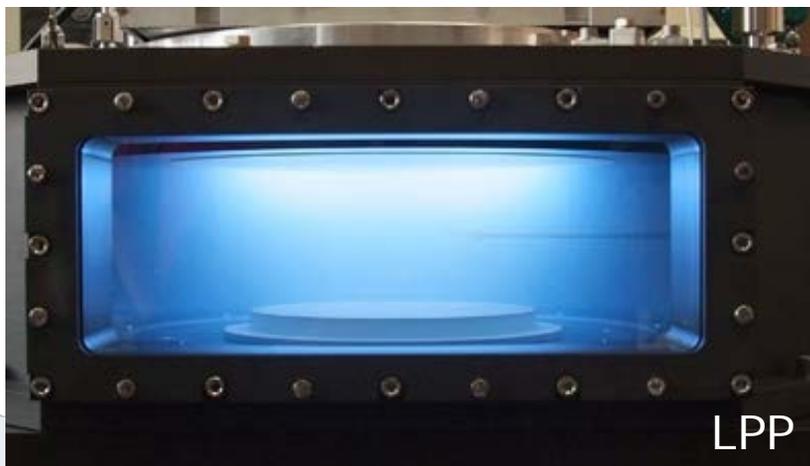


# Mécanismes d'interaction plasma-surface

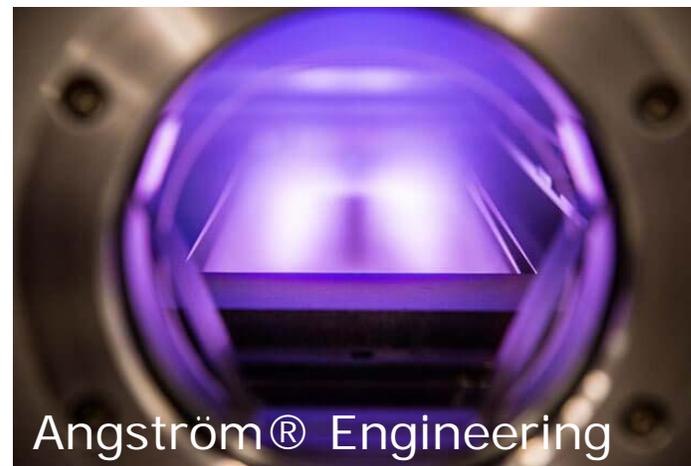
Christophe CARDINAUD



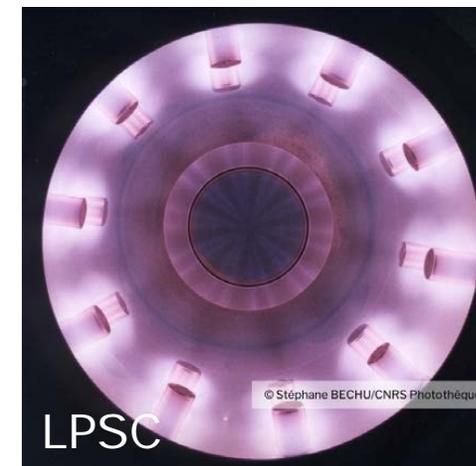
# Introduction



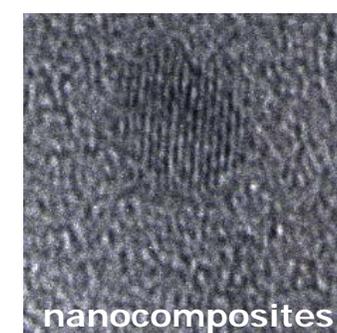
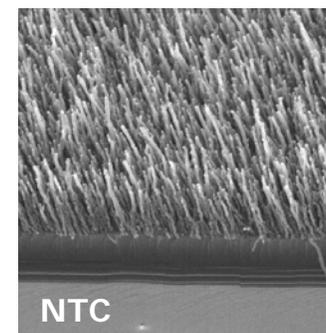
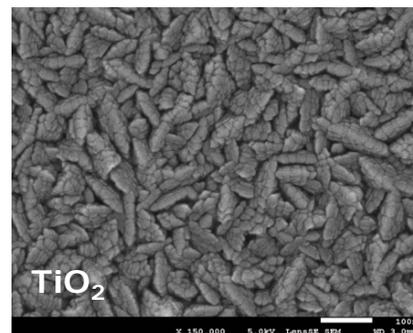
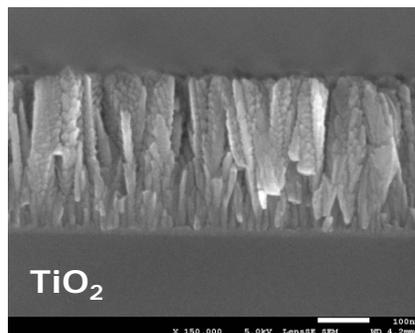
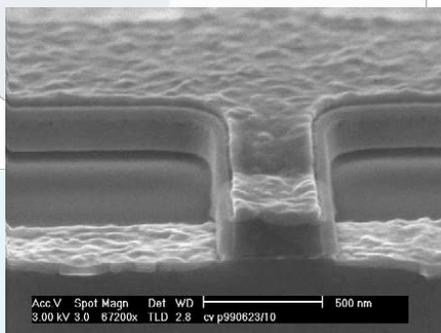
$\text{Cl}_2$  – RF IC Plasma



Pulvérisation magnétron



µonde DECR



➔ Gravure – Croissance de couche mince – Traitement de surface

# Sommaire

---

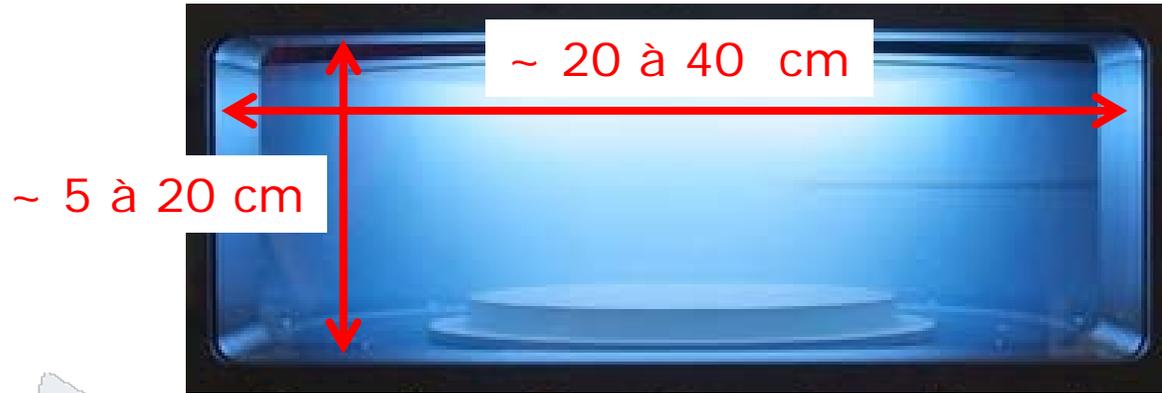
- ❖ Introduction
- ❖ Rappel de quelques éléments des gaz et plasmas froids basse pression
- ❖ Equilibre plasma – surface => notion de gaine et bombardement ionique
- ❖ Mécanismes d'interaction neutres – surface => quelques concepts
  - Physisorption / Chimisorption
  - Cinétique d'adsorption : Langmuir / Brunauer Emmett Teller
  - Cinétique réactionnelle : unimoléculaire / Langmuir-Hinshelwood / Eley-Rideal
- ❖ Interaction ions – surface => revue générale et pulvérisation
- ❖ Interaction plasma – surface => interaction chimique assistée par les ions
- ❖ Conclusion

---

# Plasmas froids basse pression

Rappel de quelques caractéristiques

# Gaz à basse pression



Pression:  $10^{-3} - 1$  mbar  
 ( $10^{-1} - 100$  Pa /  $7.5 \cdot 10^{-1} - 750$  mTorr)

Densité à 300 K :  
 **$2.4 \cdot 10^{19} - 2.4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$**

→  $\lambda \sim$   **$10 \text{ cm} - 0.1 \text{ mm}$**  ( $\text{CF}_4$ )  
 $\nu \sim 5 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$   
 $\varphi \sim$   **$2 \cdot 10^{21} - 2 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$**  ( $\text{CF}_4$ )

Théorie cinétique Maxwell Boltzmann  
 distribution normalisées

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad \int_0^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon = 1$$

$$f(v) = 4\pi \left[ \frac{M}{2\pi k T_g} \right]^{3/2} v^2 \exp \left[ -\frac{M v^2 / 2}{k T_g} \right]$$

$$\text{vitesse moyenne: } \bar{v} = \int v f(v) dv = \left[ \frac{8 k T_g}{\pi M} \right]^{1/2}$$

$$\text{énergie moyenne: } \bar{\varepsilon} = \frac{m \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} k T_g$$

$$\text{vitesse la plus probable: } \left[ \frac{2 k T_g}{m} \right]^{1/2}$$

$$\text{énergie la plus probable: } \frac{k T_g}{2}$$

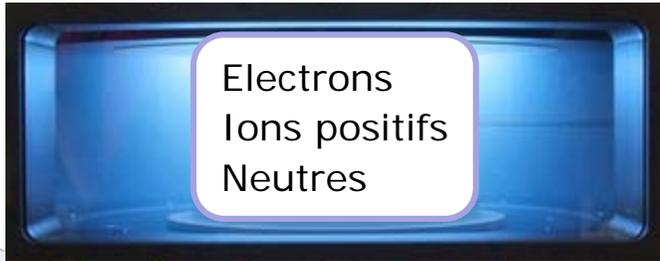
$$\text{libre parcours moyen: } \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}$$

$$\text{fréquence de collision } \nu = \frac{\bar{v}}{\lambda}$$

$$\text{densité de flux sur une paroi: } \varphi = \frac{n \bar{v}}{4} = \frac{P}{\sqrt{2 \pi M k T_g}}$$

# Plasma froid basse pression

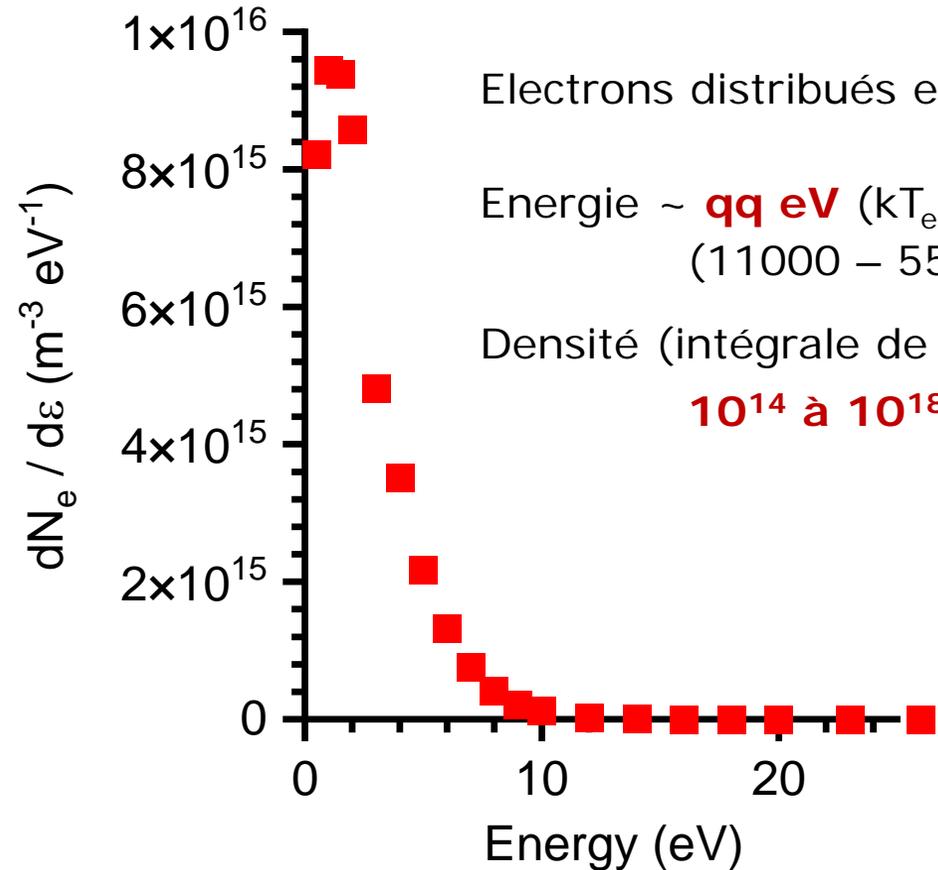
## ❖ Cas modèle



Densité de neutres à 300 K:

$2.4 \cdot 10^{19} - 2.4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$

Plasma ICP Ar 10mTorr, 500W  
Mesure de sonde de Langmuir



Electrons distribués en énergie

Energie  $\sim$  qq eV ( $kT_e = 1 - 5$  eV)  
(11000 – 55000 K)

Densité (intégrale de  $\frac{dN_e}{d\varepsilon}$ ) faible / neutres  
 $10^{14}$  à  $10^{18} \text{ m}^{-3}$

# Plasma froid basse pression (2)

## → Système hors équilibre thermodynamique

taux d'ionisation faible :  $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  ← bilan entre taux de création et taux de perte

Neutres et ions « froids »

$T_g \sim 300 - 1\ 000\ K$  ( $kT_g \sim 0.026 - 0.086\ eV$ )

$\bar{v} \sim 400$  à  $700\ m/s$

Densité de neutres à 300 K:  $2.4 \cdot 10^{19} - 2.4 \cdot 10^{22}\ m^{-3}$

❖ Electrons: des particules (presque) comme les autres

Equilibre thermodynamique principalement fixé par les collisions e-e

Energie distribuée selon  $f(\varepsilon)$ , généralement considérée comme MB

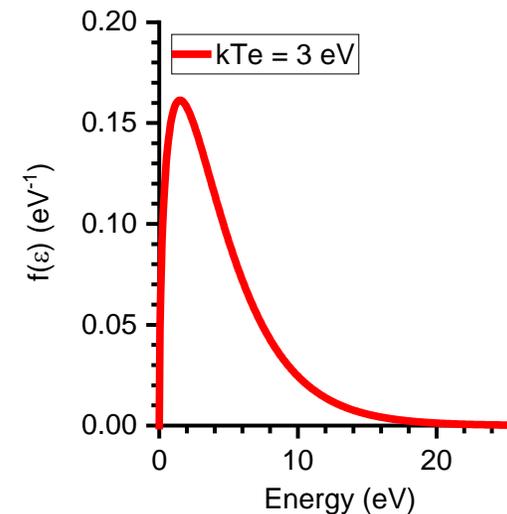
$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{1}{k T_e} \right]^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp \left[ -\frac{\varepsilon}{k T_e} \right]$$

Electrons « chauds »

$kT_e \sim 1 - 6\ eV$  ( $T_e \sim 11\ 000 - 70\ 000\ K$ )

$\bar{v} \sim 6 \cdot 10^5$  à  $2 \cdot 10^6\ m/s$

Densité électronique  $N_e$ :  $10^{14} - 10^{18}\ m^{-3}$



# Réacteur chimique à basse pression & basse température

## ❖ Interactions électrons – neutres

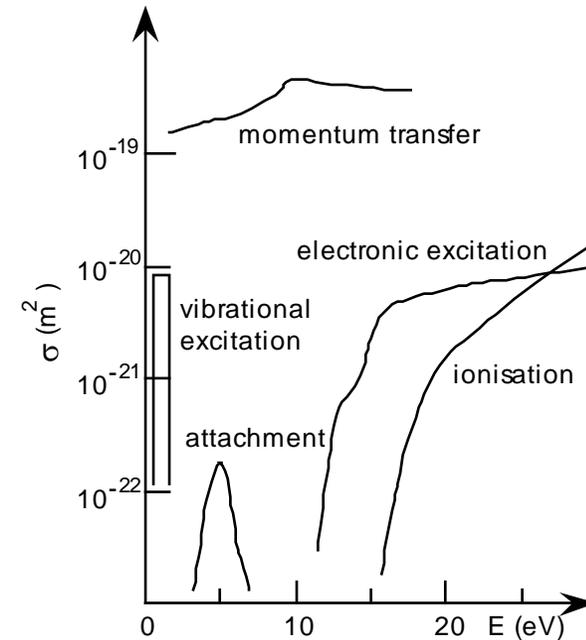
➔ Production d'espèces actives

Exemple plasma  $CF_4$

- dissociation  $CF_4 + e \rightarrow F, CF_3 + e$
- ionisation  $CF_4 + e \rightarrow CF_3^+ + F + 2e$
- excitation  $CF_3 + e \rightarrow CF_3^* + e$
- attachement  $CF_4 + e \rightarrow CF_4^- \rightarrow CF_3^- + F$

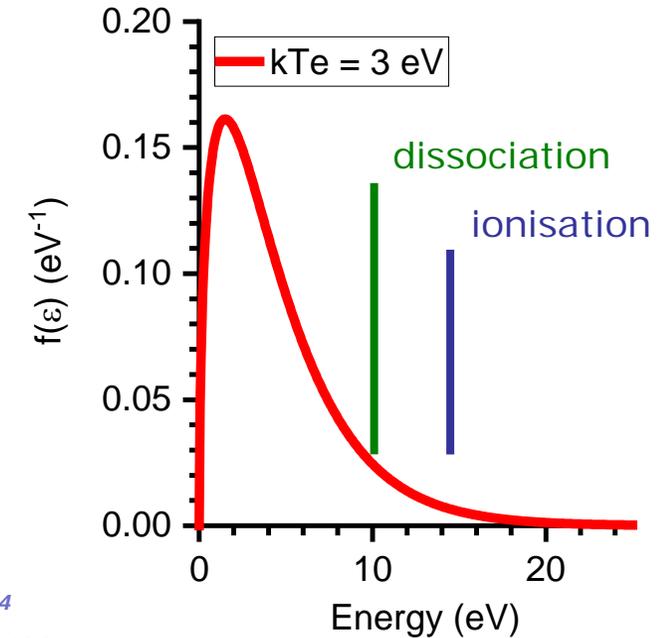
Taux de production  $R (m^{-3}s^{-1}) = K N_e N_M$

$$K = \int_{\varepsilon_{seuil}}^{\infty} \sigma(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} f(\varepsilon) d\varepsilon \text{ constante de réaction}$$



Sections efficaces pour  $CF_4$

H Winters et al. 1982 Phys. Rev. A 25 1420



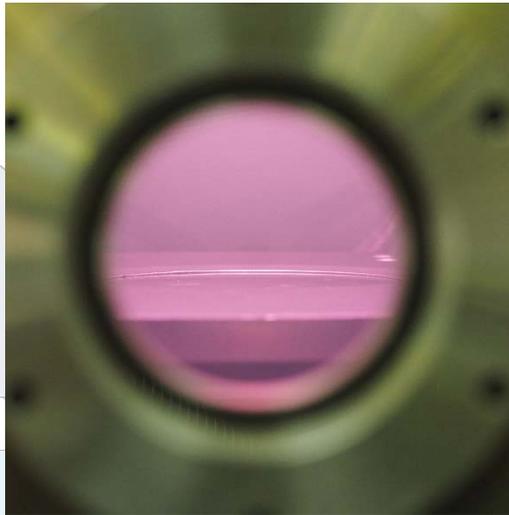
Données pour sections efficaces:

<https://www.nist.gov/pml/electron-impact-cross-sections-ionization-and-excitation-database>

[https://fr.lxcat.net/data/set\\_type.php](https://fr.lxcat.net/data/set_type.php)

# Procédés plasmas froids

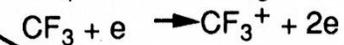
## ❖ Dépôt PECVD et gravure



croissance :  
couche  $CF_x$

Plasma  $CF_4$

Gas Phase Activation



Diffusion

Produit de gravure

gravure :  
 $SiF_4$

Chemisorption  
+ Reaction

Desorption

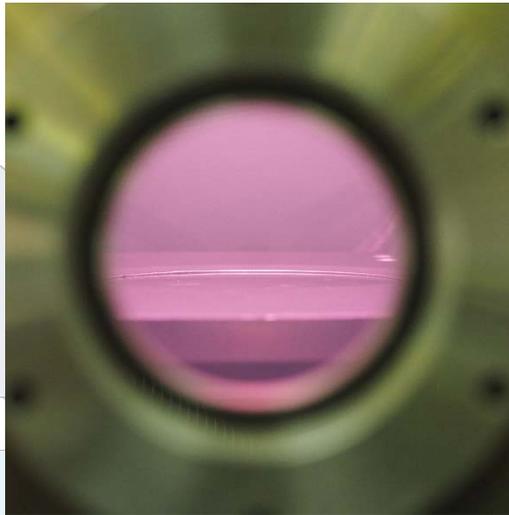
SUBSTRATE

Si

*T Mantei in Plasma Processing of Semiconductors  
Ed. F Williams NATO ASI series, 336 (1997) Kluwer*

# Procédés plasmas froids

## ❖ Dépôt PECVD et gravure



croissance :  
couche  $CF_x$



Plasma  $CF_4$

Gas Phase Activation



Diffusion

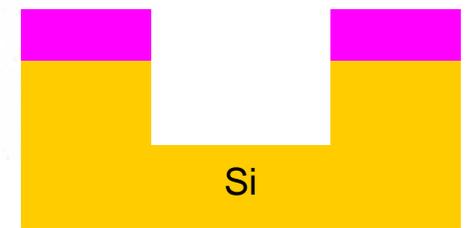
Produit de gravure

Chemisorption  
+ Reaction

Desorption

SUBSTRATE

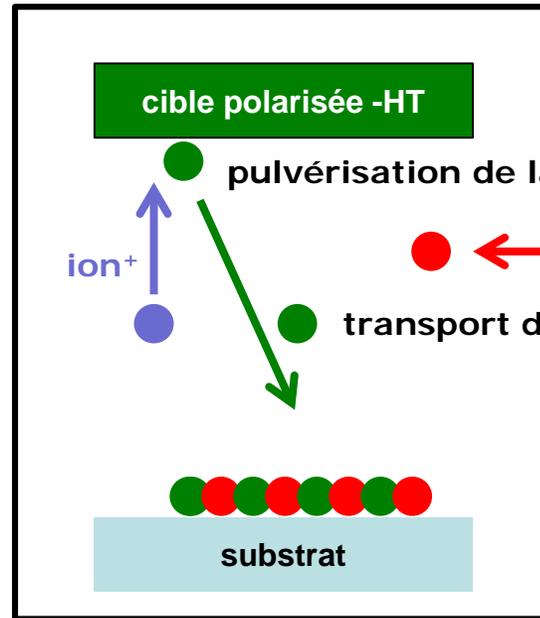
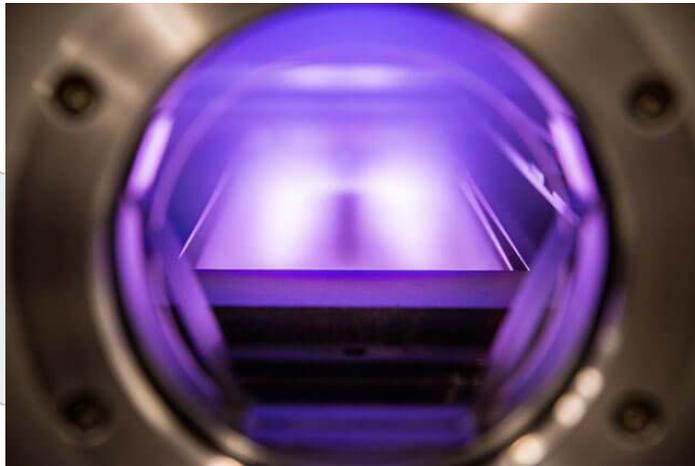
gravure :  
 $SiF_4$



*T Mantei in Plasma Processing of Semiconductors  
Ed. F Williams NATO ASI series, 336 (1997) Kluwer*

# Procédés plasmas froids

## ❖ Dépôt Pulvérisation



*A Anders (2010) Thin Solid Films 518 4087*

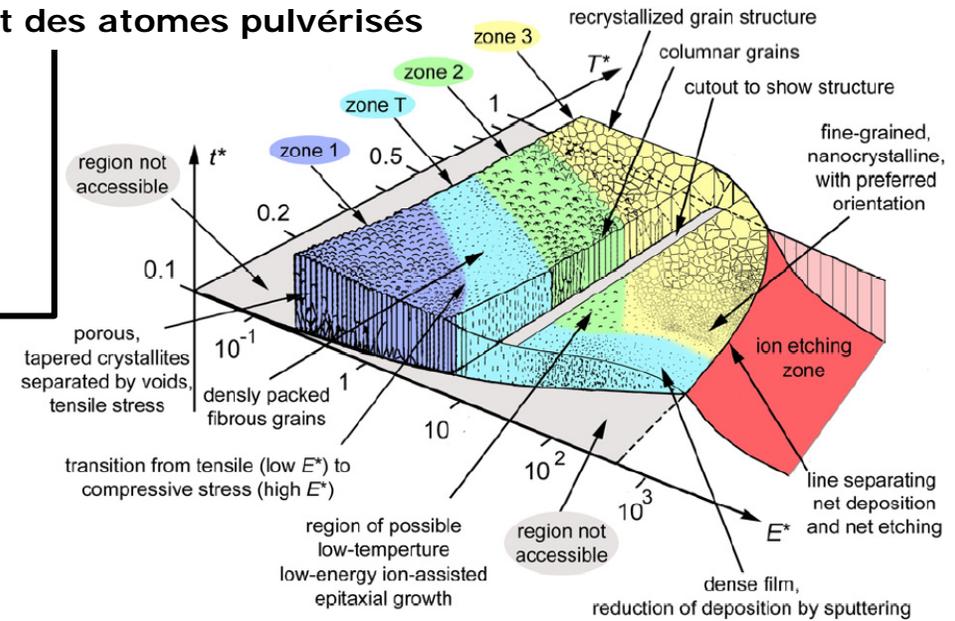


Fig. 1. Structure zone diagram applicable to energetic deposition; the generalized temperature  $T^*$  is given by Eq. (4), the normalized energy flux  $E^*$  by Eq. (5), and  $t^*$  represents the net thickness. The boundaries between zones are gradual and for illustration only. The numbers on the axes are for orientation only – the actual values depend on the material and many other conditions and therefore the reader should avoid reading specific values or predictions.

# Un système très complexe !!

❖ **Dans le plasma:** multitude de réactions  
=> atomes, radicaux, ion (et électrons, photons)

❖ **Aux surfaces**

Toutes les espèces interagissent avec les surfaces

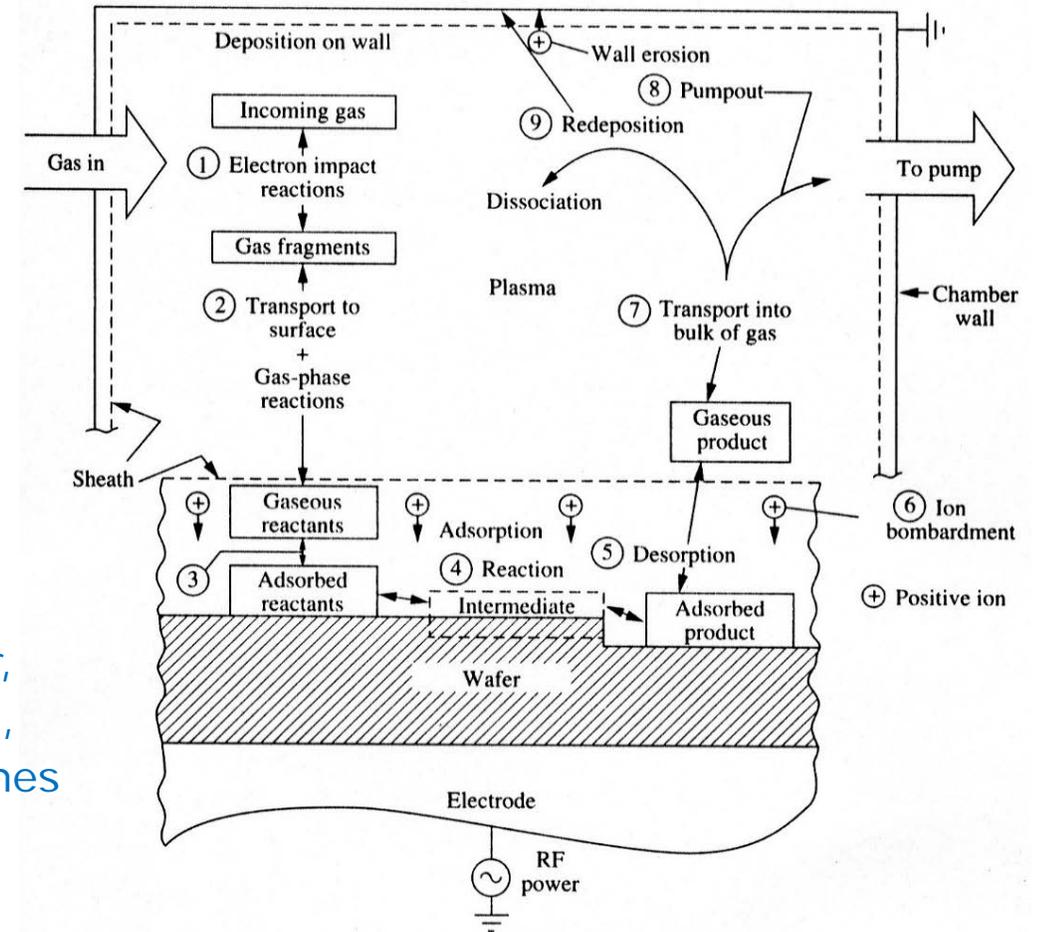
L'interaction varie selon les conditions,  
de bombardement ionique  
de température  
et la nature de la surface

Principaux mécanismes

croissance d'un film  
attaque chimique  
pulvérisation  
implantation  
greffage  
diffusion en volume (et réaction)

Un procédé peut combiner,  
intentionnellement ou non,  
plusieurs de ces mécanismes

G Oehrlein (1997) Surf. Sci. 386 222



---

# Equilibre Plasma - Surface

Notion de gaine – Bombardement ionique des surfaces

# Equilibre avec une surface

## ❖ Potentiel plasma – flux de Bohm

Une « réaction collective » pour maintenir le plasma

$$V_p > V_{surf} \quad \text{valeur type : } V_p \sim 15 - 20 V$$

Au voisinage de la surface :

Un champ électrique repousse les électrons et attire les ions positifs

Formation d'une gaine où  $N_e < N_i \Rightarrow \varphi_e = \varphi_i$

Ensemble décrit par la théorie de Bohm

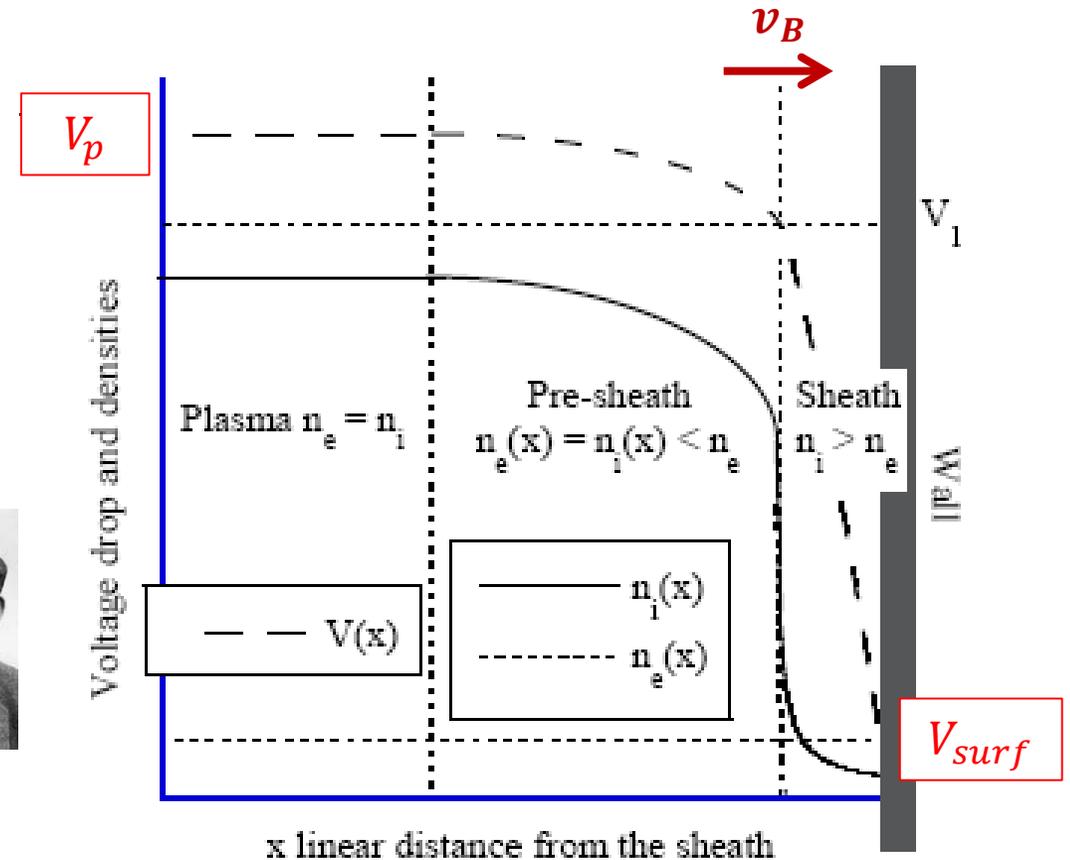
- o gaine non collisionnelle
- o distribution MB pour les électrons

David Bohm



→ vitesse des ions à l'entrée de gaine :  $v \geq v_B = \left[ \frac{k T_e}{M_i} \right]^{1/2}$

→ flux d'ions à la paroi :  $\varphi_B = N_e \left[ \frac{k T_e}{M_i} \right]^{1/2} \exp \left[ -\frac{1}{2} \right]$  (en négligeant leur vitesse thermique initiale)



*D Bohm, "The characteristics of electrical discharges in magnetic fields", eds. A Guthrie and RK Wakerling (McGraw-Hill, New York, 1949)*

# Equilibre avec une surface (2)

## ❖ Surface isolée de la masse

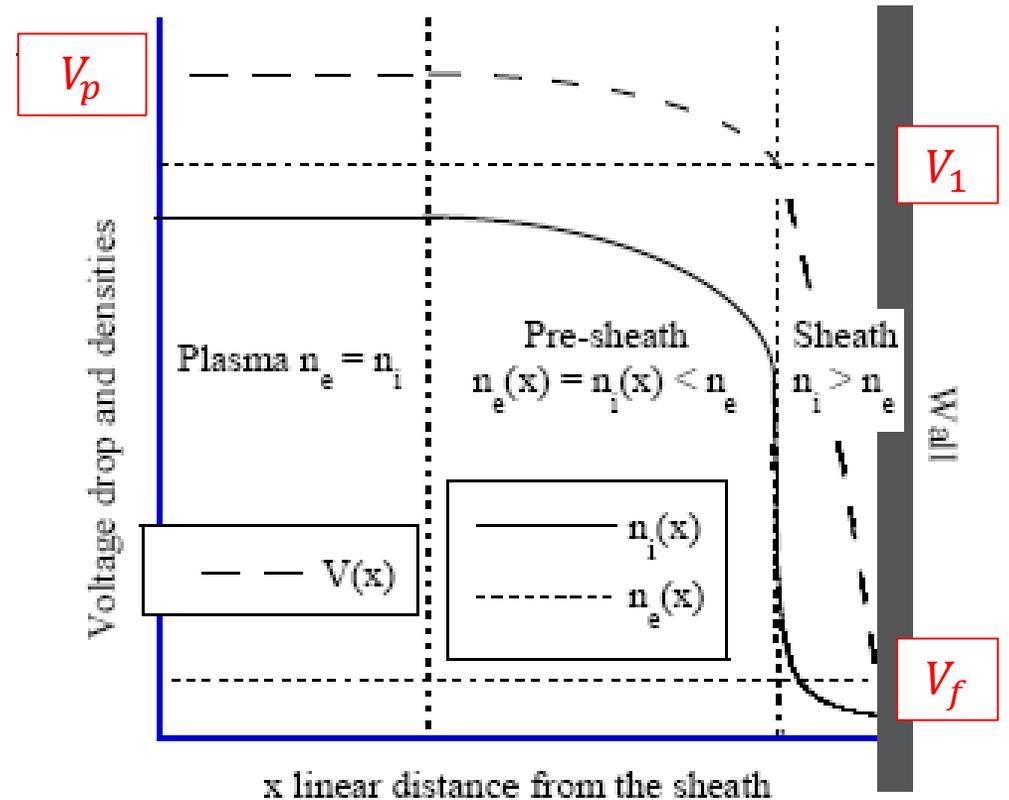
Potentiel aux bornes de la gaine  
il est tel que  $\varphi_i = \varphi_e$  à la surface

$$V_1 - V_f = \frac{1}{2} \frac{k T_e}{e} \ln \left[ \frac{M_i}{2 \pi m} \right]$$

Potentiel de la surface par rapport au plasma

$$V_p - V_f = \frac{1}{2} \frac{k T_e}{e} \left[ 1 + \ln \left[ \frac{M_i}{2 \pi m} \right] \right]$$

(en négligeant la vitesse thermique initiale des ions)



# Equilibre avec une surface (3)

## ❖ Surface polarisée en RF

Le potentiel de la surface ( $V_{surf}$ ) est modulé par la tension RF

Les électrons sont attirés par la demie période  $V_{RF} > 0$

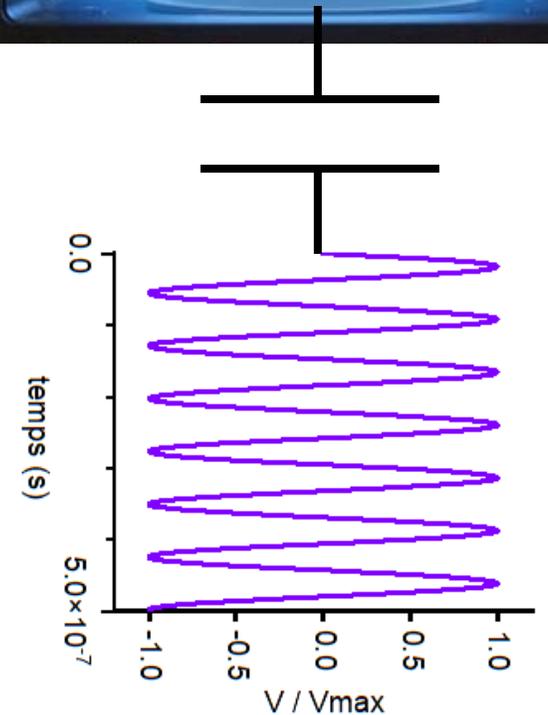
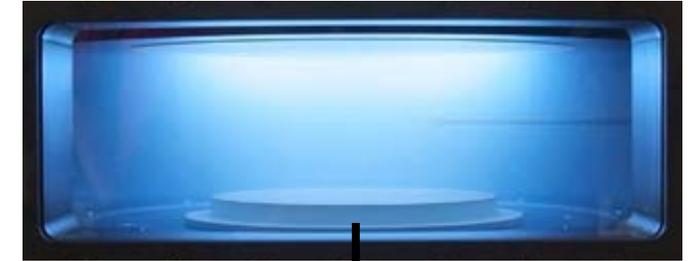
Les ions positifs par la demie période  $V_{RF} < 0$

La réponse ( $\varphi_i(t), \varphi_e(t)$ ) dépend des fréquences propres

fréquence plasma des électrons  $\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{e^2 N_e}{m \epsilon_0} \right]^{1/2}$

fréquence plasma des ions  $\nu_i = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{e^2 N_i}{M_i \epsilon_0} \right]^{1/2}$

$N_e, N_i$ ( $m^{-3}$ )	$10^{14}$	$10^{16}$	$10^{18}$
$\nu_e$ (Hz)	$9 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^8$	$9 \cdot 10^9$
Ar+ $\nu_i$ (Hz)	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$

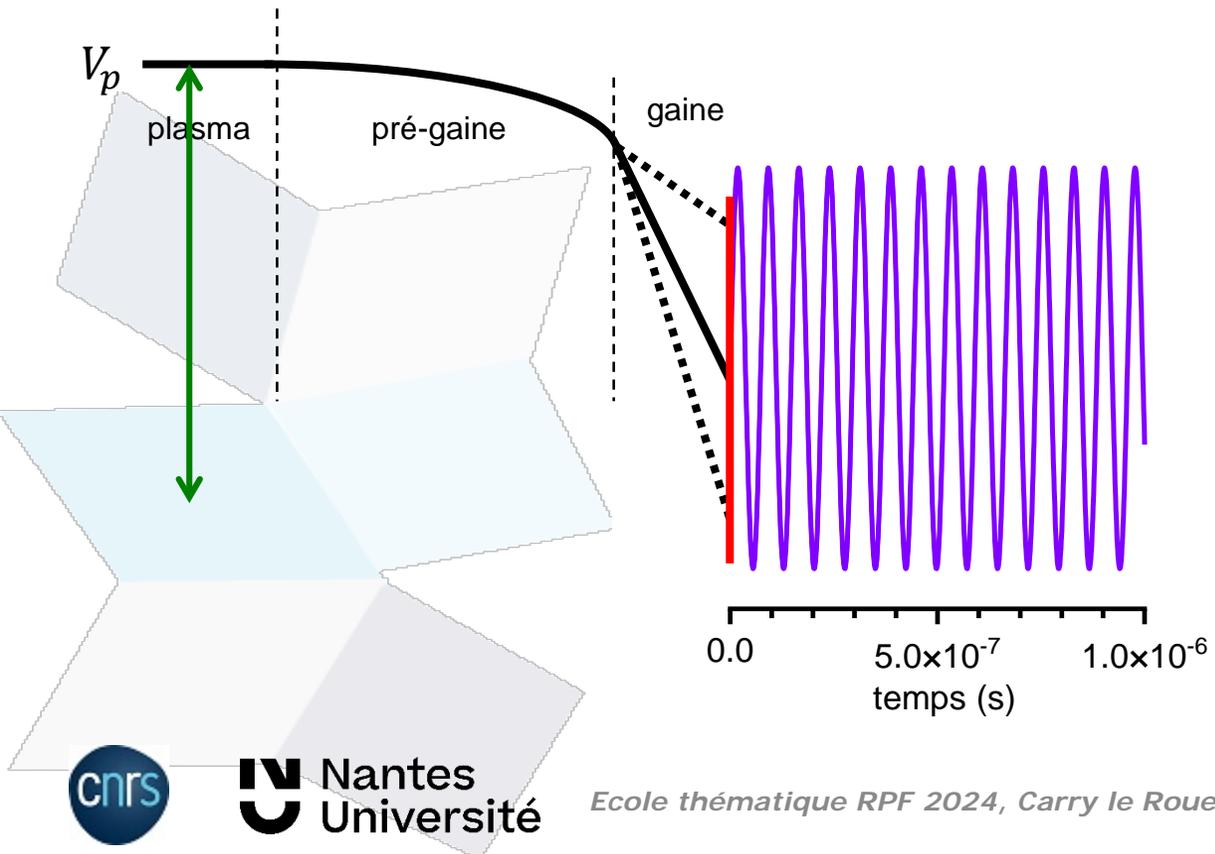


# Equilibre avec une surface (4)

## ❖ Surface polarisée en RF

exemple à 13.56 MHz, plasma Ar,  $N_e = N_i = 10^{16} \text{ m}^{-3}$

les électrons ( $\nu_e \sim 900 \text{ MHz}$ ) sont sensibles à  $V_{\text{RF}}$  mais les ions  $\text{Ar}^+$  ( $\nu_i \sim 3 \text{ MHz}$ ) sont peu sensibles à  $V_{\text{RF}}$



# Equilibre avec une surface (4)

## ❖ Surface polarisée en RF

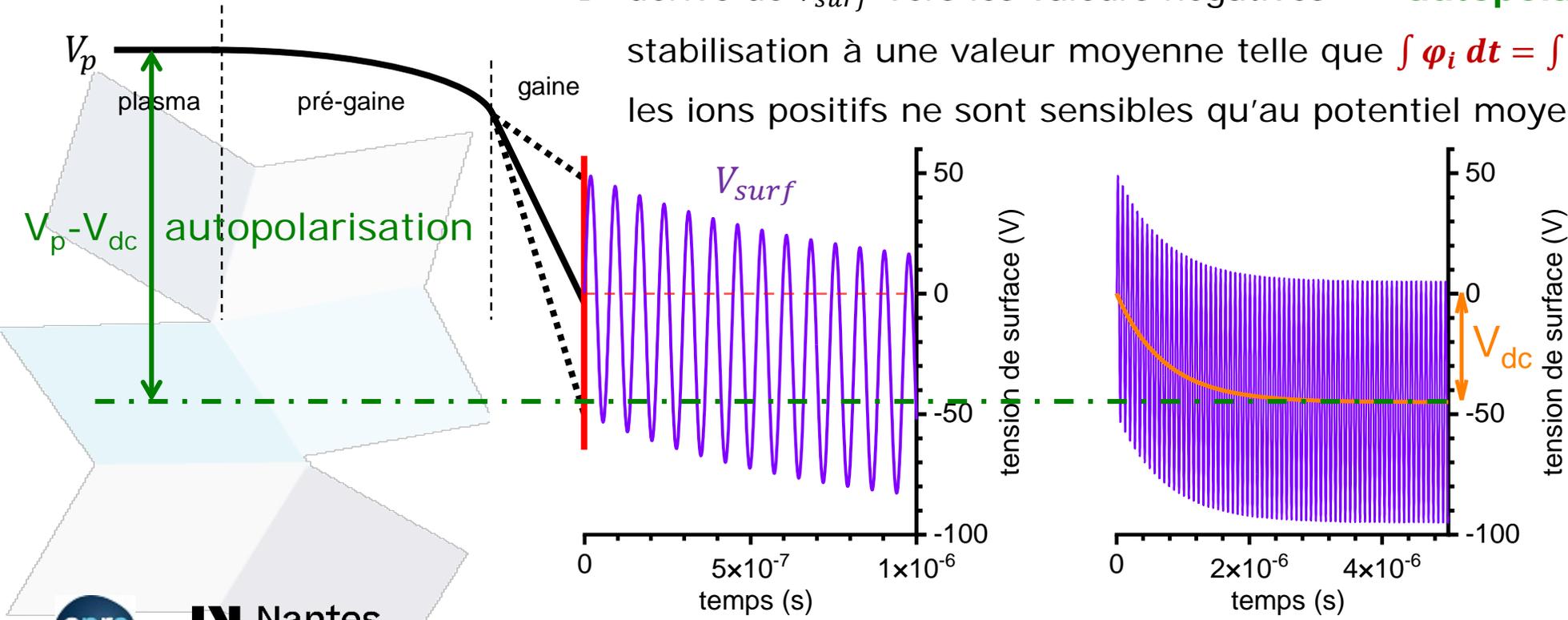
exemple à 13.56 MHz, plasma Ar,  $N_e = N_i = 10^{16} \text{ m}^{-3}$

les électrons ( $v_e \sim 900 \text{ MHz}$ ) sont sensibles à  $V_{RF}$  mais les ions  $\text{Ar}^+$  ( $v_i \sim 3 \text{ MHz}$ ) sont peu sensibles à  $V_{RF}$

→ dérive de  $V_{surf}$  vers les valeurs négatives => **autopolarisation**

stabilisation à une valeur moyenne telle que  $\int \varphi_i dt = \int \varphi_e dt$  sur une période RF

les ions positifs ne sont sensibles qu'au potentiel moyen  $V_p - V_{dc}$



# Equilibre avec une surface (5)

## ❖ Dimension de la gaine

$$S = \lambda_D \left[ \frac{eV_{surf}}{kT_e} \right]^{3/4}$$

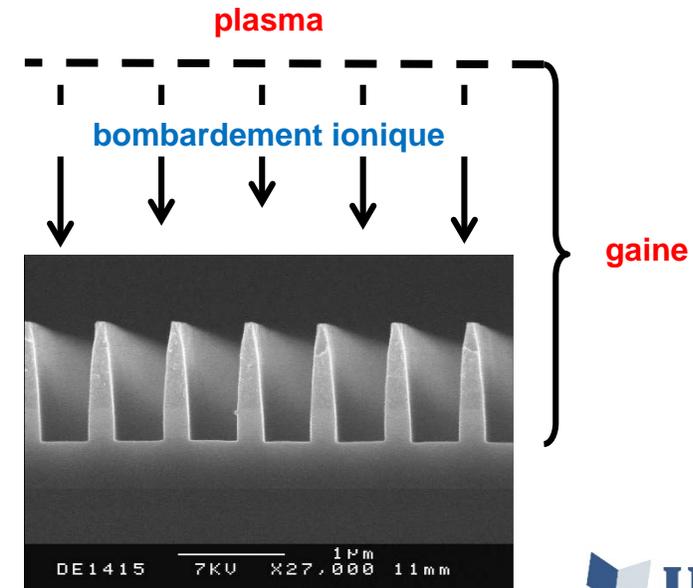
En polarisation RF => valeur moyenne

$$\bar{S} = \lambda_D \left[ \frac{e|V_p - V_{dc}|}{kT_e} \right]^{3/4} = \lambda_D \left[ \frac{|V_p - V_{dc}|}{T_e(eV)} \right]^{3/4}$$

La gaine ne suit pas le contour d'un motif micronique

$T_e = 3 \text{ eV}, V_p = 20 \text{ V}, V_{dc} = -200 \text{ V}$

$N_e \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$10^{14}$	$10^{16}$	$10^{18}$
$\lambda_D \text{ (m)}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$
$\bar{S} \text{ (m)}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$



# Distribution en énergie des ions – polarisation RF 13.56 MHz

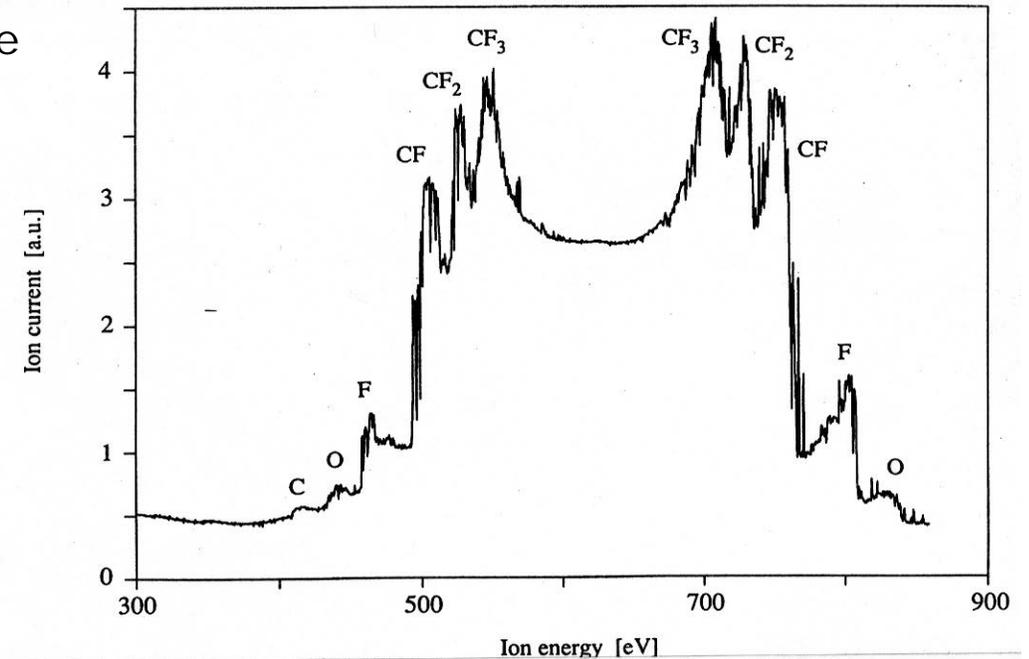
## ❖ Gaine non collisionnelle

Les ions ont une énergie modulée par la tension RF autour de

$$\bar{E}_i = e[\bar{V}_p - V_{dc}]$$

L'étalement de la distribution reflète la réponse des ions à la fréquence RF

$$\Delta E = \frac{4}{\pi} \bar{E}_i \frac{v_i}{v_{RF}}$$



*D Kuyper, H Hopman (1990) J. Appl. Phys. 67 1229*  
*P Benoit-Cattin et al. (1968) J. Appl. Phys. 39 5723*

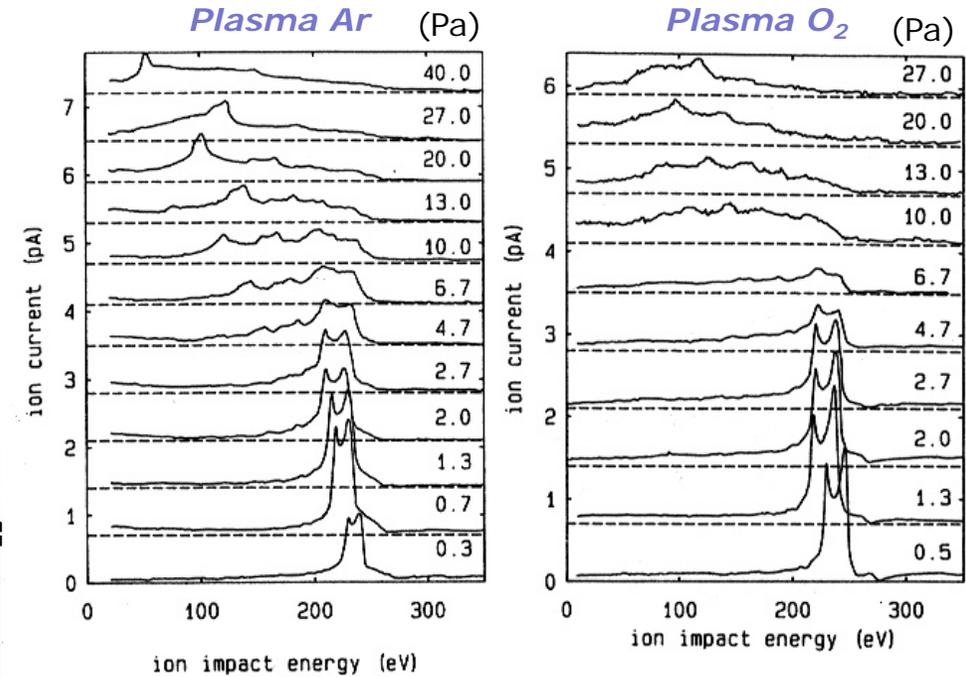
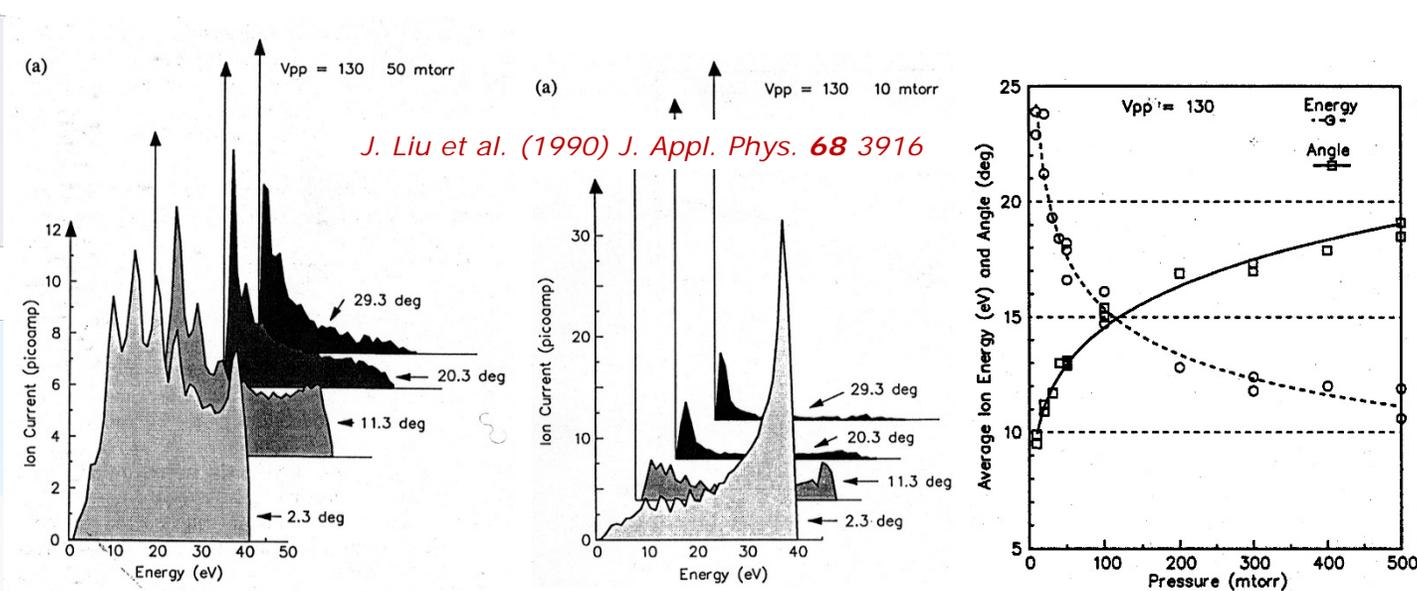
# Distribution en énergie des ions – polarisation RF 13.56 MHz

## ❖ Effet de la pression

gaine collisionnelle quand  $P \nearrow (> 2 \text{ Pa})$

Collisions élastiques  $\rightarrow$  perte d'énergie & redistribution angulaire

Collisions inélastiques  $\rightarrow$  structures, distribution angulaire étroite



*A Manenshijn et al. (1991) J. Appl. Phys. 69 1253*

# Distribution en énergie - polarisation BF (25 - 400 kHz)

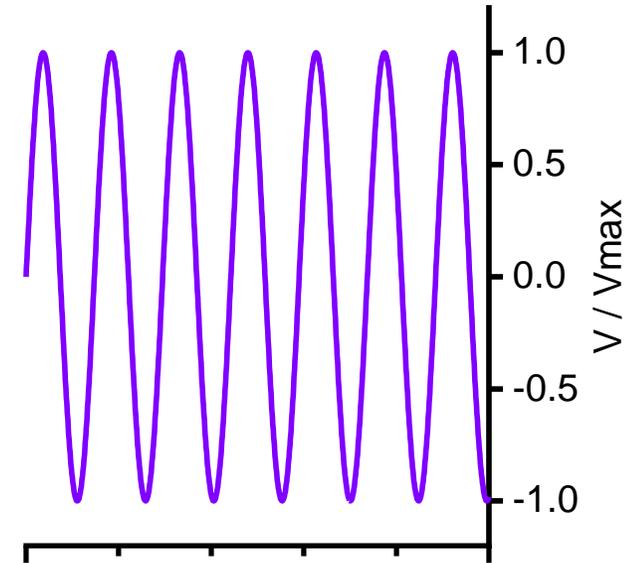
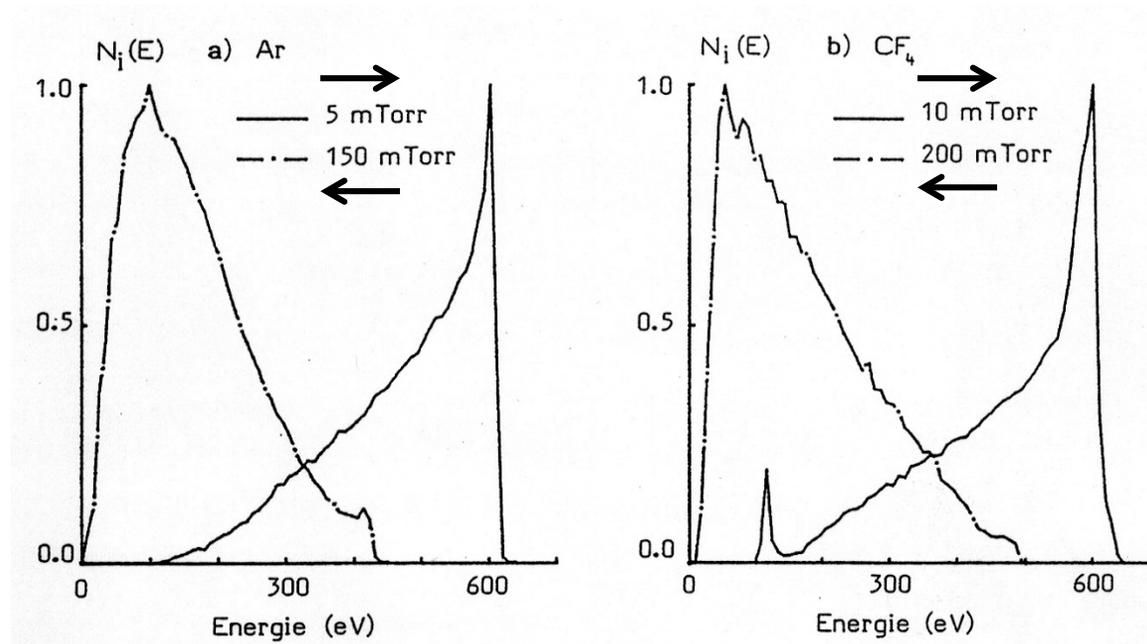
Les ions répondent à la fréquence appliquée → pas d'autopolarisation  $V_{dc} = 0$

A basse pression la distribution reflète:

le temps de transit dans la gaine

la modulation de la tension et la modulation spatiale de la gaine

A haute pression la distribution est contrôlée par les collisions dans la gaine



# En résumé

---

- ❖ **Toutes** les surfaces reçoivent un flux d'ions positifs
- ❖ Le flux d'ions est typiquement le flux de Bohm (gaine non collisionnelle ~  $P < 0.02$  mbar)
- ❖ Ces ions sont accélérés vers la surface au cours de la traversée de la gaine
- ❖ La distribution en énergie des ions dépend de la pression,  
de la fréquence de la polarisation
- ❖ La maîtrise de l'énergie (et du flux) des ions est un point crucial dans les procédés avancés  
=> exposés de Cédric, Emilie, Gilles...  
Stratégies: plasma pulsé, plasma et polarisation pulsés, ALE, ALD, HiPIMS...

---

# Mécanismes Neutres - Surface

Présentation de quelques concepts

# Notions de base

❖ **Taux de couverture** :  $\theta = n/n_s$

rapport entre la densité surfacique  $n$  d'espèces adsorbées et la densité de sites d'adsorption  $n_s$

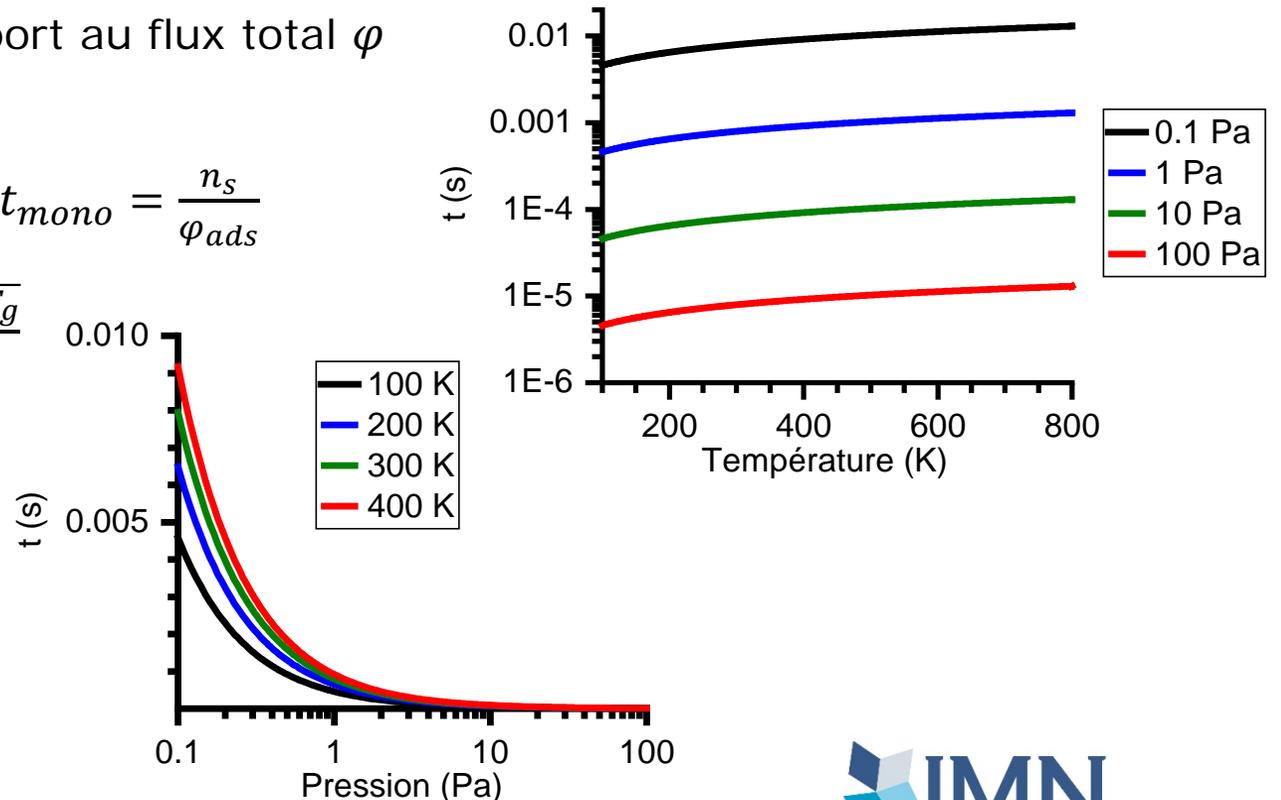
❖ **Coefficient de collage** ou probabilité d'adsorption :  $\alpha$

fraction de flux incident adsorbé  $\varphi_{ads}$  par rapport au flux total  $\varphi$

❖ **Temps de formation d'une monocouche** :  $t_{mono} = \frac{n_s}{\varphi_{ads}}$

si  $\alpha = 1$  et désorption nulle  $\rightarrow t_{mono} = n_s \frac{\sqrt{2 \pi M k T_g}}{P}$

exemple pour  $SF_6$  (avec  $n_s = 10^{19} \text{ m}^{-2}$ )



# Notions de base

---

❖ **Physisorption** : adsorption sans changement de structure chimique de l'adsorbat ou de la surface

❖ **Chimisorption** : adsorption avec changement de structure chimique  
Liaison chimique entre l'adsorbat et la surface, formation d'un composé...

❖ **Réaction de surface** : réaction chimique (formation d'un composé) ne se produisant qu'à l'interface entre un matériau et le milieu ambiant

# Physisorption

❖ **Interaction dipolaire entre l'espèce A et la surface** → potentiel, Lennard-Jones par ex.

→ Prise en compte de la structure (périodique ?) du solide  
Sites d'adsorption localisés aux minima de  $U(x,y,z)$

❖ **Temps de résidence**

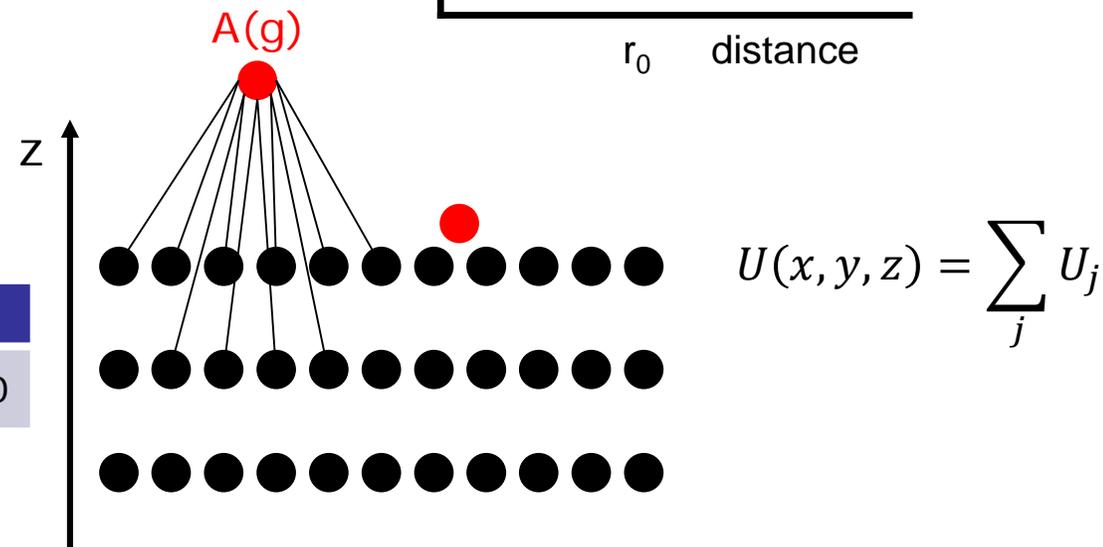
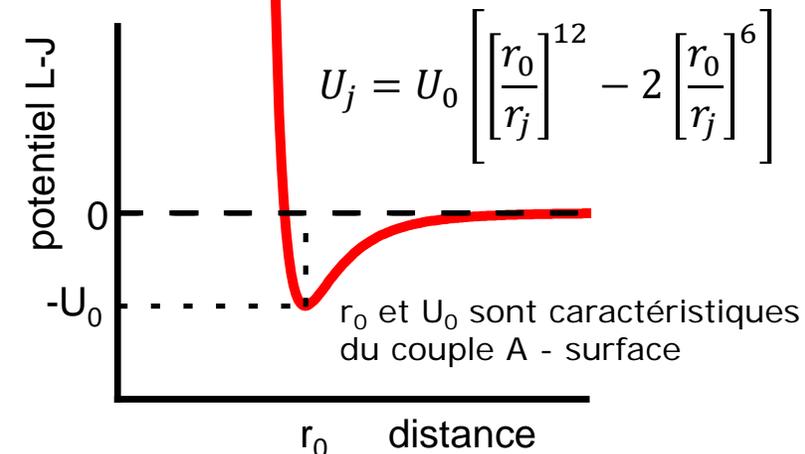
L'agitation thermique peut permettre à l'espèce A de passer d'un site à un autre, ou de désorber

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_d}{kT}\right]$$

$\tau_0 \sim 10^{-12}$  s, période de vibration de l'espèce

T (K)	100	200	300	400	500	600
$\tau$ (s)	3.9	2E-6	1.6E-8	1.4E-9	3.3E-10	1.2E-10

$E_d = 0,2$  eV

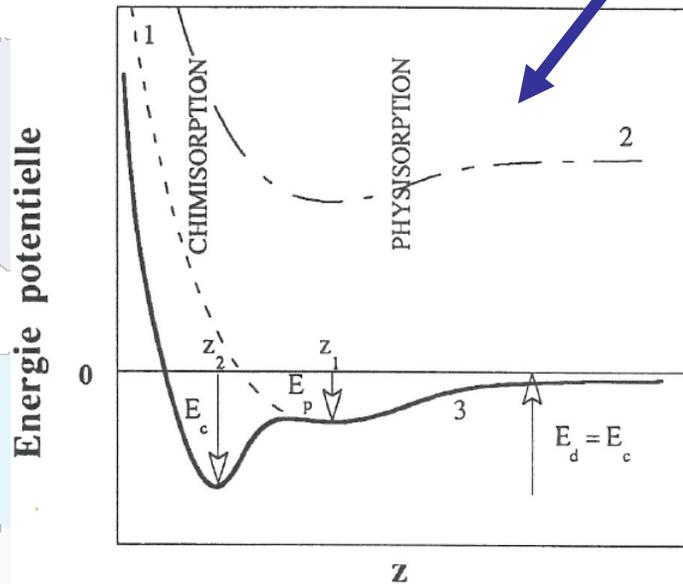


# Chimisorption – cas d'une espèce AB

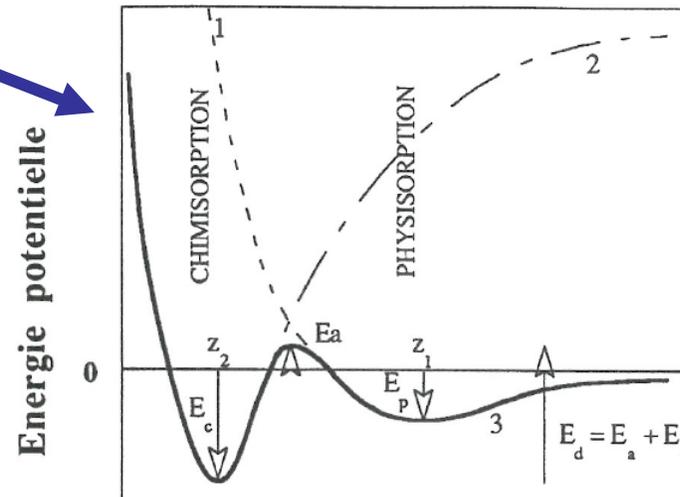
Courbe 1 :  $E_p(z)$  de physisorption de AB  
 Courbe 2 : Energie du système A + B  
 Courbe 3 :  $E_p(z)$  d'interaction avec le substrat S

Situation bcp plus complexe, qui dépend fortement du couple adsorbat / substrat

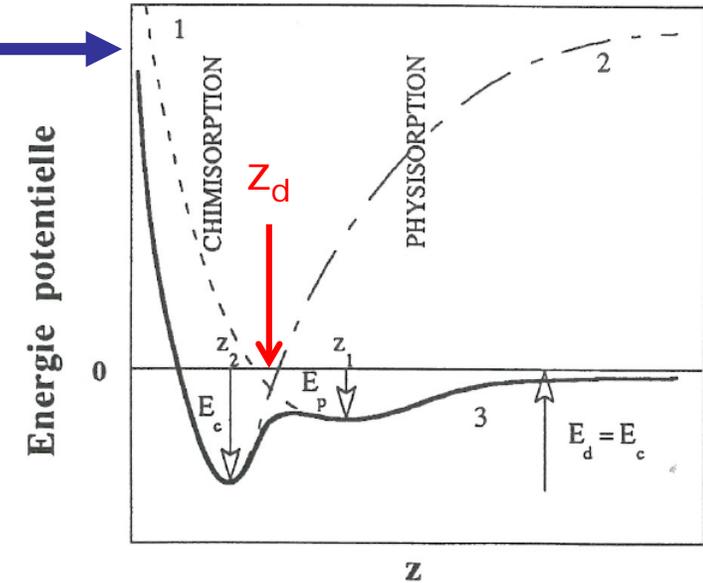
- ❖ Chimisorption dissociative spontanée
- ❖ Chimisorption dissociative activée
- ❖ Chimisorption moléculaire



AB chimisorbée sans dissociation



AB physisorbée  
 barrière  $E_a$  => apport énergie (T, ions...)  
 dissociation, A et B se lient à S



$Z < Z_d$  dissociation de AB  
 A et B se lient à S

$E_d = 1.0 \text{ eV}$

T (K)	100	200	300	400	500	600
$\tau$ (h)	6.3E34	4.1E9	16.9	1.1E-3	3.3E-6	6.9E-8

# Chimisorption vs Physisorption

## ❖ Chimisorption

$E_c \sim 0.5 \text{ à } 10 \text{ eV}$

$\tau > h$  (@300K)

$Z_{eq}$  plus faible

Interaction de type liaison chimique

## ❖ Physisorption

$E_p \sim 0.1 \text{ à } 0.5 \text{ eV}$

$\tau < \mu s$  (@300K)

$Z_{eq} \sim 0.5 \text{ nm}$

Interaction dipolaire

# Cinétique de l'adsorption

Irving Langmuir

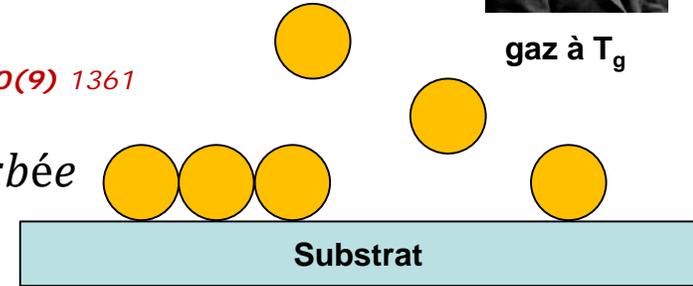


## ❖ Adsorption monocouche, modèle de Langmuir

I Langmuir (1918)  
J. Am. Chem. Soc. **40(9)** 1361

**équilibre réactionnel** : molécule + site d'adsorption  $\rightleftharpoons$  molécule adsorbée

**adsorption** : Collage proportionnel au nb de sites vacants,  $\alpha = \alpha_0 [1 - \theta]$



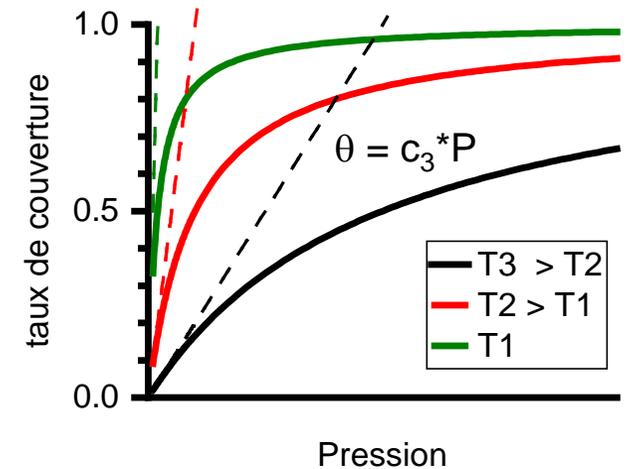
→ flux adsorbé :  $\varphi_{ads} = \alpha \varphi = \alpha_0 [1 - \theta] \frac{P}{\sqrt{2 \pi M k T_g}} \sim a P [1 - \theta]$

**désorption** :  $-dn = n \frac{dt}{\tau}$

→ flux désorbé :  $\varphi_{des} = -\frac{dn}{dt} = \frac{n}{\tau_0} \exp\left[-\frac{E_d}{kT}\right] = \frac{n_s}{\tau_0} \theta \exp\left[-\frac{E_d}{kT}\right] \sim b \theta$

A l'équilibre,  $\varphi_{ads} = \varphi_{des}$

→  $\theta = \frac{c P}{1 + c P}$ , avec  $c = \frac{\alpha_0 \tau_0}{n_s \sqrt{2 \pi M k T_g}} \exp\left[\frac{E_d}{kT}\right]$  « isotherme de Langmuir »



$v_{ads} = k_{ads} n_s [1 - \theta]$  et  $v_{des} = k_{des} n_s \theta \rightarrow c = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$  est la constante de d'équilibre de la réaction

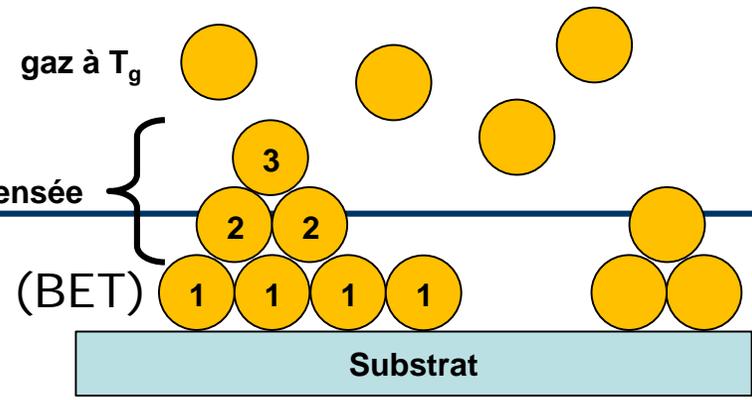
# Cinétique de l'adsorption (2)

## ❖ Adsorption multicouche, modèle de Brunauer, Emmet, Teller (BET)

**hypothèses** : Chaque couche obéit au modèle de Langmuir

L'énergie de désorption d'une espèce « 1 » adsorbée sur le substrat, non recouverte par une couche supérieure est celle du modèle de Langmuir ( $E_d$ )

Les couches « 2 » et au-delà forment une couche condensée, l'énergie de désorption de la  $i^{\text{ème}}$  couche non recouverte est indépendante de  $i$  et notée  $E_{cc} = \frac{Q_{vap}}{N}$ ,  $Q_{vap}$  chaleur de vaporisation



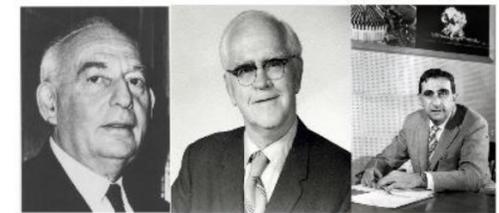
Pour chaque couche on a l'équilibre  $\text{molécule du gaz} + \text{site d'adsorption "i-1"} \rightleftharpoons \text{molécule adsorbée "i"}$

*S Brunauer, P H Emmet, E Teller (1938) J. Am. Chem. Soc. 60(2) 309*

Pour  $i = 1$  :  $k_{ads,0} n_0 P = k_{des,1} n_1 \Rightarrow n_1 = k_{ads,0} \tau_0 \exp\left[\frac{E_d}{kT}\right] P n_0$

Pour  $i \neq 1$  :  $k_{ads,i-1} P n_{i-1} = k_{des,i} n_i \Rightarrow n_i = k_{ads,i-1} \tau_{0,i} \exp\left[\frac{E_{cc}}{kT}\right] P n_{i-1}$

$\Rightarrow n_i = \left[ k_{ads,i} \tau_{0,i} \exp\left[\frac{E_{cc}}{kT}\right] P \right]^{i-1} n_1 = P^{i-1} K^{i-1} n_1$



Stephen Brunauer Paul Emmett Edward Teller

$k_{ads,i-2} \tau_{0,i-1} \exp\left[\frac{E_{cc}}{kT}\right] P n_{i-2}$

# Cinétique de l'adsorption (3)

$$n_i = n_1 P^{i-1} K^{i-1} \quad n_1 = k_{ads} n_0 \tau_0 P \exp\left[\frac{E_d}{kT}\right]$$

$$\rightarrow n_i = c n_0 P^i K^i, \text{ avec } c = \frac{k_{ads} \tau_0}{k_{ads,i} \tau_{0,i}} \exp\left[\frac{E_d - E_{cc}}{kT}\right]$$

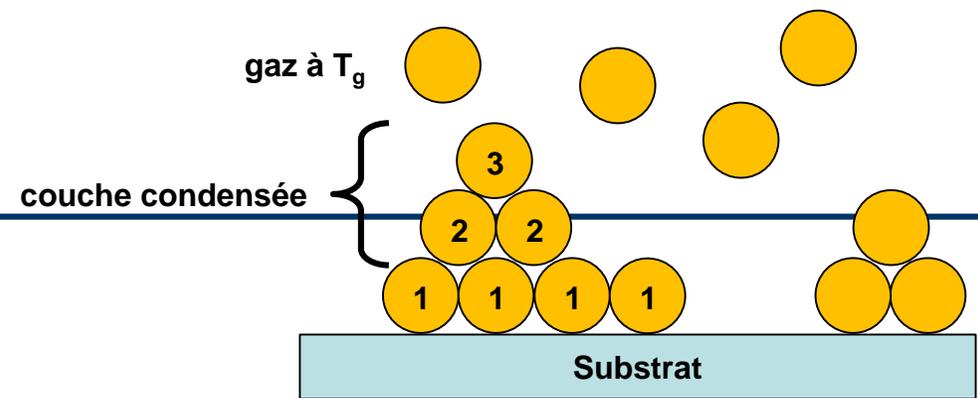
**densité surfacique de molécules adsorbées** :  $n_T = \sum_{i=1}^{\Omega} i n_i$

**densité surfacique de sites d'adsorption** :  $n_S = \sum_{i=0}^{\Omega} n_i$

**taux de recouvrement** :

$$\theta = \frac{n_T}{n_S} = \frac{c n_0 \sum_1^{\Omega} i K^i P^i}{n_0 + c n_0 \sum_1^{\Omega} K^i P^i} = \frac{c \sum_1^{\Omega} i K^i P^i}{1 + c \sum_1^{\Omega} K^i P^i}$$

$$\theta \sim \frac{c K P}{(1 - K P) [1 + (c - 1) K P]}$$



Rappel:

$$\sum_1^{\infty} Z^{i-1} = \frac{1}{1-Z}$$

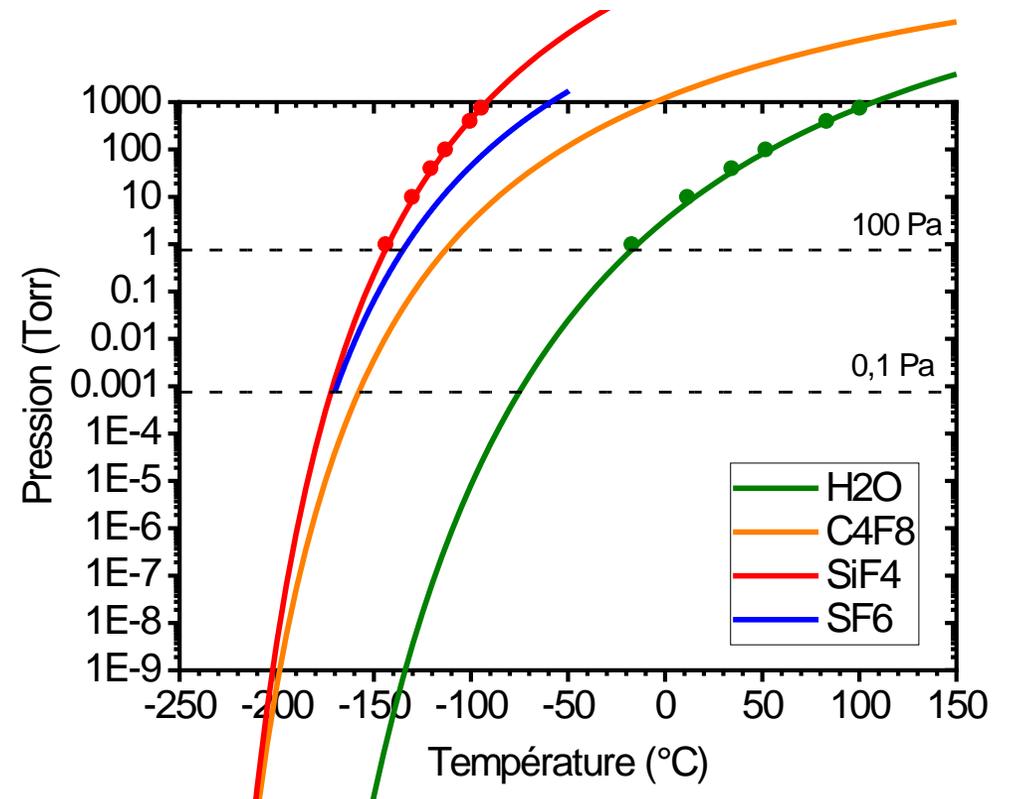
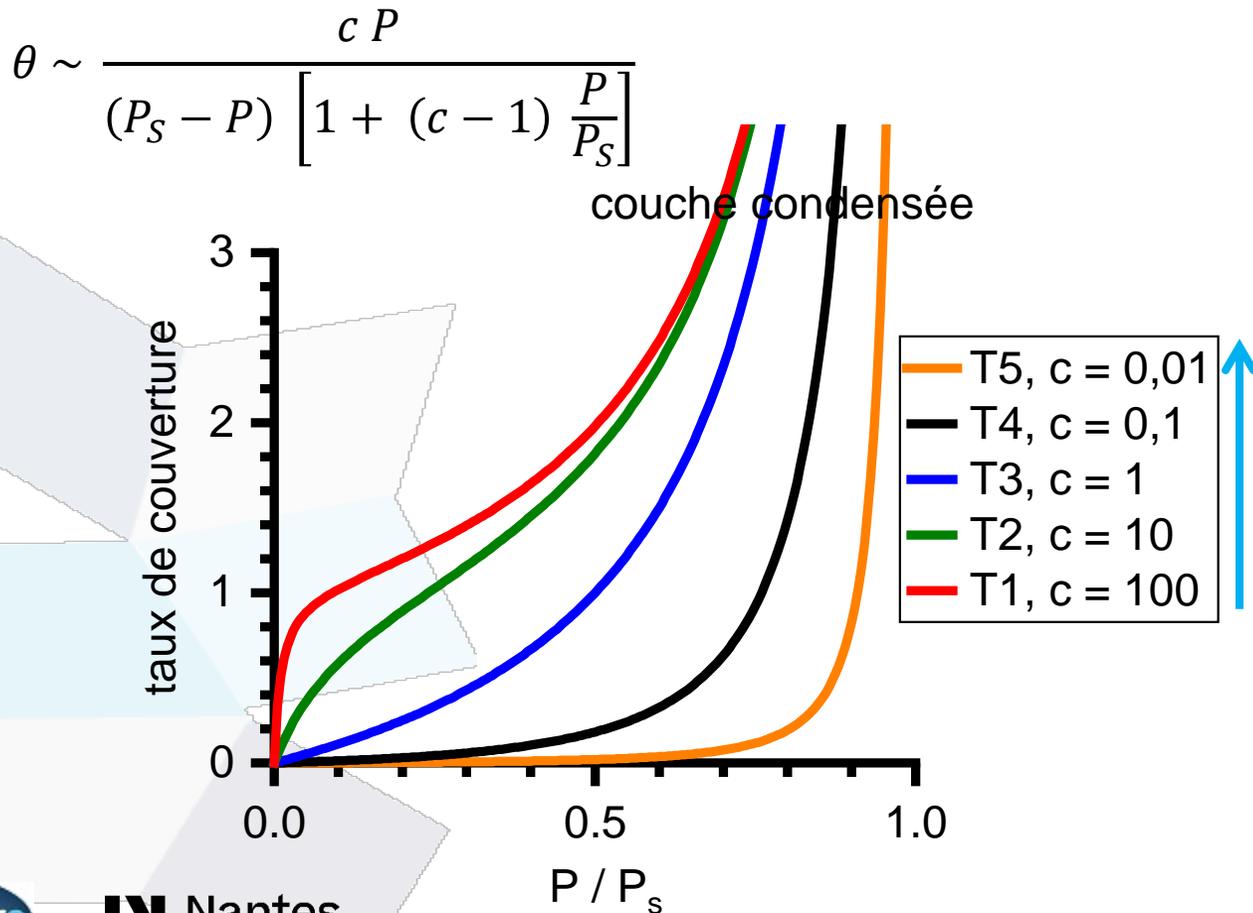
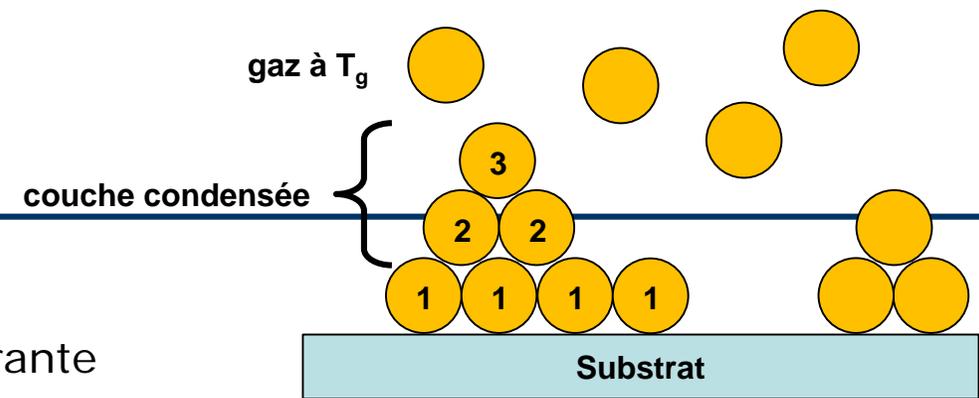
$$\sum_1^{\infty} i Z^{i-1} = \frac{1}{[1-Z]^2}$$

avec  $Z < 1$

# Cinétique de l'adsorption (4)

## équilibre phase gazeuse – phase condensée

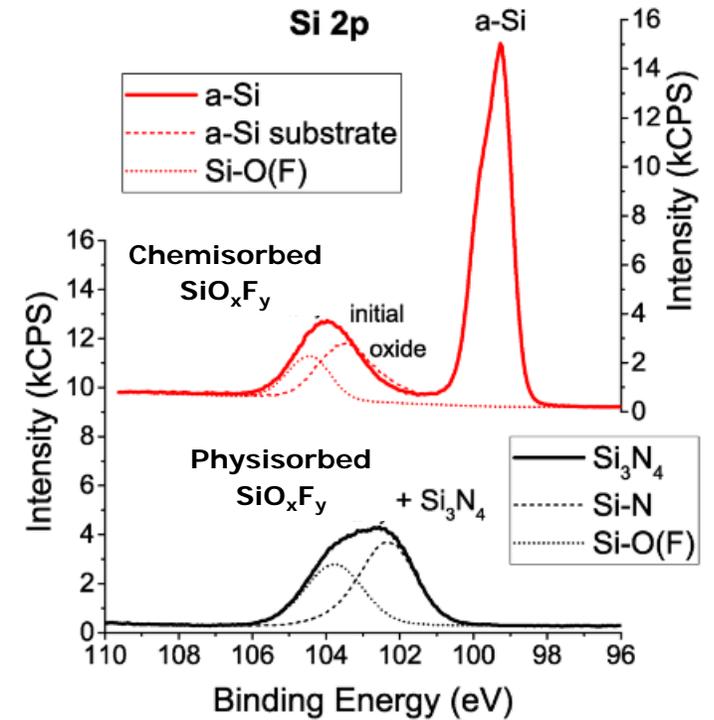
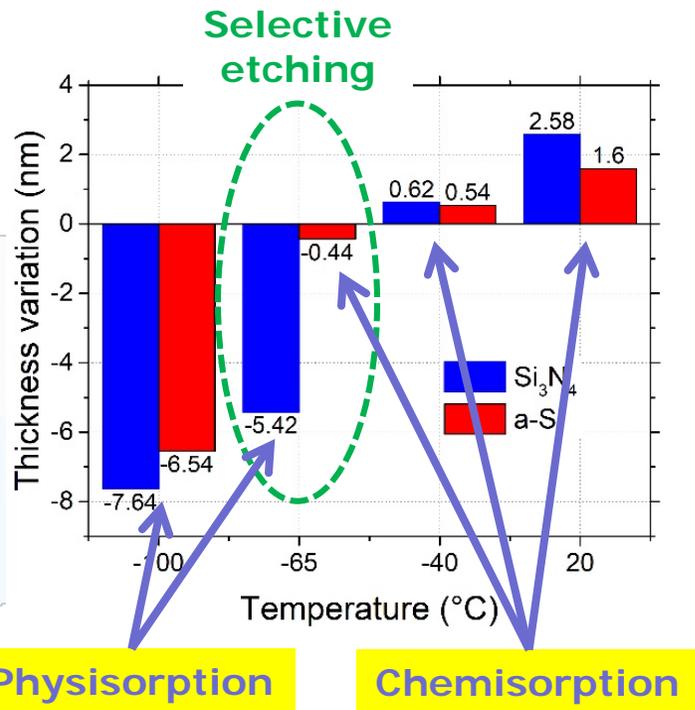
→ la constante K est l'inverse de la pression de vapeur saturante



# Physisorption vs Chimisorption en gravure cryo

- ❖ Gravure sélective de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / a-Si  
procédé cyclé plasma  $\text{SiF}_4\text{-O}_2$  / plasma Ar

G Antoun et al. (2022) J. Vac Sci. Technol. A 40 052601



Analyse XPS *in situ* XPS à  $-65^\circ\text{C}$   
après l'étape plasma  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$

Chimisorption → croissance d'un film  $\text{SiO}_x\text{F}_y$   
Physisorption → gravure durant l'étape plasma Ar

# Cinétique réactionnelle

❖ **Réaction unimoléculaire:**  $A + \text{Surface} \rightarrow AS \rightarrow \text{Produit}$

adsorption:  $A + \text{Surface} \rightarrow AS$   $k_{ads} (1 - \theta) \varphi_A n_s$       désorption:  $AS \rightarrow A + \text{Surface}$   $k_{des} \theta n_s$

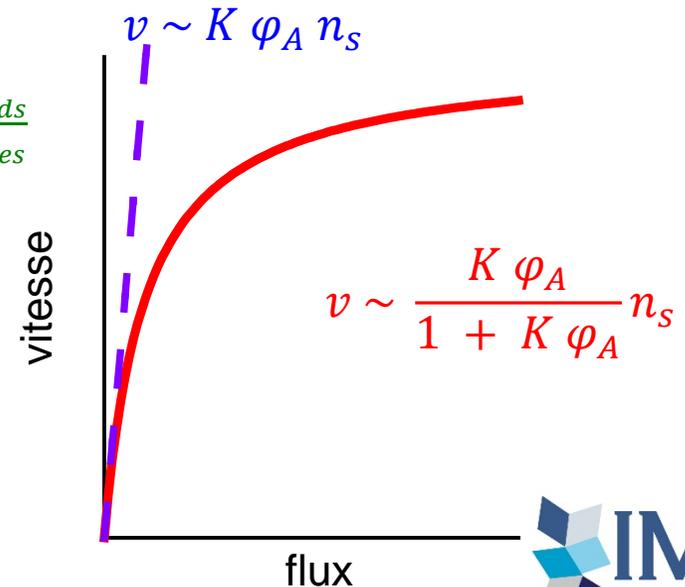
réaction:  $AS \rightarrow \text{Produit}$   $k \theta n_s$

vitesse de réaction:  $v = k \theta n_s$

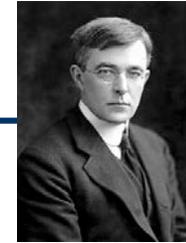
état stationnaire:  $\frac{d\theta}{dt} = 0 \Rightarrow k_{ads} (1 - \theta) \varphi_A n_s - k_{des} \theta n_s - k \theta n_s = 0 \rightarrow \theta = \frac{k_{ads} \varphi_A}{k_{ads} \varphi_A + k_{des} + k}$

cinétique limitée par la réaction  $\Rightarrow v \sim \frac{K \varphi_A}{1 + K \varphi_A} n_s$  avec  $K = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$

on retrouve l'isotherme de Langmuir



# Cinétique réactionnelle (2)



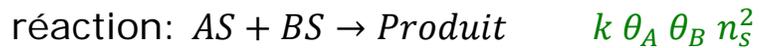
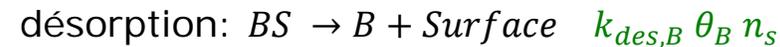
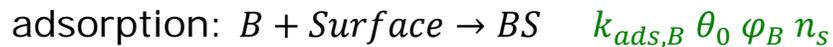
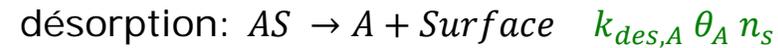
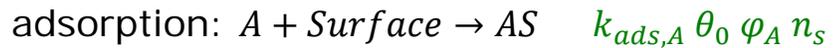
Irving Langmuir



Cyril Hinshelwood

## ❖ Réaction bimoléculaire: $A + B + Surface \rightarrow AS + BS \rightarrow Produit$

Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (1926)



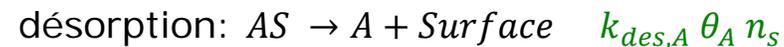
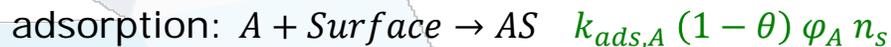
vitesse de réaction:  $v = k \theta_A \theta_B n_s^2$

la cinétique est généralement limitée par la réaction =>

$$v = \frac{K_A \varphi_A K_B \varphi_B}{[1 + K_A \varphi_A + K_B \varphi_B]^2} k n_s^2$$

## ❖ Réaction bimoléculaire: $A + Surface + B \rightarrow AS + B \rightarrow Produit$

Mécanisme d'Eley-Rideal (1938)



vitesse de réaction:  $v = k \theta_A \varphi_B n_s$

$$=> v = \frac{K_A \varphi_A}{1 + K_A \varphi_A} k \varphi_B n_s$$



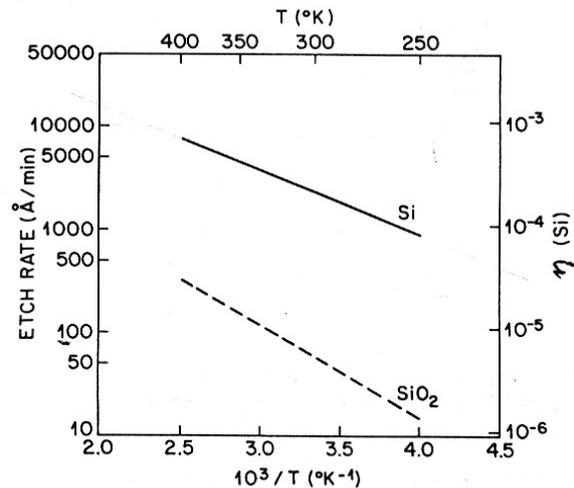
Daniel Eley



Eric Rideal

# Un exemple : gravure de Si par F

❖ **Manip:** Situation de **post-décharge** => gravure spontanée  
 La vitesse de gravure est proportionnelle au flux de fluor  
 La cinétique est activée thermiquement (loi d'Arrhenius)

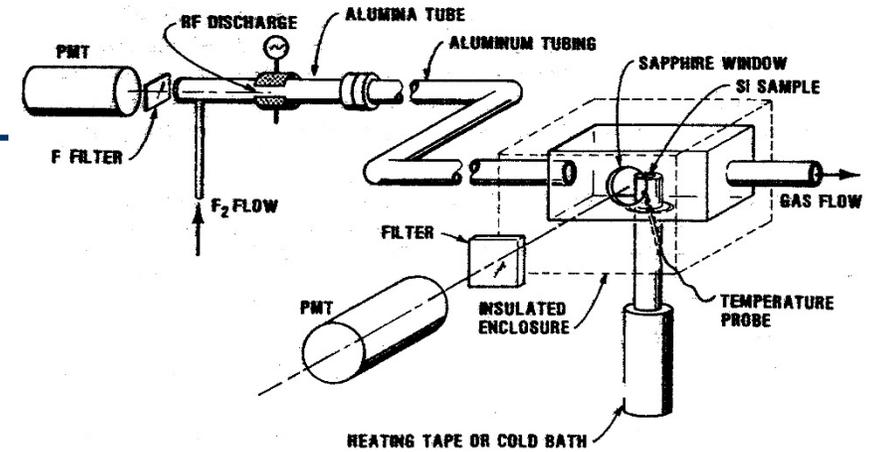


$$E_a(\text{Si}) = 0.108 \text{ eV}$$

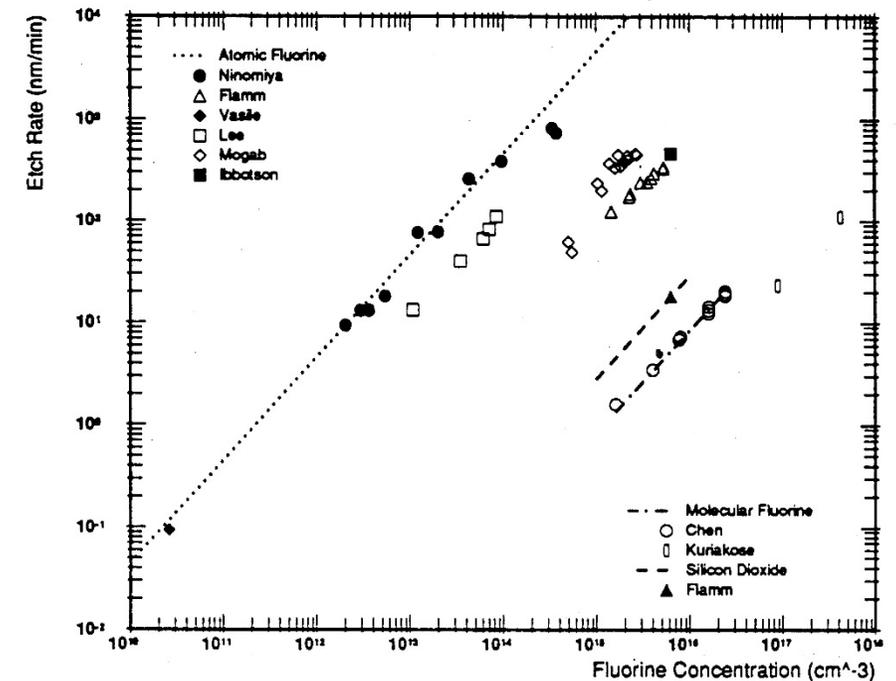
$$E_a(\text{SiO}_2) = 0.16 \text{ eV}$$

$$V_{\text{gravure}} \propto \phi_F \sqrt{T} \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$$

=> cinétique « type unimoléculaire » avec réaction limitée par le flux de réactif... alors que le processus nécessite 4 F !!



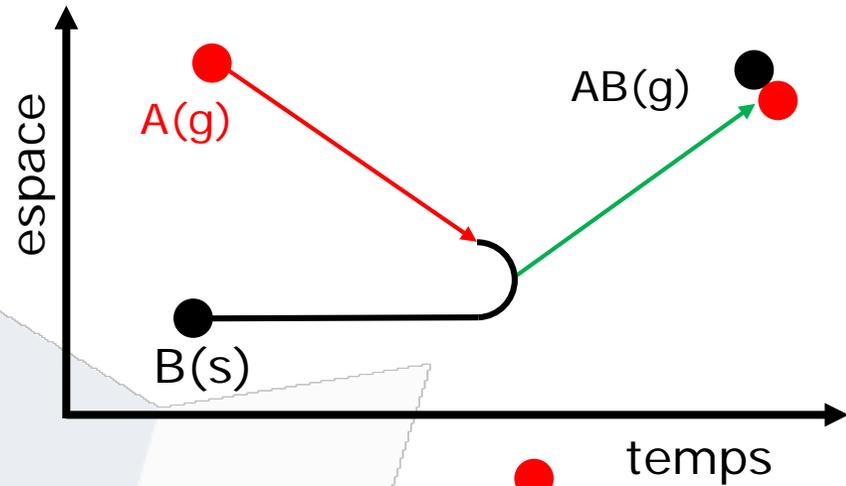
*D Flamm et al. (1981) J. Appl. Phys. 52 3633*



# Diagrammes réactionnels – Neutres - Surface

*H Deutsch et al. (1989) Cont. Plasma Phys. 29 3*

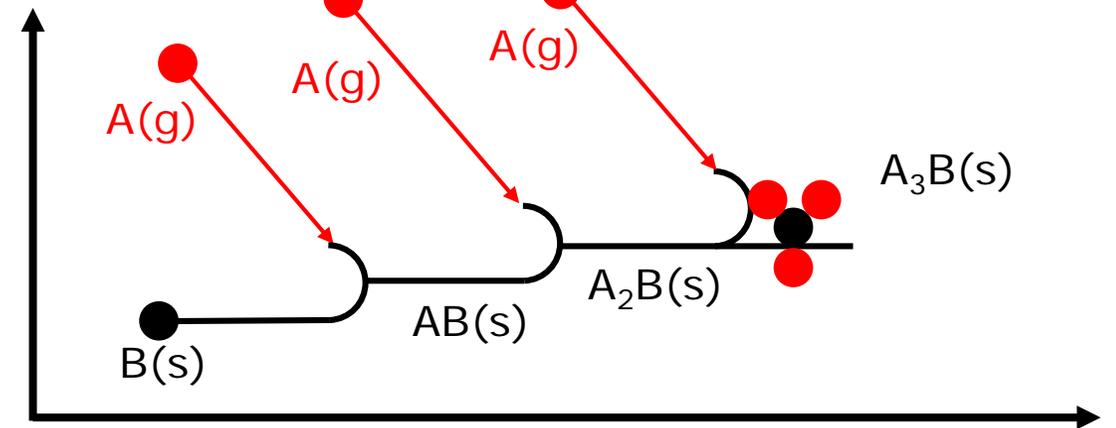
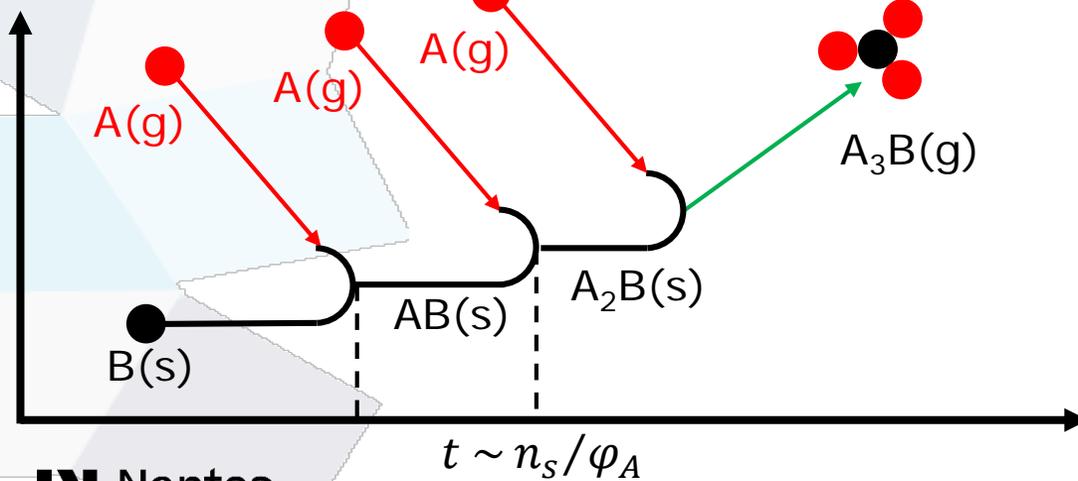
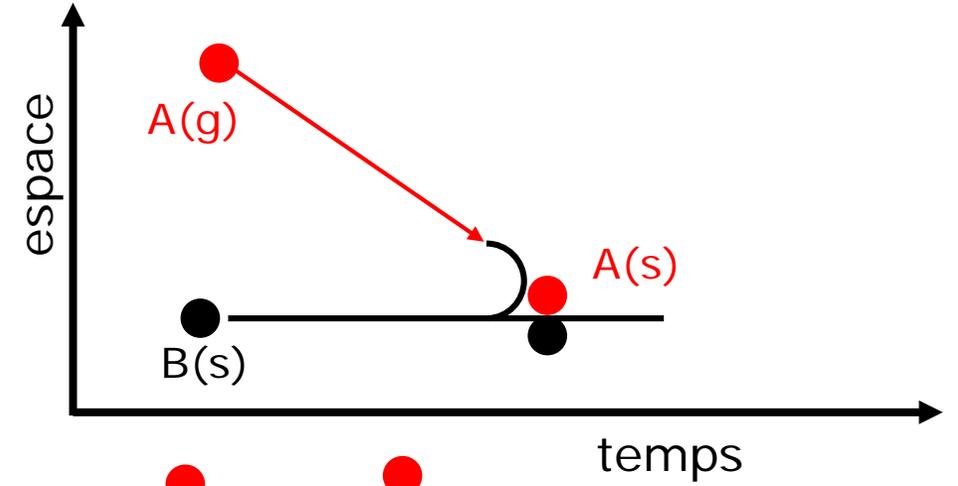
## ❖ Gravure chimique spontanée



$$R = \xi \varphi_A$$

$$\xi = \xi_0 \exp \left[ -\frac{E_a}{kT} \right]$$

## ❖ Dépôt / Traitement



# Un exemple : gravure de Si par F

## ❖ Discussion

**Adsorption unimoléculaire ?** Cohérent avec résultats expérimentaux

**Eley-Rideal ?**  $v = \frac{K_A \varphi_F}{1 + K_A \varphi_F} k \varphi_F n_S$ , si la cinétique n'est pas limitée par l'adsorption  $\Rightarrow v \sim k \varphi_F n_S$

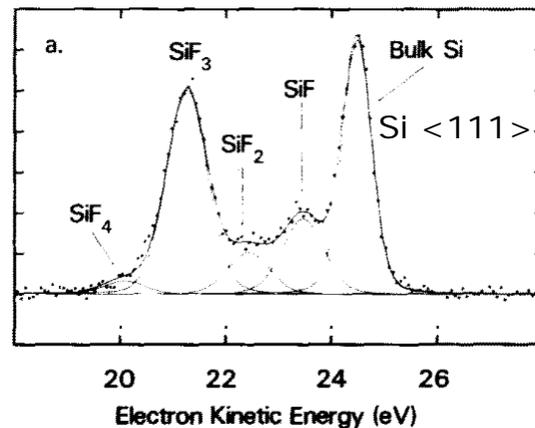
**Modèle de Pelletier:** adsorption séquentielle multicouche

et gravure par  $SiF_2 + SiF_2 \rightarrow SiF_4(g) + Si \Rightarrow$  nécessite 2  $SiF_2$  voisins donc  $\theta > 0,5$

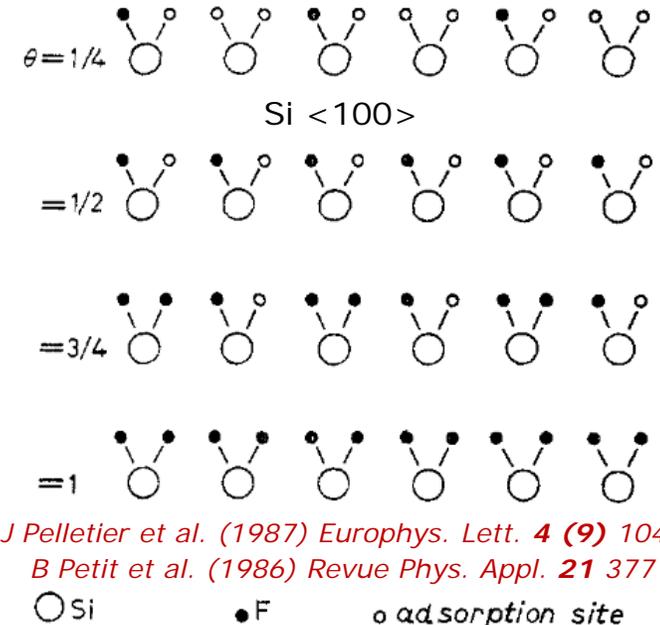
**Langmuir-Hinshelwood ?**

**Manips de fluoration par  $XeF_2$**   
couche fluorée ~ 5 à 20 Å

*J Yarmoff et al. (1987) Surface Science 184 389*  
*F Mc Feely et al. (1984) Phys. Rev. B 30(2) 764*



$$v = \frac{[K_F \varphi_F]^2}{[1 + 2 K_F \varphi_F]^2} k n_S^2$$



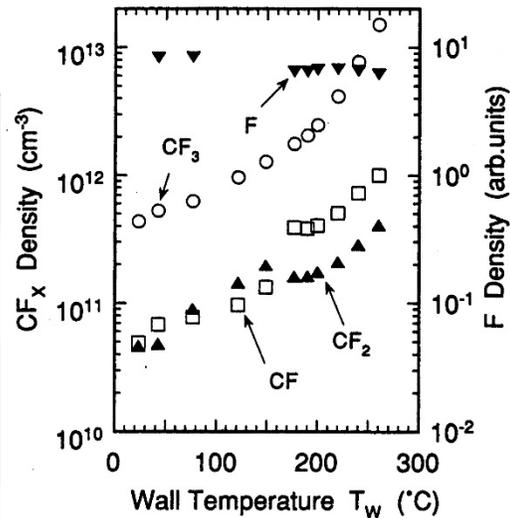
*J Pelletier et al. (1987) Europhys. Lett. 4 (9) 1049*  
*B Petit et al. (1986) Revue Phys. Appl. 21 377*

# Exemples d'effet de réactions de surface sur le plasma

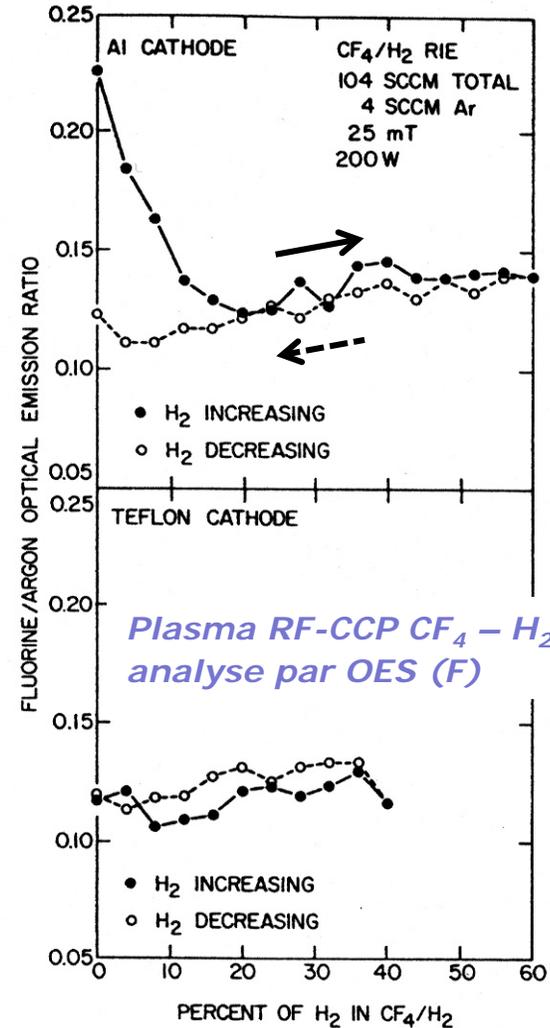
❖ Chimie du plasma contrôlée par le mélange (bien sûr... Ouf !!)

❖ Mais aussi par les surfaces !

*Plasma RF-ICP  $CF_4 - H_2$   
analyse par OES (F) et SM ( $CF_x$ )*



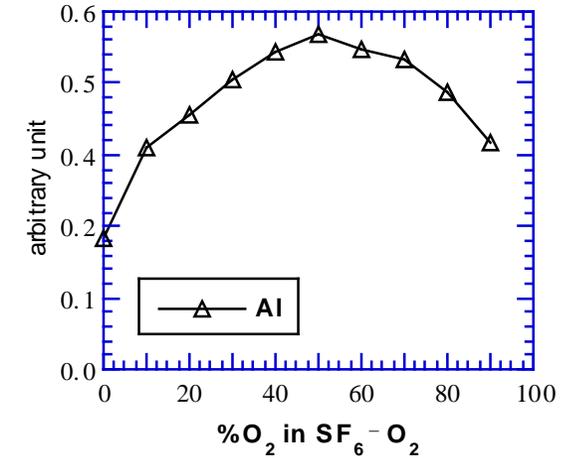
*H. Sugai et al. (1995) J. Vac. Sci. Technol. A 13 887*



*Plasma RF-CCP  $CF_4 - H_2$   
analyse par OES (F)*

*G. Oehrlein et al. (1987) J. Appl. Phys. 62 662*

*Plasma RF-CCP  $SF_6 - O_2$   
analyse par spectrométrie optique*



**Intensité relative  $F^* 703.7$  nm**

# Schéma général de l'interaction neutre – surface

Flux incident

$$\Phi = \sum \varphi_m$$

**fraction réfléchi**

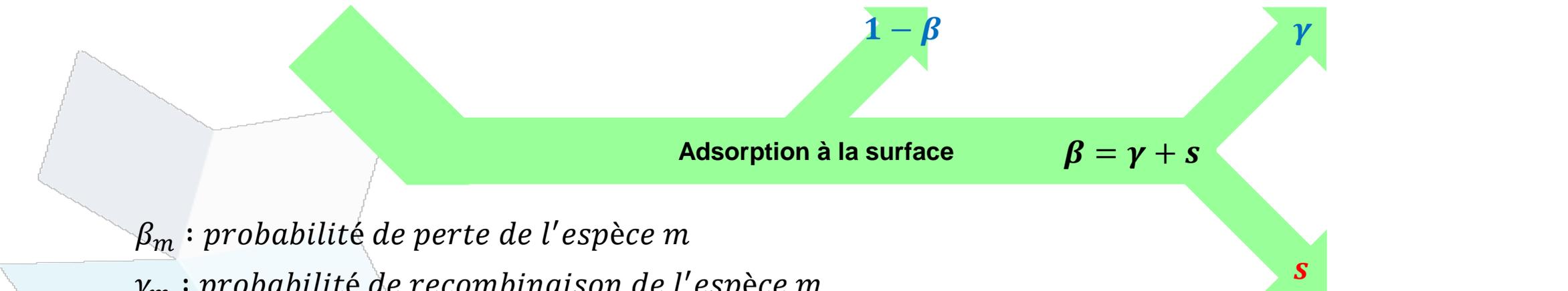
=> désorption

$$\Phi_{ref} = \sum (1 - \beta_m) \varphi_m$$

**fraction recombinée**

=> recombinaison de surface  
gravure

$$\Phi_{rec} = \sum \gamma_m c_m \varphi_m = \sum \gamma_m \varphi_n$$



$\beta_m$  : probabilité de perte de l'espèce  $m$

$\gamma_m$  : probabilité de recombinaison de l'espèce  $m$

$s_m$  : probabilité de collage de l'espèce  $m$

**fraction chimisorbée**

=> croissance d'un film  
greffage  
traitement de surface

---

# Interaction Ions - Surface

Et si on tenait compte des ions ???

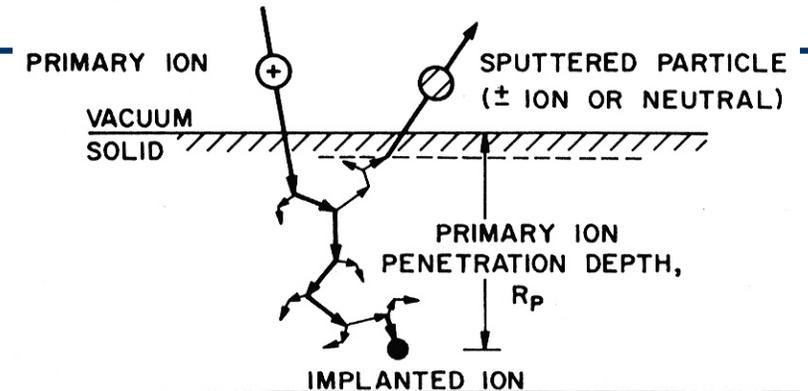
# Revue générale

## ❖ Effet des ions sur la surface

migration d'atomes adsorbés	$E_i \sim 0.01 \text{ to } 0.02 \text{ eV}$
désorption d'espèces	$E_i \sim 0.1 \text{ to } 10 \text{ eV}$
déplacement d'atomes	$E_i > 10 \text{ eV}$
piégeage de l'ion	$E_i > 50 \text{ eV}$
pulvérisation d'atomes	$E_i > E_{\text{seuil}} \sim 20 \text{ à } 50 \text{ eV}$ dépend de l'état de la surface
émission d'électrons secondaires	
implantation	

## ❖ Processus

neutralisation de l'ion, fragmentation  
énergie  $\propto$  masse des fragments  
perte d'énergie dans le solide



## ❖ Profondeur projetée ( $R_p$ )

profondeur moyenne atteinte par les ions  
simulation par logiciel SRIM, TRIM...  
les défauts induits s'étendent sur  $\sim 2 \cdot R_p$

# Pulvérisation ionique

❖ **Rendement de pulvérisation:**  $Y = \frac{nb \text{ d'atomes pulvérisés}}{nb \text{ d'ions incidents}}$

notion d'énergie seuil (seuil de pulvérisation)

Y augmente avec l'énergie,

la masse de l'ion

il varie avec le matériau

il est fonction de l'angle d'incidence

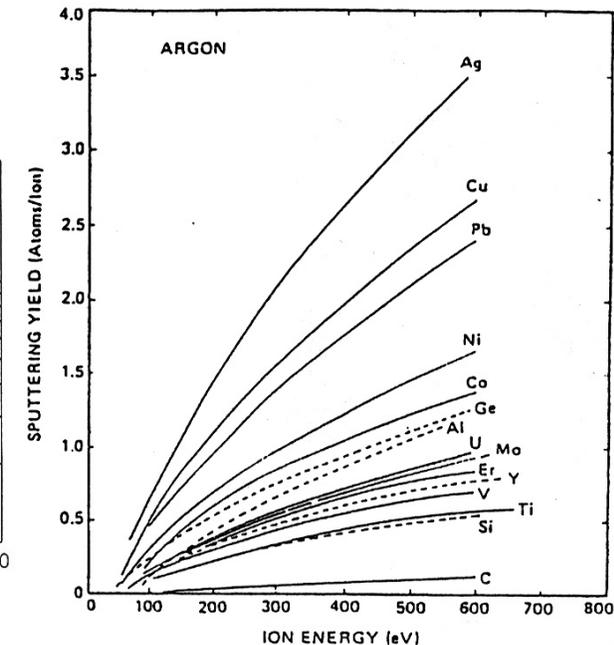
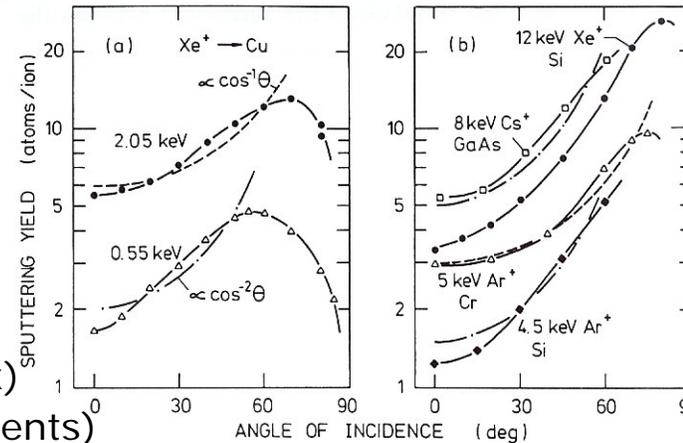
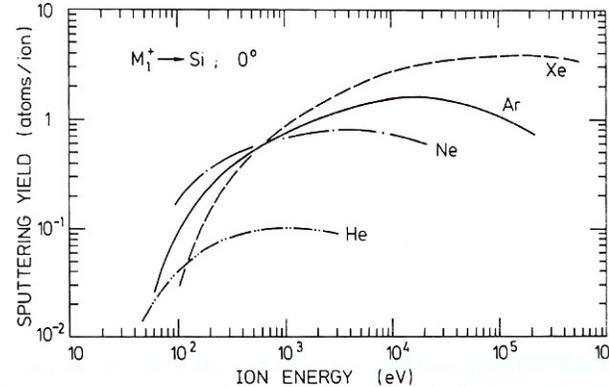
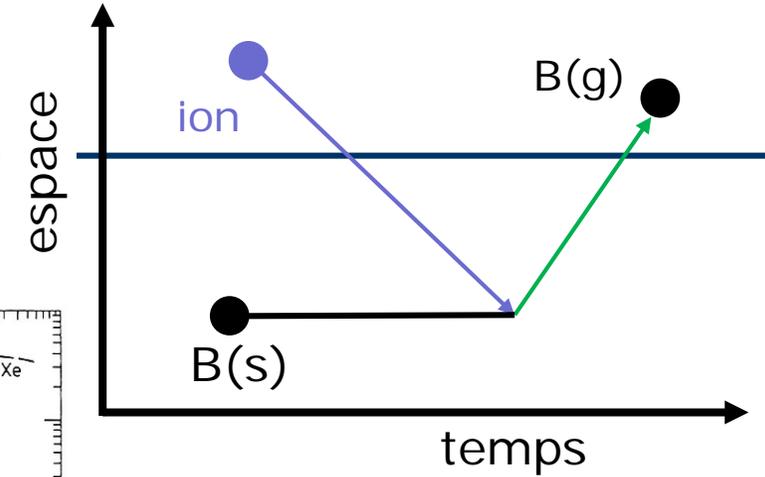
$$Y = A[\sqrt{E} - \sqrt{E_{seuil}}]$$

$$Y(E, \theta) \propto \frac{S_n}{U_0} \cos^{-p}(\theta), \text{ avec } p \sim 2, \frac{M_{ion}}{M_{cible}} < 1 \text{ et } p \sim 1, \frac{M_{ion}}{M_{cible}} = 10$$

$$E_{seuil} \sim \frac{8 U_0}{[M_{cible}/M_{ion}]^{1/3}}, M_{cible}/M_{ion} \leq 3$$

$$E_{seuil} \sim \frac{U_0}{\gamma[1-\gamma]}, M_{cible}/M_{ion} > 3 \quad \gamma = \frac{4M_{cible}M_{ion}}{[M_{cible} + M_{ion}]^2}$$

$U_0$  énergie de surface ~ énergie de sublimation (métaux)  
 énergie de liaison (solides covalents)



H. Andersen, H. Bay, in *Sputtering by particle bombardment I*  
 Ed. R. Berisch, *Topics in Appl. Phys.* 47, Springer 1981

---

# Interaction Plasma (neutres et ions) - Surface

Processus assistés par les ions

# Interaction chimique assistée par les ions

## ❖ Concept « fourre tout »

Formation d'une couche superficielle endommagée → plus réactive

Pulvérisation d'espèces faiblement liées:  $E_{seuil}(SiF_x) \approx 20 \text{ eV} < E_{seuil}(Si) \approx 50 \text{ eV}$

Apport d'énergie qui induit ou accroît les réactions chimiques

Désorption stimulée du produit (abaissement de l'énergie de désorption)

“Nettoyage” de la surface → meilleure interaction agent–matériau

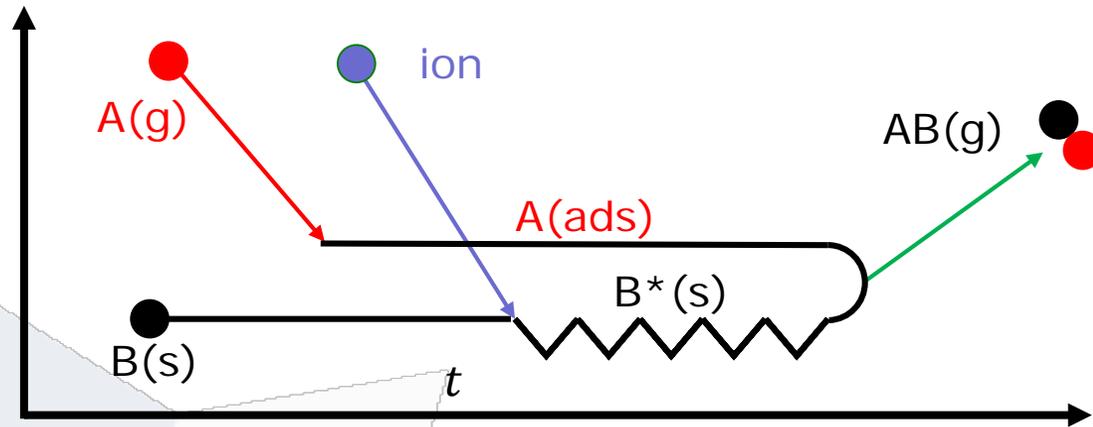
Élévation de température (dissipation d'énergie)

**Hypothèse:** les espèces neutres sont responsables des réactions chimiques,  
les ions apportent l'énergie

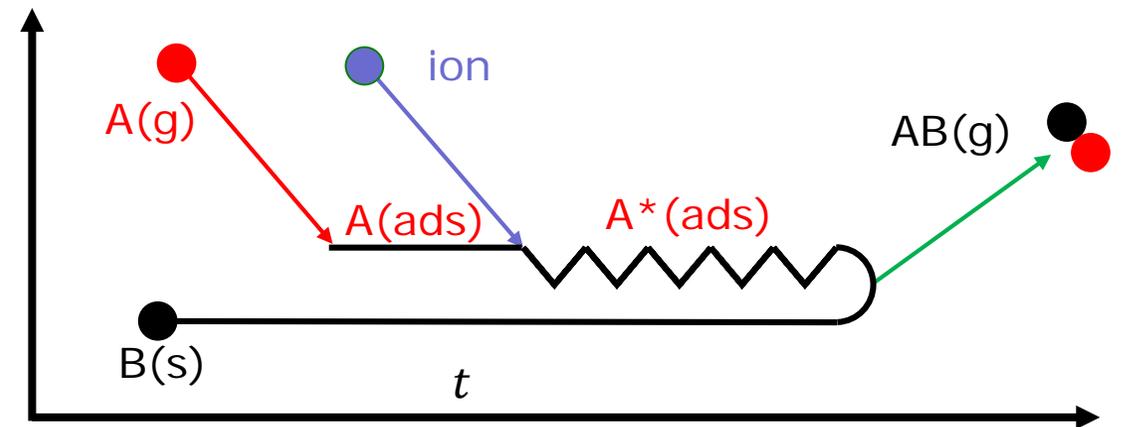
=> éléments considérés: flux & nature des espèces neutres,  
flux & énergie des ions,  
présence & rôle d'une couche de blocage

# Diagrammes réactionnels – Neutres - Surface sous bomb<sup>t</sup>. ions

## ❖ Activation de la surface

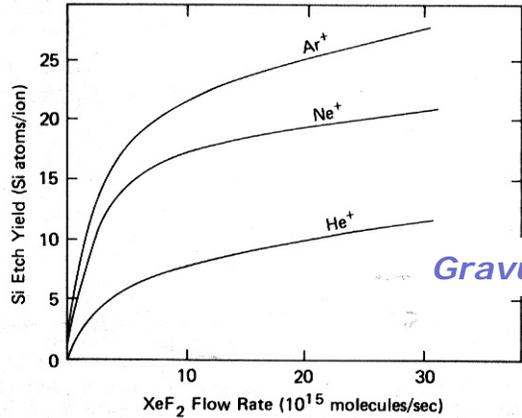


## ❖ Activation de l'adsorbat



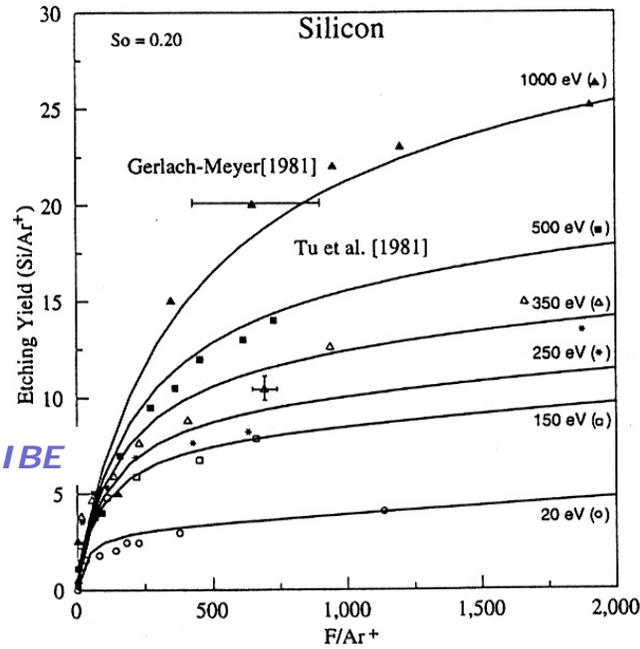
*H Deutsch et al. (1989) Cont. Plasma Phys. 29 3*

# Exemples



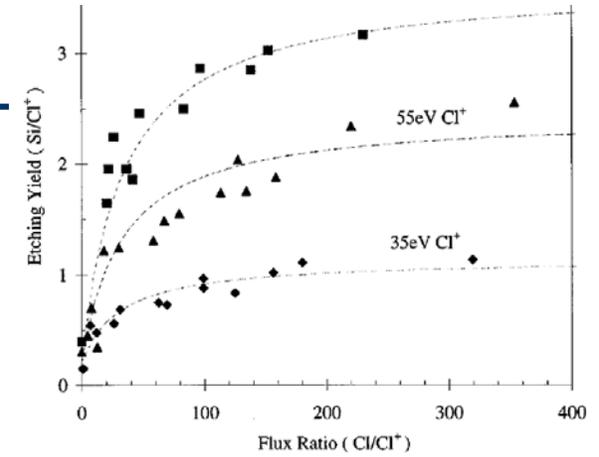
Gravure CAIBE

U. Gerlach-Meyer et al. (1981) *Surf. Sci.* **103** 177

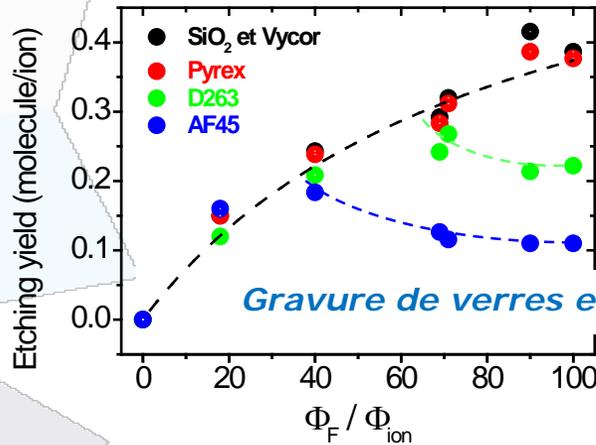


D. Gray, et al. (1993) *J. Vac. Sci. Technol. B* **11** 1243

## Gravure de Si par faisceaux Cl/Cl+



J. Chang et al. (1998) *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 217

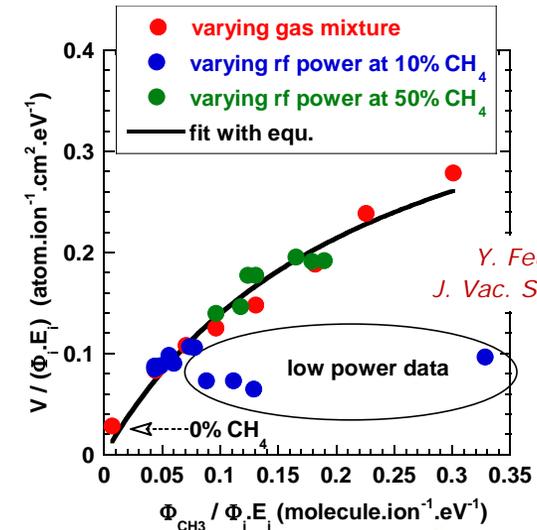


Blocage par formation de fluorures non volatils

Gravure de verres en SF<sub>6</sub>-Ar (ICP RF)

L. Lallement et al. (2010) *J. Vac. Sci. Technol. A* **28**, 277

## Gravure de InP en CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> (CCP RF)



Y. Feurprier et al. (1998) *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1552

# Mécanisme adsorption – désorption sous assistance ionique

adsorption de F:  $F(g) + S \rightarrow F:S$

réactions intermédiaires:  $F:S + SiF:S \rightarrow SiF_2:S$  etc...

formation & désorption spontanée d'un produit:  $2F:S + SiF_2:S \rightarrow SiF_4(g)$

formation & désorption assistée d'un produit:  $2F:S + SiF_2:S \rightarrow SiF_4(g)$

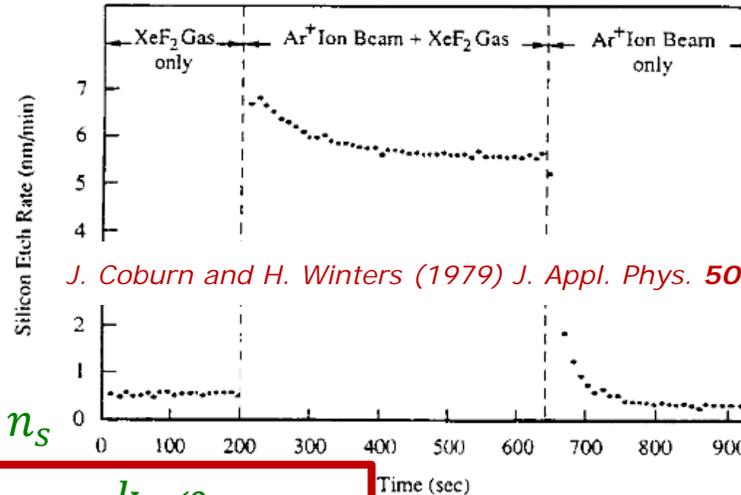
pulvérisation directe:  $Si:S \rightarrow Si(g)$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_a (1 - \theta) \varphi_A - k_{ds} \theta - k_{di} \theta \varphi_i = 0$$

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{k_{ds} + k_{di} \varphi_i}{k_a \varphi_A}}$$

$$V_{gravure} = [Y (1 - \theta) \varphi_i + k_{ds} \theta + k_{di} \theta \varphi_i] n_s$$

$$V_{gravure} = [Y \varphi_i + k_a \varphi_A] \frac{n_s}{1 + \frac{k_{ds} + k_{di} \varphi_i}{k_a \varphi_A}} \sim \frac{k_a \varphi_A}{1 + \frac{k_{ds} + k_{di} \varphi_i}{k_a \varphi_A}} n_s$$



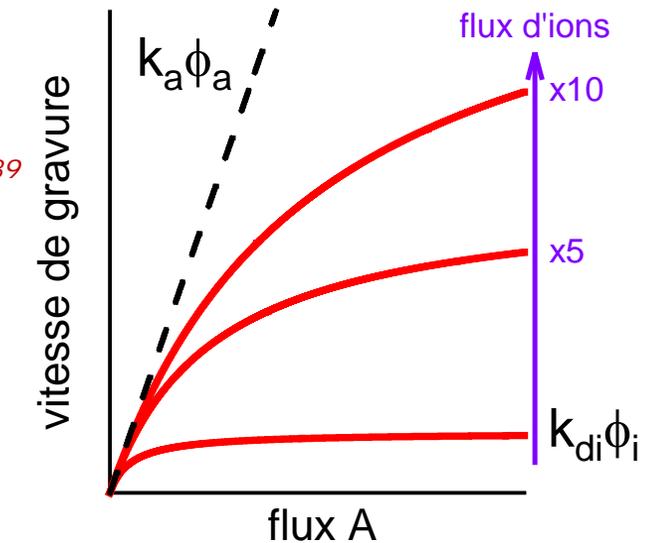
*J. Coburn and H. Winters (1979) J. Appl. Phys. 50 3189*

$$k_a (1 - \theta) \varphi_A n_s$$

$$k_{ds} \theta n_s$$

$$k_{di} \theta \varphi_i n_s$$

$$Y (1 - \theta) \varphi_i n_s$$

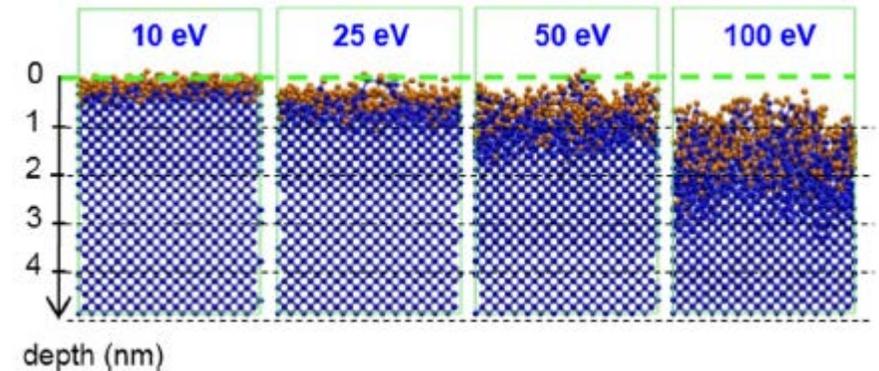
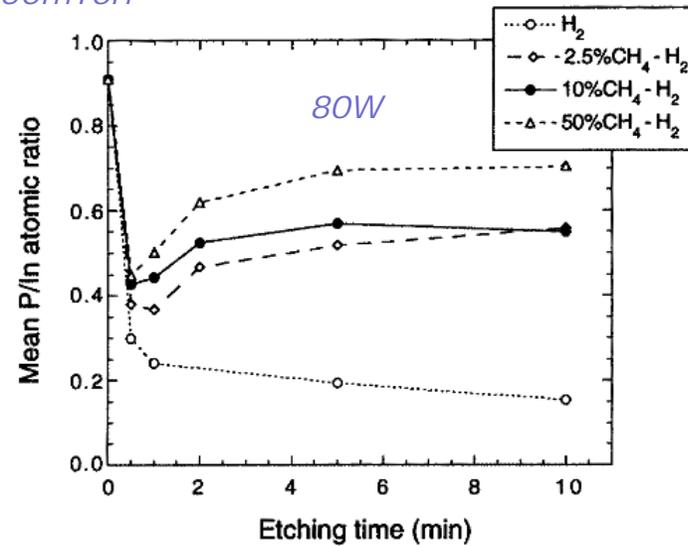
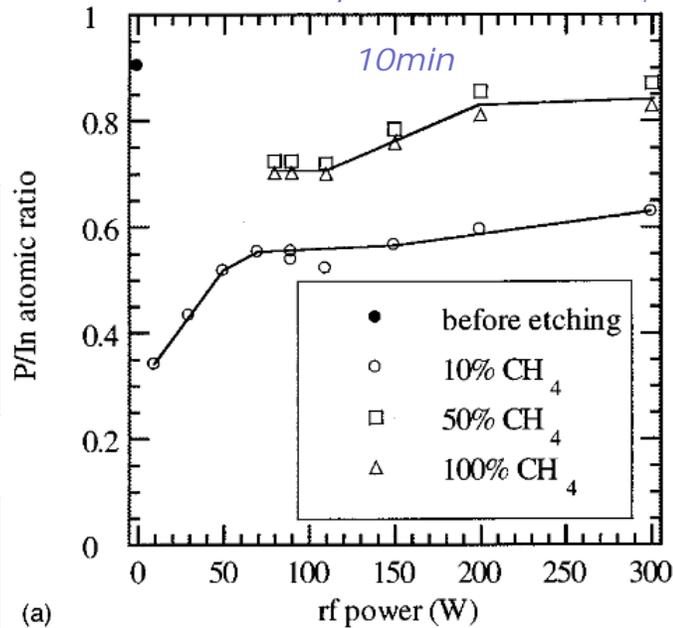


*T Mayer and R Barker (1982) J. Vac. Sci. Technol. 21 757*  
*J Butterbaugh et al. (1991) J. Vac. Sci. Technol. B 9 1461*

# Modèle phénoménologique et réalité

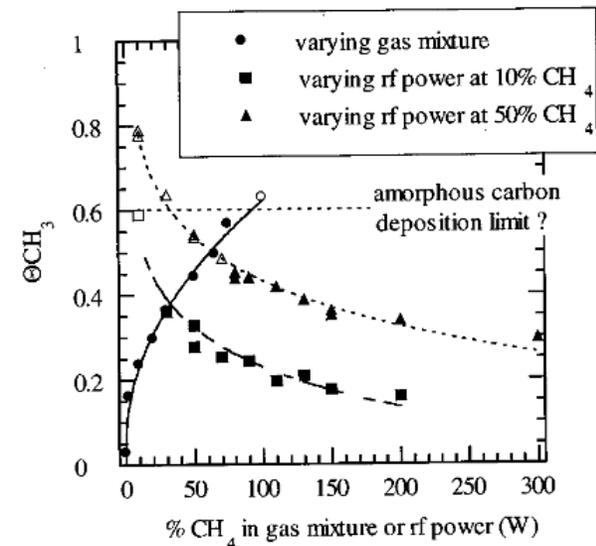
- ❖ La surface réelle n'est pas (plus) un plan mono-atomique !
- ❖ La composition n'est pas (plus) stœchiométrique !

Gravure InP, plasma RF CCP CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> 50mTorr



Snapshots of the surface after a Cl<sup>+</sup> fluence of 3.5 10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup> for various bombarding ion energies.

P Brichon et al. (2015) J. Appl. Phys. **118** 053303



Y Feurprier et al. (1998) J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1552  
 Y Feurprier et al. (1997) Plasma Sources Sci. Technol. **6** 334  
 Y Feurprier et al. (1998) J. Vac. Sci. Technol. B **16** 1823

# Conclusion

- ❖ Interaction Plasma – Surface => mécanismes complexe...
  - importance du rôle des ions => nécessité d'avoir une idée du flux et énergie
  - modèle cinétique => importance d'identifier l'élément chimique clef
- ❖ Importance des données expérimentales => multiplier les diagnostics !
  - Plasma: OES => espèces radiatives => concentration relative, mesure temporelle  
absorption => espèces (produits, radicaux...) état fondamental, concentration, mesure temporelle ?
    - sonde de Langmuir => volume =>  $V_p$ ,  $V_f$ ,  $N_e$ ,  $T_e$ , FDEE, mesure temporelle
    - sonde ionique => surface => flux, distribution en énergie, angulaire, mesure temporelle
    - SM => espèces stables neutres et ions: produits – radicaux (ionisation près du seuil), taux de dissociation des précurseurs, distribution en énergie des ions, mesure temporelle
  - Surface (et volume): XPS => composition chimique
    - ellipsométrie => vitesse dépôt/gravure, ppts optiques des films, mesure temporelle
    - MEB, MET => imagerie (surface, coupe), composition et imagerie chimique (EDX)
    - IR et Raman => composition, structure « moléculaire » des films
    - diffraction RX => cristallographique chimique des films

---

**Merci de votre attention !!**