

LE CRPMN

J. Pelletier, A. Lacoste, S. Béchu, A. Bès, J. Sirou, F. Fabiano, D. Vempaire (th), T. V. Tran (th), L. Latrasse (th), T. Busani (th).

At the beginning of 2005, the decision to create the Research Center for Plasmas-Materials-Nanostructures (CRPMN) was taken in order to gather at LPSC most of the plasma researchers in Grenoble involved in the development of plasma technologies. The main research axes at CRPMN are: 1) plasma-based ion implantation (PBII) up to 50 keV to implant light elements in materials in order to modify surface properties of bulk materials and electronic or magnetic properties of thin films; 2) plasma scaling up via the distribution of elementary microwave plasma sources on networks, i.e. matrix plasmas sustained by microwaves in the medium pressure range and multi-dipolar plasmas in the low-pressure range by using ECR; 3) fundamental studies on plasma etching; 4) external collaborations in the fields of H- ion sources, plasma characterization, and sterilization.

La création du CRPMN dans le cadre du LPSC résulte d'un certain nombre de constats et de la volonté de l'UJF et du CNRS de réunir en un lieu unique, sur le Polygone Scientifique, les principales équipes du site grenoblois développant des technologies plasma en y accueillant le groupe Plasma de EPM (directeur J. Pelletier). Les travaux de réhabilitation du hall du bâtiment B4, destiné à accueillir le futur CRPMN et financés principalement par le département SPI du CNRS, ont été achevés en deux mois. Les équipements plasma transférés étaient à nouveau opérationnels pour la journée portes-ouvertes et l'inauguration du CRPMN, en mai 2005, en présence des autorités de tutelle. Avec le recul actuel, on peut affirmer que cette opération est un succès.

◆ Implantation ionique par immersion plasma

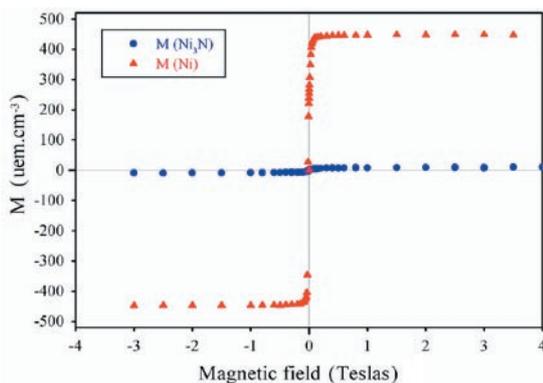


Figure 1: Cycle d'hystérésis d'une couche de nickel (▲) et de la phase Ni_3N (●) obtenue après implantation d'azote.

la couche superficielle implantée (transition métal-diélectrique pour Al, et semiconducteur-diélectrique pour Si). À noter, l'intérêt de la technique pour élaborer des nitrures de silicium exempts d'hydrogène. Enfin, l'implantation d'oxygène et de fluor (en cours) dans les polymères modifie durablement les propriétés de mouillabilité des polymères.

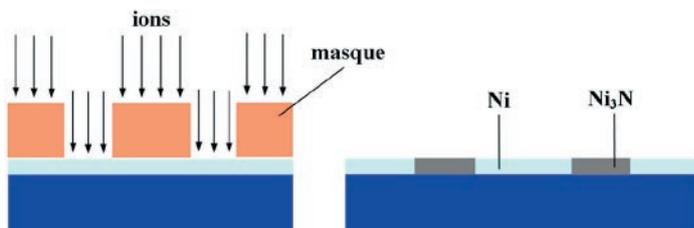


Figure 2: Réalisation de nanostructures magnétiques par implantation ionique par immersion plasma.

L'implantation ionique par immersion plasma et son application est une technologie en émergence qui permet la modification des propriétés fonctionnelles des surfaces par implantation d'éléments légers comme l'hydrogène, l'azote, l'oxygène ou le fluor. Le réacteur du CRPMN, le premier à avoir été développé et mis en œuvre en France, est l'un des deux ou trois équipements au niveau international capables à l'heure actuelle d'opérer à des énergies de 50 keV, voire au-delà.

En particulier, il a permis de réaliser des implantations d'azote dans Fe et Ti, pour lesquelles les doses et profils d'implantation ont été mesurés et comparés aux résultats de la simulation (logiciel SRIM). En outre, des implantations d'azote ont été effectuées dans Al et Si avec des doses suffisantes pour élaborer en surface des couches diélectriques, réalisant ainsi des transitions des propriétés électroniques de

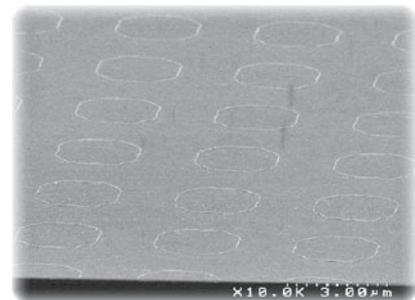


Figure 3: Photographie au MEB montrant des îlots non magnétiques de nitrure de nickel Ni_3N dans une couche de nickel obtenus par implantation ionique d'ions azote à travers un masque de résine.

Plus récemment, des travaux portant sur la modification des propriétés magnétiques des couches minces ont été effectués dans le cadre de la thèse de D. Vempaire. L'implantation d'azote dans Ni permet de transformer ce matériau ferromagnétique en Ni_3N , matériau non magnétique (Figure 1). À l'inverse, l'implantation d'azote dans Mn permet de transformer ce matériau antiferromagnétique en Mn_4N , matériau ferrimagnétique. Il est donc possible, par cette voie (brevet CNRS en cours de dépôt), de réaliser des nanostructures magnétiques (Figures 2 et 3) applicables, à titre d'exemples, au stockage de l'information (mémoire MRAM) ou à la fabrication de capteurs.

◆ Plasmas micro-onde distribués

L'extension d'échelle des plasmas peut être obtenue de manière simple en associant des sources élémentaires de plasma selon des réseaux bi ou tridimensionnels. Ce concept est appliqué avec succès aux plasmas multi-dipolaires opérant à basse pression (10^{-2} à 1 pascal) et aux plasmas matriciels opérant à plus haute pression (10 à 10^3 Pa). Dans les plasmas multi-dipolaires, le plasma produit par les sources élémentaires est entretenu par micro-ondes à la résonance cyclotronique électronique (RCE), grâce au champ magnétique fourni par des aimants cylindriques (dipôles). Dans ce cas, le couplage des micro-ondes avec les électrons du plasma est un couplage résonnant. Avec les plasmas matriciels à plus haute pression, le champ magnétique devient inopérant, et le couplage s'effectue par absorption collisionnelle.

Plasmas multi-dipolaires

Les plasmas multi-dipolaires (Figure 4), qui présentent de nombreux avantages par rapport aux générations précédentes de plasmas ECR distribués (DECR), ont été caractérisés (uniformité, densité, domaines de claquage et de maintien) dans de nombreuses configurations (sources cylindriques, sources planes, maille rectangulaire ou hexagonale) par sonde électrostatique et par spectroscopie d'émission optique. Désormais, les plasmas multi-dipolaires sont utilisés dans de nombreuses applications et les recherches actuelles portent désormais sur l'optimisation et la modélisation des sources élémentaires di-polaires. Ce travail est effectué dans le cadre de la thèse de T. V. Tran (financement par le projet européen MATECO). La modélisation concerne la mise en œuvre de nouvelles configurations de champ magnétique, la carte de champ micro-onde avec ou sans plasma, l'étude des trajectoires électroniques dans les champs magnétiques (Figure 5), et le chauffage des électrons à la RCE (Figure 6).

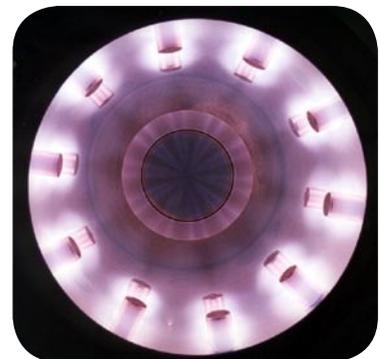


Figure 4: Plasma d'argon dans un réacteur multi-dipolaire cylindrique.

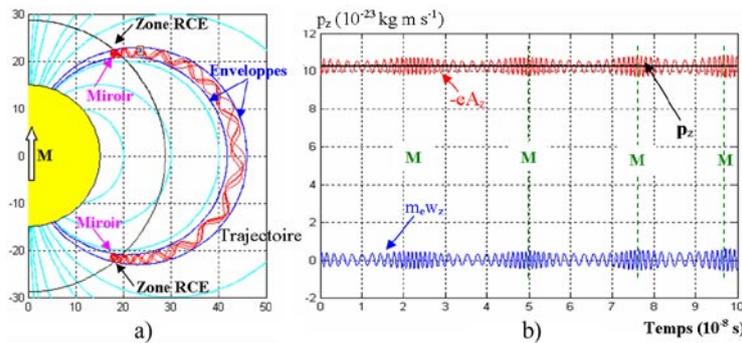
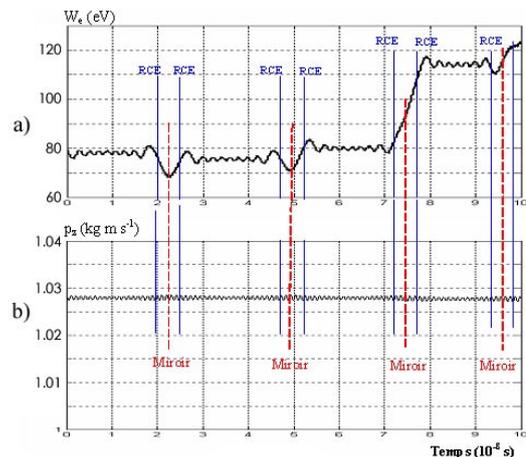


Figure 5: Trajectoire d'un électron soumis au champ magnétique dipolaire d'un aimant cylindrique de longueur infinie (selon Oz) et d'aimantation diamétrale (a), et évolution des 2 invariants du mouvement, énergie cinétique W_e et quantité de mouvement généralisée $p_z = m_e w_z - eA_z$ (b).

Figure 6 (à droite): Évolution, le long de sa trajectoire, a) de l'énergie cinétique W_e , et b) de la quantité de mouvement généralisée ($p_z = m_e w_z - eA_z$) d'un électron :
 - soumis au champ magnétique dipolaire d'un aimant cylindrique de longueur infinie et d'aimantation diamétrale ;
 - accéléré à la RCE (résonance cyclotronique électronique) par un champ électrique micro-onde se propageant le long de l'aimant (parallèle à Oz).



Applications des plasmas multi-dipolaires

Dépôt par PACVD et PAPVD et gravure. Les plasmas multi-dipolaires peuvent être utilisés dans de nombreuses opérations de traitements de surfaces, comme la gravure ou le dépôt de couches minces par PACVD (CVD assisté par plasma), comme les dépôts de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ à partir de TMS (tétraméthylsilane) et d'oxygène (projet européen MATECO). Mais l'application de prédilection concerne essentiellement les dépôts par pulvérisation assistée en plasma multi-dipolaire dans lesquels une ou plusieurs cibles peuvent être plongées dans le plasma et polarisées indépendamment. Les principaux avantages de cette technique par rapport à la technologie magnétron sont :

- usure uniforme des cibles ;
- possibilité de pulvériser de matériaux magnétiques ;
- forte assistance ionique sur le(s) substrat(s) par polarisation indépendante ;
- ionisation des vapeurs atomiques durant le trajet cible-substrat ;
- nettoyage simultané des cibles et substrats ;
- pulvérisation réactive sans empoisonnement des cibles (indépendance de la polarisation des cibles).

À titre d'exemple, cette technique a permis de déposer aussi bien des couches de nickel par pulvérisation directe que la phase métastable Ni_3N (non magnétique) par pulvérisation réactive (thèse de D. Vempaire).

Procédés duplex PACVD et PAPVD. La flexibilité des plasmas multi-dipolaires, a permis d'élaborer des matériaux par des procédés duplex associant PACVD et pulvérisation assistée par plasma micro-onde. Ainsi, des nanocomposites cuivre-carbone en couches minces ont été obtenus par pulvérisation de cuivre et dépôt simultané de carbone par PACVD à partir de CH_4 ou C_2H_2 . À Albuquerque (Université du Nouveau-Mexique), de tels procédés duplex sont utilisés pour élaborer des oxydes de grille (diélectriques à forte permittivité) comme les oxydes d'alliages binaires à base de métaux de transition ou de terres rares (LaAlO_3 ou certaines phases des oxydes $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$). Ce travail est mené dans le cadre de la thèse de T. Busani et de R. Devine (Université du Nouveau Mexique).

Plasmas micro-onde matriciels

Principe et caractérisation des plasmas matriciels. Un réacteur plasma à configuration matricielle plane comportant 4×3 sources micro-ondes élémentaires (maille carrée de 3 cm) a été conçu, fabriqué et testé en vue d'obtenir une nappe de plasma uniforme (Figure 7). Le plasma a été caractérisé par sonde de Langmuir (densité, température électronique, potentiel plasma, uniformité) et par spectroscopie d'émission optique (uniformité, profil de densité). En particulier, les domaines de claquage, de maintien, et d'uniformité du plasma ont été déterminés en fonction de la pression d'argon. Une très bonne uniformité de la nappe de plasma est obtenue pour une distance au plan des sources de l'ordre d'une demi-maille (réseau carré). Les performances des plasmas matriciels en termes de densité plasma (10^{12} à 10^{13} cm^{-3} dans l'argon), dans un domaine de pression (10 à 100 pascals) où des concentrations d'espèces réactives et des flux de photons élevés sont générés, permettent d'envisager des applications industrielles aux traitements de surfaces (enlèvement des résines avec les plasmas d'oxygène, désoxydation des métaux, dépôts par PACVD) et, éventuellement, à l'éclairage.

Modélisation des plasmas matriciels. Une première modélisation simplifiée 1D des plasmas matriciels qui s'appuie, d'un côté, sur les équations des fluides, et, de l'autre, sur le chauffage des électrons dans un champ micro-onde décroissant suivant l'épaisseur de peau, est en cours de validation. L'ensemble de cette étude de modélisation se poursuit actuellement dans le cadre de la thèse de L. Latrasse (financement MATECO).

Lois d'échelle des micro-décharges. Du côté des décharges de faibles dimensions, la faisabilité du maintien du plasma par micro-ondes dans des cellules de dimensions sub-millimétriques a été étudiée expérimentalement. Les courbes de Paschen obtenues avec divers gaz rares (Ar, Kr, Xe) ont permis ensuite, à partir d'une étude numérique, de définir les lois d'échelle de ces plasmas. Cette étude a permis aussi de montrer la faisabilité d'un nouveau concept d'écrans plasma où le plasma est maintenu par micro-ondes, tout en conservant la technique traditionnelle d'adressage des cellules.



Figure 7: Photos d'un plasma matriciel d'argon vu de face :

en haut, à faible puissance micro-onde, les plasmas produits par chaque source élémentaire restent localisés près des applicateurs micro-onde ;

en bas, à forte puissance micro-onde, les plasmas produits par chaque source élémentaire se rejoignent pour former une nappe de plasma uniforme.

◆ Nouveaux procédés de gravure anisotrope

Études fondamentales de gravure plasma

Les procédés de gravure plasma utilisés actuellement en microélectronique et pour les micro-nanotechnologies présentent un certain nombre de limitations en termes de sélectivité, d'anisotropie, d'effets bi-dimensionnels et de compatibilité chimique. Ainsi, les procédés de gravure basés sur des gaz fluoro-carbonés (gravure sélective de SiO₂ par rapport au Si, procédé Bosch) nécessitent ensuite de recourir à des procédés par voie humide pour éliminer les couches de passivation. La mise au point de nouveaux procédés réclame donc d'imaginer des approches inédites, basées nécessairement sur une connaissance approfondie des mécanismes réactionnels sur les surfaces. Un premier procédé de gravure anisotrope des polymères par passivation latérale contrôlée est actuellement en développement (demande de dépôt de brevet en cours). D'autres procédés sont étudiés dans le cadre de la thèse de Min Koo qui a entamé en 2005 un travail de recherche à caractère fondamental sur la gravure plasma et en particulier sur sa modélisation.

◆ Application à la réalisation de filtres pour micro-nanofiltration

L'objectif de cette étude financée par la Région Rhône-Alpes est la réalisation de gravures anisotropes profondes dans des films polymère ou des feuilles métalliques de 10 à 20 µm d'épaisseur pour la réalisation à bas coût de filtres pour micro ou nanofiltration. À l'heure actuelle, la gravure anisotrope de pores de diamètre 2 µm dans des films polymère d'épaisseur 12 µm a été réalisée par un procédé plasma utilisant la passivation latérale contrôlée. Des masques durs en AlN ont aussi été réalisés par implantation ionique d'azote dans Al en immersion plasma, et leur vitesse d'érosion sous bombardement ionique mesurée expérimentalement en plasma de mélange Ar/SF₆. Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Metal Process et Orelis (leader en France et en Europe dans le domaine de la fabrication de filtres) dans le cadre du DRT de R. Ciron (novembre 2004).

◆ Collaborations externes

Sources d'ions H-

Cette collaboration avec le LPTP de l'École Polytechnique a été initiée en 2002 par M. Bacal et Y. Arnal dans le but de tester les sources de plasma multi-dipolaires en remplacement des sources par filaments pour la production en volume d'ions H-. Les densités d'ions H- sont mesurées par photodétachement laser et sonde électrostatique. Les performances atteintes s'étant très rapidement avérées comparables à celles obtenues à partir des sources à filaments, cette collaboration s'est poursuivie par une comparaison des densités d'ions H- en mode continu et en mode pulsé. Les résultats expérimentaux ont montré que les densités obtenues en mode pulsé peuvent atteindre le double de celles obtenues en mode continu.

En raison de la cessation d'activité prochaine de M. Bacal au LPTP, la question de la poursuite de cette thématique, soit au LPTP, soit au CRPMN, est posée.

Diagnostics par sonde électrostatique dans les plasmas collisionnels

Cette seconde collaboration avec le LPTP, plus récente, concerne des études menées avec A. Rousseau sur les mesures par sonde électrostatique dans les plasmas collisionnels. En effet, les hypothèses généralement admises pour les mesures de sonde en plasma à basse pression ne sont plus valides dans les plasmas très collisionnels, d'où la nécessité de comprendre comment évoluent les caractéristiques I(V) lorsque la pression augmente. Cette problématique prend tout son sens dans la mesure où de nombreux procédés plasma glissent vers le domaine des pressions intermédiaires (mbar et au-dessus).

Stérilisation plasma

Cette thématique initiée dès 1991 par le Laboratoire de Pharmacie Clinique et des Biotechnologies du CHU-Université Joseph Fourier et Metal Process, s'est poursuivie depuis cette date dans le cadre de nombreuses collaborations pluridisciplinaires régionales et internationales (Centre de Recherche du Service de Santé des Armées / CRSSA, projet européen Steriplas 2000-2003, Université de Montréal). Ces études fondamentales sur la stérilisation plasma ont abouti en particulier à identifier les agents (UV, atomes, radicaux) et les mécanismes d'inactivation des micro-organismes (destruction de l'ADN par les UV, érosion chimique par les radicaux) dans les décharges et les post-décharges. Ces recherches devraient pouvoir se poursuivre et se développer dans le cadre du LITAP grâce en particulier à une meilleure coordination des projets français et québécois.

◆ Projets

Une première demande d'Équipe de Recherche Technologique avec la société HEF R&D (ERT *Plasmas HF*) a été approuvée par le Ministère et sera opérationnelle en 2007 avec le démarrage du contrat quadriennal. De plus, il est envisagé que l'activité plasma développée actuellement dans le cadre du partenariat LPSC - Techmeta se poursuive à partir de fin 2006 avec le CRPMN.

La création d'un laboratoire international associé (LIA), regroupant des laboratoires grenoblois et québécois fortement impliqués dans le *développement et la mise en œuvre de technologies plasma innovantes* a été déclenchée début 2006. Ce LIA permettra la mise en commun de grandes infrastructures très coûteuses existantes ou à construire.

Le projet scientifique du CRPMN pour les années qui viennent comprend la modélisation des plasmas multipolaires, leur application aux micro-nanotechnologies, la modélisation et les applications des plasmas micro-ondes matriciels, et enfin le développement de nouvelles sources plasma à conditions opératoires étendues.



Crédit photo C. Favro