Phys. **109**, 113304 (2011).
- ²⁸ V.M. Donnelly, J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, R217 (2004).
- ²⁹ M.J. Schabel, V.M. Donnelly, A. Kornblit, and W.W. Tai, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 555 (2002).
- ³⁰ U. Kortshagen and H. Schlüter, J. Phys. D: Appl. Phys. **25**, 644 (1992).
- ³¹ M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Wiley, New York, 1994).
- ³² V. M. Donnelly and M. J. Schabel, J. Appl. Phys. **91**, 6288 (2002).
- ³³ G.J.M. Hagelaar and L.C. Pitchford, Plasma Sources Sci. Technol. **14**, 722 (2005).
- ³⁴ V.A. Godyak and V.I. Kolobov, Phys. Rev. Lett. **81**, 369 (1998).
- ³⁵ Y.M. Aliev, A.V. Maximov, and H. Schlüter, Phys. Scr. **48**, 464 (1993)
- ³⁶ J. Margot and M. Moisan, J. Plasma Phys. **49**, 357 (1993).
- ³⁷ V.M.M. Glaude, M. Moisan, R. Pantel, P. Leprince, and J. Marec, J. Appl. Phys. **51**, 5693 (1981).

En résumé, nous avons montré dans cet article que, pour un plasma d'argon entretenu par une onde de surface, la fréquence d'excitation de l'onde électromagnétique et la position le long de la colonne jouent un rôle crucial sur la forme de la FDEE, sans toutefois modifier de manière significative l'énergie moyenne des électrons. En effet, pour des fréquences dans la gamme des microondes ($> 1\text{GHz}$), nous avons observé une FDEE à 3 températures dans la région près de l'excitateur (i.e. dans la région où le champ électromagnétique est présent, la puissance de l'onde est importante). Dans ces conditions, nos travaux ont montré une perte d'électrons de faible énergie ainsi que la formation d'électrons suprathermique, et ce, en conservant le centre de la FDEE relativement constant. Au contraire, dans la région d'expansion, i.e. là où la fréquence plasma ω_p est plus petite que la fréquence ω de l'onde de sorte que l'onde de surface ne peut se propager, nous avons observé une FDEE maxwellienne. Pour des fréquences beaucoup plus basses ($\sim 100\text{MHz}$), la FDEE était également maxwellienne (sur toute la longueur de colonne étudiée).

Nous avons attribué la formation d'électrons suprathermiques dans les plasmas POS de haute fréquence à l'excitation d'instabilités prenant la forme d'ondes électroniques électrostatiques (onde de Langmuir ou plasmons de volume) dues à la présence de champs électriques de l'onde de surface d'intensité très élevée près des parois du tube à décharge au point de résonance où $\omega = \omega_p$ (voir figure 1.13 du Chapitre 1). Ces ondes électroniques sont par la suite absorbées par le plasma via des mécanismes d'amortissement collisionnel ou de type Landau [64]. Cependant, pour jouer un rôle important sur la cinétique des électrons, ces ondes devraient posséder des longueurs d'onde largement inférieures au diamètre du tube, soit ~ 0.1 à 0.6mm . Pour $f = 2.45\text{GHz}$, ceci correspond à des vitesses de phase $v_{ph} = f\lambda$ entre 2.5 et $14.7 \times 10^5\text{m/s}$, et donc à des énergies électroniques de l'ordre de 0.1 à 6eV . Ainsi, dans le cas d'un amortissement non collisionnel de type Landau, ce sont les électrons de 0.1 à 6eV qui seraient accélérés par l'onde électronique, ce qui est cohérent avec nos observations expérimentales (perte d'électrons faiblement énergétiques menant à la formation d'électrons suprathermiques). Dans la région de diffusion, une FDEE de forme maxwellienne a été observée, ce qui a été expliqué par le fait que l'onde ne peut se

propager et donc qu'aucun plasmon ne peut être généré. Pour $f = 100$ MHz, si le même type d'instabilités électrostatiques étaient générées, les vitesses de phase v_{ph} seraient entre 0.1 et 0.6×10^5 m/s. Ainsi, seuls les électrons de très faibles énergies (0.3 à 10 meV) pourraient éventuellement être accélérés d'environ un ordre de grandeur. Dans cette gamme de fréquences opératoires, ces mécanismes ne joueraient qu'un rôle négligeable sur la population d'électrons énergétiques (de l'ordre de l'eV et plus), ce qui est cohérent avec nos mesures expérimentales.

4.2 Décharge de chlore

À la section précédente, nous avons démontré le rôle du chauffage non collisionnel des électrons sur l'évolution de la FDEE dans les plasmas d'argon générés par des champs électromagnétiques de très haute fréquence (>1 GHz). Dans les plasmas de chlore couramment utilisés pour la gravure des matériaux, ce même type de phénomènes risque également d'avoir lieu. De plus, outre la densité électronique et la distribution en énergie des électrons, le degré de dissociation du Cl_2 constitue un autre paramètre extrêmement important à déterminer, surtout dans un contexte d'applications à une source de neutres réactifs. Nous avons effectué une étude paramétrique complète du plasma de Cl_2 créé par une onde de surface. Plus précisément, nous avons étudié l'influence de la pression d'opération sur les propriétés physico-chimiques du plasma dans la région principale de la décharge plasma ainsi que dans la région d'expansion (sans puissance de champ EM). Les données sont présentées dans l'article « Characterization of a low-pressure chlorine plasma column sustained by propagating surface waves using phase-sensitive microwave interferometry and trace-rare-gas optical emission spectroscopy » récemment paru dans le Journal of Applied Physics, le document qui suit.

Characterization of a low-pressure chlorine plasma column sustained by propagating surface waves using phase-sensitive microwave interferometry and trace-rare-gas optical emission spectroscopy

S. Mattei,¹ O. Boudreault,¹ R. Khare,² L. Stafford,^{1,a)} and V. M. Donnelly²

¹Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada

²Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Houston, Houston, Texas 77204, USA

(Received 21 December 2010; accepted 10 March 2011; published online 3 June 2011)

Phase-sensitive microwave interferometry and trace-rare-gas optical emission spectroscopy were used to measure the line-integrated electron density, n_e , and electron temperature, T_e , in a high-density chlorine plasma sustained in a quartz discharge tube (inner diameter = 6 mm) by an electromagnetic surface wave at 2.45 GHz. For pressures in the 0.1–1 Torr range, n_e decreased nearly linearly along the tube's z -axis down to the critical density for surface wave propagation, where the plasma decayed abruptly. At lower pressures (< 50 mTorr), however, the plasma extended well beyond this critical point, after which n_e decreased quasiexponentially toward the end of the plasma column. The length of this expansion region increased with decreasing pressure, going from ~ 8 cm at 5 mTorr to ~ 1 cm at 50 mTorr. T_e was nearly independent of the axial position in the main plasma region and strongly decreased in the expansion region at lower pressures. The Cl₂ percent dissociation, τ_D , obtained from the calibrated Cl₂ (306 nm)-to-Xe (828 nm) emission ratio, displayed behavior similar to that of n_e and T_e . For example, at 5 mTorr, τ_D was close to 100% near the wave launcher and $\sim 70\%$ at 0.5 cm from the end of the plasma column. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3574658]

I. INTRODUCTION

Chlorine plasmas are routinely used for the etching of silicon films and substrates, as well as of thin films with ferroelectric,¹ ferromagnetic,² and electro-optic properties³ suitable for the fabrication of advanced electronic, photonic, and spintronic devices. In the past decades, exhaustive investigations of chlorine plasmas have been carried out in order to determine the number densities and energy distribution functions of charged and neutral species interacting with the surfaces being etched. Most of these are studies of either parallel-plate reactors^{4–10} or inductively coupled plasmas (ICPs).^{11–36} For example, the dependences of Cl₂, Cl, Cl₂⁺, Cl⁺, total ion, and electron number densities on the ICP power are reported in Refs. 29–36. At low power (< 100 W, i.e., in the capacitively coupled mode), the plasma was composed mainly of Cl₂, and the positive ion density (mainly Cl₂⁺) was much higher than the electron density. At higher power (> 200 W), the plasma switched to the inductive mode, the dominant neutral species became Cl, and the positive ion (mainly Cl⁺) density was nearly equal to the electron density. These findings were found to be consistent with the predictions of global (volume-averaged) models based on particle balance equations.^{33–35,37} Deviations from Maxwellian electron energy distribution functions (EEDF) were observed in both capacitive and inductive modes.^{34,36} In most cases, the EEDF exhibits suppressed populations of high-energy electrons due to wall loss and inelastic scattering (ionization, excitation, dissociation). Corr *et al.*³⁸ have

shown that during the transition from the capacitive to the inductive mode, chlorine-containing plasmas can become unstable, causing relaxation oscillations of charged particle densities, electron temperature (T_e), and plasma potential. A global model based on particle balance and energy balance equations was proposed to describe such instabilities.³⁹

While the characteristics of chlorine ICPs, particularly the transition from capacitive to inductive coupling, have been extensively investigated, much less work has been devoted to chlorine plasmas sustained by microwave electromagnetic fields.^{40,41} This paper reports measurements of the electron densities, electron temperatures, Cl₂ percent dissociations, and neutral gas temperatures in chlorine plasmas sustained by electromagnetic surface waves in the microwave regime. In such plasmas, the electric field supporting the discharge is provided by a traveling wave that carries the power away from the applicator, thereby producing long and stable plasma columns.^{42,43} Possible applications in nearly all fields of technical use have been explored, including particle sources,^{44–47} light sources,⁴⁸ lasers,⁴⁹ abatement of greenhouse gases,⁵⁰ elemental analysis,⁵¹ plasma sterilization,^{52,53} film deposition (e.g., a-Si:H),⁵⁴ diamonds,⁵⁵ submicrometer etching,^{56,57} and photoresist stripping⁵⁸.

II. EXPERIMENTAL SETUP AND DIAGNOSTICS

A. Description of the surface-wave plasma source

A schematic of the experimental setup is shown in Fig. 1. The surface-wave plasma was sustained in a fused silica tube 85 cm long, with an inner diameter of 6 mm and an outer diameter of 8 mm, connected to a 6 in. stainless steel cross evacuated by a 250 L/s turbomolecular pump (Pfeiffer Vacuum).

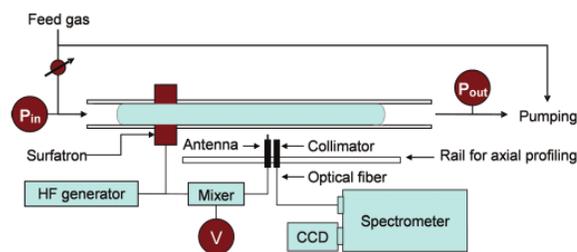


FIG. 1. (Color online) Schematics of the surface-wave plasma reactor and diagnostics. To avoid pressure gradients along the tube, most of the flow was bypassed. The mass flow rate at the entrance of the tube was set using a needle valve such that the difference between the upstream and the downstream pressure was lower than about 2 mTorr.

The base pressure in this system was in the range of 10^{-8} Torr. The mass flow rate of Cl_2 was 10 SCCM (SCCM denotes cubic centimeters per minute at standard temperature and pressure). Pressures upstream and downstream of the discharge tube were measured with capacitance manometers. As illustrated in Fig. 1, most of the flow was bypassed to avoid pressure gradients along the tube. The mass flow at the entrance of the tube was set using a needle valve. From simple conductance calculations, we estimated this flow to be $\sim 1\%$ of the total mass flow, which corresponds to ~ 0.1 SCCM of Cl_2 . In such conditions, the pressure drop along the tube was less than 2 mTorr. The operating pressure was set using a throttle valve at the entrance of the pumping system. For the trace-rare-gas (TRG) optical emission spectroscopy (OES) measurements described below, 0.5 SCCM of TRG was added to Cl_2 (5% of the main gas flow). The TRG bottle was composed of 40% Ne, 20% Ar, 20% Kr, and 20% Xe. For measurements of the neutral gas temperature by N_2 rovibrational spectroscopy, the TRG mixture was replaced by 0.5 SCCM of N_2 .

Two surface-wave frequencies were investigated. For measurements at 2.45 GHz, the surface wave was excited using a surfatron wave launcher with microwave powers in the 50–120 W range.⁵⁹ For measurements at 100 MHz, a Robox wave launcher was used with powers of 10 to 20 W.⁶⁰ In both systems, the impedance of the transmission line was adjusted to minimize the reflected power. In all experiments, the reflected power was $< 1\%$. The product of the frequency times the tube radius was $\ll 2$ GHz cm; therefore, only the azimuthally symmetric mode of wave propagation (i.e., the mode for which the electromagnetic wave field intensity does not vary azimuthally) can be excited.^{61,62}

B. Phase-sensitive microwave interferometry

The line-integrated electron number density n_e as a function of the axial distance z from the wave launcher was obtained by phase-sensitive microwave interferometry.⁶³ An antenna was mounted on a rail parallel to the discharge tube. The signal coming from the antenna was connected to the first arm of a standard double-balanced mixer. The second arm was supplied with a constant reference signal from the high-frequency power source. The output of the mixer, which is related to the phase difference between the wave

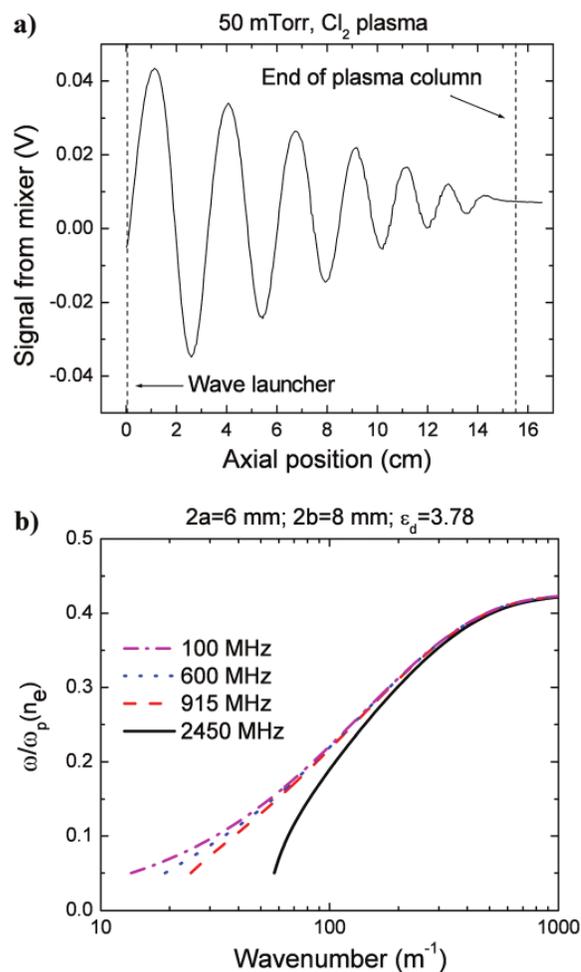


FIG. 2. (Color online) (a) Example of an interferogram obtained for a 50 mTorr chlorine plasma sustained by an electromagnetic surface wave at 2450 MHz. (b) Calculated phase diagram for surface-wave plasmas sustained in a quartz discharge tube (inner diameter = 6 mm, outer diameter = 8 mm) at various frequencies in the 100–2450 MHz range.

signal picked up by the antenna and the reference signal,⁶⁴ was measured via a voltmeter connected to a computer. By moving the antenna along the plasma column, an interferogram is obtained, an example of which is shown in Fig. 2(a) for a 50 mTorr Cl_2 plasma at 2.45 GHz. The wavelength λ (or the related wave number $k = 2\pi/\lambda$) can be calculated from the interferogram as a function of z . The line-integrated electron density can be obtained from the phase diagram of the wave [i.e., the relation linking k and $\omega/\omega_{pe}(n_e)$, where ω and $\omega_{pe}(n_e)$ are the wave and electron plasma frequency, respectively]. Phase diagrams obtained by solving the wave dispersion relation for an azimuthally symmetric TM mode in the cold plasma approximation are shown in Fig. 2(b) for wave frequencies in the range of 100–2450 MHz.^{65,66} The calculations were performed for inner and outer tube diameters of $2a = 6$ mm and $2b = 8$ mm, respectively. The dielectric permittivity of the quartz discharge tube was $\epsilon_d = 3.78$.

C. Optical emission spectroscopy

The light emitted from the plasma was collected by a 100 μm optical fiber, on which a collimator 4 cm long and with an inner diameter of 1 mm was mounted. The collimator was placed about 3 cm from the discharge tube to prevent perturbation of the traveling wave. The output of the fiber was collected onto a 300 mm monochromator (Acton, SP2300) attached to a charge-coupled device camera (Princeton Instruments, Pixis 256E). The slit width was set to 5 μm . For TRG-OES measurements, a visible-blazed 1200 groove/mm grating was used. The spectral resolution (full width at half maximum, FWHM) of this system was 0.14 nm. Emission spectra were collected from 300 to 900 nm using a step-and-glue method. For N_2 rovibrational spectroscopy, a spectrometer with a larger spectral resolution was used. The monochromator had a focal length of 550 mm (Horiba Jobin-Yvon, TRIAX550) and was equipped with an intensified charge-coupled device camera (Andor, 520-18F-01). For a UV-blazed 3600 groove/mm grating and 10 μm entrance slit, the FWHM was 0.044 nm. In all experiments, the emission intensities were corrected for the spectral response properties of the optical fiber, monochromator, and detector.

III. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

A. Line-integrated electron number density

The line-integrated electron number densities determined via phase-sensitive microwave interferometry are shown in Fig. 3 for 2.45 GHz Cl_2 plasmas at pressures in the range of 5 mTorr to -1 Torr. Pictures of the plasma under the same experimental conditions are displayed in Fig. 4. For

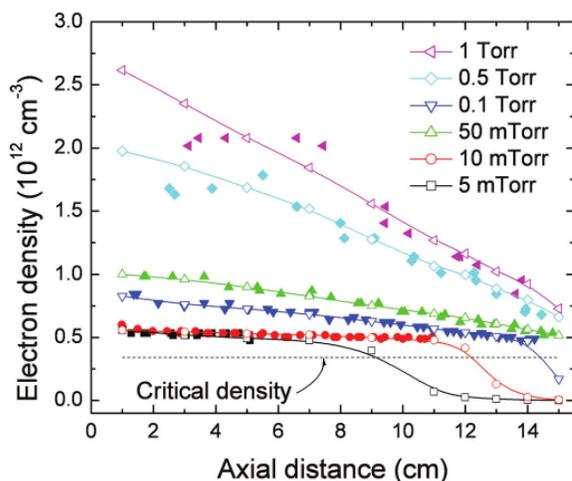


FIG. 3. (Color online) The influence of pressure on the axial profile of the line-integrated electron number density in chlorine plasmas sustained by surface waves at 2450 MHz. The solid symbols represent the values determined by phase-sensitive microwave interferometry. The open symbols represent the values determined from the emission intensities of the $2p_5 \rightarrow 1s_3$ transition of Xe I at 828.0 nm. Xe relative emission intensities in the expansion region were scaled to match the values of the electron number densities in the main plasma region. The lines are guides for the eye.

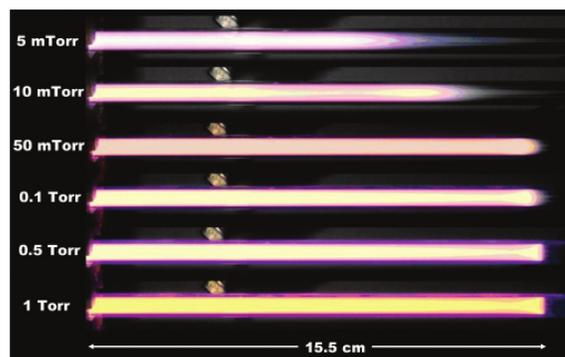


FIG. 4. (Color online) Photographs of the Cl_2 plasma. The conditions are the same as in Fig. 3.

all pressures, the injected power was adjusted to get a plasma column 15.5 cm in length. The absorbed (i.e., incident minus reflected) power for all pressures are given in Table I. For pressures in the 0.1–1 Torr range, n_e decreased in a near-linear fashion along the discharge tube in the z direction down to the critical density for surface wave propagation,⁶⁷ at which point the plasma decayed abruptly. A linear falloff in electron density with distance from the wave launcher is typical for surface-wave plasma columns and can be explained by assuming that the number of electrons produced over a given axial length is proportional to the wave power absorbed over that same length.⁶⁸ However, Figs. 3 and 4 show that at lower pressures (<50 mTorr), the plasma extended well beyond this critical point, giving rise to an expansion region. In this region, because the surface wave no longer propagates (the traveling wave is reflected at the point $\omega = \omega_{pe}$), the electron density could not be determined by microwave interferometry (no oscillations in the interferograms were observed). n_e was estimated from the line-integrated emission intensity of the $2p_5 \rightarrow 1s_3$ (Paschen notation) transition of Xe I at 828.0 nm. In the experimental conditions investigated, the $2p_5$ level of Xe is excited predominantly by electron-impact excitation from the ground state and should therefore be a good indicator of the line-integrated electron number densities, as long as the T_e and gas number density are not changing substantially (the influence of these effects on Xe emission is partly canceled, because a lower gas number density raises T_e). For all pressures, microwave interferometry and Xe emission yielded very similar axial distributions of the electron density in the main plasma region, thus confirming that Xe relative emission intensities are a good indicator of n_e . In the expansion region, Fig. 3 shows that the Xe relative emission intensity decreased quasiexponentially toward the end of the plasma column. The overall length of this expansion region

TABLE I. Absorbed power (i.e., incident minus reflected), as measured with directional couplers connected to power meters, for all pressures investigated.

Pressure (mTorr)	5	10	50	100	500	1000
Absorbed power (W)	95	64	64	65	82	115

increased with decreasing pressure, going from ~ 8 cm at 5 mTorr to ~ 1 cm at 50 mTorr. Expansion regions are commonly observed in plasmas sustained in discharge tubes and are usually attributed to large gas flows producing the so-called flowing afterglows or plasma jets.^{45,69,70} In the experimental conditions investigated, however, the gas flows were very low (less than 0.1 SCCM) such that the expansion region was purely diffusive. One thus reasonably expects the length of the expansion region to decrease with increasing pressure as is seen in the experiments.

B. Electron energy distribution function and electron temperature

The electron temperature and the EEDF were determined by TRG-OES, as described in previous reports.^{71–74} Emission line intensities from the $2p_x-1s_y$ transitions of Ne, Ar, Kr, and Xe were recorded as a function of pressure and axial distance from the wave launcher. The energies of the $2p_x$ levels for these gases are about 10 to 19 eV above those of their ground states. The emission from each gas samples a slightly different range of electron energies in the EEDF: Ne samples the highest electron energy (18 to 19 eV) and Xe samples the lowest electron energy (9 to 11 eV). As is discussed elsewhere,^{71,75} Ne emission is usually either weak or not observable in gases with ionization potentials lower than the energy of the Ne $2p_x$ levels due to the relatively low number of electrons with energies above 18 eV. In the experimental conditions investigated, however, Ne emission was observed up to about 50 mTorr, suggesting the presence of a high-energy tail. Excitation of the $2p_x$ levels can also occur through electron impact from the rare gas 3P_2 and 3P_0 metastable levels. Because this excitation pathway requires only low-energy electrons (typically above a few eV), TRG-OES can thus also probe the lower-energy portion of the EEDF. To determine the electron temperature, the measured rare gas emission lines were compared to those calculated from a model for a range of T_e using the appropriate electron-impact excitation cross sections and branching ratios.⁷¹ The value of T_e was determined from the best fit. If the EEDF is truly Maxwellian, as is assumed in the model, then the use of reduced sets of emission lines should yield an electron temperature identical to that obtained from the full set of lines. If the use of different emission lines gives different electron temperatures, then it is possible to qualitatively describe how the EEDF deviates from a Maxwellian type.

The electron temperatures determined by TRG-OES using either all rare gas emission lines or Kr and Xe emission lines only are presented in Fig. 5 for pressures in the range of 5 mTorr to 1 Torr. For pressures above 50 mTorr, both electron temperatures were comparable within uncertainties, suggesting that the EEDF was close to Maxwellian. Several authors reported depletions of high-energy electrons in chlorine plasmas in the 10–100 mTorr range due to wall loss and inelastic scattering (ionization, excitation, dissociation).^{34,36,76,77} In the present experimental conditions, however, given the much higher electron density ($\sim 10^{12}$ cm⁻³) with respect to those reported for inductively coupled plasma etchers ($\sim 10^{10}$ to 10^{11} cm⁻³),^{29–31} one reasonably expects more Maxwellian

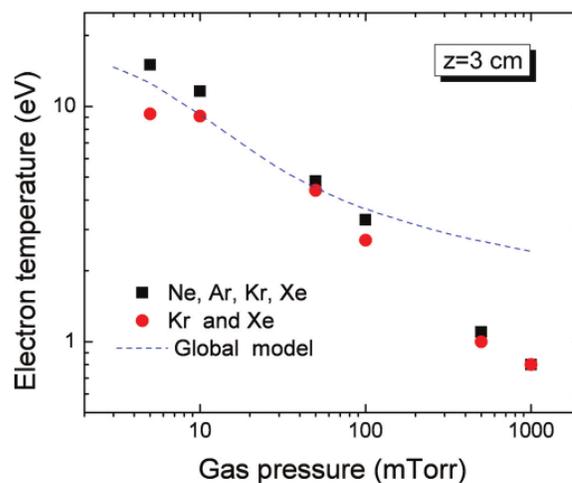


FIG. 5. (Color online) The influence of pressure on the electron temperature determined using either all rare gas emission lines or Kr and Xe emission lines only. The conditions are the same as in Fig. 3. The predictions of the global model are also shown for comparison (dotted line).

EEDFs because of the much higher electron–electron collision frequencies.^{78,79} Nonetheless, it is worth mentioning that at pressures above 100 mTorr, all rare gas emission lines investigated were populated entirely (>95%) by electron-impact excitation from the ground state. This can probably be attributed to the higher quenching frequencies of Ar, Kr, and Xe metastable states by Cl and Cl₂ at high pressures. Consequently, the electron temperature determined by TRG-OES is more representative of the high-energy portion (>9 eV) of the EEDF. In such conditions, even if the EEDF shows a deviation from a Maxwellian distribution, this would be undetectable by TRG-OES.

Figure 5 shows that at pressures below 50 mTorr, the use of all rare gas emission lines yielded higher electron temperatures than those obtained using Kr and Xe lines only. Given the larger energy thresholds for the electron-impact excitation of Ar and Ne versus those for Kr and Xe, the values of T_e determined using all rare gas emission lines are thus more sensitive to high-energy electrons. This therefore indicates that the EEDF at low pressures was non-Maxwellian with an *excess* of high-energy electrons. A similar result was reported previously in an O₂ plasma column sustained by a traveling surface wave at 2.45 GHz.⁸⁰ The presence of high-energy tails was also observed near the dielectric window in planar surface-wave plasmas in argon^{81,82} and oxygen.⁸³ A theoretical model predicting the production of hot electrons in the high-frequency field of surface-wave discharges with a cylindrical geometry was presented by Aliev *et al.*⁸⁴ Fast particle generation resulted from a sharp increase of the electric field due to a local resonance that forms in regions where $\omega = \omega_{pe}$, for example, near the discharge boundaries. As the pressure increases, the electron collision frequency, ν_m , increases, and this “resonance” effect vanishes when ν_m exceeds ω . Fast electron generation by this process is thus expected to stop as the pressure increases, as seen in the experiments.

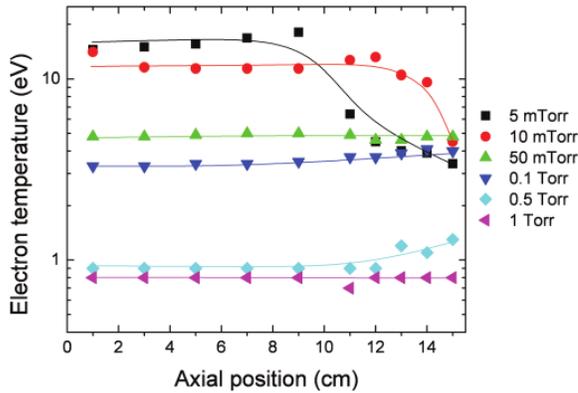


FIG. 6. (Color online) The influence of pressure on the axial distribution of the electron temperature determined using all rare gas emission lines. The conditions are the same as in Fig. 3. The lines are guides for the eye.

The axial distribution of the “average” electron temperature determined using all rare gas emission lines is presented in Fig. 6. Figure 6 shows that, except in the expansion region, T_e was fairly constant axially for all pressures investigated. Similar behavior was reported by Makasheva and Shivarova in low-pressure argon plasma columns sustained by surface waves.⁸⁵ As is shown in Ref. 86, for such diffusion-controlled plasmas, the power absorbed on average by an electron from the surface-wave electromagnetic field—a quantity linked to T_e —is essentially independent of the radially averaged electron number density, and thus of the axial position. In the expansion region, however, T_e decreased strongly with z , as is expected for diffusive plasmas.⁸⁷

Figures 5 and 6 show that the average electron temperatures determined by TRG-OES decreased with increasing pressure, going from about 15 eV at 5 mTorr to less than 1 eV at 1 Torr. These values can be compared with the pressure-dependent predictions of a zero-dimensional global model for electropositive plasmas in which T_e is given by $T_e = E_{iz}/\ln(n_g I_{\text{eff}} A_{iz}/v_B)$.⁸⁸ E_{iz} and A_{iz} are the parameters in the ionization rate constant $k_{iz} = A_{iz} \exp(-E_{iz}/T_e)$,^{89,90} n_g is the neutral gas density, I_{eff} is an effective plasma length for positive ion diffusion, and v_B is the Bohm velocity. The values of T_e determined from this model, assuming Cl^+ as the dominant ion species and using the neutral gas temperatures reported in Sec. III C, are shown in Fig. 5. At pressures below 50 mTorr, the model predictions agree quite well with the measured values. For example, at 5 mTorr, the model predicts 12.7 eV, whereas the temperatures determined using both all rare gas emission lines and Kr and Xe emission lines only are 15 and 9.3 eV, respectively. Given the high percent dissociation of Cl_2 obtained at low pressures below ~ 50 mTorr ($>90\%$; see Sec. III C) and, thus, the relatively low Cl_2 partial pressures, the electron density is expected to be much larger than the negative ion density, and the plasma should behave like an electropositive plasma, as assumed in the model. At pressures above 100 mTorr, the predicted values of T_e are higher than those obtained experimentally. At such pressures, the contribution of negative ions cannot be ignored. For example, at 100 mTorr, with 90% dissociation,

the Cl_2 partial pressure is 10 mTorr, suggesting important formation rates of Cl^- by dissociative attachment. In Ref. 34, the inclusion of negative ions in the global model of chlorine plasmas was found to increase T_e , which rose from about 1.5 to 2.2 eV for a 20 mTorr, 100 W Cl_2 plasma. The measured values of T_e in our case were lower (and not higher) than those predicted by the model (see Fig. 5), and this indicates that the observed disagreement for pressures above 50 mTorr cannot be attributed to the presence of negative ions.

At high pressures, the electron temperatures determined via TRG-OES could be influenced by the quenching of emitting Ne, Ar, Kr, and Xe $2p_x$ levels by Cl and Cl_2 . Sadeghi *et al.*⁹¹ reported a quenching rate of $17 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ for Ar $2p_x$ levels by Cl_2 . Thus, for 1 Torr and a gas temperature $T_g = 1000 \text{ K}$ (see Sec. III D), including a $(300/T_g)^{1/2} \sim [1-2]$ correction, given a radiative lifetime of 20 ns, the emission yield for a 100% Cl_2 plasma is ~ 0.7 . This suggests that quenching effects could be important. In our conditions, the plasma is highly dissociated, such that quenching is more likely to occur on Cl than on Cl_2 . No measurements of quenching rates are available for Cl. In Table II of Ref. 91, it seems that the quenching rate constants are large if the quencher has levels lower than the emitting $2p_x$ state. Given that the Cl states are around 10.5 eV, it is likely that Cl would quench Ne faster than Ar, faster than Kr, and faster than Xe. Quenching effects would thus make T_e appear to be lower than it actually is, as seen in the experiments. To examine this aspect in more detail, in the 1 Torr data set, we have multiplied the relative intensity of all Ar emission lines by 2 and all Kr emission lines by 1.5 to simulate the effect of collisional quenching. For all axial positions, this was found to increase T_e by only 0.1 eV, indicating that the influence of collisional quenching is very small at such low electron temperatures (i.e., emission intensities are very sensitive to T_e).

The much lower T_e obtained via TRG-OES versus those predicted by the model can probably be attributed to the high loss rates of high-energy electrons due to inelastic scattering (ionization, excitation, dissociation) at high pressures. This was observed previously by Kortshagen *et al.* in Ar plasma columns sustained by propagating surface waves at 60 MHz through both kinetic modeling via solution of the Boltzmann equation⁹² and rf-compensated Langmuir probe measurements.⁹³ While the EEDF was close to Maxwellian at low pressures, a steeper slope of the tail was observed at higher pressures, with this effect being more important as the pressure increased from 0.1 to 0.5 Torr.

C. Percent dissociation of Cl_2

Optical emission spectroscopy was used to determine the percent dissociation of Cl_2 using the technique described in Ref. 94. The Cl_2 emission band centered at 306 nm arises from electron-impact excitation from the ground state of Cl_2 . Its intensity is therefore proportional to its ground state number density, n_{Cl_2} . It is also proportional to n_e and depends on the EEDF. Rare gas actinometry was used to correct for the change in n_e and the EEDF, using Xe as the actinometer gas. With the emission at 306 nm assigned to an electronic state

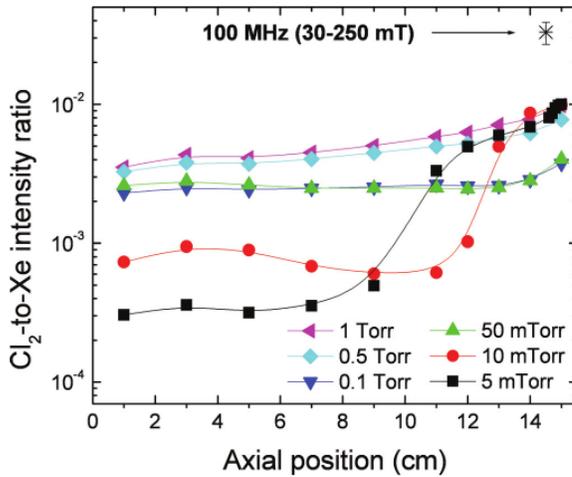


FIG. 7. (Color online) The influence of pressure on the axial distribution of the Cl₂-to-Xe emission ratio in a chlorine plasma sustained by surface waves at 2450 MHz. The average value obtained in a 100 MHz plasma at ~1 cm from the end is also shown for comparison.

at an energy of 8.4 eV,⁹⁴ a relatively good match is the Xe 2p₅ level at 9.94 eV emitting at 828.0 nm. In contrast to other Xe levels, such as the 2p₆, that are excited to a large extent by the electron-impact excitation of the Xe metastable levels, the 2p₅ level is populated mainly by electron-impact excitation from the ground state, such that the emission at 828.0 nm is much less affected by metastables. The Cl₂ peak intensity, I_{Cl_2} , and the integrated Xe 828.0 nm emission intensity, I_{Xe} , were recorded as a function of pressure in the range of 5 mTorr to 1 Torr. $I_{\text{Cl}_2}/I_{\text{Xe}}$ emission ratios are shown in Fig. 7 as a function of the axial distance from the wave launcher. For pressures above 50 mTorr, $I_{\text{Cl}_2}/I_{\text{Xe}}$ was fairly constant axially and increased with pressure. At lower pressures, $I_{\text{Cl}_2}/I_{\text{Xe}}$ was constant in the main plasma region and increased in the expansion region. Ignoring the contribution of metastables to the Xe 828.0 nm emission, the Cl₂-to-Xe number density ratio is related to the Cl₂-to-Xe emission ratio by³³

$$\frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{Xe}}} = b_{\text{Cl}_2, \text{Xe}} \frac{I_{\text{Cl}_2}}{I_{\text{Xe}}}, \quad (1)$$

where the actinometry constant $b_{\text{Cl}_2, \text{Xe}}$ is the ratio of the excitation rate of Xe* to that of Cl₂*.

As is discussed in Ref. 33, the cross section for Cl₂ excitation is unknown; therefore, the actinometry constant is determined by extending the measurements to extremely low powers, where Cl₂ dissociation is exceedingly small and the absolute Cl₂ number density is therefore known. For plasmas sustained by surface waves, however, a decrease of the injected power decreases the plasma length down to a point where the plasma vanishes, such that this technique is not applicable. In Ref. 33, $b_{\text{Cl}_2, \text{Xe}}$ was determined by operating the ICP in the capacitive mode at powers in the 10–20 W range. Under these conditions, the electron densities were $\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Such low electron densities are impossible to obtain in surface-wave plasmas operating at 2.45 GHz, because the minimum critical density for surface wave propagation is $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. To repro-

duce the low electron densities reported in Ref. 33, the plasma was sustained in the same discharge tube with a Ro-Box⁶⁰ operating at 100 MHz. At such a frequency, the critical density is in the low, 10^8 cm^{-3} range,⁶⁷ and the percent dissociation near the end of the plasma column should therefore be close to 0%. For a wide range of pressures in the 30–250 mTorr range expected to cause about a threefold change in T_e , the Cl₂-to-Xe emission intensity ratio at ~1 cm from the end of the column was 0.033 ± 0.006 and showed no trend with pressure, in agreement with the pressure independent findings in Ref. 33. Based on this result, the actinometry constant $b_{\text{Cl}_2, \text{Xe}}$ was determined according to $b_{\text{Cl}_2, \text{Xe}} = (n_{\text{Cl}_2}/n_{\text{Xe}})_{\text{off}} / (I_{\text{Cl}_2}/I_{\text{Xe}})_{100 \text{ MHz}}$, where $(I_{\text{Cl}_2}/I_{\text{Xe}})_{100 \text{ MHz}}$ is the Cl₂-to-Xe emission intensity ratio extrapolated to low electron densities (i.e., at 100 MHz) and $(n_{\text{Cl}_2}/n_{\text{Xe}})_{\text{off}} = (f_{\text{Cl}_2}/f_{\text{Xe}}) / (S_{\text{Cl}_2}/S_{\text{Xe}})$ is the Cl₂-to-Xe number density ratio with the plasma off, determined using the input flow of each gas f_i and its effective pumping speed S_i . In the experimental conditions investigated, $f_{\text{Cl}_2}/f_{\text{Xe}} = 100$ and $S_{\text{Xe}}/S_{\text{Cl}_2} = 0.8$.^{33,74}

Figure 8 presents the influence of gas pressure on the percent dissociation of Cl₂, calculated as

$$\tau_D(\%) = 100 \times \left[1 - \frac{(n_{\text{Cl}_2}/n_{\text{Xe}})_{\text{on}}}{(n_{\text{Cl}_2}/n_{\text{Xe}})_{\text{off}}} \right], \quad (2)$$

where $(n_{\text{Cl}_2}/n_{\text{Xe}})_{\text{on}}$ is the Cl₂-to-Xe number density ratio with the plasma on, determined using Eq. (1). τ_D followed a pattern of behavior similar to that of n_e and T_e . For example, at 5 mTorr, τ_D was close to 100% near the wave launcher and 70% at 0.5 cm from the end of the plasma column. The percent dissociation also decreased with increasing pressure. For example, at 4 cm from the wave launcher, τ_D decreased from 98% to 82% as the pressure increased from 10 mTorr to 1 Torr. The degrees of Cl₂ dissociation reported in the present study are much higher than those obtained in experimental and modeling studies of inductively coupled plasmas (see, for example, Refs. 33 and 38). This can be attributed to the much higher electron densities and temperatures of

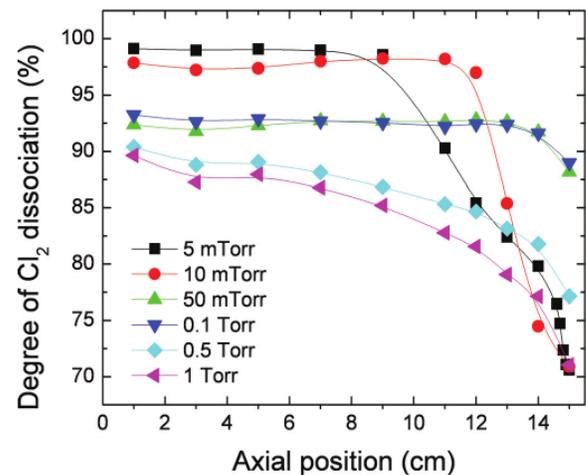


FIG. 8. (Color online) The influence of pressure on the axial distribution of the percent dissociation. The conditions are the same as in Fig. 3. The lines are guides for the eye.

surface-wave plasma columns, as well as to the relatively low loss rate of Cl atoms by recombination on quartz surfaces as detailed below.

D. Gas temperature

In Ref. 32, for a chlorine transformer-coupled chlorine plasma, the power transferred from the electron to the neutral gas by electron-impact dissociation was found to be much more important than the gas heating due to electron-impact excitation of rotational levels, electron-impact momentum transfer, ion-neutral collisions (including charge transfer) in the plasma sheath, and ion scattering off the walls. Given the high percent dissociations presented in the previous section, one thus expects relatively high gas temperatures due to the formation of translationally “hot” Cl atoms. Gas temperatures were determined by measuring the rotational distribution of the second positive system of N₂, inserted in trace amounts. This method measures the gas temperature and assumes that the rotational and translational modes are in equilibrium.^{95,96} The rotational temperature was measured from the $C^3\Pi_u (v'=0) \rightarrow B^3\Pi_g (v'=0)$ rovibrational band at 337 nm. A typical spectrum for a 100 mTorr Cl₂ plasma at $z = 3$ cm is presented in Fig. 9(a). As is described in Ref. 32,

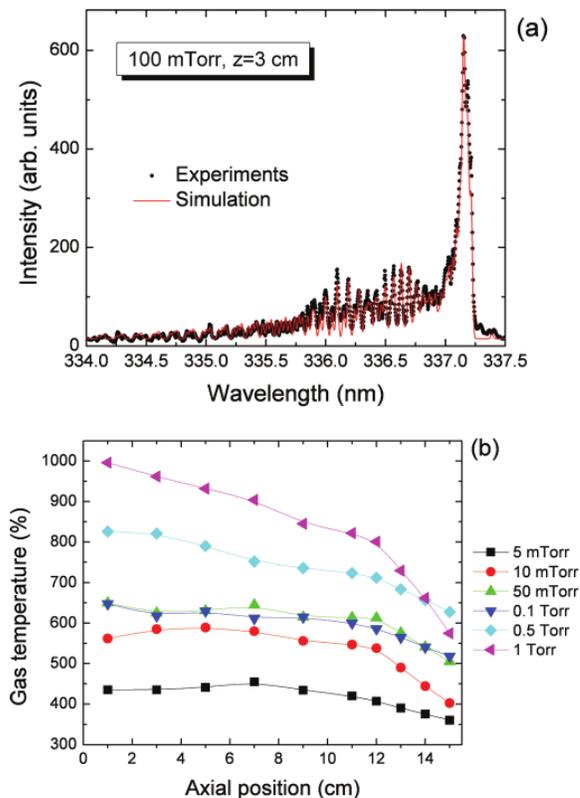


FIG. 9. (Color online) (a) Example of measured and simulated N₂ rovibrational emission spectra obtained in a 100 mTorr Cl₂ plasma at $z = 3$ cm. (b) The influence of pressure on the axial distribution of the gas temperature determined by N₂ rovibrational spectroscopy. The conditions are the same as in Fig. 3. The lines are guides for the eye.

the rotational temperature can be determined by comparing the experimental spectrum to a simulated spectrum calculated for various rotational temperatures. The value of T_{rot} is derived from the best fit of the model spectrum to the observed spectrum, obtained by minimizing the χ^2 value. In the experimental conditions investigated, the experimental and simulated spectra were matched over a 2.5 nm region on the short wavelength side of the bandhead. For the spectrum displayed in Fig. 9, we found $T_{\text{rot}} = 618 \pm 20$ K. The influence of pressure on the axial distribution of the gas temperature, T_g , is shown in Fig. 9(b). For all pressures investigated, the gas temperature decreases with z , with this decrease being more important at higher pressures. T_g also increased with increasing pressure. For example, at 4 cm from the end of the plasma column, T_g was 400 K at 5 mTorr and 850 K at 1 Torr. A similar increase with pressure is described in Ref. 32.

IV. DISCUSSION

The high percent dissociations found in this study make chlorine plasma columns sustained by microwave electromagnetic surface waves a promising source of Cl atom beams for applications such as atomic-layer etching^{97–99} or for fundamental studies of plasma-surface interactions.¹⁰⁰ Because the electric field supporting the discharge is provided by a traveling wave that carries the power away from the applicator, long plasmas can be produced without an accompanying guiding structure, which is a very important feature for reactors with limited access. The percent dissociation of Cl₂ can be varied through the choice of wave frequency and operating pressure and through their resulting effects on the electron number densities and temperatures. Previous studies have also shown that Cl recombination on chamber walls plays a primary role in determining the Cl and positive ion number densities in high-density chlorine plasmas.^{101–103} This is because at low operating pressures, reaction rates for three-body gas phase recombination are low, making atom recombination more likely to occur on the various surfaces exposed to the plasma. To estimate the Cl wall recombination coefficient, γ_{Cl} , the percent dissociations displayed in Fig. 8 were compared to the predictions of a global (volume-averaged) model based on particle balance equations for Cl and Cl₂. In this model, Cl is created by electron-impact dissociation of Cl₂ and lost by recombination on the surface of the discharge tube. Because of the low gas flows, the volume rates for the creation and destruction of Cl and Cl₂ are much faster than the gas residence time. A steady-state expression can be derived for the fractional dissociation of Cl₂ (Ref. 29):

$$\tau_d = 1 - \left(1 + \frac{k_{\text{dis}} n_e}{2k_r} \right)^{-1}, \quad (3)$$

where k_{dis} (cm^3/s) = $4.52 \times 10^{-8} \exp[-7.4/T_e(\text{eV})]$ is the electron-impact dissociation rate constant³³ and k_r is the first-order Cl-atom recombination reaction rate,

$$1/k_r = 1/k_D + 1/k_w. \quad (4)$$

In Eq. (4), k_D and k_w are the rate coefficients for Cl diffusion to the walls and recombination of Cl at the walls, respectively, given by

$$k_D = \frac{D_{\text{Cl,eff}}}{A^2}, \quad (5)$$

$$k_w = \frac{\gamma_{\text{Cl}}}{2(2 - \gamma_{\text{Cl}})} \frac{\bar{v}_{\text{Cl}} A}{V}, \quad (6)$$

where A is the characteristic diffusion length for a cylindrical chamber with a radius R and a length L , $1/A^2 = (\pi/L)^2 + (2.405/R)^2$, and A and V are, respectively, the area and the volume of the chamber. In Eq. (6), \bar{v}_{Cl} is the reduced mean thermal velocity for Cl, and $D_{\text{Cl,eff}}$ is the effective diffusion coefficient for Cl, expressed as

$$\frac{1}{D_{\text{Cl,eff}}} = \frac{1}{D_{\text{Cl,Cl}_2}} + \frac{1}{D_{\text{Cl,Kn}}}, \quad (7)$$

where $D_{\text{Cl,Cl}_2}$ is the binary diffusion coefficient of Cl in a mixture of Cl and Cl_2 gas ($0.149 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 1 atm and 296 K).¹⁰⁴ $D_{\text{Cl,Kn}} = (k_B T/M)^{1/2} A/3$ is the Knudsen diffusivity of Cl atoms with mass M and temperature T .

The percent dissociation as a function of pressure and axial position was calculated using the electron densities, electron temperatures, and gas temperatures reported in Sec. III. The computed values were then matched to those obtained experimentally, using γ_{Cl} as the only adjustable parameter in the model. An example is shown in Fig. 10 for Cl_2 plasmas at 10 mTorr, where the best overall fit to the experimental data was obtained for $\gamma_{\text{Cl}} = 0.001$. Between 5 and 50 mTorr, where the EEDFs appear to be close to Maxwellian, the model provides a reasonable estimate of $\gamma_{\text{Cl}} = 0.0010 \pm 0.0005$, independent of pressure and position. Previously, we measured γ_{Cl} values in chlorine ICPs on stainless steel and alumina surfaces coated with a SiO_xCl_y layer that deposited from erosion of the fused silica discharge tube as a result of ion bombardment caused by the

capacitive coupling of the high-voltage end of the ICP coil.^{105,106} This coating is very rough and porous and adheres to surfaces poorly, leading to a much more active surface for recombination ($\gamma_{\text{Cl}} = 0.01$ to 0.1) as compared to quartz surfaces ($\gamma_{\text{Cl}} < 0.005$).^{107,108} In those studies, γ_{Cl} was also found to depend on the Cl-to- Cl_2 number density ratio, a mechanism ascribed to a competition for adsorption sites between Cl and Cl_2 .¹⁰⁵ At the high Cl-to- Cl_2 number density ratios encountered in the present study at pressures below 50 mTorr, we would expect $\gamma_{\text{Cl}} \approx 0.1$.^{105,106} We ascribe the much lower γ_{Cl} values in the present study to the absence of energetic ion bombardment impinging onto the discharge tube in plasmas sustained by surface waves, leaving a surface much more like quartz than like plasma-deposited SiO_xCl_y .

Above 50 mTorr, the model increasingly underestimates the percent dissociation if a constant $\gamma_{\text{Cl}} = 0.001$ and a Maxwellian distribution with T_e (given in Fig. 6) are used. For example, the model underestimates the percent dissociation by $\sim 90\%$ at 1 Torr (Fig. 10, solid line). This could be due to a falloff in γ_{Cl} for the lower Cl-to- Cl_2 flux ratios at high pressures, as found in lower pressure ICPs.^{105,106} However, it is more likely that the major reason is the non-Maxwellian EEDFs at high pressures. An increase in T_e from 0.8 to 2.0 eV (a value close to the one predicted by the global model) increased the computed percent dissociations to match the values measured along the discharge tube (Fig. 10, dashed line). Due to these complexities, we did not attempt to obtain γ_{Cl} values above 50 mTorr.

V. CONCLUSION

A cylindrical chlorine plasma column sustained by electromagnetic surface waves was characterized using phase-sensitive microwave interferometry for determination of the line-integrated electron number densities; trace-rare-gas optical emission for measurements of the electron temperatures and the electron energy distribution functions; actinometry for the Cl_2 number densities, using Xe as the actinometer gas; and N_2 rovibrational emission spectroscopy for determination of the gas temperatures. For pressures between 0.1 and 1 Torr, n_e decreased approximately linearly along the tube's z -axis down to the critical density for surface wave propagation, at which point the plasma decayed abruptly. At lower pressures (< 50 mTorr), however, the plasma extended well beyond this critical point, giving rise to a diffusive expansion region. T_e was nearly independent of the axial position in the main plasma region and strongly decreased in the expansion region. The Cl_2 percent dissociation followed a pattern of behavior similar to that of n_e and T_e . The measured percent dissociations were also compared to the predictions of a global (volume-averaged) model, using the wall recombination coefficient of Cl atoms as the only adjustable parameter. The best agreement between model and experiment was obtained for $\gamma_{\text{Cl}} = 0.0010 \pm 0.0005$, a value similar to the one expected for clean, quartz surfaces.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the National Science and Engineering Research Council (NSERC), the Fonds

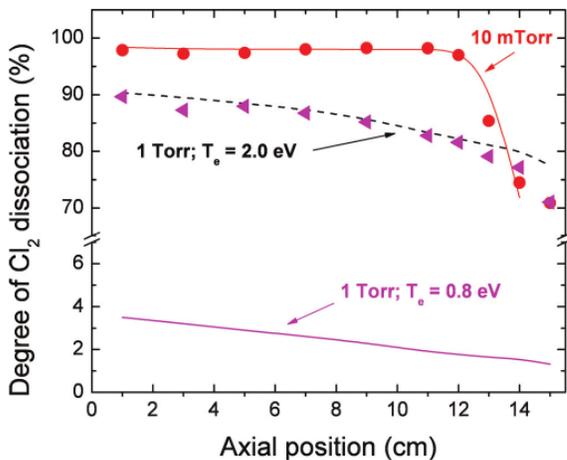


FIG. 10. (Color online) Comparison between measured and simulated percent dissociations in 10 mTorr and 1 Torr Cl_2 plasmas.

Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), the National Science Foundation (NSF Grant Nos. CBET-0650992 and CBET-0966967), and Lam Research Corporation. The authors would like to acknowledge Professor Joëlle Margot for providing the high-resolution monochromator and detector and the pumping station used in this work.

- ¹L. Stafford, J. Margot, O. Langlois, and M. Chaker, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 1247 (2003).
- ²J. Wang, J. R. Childress, S. J. Pearton, F. Sharifi, K. H. Dahmen, E. S. Gillman, F. J. Cadieu, R. Rani, X. R. Qian, and C. Li, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2512 (1998).
- ³P.-M. Bérubé, J.-S. Poirier, J. Margot, L. Stafford, P. F. Ndione, M. Chaker, and R. Morandotti, *J. Appl. Phys.* **106**, 063302 (2009).
- ⁴V. M. Donnelly, D. L. Flamm, and G. Collins, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 817 (1982).
- ⁵V. M. Donnelly, D. L. Flamm, and R. H. Bruce, *J. Appl. Phys.* **58**, 2135 (1985).
- ⁶A. D. Richards, B. E. Thompson, K. D. Allen, and H. H. Sawin, *J. Appl. Phys.* **62**, 792 (1987).
- ⁷A. D. Richards and H. H. Sawin, *J. Appl. Phys.* **62**, 799 (1987).
- ⁸K. F. Al-Assadi, N. M. D. Brown, P. A. Chatterton, and J. A. Rees, *Vacuum* **42**, 1009 (1991).
- ⁹E. S. Aydil and D. J. Economou, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 1406 (1992).
- ¹⁰A. M. Efremov, A. P. Kupriyanovskaya, and V. I. Svetsov, *J. Appl. Spectrosc.* **59**, 628 (1993).
- ¹¹J. D. Bukowski, D. B. Graves, and P. Vitello, *J. Appl. Phys.* **80**, 2614 (1996).
- ¹²C. R. Eddy, Jr., D. Leonhardt, S. R. Douglass, B. D. Thoms, V. A. Shammian, and J. E. Butler, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 38 (1999).
- ¹³F. Neuilly, J. P. Booth, and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 225 (2002).
- ¹⁴G. Franz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 369 (2005).
- ¹⁵F. G. Marro and W. G. Graham, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 015007 (2008).
- ¹⁶C. S. Corr, E. Despiau-Pujo, P. Chabert, W. G. Graham, F. G. Marro, and D. B. Graves, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 185202 (2008).
- ¹⁷S. Kumagai, M. Sasaki, M. Koyanagi, and K. Hane, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 205 (2001).
- ¹⁸S. Kumagai, M. Sasaki, M. Koyanagi, and K. Hane, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3070 (2000).
- ¹⁹J. R. Woodworth, C. A. Nichols, and T. W. Hamilton, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 3235 (1998).
- ²⁰G. A. Hebner and C. B. Fleddermann, *J. Appl. Phys.* **83**, 5102 (1998).
- ²¹W. Yicheng, R. J. Van Brunt, and J. K. Olthoff, *J. Appl. Phys.* **83**, 703 (1998).
- ²²J. R. Woodworth, M. E. Riley, P. A. Miller, C. A. Nichols, and T. W. Hamilton, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 3015 (1997).
- ²³C. B. Fleddermann and G. A. Hebner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1955 (1997).
- ²⁴G. A. Hebner and C. B. Fleddermann, *J. Appl. Phys.* **82**, 2814 (1997).
- ²⁵G. A. Gaddy, S. F. Webb, and R. Blumenthal, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3206 (1997).
- ²⁶G. A. Hebner, *J. Appl. Phys.* **81**, 578 (1997).
- ²⁷G. A. Hebner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 2158 (1996).
- ²⁸G. A. Hebner, *J. Appl. Phys.* **80**, 3215 (1996).
- ²⁹M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, A. Kornblit, and N. A. Ciampa, *J. Appl. Phys.* **84**, 137 (1998).
- ³⁰M. V. Malyshev, N. C. M. Fuller, K. H. A. Bogart, V. M. Donnelly, and I. P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1666 (1999).
- ³¹M. V. Malyshev, N. C. M. Fuller, K. H. A. Bogart, V. M. Donnelly, and I. P. Herman, *J. Appl. Phys.* **88**, 2246 (2000).
- ³²V. M. Donnelly and M. V. Malyshev, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2467 (2000).
- ³³M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **88**, 6207 (2000).
- ³⁴M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **87**, 1642 (2000).
- ³⁵M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **90**, 1130 (2001).
- ³⁶V. M. Donnelly and M. J. Schabel, *J. Appl. Phys.* **91**, 6288 (2002).
- ³⁷E. G. Thorsteinsson and J. T. Gudmundsson, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 015001 (2010).
- ³⁸C. S. Corr, P. G. Steen, and W. G. Graham, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 141503 (2005).
- ³⁹E. Despiau-Pujo and P. Chabert, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 045028 (2009).
- ⁴⁰L. Stafford, J. Margot, F. Vidal, M. Chaker, K. Giroux, J. S. Poirier, A. Quintal-Léonard, and J. Saussac, *J. Appl. Phys.* **98**, 063301 (2005).
- ⁴¹L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, and O. Pauna, *J. Appl. Phys.* **93**, 1907 (2003).
- ⁴²M. Chaker and M. Moisan, *J. Appl. Phys.* **57**, 91 (1985).
- ⁴³M. Moisan, A. Shivarova, and A. W. Trivelpiece, *Plasma Phys.* **24**, 1331 (1982).
- ⁴⁴Y. Hajlaoui, L. Pomathiod, J. Margot, and M. Moisan, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 2671 (1991).
- ⁴⁵P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, M. Moisan, and A. Ricard, *Plasma Sources Sci. Technol.* **7**, 550 (1998).
- ⁴⁶P. F. Dalpiaz, W. Kubiseta, F. Masoli, A. Reali, and P. Slavich, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **402**, 171 (1998).
- ⁴⁷N. Jiménez, C. Yubero, and M. D. Calzada, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 1884 (2008).
- ⁴⁸N. D. Gibson, U. Kortshagen, and J. E. Lawler, *J. Appl. Phys.* **81**, 1087 (1997).
- ⁴⁹C. Moutoulas, M. Moisan, L. Bertrand, J. Hubert, J. L. Lachambre, and A. Ricard, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 323 (1985).
- ⁵⁰Y. Kabouzi, M. Moisan, J. C. Rostaing, C. Trassy, D. Guérin, D. Kéroack, and Z. Zakrzewski, *J. Appl. Phys.* **93**, 9483 (2003).
- ⁵¹G. H. Webster, W. O. Doggett, and C. O. Boss, *Anal. Chim. Acta* **257**, 309 (1992).
- ⁵²N. Philip, B. Saoudi, M. C. Crevier, M. Moisan, J. Barbeau, and J. Pelletier, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30**, 1429 (2002).
- ⁵³J. Pollak, M. Moisan, D. Kéroack, and M. K. Boudam, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 135212 (2008).
- ⁵⁴L. Paquin, D. Masson, M. R. Wertheimer, and M. Moisan, *Can. J. Phys.* **63**, 831 (1985).
- ⁵⁵C. F. M. Borges, V. T. Airoldi, E. J. Corat, M. Moisan, S. Schelz, and D. Guay, *J. Appl. Phys.* **80**, 6013 (1996).
- ⁵⁶F. Bounasri, E. Gat, M. Chaker, M. Moisan, J. Margot, and M. F. Ravet, *J. Appl. Phys.* **78**, 6780 (1995).
- ⁵⁷M. Gaidi, L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, and R. Morandotti, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 221106 (2005).
- ⁵⁸B. Charlet and L. Peccoud, in *Proceedings of the 5th Symposium on Plasma Processing* (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1985), p. 227.
- ⁵⁹M. Moisan, Z. Zakrzewski, and R. Pantel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **12**, 219 (1979).
- ⁶⁰M. Moisan and Z. Zakrzewski, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 1895 (1987).
- ⁶¹J. Margot-Chaker, M. Moisan, M. Chaker, V. M. M. Glaude, P. Lauque, J. Paraszczak, and G. Sauvé, *J. Appl. Phys.* **66**, 4134 (1989).
- ⁶²E. Benova and T. Bogdanov, *Proceedings of the 7th International Workshop on Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*, edited by M. Kando and M. Nagatsu (2009), p. 21.
- ⁶³J. Margot-Chaker, M. Moisan, Z. Zakrzewski, V. M. M. Glaude, and G. Sauvé, *Radio Sci.* **23**, 1120 (1988).
- ⁶⁴T. P. Starke, J. H. Malmberg, and P. J. Vidmar, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 420 (1975).
- ⁶⁵J. Margot and M. Moisan, *J. Plasma Phys.* **49**, 357 (1993).
- ⁶⁶L. Stafford, J. Margot, and T. W. Johnston, *J. Plasma Phys.* **66**, 349 (2001).
- ⁶⁷The critical density for surface wave propagation, n_c , is approximately given by $n_c = 1.2 \times 10^{-8} (1 + \epsilon_g)^2$, where n_c is expressed in cm^{-3} , f is the wave frequency in Hz, and ϵ_g is the relative permittivity of the discharge tube (3.7 for quartz). At 2.45 GHz, $n_c = 3.4 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$.
- ⁶⁸V. M. M. Glaude, M. Moisan, R. Pantel, P. Leprince, and J. Marec, *J. Appl. Phys.* **51**, 5693 (1981).
- ⁶⁹M. K. Boudam, B. Saoudi, M. Moisan, and A. Ricard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1694 (2007).
- ⁷⁰J. Berndt, D. Douai, and J. Winter, *Phys. Plasmas* **9**, 1046 (2002).
- ⁷¹V. M. Donnelly, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, R217 (2004).
- ⁷²V. M. Donnelly and M. J. Schabel, *J. Appl. Phys.* **91**, 6288 (2002).
- ⁷³M. J. Schabel, V. M. Donnelly, A. Kornblit, and W. W. Tai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 555 (2002).
- ⁷⁴M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *Phys. Rev. E* **60**, 6016 (1999).
- ⁷⁵N. C. M. Fuller, M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, and I. P. Herman, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 116 (2000).
- ⁷⁶H. Singh and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **88**, 3889 (2000).
- ⁷⁷H. Singh and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **87**, 4098 (2000).

- ⁷⁸P. A. Sa, J. Loureiro, and C. M. Ferreira, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 960 (1992).
- ⁷⁹U. Kortshagen and H. Schlüter, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 644 (1992).
- ⁸⁰L. Stafford, R. Khare, V. M. Donnelly, J. Margot, and M. Moisan, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 021503 (2009).
- ⁸¹J. Kudela, T. Terebessy, and M. Kando, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1249 (2000).
- ⁸²M. Nagatsu, T. Niwa, and H. Sugai, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1966 (2002).
- ⁸³S. Nakao, E. Stamate, and H. Sugai, *Thin Solid Films* **515**, 4869 (2007).
- ⁸⁴Y. M. Aliev, V. Y. Bychenkov, A. V. Maximov, and H. Schlüter, *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, 126 (1992).
- ⁸⁵K. Makasheva and A. Shivarova, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30**, 384 (2002).
- ⁸⁶M. Moisan, C. Barbeau, R. Glaude, C. M. Ferreira, J. Margot, J. Paraszczak, A. B. Sa, G. Sauvé, and M. R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 8 (1991).
- ⁸⁷A. Maresca, K. Orlov, and U. Kortshagen, *Phys. Rev. E* **65**, 056405 (2002).
- ⁸⁸M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Wiley, New York, 1994).
- ⁸⁹M. A. Ali and Y. K. Kim, *Surf. Interface Anal.* **37**, 969 (2005).
- ⁹⁰T. R. Hayes, R. C. Wetzell, and R. S. Freund, *Phys. Rev. A* **35**, 578 (1997).
- ⁹¹N. Sadeghi, D. W. Setser, A. Francis, U. Czarnetzki, and H. F. Dobebe, *J. Chem. Phys.* **115**, 3144 (2001).
- ⁹²U. Kortshagen, H. Schlüter, and A. Shivarova, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 1571 (1991).
- ⁹³U. Kortshagen and H. Schlüter, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 1585 (1991).
- ⁹⁴V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **79**, 9353 (1996).
- ⁹⁵R. A. Porter and W. R. Harshbarger, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 460 (1979).
- ⁹⁶G. P. Davis and R. A. Gottscho, *J. Appl. Phys.* **54**, 3080 (1983).
- ⁹⁷S. D. Park, D. H. Lee, and G. Y. Yeom, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, 106 (2005).
- ⁹⁸W. S. Lim, S. D. Park, B. J. Park, and G. Y. Yeom, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 5701 (2008).
- ⁹⁹S. D. Park, C. K. Oh, W. S. Lim, H. C. Lee, J. W. Bae, G. Y. Yeom, T. W. Kim, J. I. Song, and J. H. Jang, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 013110 (2007).
- ¹⁰⁰G. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **85**, 74 (1999).
- ¹⁰¹S. C. Deshmuth and D. J. Economou, *J. Appl. Phys.* **72**, 4597 (1992).
- ¹⁰²S. C. Deshmuth and D. J. Economou, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 206 (1993).
- ¹⁰³C. M. Lee and M. A. Lieberman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 368 (1995).
- ¹⁰⁴C. J. Hwang and T. M. Su, *J. Phys. Chem.* **91**, 2351 (1987).
- ¹⁰⁵J. Guha, V. M. Donnelly, and Y.-K. Pu, *J. Appl. Phys.* **103**, 013306 (2008).
- ¹⁰⁶L. Stafford, J. Guha, and V. M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 455 (2008).
- ¹⁰⁷G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 270 (1998).
- ¹⁰⁸E. A. Ogryzlo, *Can. J. Chem.* **39**, 2556 (1961).

Dans l'article qui précède, nous avons montré que, pour des pressions allant de 0.1 à 1 Torr, la densité électronique diminuait linéairement avec la distance par rapport à l'excitateur d'onde de surface jusqu'à la densité critique pour la propagation de l'onde, où le plasma s'arrête abruptement. Pour des pressions inférieures (< 50 mTorr), on voit apparaître au-delà de la densité critique une région d'expansion (diffusion) où la densité électronique décroît de manière quasi-exponentielle jusqu'à la fin de la colonne. La longueur de cette région d'expansion augmente lorsque la pression diminue, allant de 8 cm à 5 mTorr à 1 cm à 50 mTorr. Nous avons aussi montré que la température électronique T_e était à peu près indépendante de la position axiale dans la région principale du plasma et décroissait fortement dans la région d'expansion aux basses pressions. Nous avons obtenu le pourcentage de dissociation τ_D du Cl_2 par le rapport d'émission de deux raies, celle du Cl_2 à 306 nm et celle du xénon à 828 nm. Nous avons vu que les degrés de dissociation suivaient une tendance similaire à celle de T_e . Par exemple, à 5 mTorr, τ_D approchait les 100% près de l'excitateur et était aux environs de 70% à 0.5 cm de la fin de la colonne. De plus, pour des pressions suffisamment faibles, nous avons observé une évolution de la FDEE similaire à celle observée pour l'argon due à la génération d'électrons suprathermiques. Ce phénomène s'estompe toutefois à plus haute pression, ce qui peut être attribué à un effet combiné de l'intensité du champ électrique au niveau de la résonance plus faible (et donc à une probabilité de génération de l'instabilité électrostatique moins importante) [46] ou encore à un amortissement collisionnel plus important de l'onde électronique générée au point $\omega = \omega_{pe}$.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la caractérisation d'une source à plasma entretenu par des ondes électromagnétiques de surface destinée à des études fondamentales des interactions plasmas-parois par la technique «substrat-tournant». Nous avons d'abord caractérisé la source sous atmosphère d'argon afin de tester une nouvelle méthode pour déterminer la FDEE par spectroscopie optique de gaz rares. Nous avons remarqué un effet marqué de la fréquence d'excitation sur la forme de

la FDEE, celle-ci passant d'une distribution purement Maxwellienne pour de faibles fréquences (~ 100 MHz) à une distribution à 3 températures pour des fréquences plus élevées (>1 GHz). Dans ce dernier cas, les électrons de hautes énergies semblaient tirer leur énergie d'instabilités de plasmas prenant la forme d'ondes électroniques de Langmuir (plasmons de volume) générés par le champ électrique très intense de l'onde de surface près du point de résonance ($\omega = \omega_p$) au voisinage des parois du tube. Nous avons ensuite élargi notre étude aux plasmas de chlore destinés à la formation de faisceaux d'atomes de Cl. En faisant varier la pression d'opération entre 5 mTorr et 1 Torr, nous avons vu l'apparition d'une zone d'expansion pour les basses pressions (< 50 mTorr). Dans cette zone d'expansion, nous avons observé une diminution de la densité électronique avec la distance par rapport à l'excitateur quasi-exponentielle (au contraire de la région principale du plasma dans laquelle la densité suivait une décroissance linéaire). Il est de même pour la température électronique et le degré de dissociation, qui étaient presque indépendants de la position axiale dans la région principale du plasma, diminuaient eux aussi dans la zone d'expansion. Pour les pressions plus élevées où la zone d'expansion n'était plus présente (>0.1 Torr), le plasma disparaissait rapidement au-delà de la densité critique. À partir de nos travaux, on peut donc conclure que les plasmas d'ondes de surface constituent une approche très intéressante pour la création d'une source de neutres réactifs. Dans le cas du Cl_2 , nous avons obtenu des degrés de dissociation près de 100 % selon les conditions, ce qui est impossible à obtenir avec des sources pyrolitiques à moins de monter à de très hautes températures.

Conclusions et perspectives

Depuis plusieurs décennies, l'importance des plasmas dans l'industrie des semiconducteurs n'a cessé de croître et aujourd'hui elle est telle que la fabrication des produits les plus complexes de l'industrie nécessite généralement plusieurs étapes de traitement par plasma. Ces traitements, comme la gravure du silicium, par exemple, requièrent un contrôle précis des densités et énergies des espèces interagissant avec le substrat. Parmi le vaste éventail de mécanismes physico-chimiques mis en jeu, les interactions plasma-parois influencent fortement les densités d'espèces réactives puisque beaucoup de réactions de recombinaison s'effectuent justement sur les parois. Notre étude se situe dans un contexte de modification de l'approche «substrat-tournant» récemment proposée par l'équipe du professeur V.M. Donnelly et qui permet des études novatrices exhaustives des interactions plasma-parois dans les réacteurs à gravure. Plus spécifiquement, ce mémoire avait pour but de développer et de caractériser diverses sources de neutres réactifs pouvant être intégrées au module « substrat tournant » afin d'isoler les contributions des réactions de surface lentes de type Langmuir-Hinshelwood des processus rapides de type Eley-Rideal.

Dans le chapitre 1, nous avons d'abord effectué un survol de la physique des interactions plasmas-parois pour mieux comprendre leur rôle sur l'évolution des propriétés physico-chimiques des plasmas de gravure. Ceci nous a permis de constater à quel point elles influencent fortement la densité d'espèces réactives, et qu'une meilleure compréhension de ces réactions hétérogènes est susceptible d'améliorer de manière significative notre contrôle des vitesses et profils de gravure d'un matériau donné selon l'application envisagée. Dans ce contexte, nous avons présenté l'approche « substrat-tournant » qui, à notre avis, constitue une stratégie très prometteuse pour la mesure de taux de réactions sur des surfaces dynamiques exposées à un grand nombre d'espèces réactives. Par la suite, nous avons pu décrire l'utilité d'une source de neutres réactifs pour approfondir certains concepts liés à ce type d'interactions. Nous avons finalement présenté l'éventail de techniques physiques et chimiques pour la création de sources de

neutres réactifs, ainsi que leurs avantages et inconvénients. Du lot, nous en avons sélectionné deux, à savoir la source pyrolitique et le plasma d'onde de surface, puisque seules ces sources pouvaient éventuellement être intégrées au module « substrat-tournant ». Les détails et montages expérimentaux que nous avons utilisés pour leur caractérisation ont été présentés au chapitre 2.

Dans le chapitre 3, nous avons effectué la caractérisation par spectrométrie de masse de la dissociation du gaz C_2F_6 par la source pyrolitique. Nous avons d'abord synchronisé l'acquisition du spectromètre avec un secteur tournant afin d'isoler le signal en provenance du gaz environnant. À température ambiante comme à température élevée (1000°C), seulement 4 espèces ioniques ont été détectées, soit le $C_2F_5^+$, le CF_3^+ , le CF_2^+ et le CF^+ . Le $C_2F_5^+$, qui provenait directement de l'ionisation de l'hexafluorétane, nous a permis de déduire que le C_2F_6 était dissocié à plus de 90% à 1000 °C. En connaissant le comportement de la concentration de C_2F_6 avec la température, nous avons ensuite pu utiliser la courbe du CF_3^+ pour déterminer l'influence de la température sur l'un des produits de fragmentation, le CF_4 . Nous avons constaté que la proportion de CF_4 augmentait avec la température jusqu'à 800- 900°C, au-delà de laquelle elle se mettait à chuter. À partir de ces résultats et de la courbe du CF_2^+ , nous avons tracé le comportement de la densité de CF_2 en fonction de la température et constaté que ses proportions augmentaient jusqu'à 1000 °C. Afin de pousser plus loin l'analyse, nous avons finalement comparé nos résultats avec ceux du programme de calculs d'équilibre HSC Chemistry 3.0 qui nous a montré un bon accord avec nos mesures, en plus de prédire une forte concentration d'atomes de fluor atomique au-delà de 1400 °C, confirmant ainsi l'efficacité de la source pyrolytique pour les gaz fluorocarbonés comme le C_2F_6 .

Dans le chapitre 4, le plasma entretenu par une onde de surface a d'abord été caractérisé sous atmosphère d'argon afin de bien comprendre les mécanismes de chauffage des électrons primaires dans ce type de décharges. Grâce à une méthode de spectroscopie optique de gaz rares jamais testée sur ce type de plasmas, nous avons pu mesurer la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) avec une très bonne

sensibilité envers les électrons énergétiques. Nos travaux ont démontré un effet de la fréquence d'excitation de l'onde sur la FDEE, celle-ci passant d'une simple distribution Maxwellienne à basses fréquences à une distribution à 3 températures pour des fréquences micro-ondes ($> 1\text{GHz}$). Nous avons montré que le dépeuplement d'électrons de faibles énergies menant à la génération d'électrons suprathermiques pouvait être attribuée à l'excitation d'instabilités prenant la forme d'ondes électroniques électrostatiques (onde de Langmuir ou plasmons de volume) du fait de la présence de champs électriques de l'onde surface très élevés près des parois du tube à décharge au point de résonance où $\omega = \omega_{pe}$. Le transfert d'énergie aux électrons s'effectue probablement par effet Landau [64]. Nous avons ensuite effectué une étude paramétrique complète de l'influence de la pression du gaz sur les propriétés physico-chimiques du plasma de chlore. Pour des pressions inférieures à 50 mTorr, nous avons vu l'apparition d'une zone d'expansion au-delà du point où la densité électronique est égale à la densité de non propagation de l'onde. La température électronique, qui était normalement indépendante de la position axiale dans la décharge principale, diminuait dans cette région d'expansion. Nous avons aussi effectué des mesures de taux de dissociation par actinométrie sur le Cl_2 en utilisant le Xe comme gaz actinomètre. Pour les basses pressions, nous avons obtenu des taux extrêmement élevés ($\sim 100\%$ à 5 mTorr) qui diminuaient cependant dans la zone d'expansion. Ceci a confirmé que les plasmas d'ondes de surfaces étaient d'excellentes sources de neutres réactifs pour les espèces difficiles, voire impossible, à fragmenter au moyen de sources pyrolytiques.

Dans l'ensemble, nos mesures montrent clairement que la source pyrolytique ainsi que le plasma d'onde de surface constituent des candidats très prometteurs pour leur intégration au module « substrat-tournant ». Nos travaux ont également ouvert la voie à plusieurs questions scientifiques et techniques qui mériteraient certainement d'être traitées avec plus de profondeur. Par exemple, lorsque la source pyrolytique sera incorporée au module de « substrat-tournant », il est possible que sa température élevée contribue au chauffage de la surface étudiée, ce qui risque fortement d'influencer la cinétique des diverses réactions hétérogènes mise en jeu. Dans le cas du plasma d'onde de surface, il pourrait être judicieux d'incorporer les mécanismes de chauffage non

collisionnel des électrons que nous avons mis en évidence à l'intérieur d'un modèle cinétique (code Boltzmann) afin de mieux comprendre leur rôle et la gamme de conditions opératoires à l'intérieures desquelles ce phénomène est susceptible de jouer un rôle important. À notre connaissance, il n'existe aucun modèle cinétique complet pour ce type de plasmas qui incorporent à la fois les équations de conservation des particules ainsi que les mécanismes de chauffage ohmique et non collisionnel des électrons. Finalement, l'étude de l'expansion du plasma lorsqu'intégrée au module « substrat-tournant » risque de nécessiter des recherches plus approfondies de l'expansion du plasma de la région « source » à relativement haute pression à la région « traitement » à relativement basse pression.

ANNEXE : Contributions de l'auteur

À des fins d'évaluation de mémoire, cette annexe a pour but de clarifier ma contribution scientifique pour les deux articles présentés.

Article 1

O. Boudreault, S. Mattei, L. Stafford, J. Margot, M. Moisan, R. Khare and V.M. Donnelly, "Non-local effect of plasma resonances on the electron energy distribution function in microwave plasma columns", submitted to Phys. Rev. Lett., (2011).

Pour cet article, j'ai mis en place le montage expérimental et les techniques de diagnostics. J'ai également effectué la majeure partie des mesures (sauf celles en fonction de la position radiale qui ont été réalisées par un stagiaire, Stefano Mattei). J'ai aussi participé à l'analyse des effets de résonance en plus d'effectuer la rédaction du premier jet de l'article.

Article 2

S. Mattei, **O. Boudreault**, R. Khare, L. Stafford, V. M. Donnelly, "Characterization of a low-pressure chlorine plasma column sustained by propagating surface waves using phase-sensitive microwave interferometry and trace-rare-gas optical emission spectroscopy", J. Appl. Phys. **109**, 113304 (10 pages) (2011).

Pour cet article, j'ai également effectué la mise au point du montage expérimental et de la plupart des diagnostics électriques et spectroscopiques (sauf les mesures de la température rotationnelle au moyen du spectromètre de haute résolution réalisées par Stefano Mattei). J'ai également participé à l'analyse des résultats et à la rédaction du premier jet de l'article.

1. Hoffmann, E. and V. Stroobant, *Mass spectrometry: principles and applications*. 2007: J. Wiley.
2. Nguyen, S.V., *High-density plasma chemical vapor deposition of silicon-based dielectric films for integrated circuits*. IBM J. Res. Dev., 1999. **43**(1-2): p. 109-126.
3. FLAMM, #160, and D. L., *Mechanisms of silicon etching in fluorine-and chlorine-containing plasmas*. Vol. 62. 1990, Research Triangle Park, NC, ETATS-UNIS: Pure and applied chemistry. 12.
4. Lehmann, H.W. and R. Widmer, *Dry etching for pattern transfer*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1980. **17**(5): p. 1177-1183.
5. Park, W.J., et al., *High aspect ratio via etching conditions for deep trench of silicon*. Surface and Coatings Technology, 2002. **171**(1-3): p. 290-295.
6. Ayazi, F. and K. Najafi, *High aspect-ratio combined poly and single-crystal silicon (HARPSS) MEMS technology*. Microelectromechanical Systems, Journal of, 2000. **9**(3): p. 288-294.
7. Ayón, A.A., X. Zhang, and R. Khanna, *Anisotropic silicon trenches 300-500 [mu]m deep employing time multiplexed deep etching (TMDE)*. Sensors and Actuators A: Physical, 2001. **91**(3): p. 381-385.
8. Coburn, J.W. and F.W. Harold, *Plasma etching---A discussion of mechanisms*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1979. **16**(2): p. 391-403.
9. Lieberman, M.A. and A.J. Lichtenberg, *Frontmatter*, in *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. 2005, John Wiley & Sons, Inc. p. i-xxxv.
10. Hutchinson, I.H., *Principles of Plasma Diagnostics: Second Edition*. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2002. **44**(12): p. 2603.
11. Donnelly, V.M., J. Guha, and L. Stafford, *Critical review: Plasma-surface reactions and the spinning wall method*. Vol. 29. 2011: AVS. 010801.
12. Picard, A. and et al., *Plasma diagnostics of a SF 6 radiofrequency discharge used for the etching of silicon*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1986. **19**(6): p. 991.
13. Brake, M.L. and R.L. Kerber, *Dissociation and recombination of oxygen atoms produced in a microwave discharge. Part II. Theoretical calculations*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1983. **3**(1): p. 79-95.
14. Shashank, C.D. and J.E. Demetre, *Factors affecting the Cl atom density in a chlorine discharge*. Journal of Applied Physics, 1992. **72**(10): p. 4597-4607.
15. Cartry, G. and et al., *Atomic oxygen recombination on fused silica: modelling and comparison to low-temperature experiments (300 K)*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000. **33**(11): p. 1303.
16. Coburn, J.W. and H.F. Winters, *PLASMA-ASSISTED ETCHING IN MICROFABRICATION*. Annual Review of Materials Science, 1983. **13**: p. 91-116.
17. Ullal, S.J., et al., *Effect of chamber wall conditions on Cl and Cl2 concentrations in an inductively coupled plasma reactor*. Vol. 20. 2002: AVS. 43-52.
18. Kota, G.P., J.W. Coburn, and D.B. Graves, *The recombination of chlorine atoms at surfaces*. Vol. 16. 1998: AVS. 270-277.

19. Corr, C.S. and et al., *Comparison between fluid simulations and experiments in inductively coupled argon/chlorine plasmas*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **41**(18): p. 185202.
20. Malyshev, M.V. and V.M. Donnelly, *Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas: Measurement of Cl₂ and Cl number densities*. Vol. 88. 2000: AIP. 6207-6215.
21. Stafford, L., et al., *Kinetics driving high-density chlorine plasmas*. Vol. 98. 2005: AIP. 063301.
22. Guha, J. and V.M. Donnelly, *Auger electron spectroscopy study of reactor walls in transition from an O-2 to a Cl-2 plasma*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2009. **27**(3): p. 515-520.
23. Richards, A.D. and H.H. Sawin, *Atomic chlorine concentration measurements in a plasma etching reactor. II. A simple predictive model*. 1987. **62**(3): p. 799-807.
24. Stafford, L. and et al., *Recombination of chlorine atoms on plasma-conditioned stainless steel surfaces in the presence of adsorbed Cl₂*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(5): p. 055206.
25. Guha, J., V.M. Donnelly, and Y.-K. Pu, *Mass and Auger electron spectroscopy studies of the interactions of atomic and molecular chlorine on a plasma reactor wall*. Vol. 103. 2008: AIP. 013306.
26. Stafford, et al., *Experimental and modeling study of O and Cl atoms surface recombination reactions in O[2] and Cl[2] plasmas*. Vol. 82, Research Triangle Park, NC, ETATS-UNIS: Pure and applied chemistry. 15.
27. Malyshev, M.V., et al., *Percent dissociation of Cl₂ in inductively coupled, chlorine-containing plasmas*. Vol. 84. 1998: AIP. 137-146.
28. Greensfelder, B.S., H.H. Voge, and G.M. Good, *Catalytic and Thermal Cracking of Pure Hydrocarbons: Mechanisms of Reaction*. Industrial & Engineering Chemistry, 1949. **41**(11): p. 2573-2584.
29. Angyal, A., N. Miskolczi, and L. Bartha, *Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **79**(1-2): p. 409-414.
30. Walendziewski, J. and M. Steininger, *Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines*. Catalysis Today, 2001. **65**(2-4): p. 323-330.
31. *Statistics for analytical chemistry, 2nd edition*. 1988, New York, NY: John Wiley and Sons. 227.
32. Collins, G.F., et al., *Electron-impact fragmentation of Cl₂⁻*. Physical Review A, 2005. **72**(4): p. 042708.
33. Lieberman, M.A., et al., *The effects of nonlinear series resonance on Ohmic and stochastic heating in capacitive discharges*. Physics of Plasmas, 2008. **15**(6): p. 9.
34. Griffiths, D., *Introduction to Electrodynamics*. 3rd Edition ed. Vol. 2011. 1999.
35. Godyak, V.A., et al., *Experimental evidence of collisionless power absorption in inductively coupled plasmas*. Physical Review Letters, 1998. **80**(15): p. 3264-3267.
36. Chaker, M., M. Moisan, and Z. Zakrzewski, *Microwave and RF surface wave sustained discharges as plasma sources for plasma chemistry and plasma processing*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1986. **6**(1): p. 79-96.

37. Popov, O.A., *High Density Plasma Sources - Design, Physics and Performance*. 1995, William Andrew Publishing/Noyes.
38. Paquin, L., et al., *Amorphous silicon for photovoltaics produced by new microwave plasma-deposition techniques*. Canadian Journal of Physics, 1985. **63**(6): p. 831-837.
39. Paraszczak, J., et al., *Methods of creation and effect of microwave plasmas upon the etching of polymers and silicon*. Microelectronic Engineering, 1985. **3**(1-4): p. 397-410.
40. Claude, R., et al., *Comparison of microwave and lower-frequency discharges for plasma polymerization*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1987. **7**(4): p. 451-464.
41. Hartz, C.L., et al., *Innovative Surface Wave Plasma Reactor Technique for PFC Abatement*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(5): p. 682-687.
42. Moisan, M., et al., *Plasma sterilization. Methods and mechanisms*. Pure and Applied Chemistry, 2002. **74**(3): p. 349-358.
43. Margot-Chaker, J., et al., *Phase sensitive methods to determine the wavelength of electromagnetic waves in lossy nonuniform media: The case of surface waves along plasma columns*. Radio Sci., 1988. **23**(6): p. 1120-1132.
44. Stafford, L.U.C., et al., *Propagation of surface waves in two-plasma systems bounded by a metallic enclosure*. Journal of Plasma Physics, 2001. **66**(05): p. 349-362.
45. Moisan, M. and Z. Zakrzewski, *PLASMA SOURCES BASED ON THE PROPAGATION OF ELECTROMAGNETIC SURFACE-WAVES*. Journal of Physics D-Applied Physics, 1991. **24**(7): p. 1025-1048.
46. Alves, L.L., S. Letout, and C. Boisse-Laporte, *Modeling of surface-wave discharges with cylindrical symmetry*. Physical Review E, 2009. **79**(1): p. 18.
47. Langmuir, I., *The Characteristics of Tungsten Filaments as Functions of Temperature*. Physical Review, 1916. **7**(3): p. 302.
48. *CRC handbook of chemistry and physics*. 1977(Accessed from <http://nla.gov.au/nla.cat-vn825772>).
49. Li, X., et al., *Mass spectrometric measurements on inductively coupled fluorocarbon plasmas: Positive ions, radicals and endpoint detection*. Vol. 17. 1999: AVS. 2438-2446.
50. Moisan, M. and et al., *The theory and characteristics of an efficient surface wave launcher (surfatron) producing long plasma columns*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1979. **12**(2): p. 219.
51. Moisan, M. and Z. Zakrzewski, *New surface wave launchers for sustaining plasma columns at submicrowave frequencies (1--300 MHz)*. Review of Scientific Instruments, 1987. **58**(10): p. 1895-1900.
52. Donnelly, V.M., *Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2004. **37**(19): p. R217-R236.
53. Malyshev, M.V. and V.M. Donnelly, *Determination of electron temperatures in plasmas by multiple rare gas optical emission, and implications for advanced actinometry*. Vol. 15. 1997: AVS. 550-558.
54. Fauchais, P., et al., *Diagnostics of thermal spraying plasma jets*. Journal of Thermal Spray Technology, 1992. **1**(2): p. 117-128.

55. Nestor, O.H. and H.N. Olsen, *Numerical Methods for Reducing Line and Surface Probe Data*. Vol. 2. 1960: SIAM. 200-207.
56. Lee, G.-K. and et al., *Inductively coupled plasma reactive ion etching of ZnO using C₂F₆ and NF₃-based gas mixtures*. *Semiconductor Science and Technology*, 2006. **21**(7): p. 971.
57. Jansen, H. and et al., *A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology*. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 1996. **6**(1): p. 14.
58. Chen, F.F. and J.P. Chang, *Lecture notes on principles of plasma processing*. 2003: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
59. Nishimura, H., et al., *Electron-impact total ionization cross sections of CF₄, C₂F₆, and C₃F₈*. Vol. 110. 1999: AIP. 3811-3822.
60. NIST. *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library*. [cited; Available from: <http://www.nist.gov/srd/nist1a.cfm>.
61. Software, C. *HSC Chemistry 3.0*. [cited; Software for Process simulation, Reactions Equations, Heat and Material Balances, Equilibrium Calculations, Electrochemical Cell Equilibriums, Eh-pH Diagrams – Pourbaix diagram]. Available from: <http://www.hsc-chemistry.net/>.
62. Lantagne, G., B. Marcos, and B. Cayrol, *Computation of complex equilibria by nonlinear optimization*. *Computers & Chemical Engineering*, 1988. **12**(6): p. 589-599.
63. Langmuir, I., *Gen. Electr. Rev.*, 1923. **26**.
64. Hammett, G.W. and F.W. Perkins, *Fluid moment models for Landau damping with application to the ion-temperature-gradient instability*. *Physical Review Letters*, 1990. **64**(25): p. 3019.