HAL
open science

Développement et caractérisation de micro réacteurs plasma à base de silicium élaborés par micro-nanotechnologies

Ronan Michaud

To cite this version:

Ronan Michaud. Développement et caractérisation de micro réacteurs plasma à base de silicium élaborés par micro-nanotechnologies. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université d'Orléans, 2019. Français. NNT : . tel-02425278v1

HAL Id: tel-02425278

https://hal.science/tel-02425278v1

Submitted on 30 Dec 2019 (v1), last revised 9 Feb 2021 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
Energie – Matériaux – Sciences de la Terre et de l'Univers (EMSTU)
Laboratoire GREMI

THÈSE présentée par :

Ronan MICHAUD

soutenue le : **05 décembre 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline / Spécialité : Physique / Physique des Plasmas

Développement et caractérisation de micro réacteurs plasma à base de silicium élaborés par micro-nanotechnologies

THÈSE dirigée par :

M. DUSSART Rémi	Professeur, GREMI, Université d'Orléans
M. AUBRY Olivier	Maître de conférence HDR, GREMI, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

M. TATOULIAN Michaël	Professeur, Chimie ParisTech, Université PSL
M. CALLEGARI Thierry	Maître de conférence HDR, LAPLACE, Université Toulouse III

JURY :

M. AUBRY Olivier	Maître de conférence HDR, GREMI, Université d'Orléans
M. CALLEGARI Thierry	Maître de conférence HDR, LAPLACE, Université Toulouse III
M. DUSSART Rémi	Professeur, GREMI, Université d'Orléans
Mme HOËL Virginie	**Présidente du jury.** Professeur, IEMN, Université de Lille
M. STOLZ Arnaud (Co-encadrant)	Maître de conférence, GREMI, Université d'Orléans
M. TATOULIAN Michaël	Professeur, Chimie ParisTech, Université PSL
M. ISENI Sylvain (Invité)	Chargé de recherche CNRS, GREMI, Université d'Orléans

www.regioncentre-valdeloire.fr

Remerciements

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont issus de trois années passées au laboratoire GREMI (Groupe de Recherches sur l'Énergétique des Milieux Ionisés) à l'Université d'Orléans. Je tiens ici à remercier les personnes grâce à qui ce travail s'est déroulé de la meilleure des façons.

Tout d'abord, je voudrais remercier Chantal LEBORGNE et Anne-Lise THOMANN, directrices successives du GREMI pendant ma thèse, pour m'avoir accueilli et intégré au sein du laboratoire. Merci également à Sylvie JAUFFRION et Corinne DELHAYE pour l'aide et le support durant les démarches administratives.

Je tiens particulièrement à remercier mon directeur de thèse Rémi DUSSART pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet de thèse mais également pour sa disponibilité, ses conseils et tout le reste autant côté professionnel que personnel. Merci beaucoup ! Je remercie également Olivier AUBRY, Arnaud STOLZ et Sylvain ISENI qui m'ont apporté leurs expériences et leurs connaissances pendant ces trois années et bien sûr Philippe LEFAUCHEUX pour son aide de tout instant en salle blanche et ailleurs.

Je voudrais remercier les membres extérieurs composant mon jury de thèse : Michaël TATOULIAN et Thierry CALLEGARI, d'avoir rapporté mon manuscrit de thèse et de m'avoir fait des remarques pertinentes sur son contenu, ainsi que Virginie HOËL, d'avoir accepté d'être présidente lors de ma soutenance.

Je le répète souvent mais je trouve que l'aspect extra-professionnel est une part très importante dans la réussite d'une expérience de cette envergure. C'est pourquoi je voudrais fortement remercier toutes les personnes du GREMI avec qui j'ai eu l'occasion de partager des moments conviviaux au cours de ces trois années. Entre les pauses café (ou les pauses travail en fonction de la saison), les soirées cinéma, les discussions de couloirs, les déjeuners au RU, les foots, les soirées jeux de société, les dîners, … sans oublier les soirées très animées…

Merci à tous !

J'aimerais remercier notamment la team QVT Hervé, Nicolas ; les teams J²C Florian, Jérôme, Kelly, Aynur, Audoin, Guillaume, Ludivine, Marianna ; la team L051 Robin, William ; la team ❤ Azadeh & Payam, Antoine, Edouard, Erik & Mathilde, Fadi, Sotheara, Vanessa, Vincent, Xavier. Sans oublier mon cher Augusto pour tous ces moments inoubliables en France et ailleurs et bien sûr Gaëlle ma partenaire de bureau, de rigolade, d'organisation et surtout de potins !

Pour terminer j'aimerais remercier ma famille et mes amis de Nantes (notamment Hippo qui détient le record de nuits sur mon canapé) de m'avoir soutenu à distance durant ces trois années pendant les bons et les moins bons moments.

J'ai failli oublier … merci le Kapton, Tigrou et tous mes petits canards !

Table des matières

INTRODUCTION **7**

CHAPITRE 1. LE PLASMA DE L'ECHELLE MACRO A L'ECHELLE MICRO **11**

1.1 LE PLASMA, GENERALITES **12**
1.1.1 L'ETAT PLASMA 12
1.1.2 PLASMA CHAUD, PLASMA FROID 12
1.2 GENERATION D'UN PLASMA **13**
1.2.1 COEFFICIENTS DE TOWNSEND ET CONDITION D'AUTO ENTRETIEN 13
1.2.2 LOI DE PASCHEN 15
1.2.3 LES DIFFERENTS REGIMES D'UNE DECHARGE 16
1.3 LES MICRODECHARGES **18**
1.3.1 LES LOIS D'ECHELLE ET LEUR VALIDITE 18
1.3.2 PASSAGE A L'ECHELLE MICROMETRIQUE 19
1.3.3 AUTRES EXEMPLES DE MICRODECHARGE DC 21
1.4 LES MICRODECHARGES A CATHODE CREUSE (MHCD) **22**
1.4.1 DESCRIPTION DE LA GEOMETRIE 22
1.4.2 ETAT DE L'ART DES MICRODECHARGES A CATHODE CREUSE 23
1.4.3 LES MHCD SUR SILICIUM 25

CHAPITRE 2. MOYENS EXPERIMENTAUX **29**

2.1 FABRICATION DES MICRO REACTEURS **30**
2.1.1 LES DIFFERENTES RESSOURCES DE FABRICATION UTILISEES 30
2.1.2 PROCESSUS DE FABRICATION 32
2.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL **36**
2.2.1 L'ENCEINTE SOUS VIDE 36
2.2.2 LES DIFFERENTS SUPPORTS 38
2.3 LES DIAGNOSTICS PENDANT OU POST DECHARGE **39**
2.3.1 MESURE ELECTRIQUE 39
2.3.2 CAMERA RAPIDE 41
2.3.3 SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'EMISSION 42
2.3.4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 46
2.4 MODELISATION DE LA DECHARGE **46**
2.4.1 PRESENTATION DU MODELE 47
2.4.2 PARAMETRES DE LA MODELISATION 48

CHAPITRE 3. MICRO REACTEURS AVEC ELECTRODE INFERIEURE EN SILICIUM 51

3.1 ANALYSE DE LA DECHARGE 52
3.1.1 CONFIGURATION « PLANAIRE » 52
3.1.2 CONFIGURATION « CAVITE » 54
3.1.3 ETUDE DES INSTABILITES 58
3.2 INVERSION DE LA POLARITE 63
3.2.1 ANALYSE DE LA DECHARGE 64
3.2.2 ROLE DE LA GAINE EN POLARITE INVERSE 66
3.2.3 LIMITATION DE LA POLARITE INVERSE 70

CHAPITRE 4. MICRO REACTEURS AVEC ELECTRODES METALLIQUES 73

4.1 MODIFICATION DU PROCEDE DE FABRICATION 74
4.1.1 DESCRIPTION DES ETAPES 74
4.1.2 CARACTERISATION DU MICRO REACTEUR AVANT UTILISATION 77
4.2 ANALYSE DE LA DECHARGE 82
4.2.1 EFFET DU MATERIAU SUR LA STABILITE 82
4.2.2 COMPORTEMENT EN FONCTION DU GAZ 85
4.2.3 EFFET DE LA GEOMETRIE DU REACTEUR 89
4.2.4 EFFET DE LA DECHARGE SUR LES ETATS DE SURFACE DES ELECTRODES METALLIQUES 92
4.3 PROPRIETES DE LA DECHARGE 99
4.3.1 REGIME AUTO IMPULSIONNEL 99
4.3.2 ETUDE DU CLAQUAGE 100
4.3.3 DUREE DE VIE 106
4.3.4 MESURE DE TEMPERATURE 109
4.3.5 SIMULATION DE LA DECHARGE 112
4.4 MATRICE DE MICRODECHARGES 115
4.4.1 ANALYSE DE LA DECHARGE 115
4.4.2 MECANISME D'ALLUMAGE 119
4.4.3 LIMITATIONS 123

CHAPITRE 5. DE L'ETUDE DE LA DECHARGE VERS SON APPLICATION 125

5.1 PACKAGING DES MICRO REACTEURS PLASMA 126
5.1.1 CONCEPTION DU BOITIER 126
5.1.2 ETUDE DES DECHARGES INTEGREES AU SYSTEME 128
5.2 SOLUTIONS ENVISAGEES POUR L'APPLICATION 135
5.2.1 FAIBLE VOLUME DE DECHARGE 135
5.2.2 UTILISATION DE GAZ DESTRUCTEUR POUR LE MICRO REACTEUR 139
5.2.3 DIFFICULTE D'ALLUMAGE 141

CONCLUSION GENERALE 145

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 149

COMMUNICATIONS 153

ANNEXE : MOTIFS DES MICRO DISPOSITIFS 156

Introduction

Introduction générale

Les microplasmas présentent la propriété de pouvoir fonctionner dans un régime stable et non thermique à la pression atmosphérique. Cette particularité a engendré une grande augmentation du nombre de recherches et de publications sur ce sujet dans les 30 dernières années [1]. Notamment, les microdécharges font partie intégrante des « *Novel plasma sources to new plasma science and technologies* » (*The 2017 Plasma Roadmap* [2]). De nombreux domaines technologiques tels que les capteurs intégrés, les sources de lumière UV ou encore les traitements de surface et de gaz, peuvent être concernés par l'essor des microdécharges. Alors que beaucoup de recherches se font sur les applications possibles et utiles de ces plasmas, beaucoup de travail reste à faire notamment sur les propriétés et les phénomènes physiques apparaissant à l'échelle micrométrique. Ceci est grandement dû à la difficulté d'utiliser certains diagnostics dans ces conditions. En effet, en général, seuls des diagnostics électriques et optiques sont mis en place. En complément, malgré les hypothèses supplémentaires à prendre en compte dues au fonctionnement à haute pression et aux petits volumes, la modélisation de la décharge reste un outil puissant pour accéder à certaines propriétés.

Les géométries habituelles des micro réacteurs à cathode creuse peuvent être conçues par les techniques de mécaniques courantes. Néanmoins, lorsqu'on désire réduire les dimensions des dispositifs en dessous d'une centaine de micromètres, il est préférable d'utiliser les techniques de fabrication employées en microélectronique. Les procédés de micro et nano fabrications largement développées, notamment pour la technologie CMOS (*Complementary Metal Oxyde Semi-conductor*) ou les MEMS (*Micro Electro Mechanical Systems*), permettent de réaliser des micro réacteurs plasma directement sur silicium [3].

Problématique et objectifs de thèse

Les microdécharges à cathode creuse (ou MHCD) sur silicium ont l'avantage de pouvoir fonctionner en courant continu de manière stable, à pression atmosphérique tout en restant hors équilibre. Elles peuvent également être intégrées directement sur des dispositifs du type « *Lab-on-Chip* ». Néanmoins, des équipes ont publié des travaux montrant un endommagement important lorsque le silicium est utilisé comme cathode [4]–[6]. En effet, après un temps de fonctionnement très court, la décharge devient instable et des micro arcs apparaissent qui conduisent à la destruction du micro réacteur. C'est en partant de ce constat, et des travaux précédemment effectués au laboratoire GREMI [5], [7]–[9], que cette thèse a débuté. L'objectif principal a été de concevoir et d'étudier des microdécharges plus stables, fonctionnant en courant continu à pression atmosphérique élaborées directement sur silicium par les techniques de micro et nano fabrication. Les phénomènes de destruction apparaissant lors du fonctionnement de la décharge avec une cathode en silicium ont d'abord été approfondis. Puis, des solutions ont été proposées pour accroitre de manière significative la durée de vie des dispositifs. Afin de caractériser la décharge des micro réacteurs, des mesures électriques, des méthodes spectroscopiques, de l'imagerie optique et électronique, ainsi que des simulations ont été effectuées.

Collaborations

Ces travaux de thèse ont été réalisés en collaboration avec plusieurs personnes au sein du GREMI mais également venant d'autres laboratoires en France ou à l'étranger. Les micro réacteurs sur silicium étaient originellement élaborés dans la salle blanche de l'IEF-CTU (MINERVE) à Orsay, France. L'ensemble du processus de fabrication a été progressivement transféré et est maintenant totalement réalisé dans la salle blanche du laboratoire GREMI. Des échanges ont également été effectués dans le cadre de la collaboration avec Volker Schulz-von der Gathen de la Ruhr-Universität Bochum (RUB) à Bochum, Allemagne. Des travaux portant sur des mesures de température par spectroscopie d'émission optique ont été en partie effectués dans le cadre de cette collaboration. Enfin, deux séjours de trois semaines au laboratoire LAPLACE à Toulouse, France, en collaboration avec Leanne Pitchford ont permis d'effectuer des simulations de la décharge dans nos géométries grâce au logiciel GDSim développé dans ce laboratoire.

Plan du manuscrit

Dans le **premier chapitre**, une description générale de l'état plasma sera présentée. Sa production et ses différents régimes de fonctionnement seront précisés. Les lois d'échelle entre macro et microplasmas seront développées ainsi que leur limite de validité. L'état de l'art des dispositifs à cathode creuse sera présenté et enfin, le cas particulier des micro réacteurs à cathode creuse en silicium sera détaillé.

Le **second chapitre** présente le procédé de fabrication des micro réacteurs plasma sur silicium de première génération. Les différentes étapes d'élaboration ainsi que les différentes ressources de fabrication utilisées telles que les réacteurs de gravure ou de dépôts seront développées. Le dispositif expérimental comprenant les éléments nécessaires à l'allumage et au fonctionnement des microdécharges sera présenté. Enfin, les différentes méthodes de caractérisation du plasma et des micro réacteurs allant de la mesure électrique jusqu'à la modélisation de la décharge en passant par l'imagerie électronique seront détaillées.

Le **troisième chapitre** est dédié à l'étude des micro réacteurs avec une cathode en silicium. Les instabilités observées dans les études précédentes seront approfondies et un mécanisme de destruction des dispositifs sera proposé. Une étude en polarité inverse où le silicium est utilisé comme anode permettant d'augmenter la durée de vie des réacteurs sera présentée.

Dans le **quatrième chapitre**, après avoir présenté et contrôlé les modifications apportées au procédé de fabrication afin de s'affranchir des instabilités et de la destruction des dispositifs, une étude détaillée sera effectuée sur les micro réacteurs avec cathode métallique. Après avoir constaté l'absence d'instabilités et la réduction significative de l'endommagement des dispositifs, le comportement et les propriétés de la décharge seront analysés dans différents gaz, à différentes pressions mais également pour différentes géométries de réacteur. Des matrices de microdécharges seront ensuite présentées afin d'augmenter la surface de plasma.

Enfin, le **cinquième chapitre** sera consacré au développement de systèmes pour une utilisation plus propice à certaines applications. Un boîtier portable permettant de s'affranchir d'un système d'enceinte sous vide sera d'abord présenté. Puis, des solutions spécifiques à des problématiques particulières seront abordées brièvement.

Chapitre 1.
Le plasma de l'échelle macro à l'échelle micro

Ce chapitre introductif a pour but de présenter succinctement l'état plasma et ses différentes caractéristiques notamment à l'échelle micro. Une première partie sera consacrée aux généralités permettant de comprendre les principes de base de la génération d'un plasma ainsi que les différents régimes dans lequel on le trouve. Dans un second temps, le concept de microdécharge et ses particularités seront détaillés. Puis la géométrie à cathode creuse, utilisée au cours de ces travaux, sera présentée.

1.1 Le plasma, généralités

1.1.1 L'état plasma

L'état plasma est communément appelé le 4ème état de la matière. Il représente l'état le plus énergétique à l'équilibre en comparaison avec les 3 états « classiques ». Il peut être considéré comme un gaz à la différence qu'il est constitué d'espèces chargées (électrons, ions, …) tout en gardant une charge électrique globalement nulle.

L'excitation/désexcitation des atomes dans ce gaz excité provoque l'apparition de photons qui donnent à cet état la particularité d'émettre de la lumière. Il est estimé que le plasma représente 99% de la lumière visible dans l'espace. Les étoiles ou les queues de comètes en sont constituées, mais il est également présent à l'état naturel sur Terre sous la forme d'aurores boréales ou encore de foudre. On le retrouve dans la vie courante dans les lampes à néon ou les bien-nommées boules plasma par exemple.

L'émission lumineuse, bien qu'étant importante, n'est pas la seule propriété du plasma. En effet, du fait de la séparation électrons/ions, il possède une sensibilité importante aux champs électriques et présente des propriétés chimiques différentes des gaz neutres. Il a ainsi été utilisé assez largement dans un grand nombre de domaines tels que le traitement de surface ou de polluants mais aussi pour des applications de propulsion spatiale ou encore dans le domaine de la micro-nano électronique.

1.1.2 Plasma chaud, plasma froid

Le plasma est le terme général lorsque l'on parle de gaz ionisé. Néanmoins, on peut le séparer en deux grandes familles. Cette classification peut être notamment faite en terme de degré d'ionisation $\delta = \frac{n_e}{n_e+n_n}$ avec n_e densité électronique et n_n densité de neutres. On retrouve les gaz faiblement ionisés ($\delta < 10^{-4}$) et les gaz fortement ionisé ($\delta > 10^{-4}$). Généralement on parle de plasmas froids et de plasmas chauds respectivement.

Les plasmas chauds, fortement ionisés, correspondent à un état où la température des ions est proche de la température des électrons $T_i \sim T_e$ avec des valeurs pouvant être supérieures à $10^8\ K$ ($1\ eV \approx 11600\ K$). On retrouve ces types de plasmas dans le cœur des étoiles ou encore dans les expériences de fusion (Tokamak). Les plasmas froids, faiblement ionisés, correspondent à l'inverse à un état dit « hors équilibre » où les températures ioniques et électroniques sont très différentes $T_i \ll T_e$. Alors que les électrons peuvent atteindre des énergies de plusieurs dizaines d'électronvolts, les ions, quant à eux, ont une température comprise entre la température ambiante et quelques centaines de degrés kelvin. Etant peu ionisés et donc constitués essentiellement de « neutres », on considère également que la température des plasmas froids est principalement donnée par la température des neutres qui est proche de la température des ions $T_g = T_N \approx T_i$. Les plasmas dit thermiques, tels que les arcs électriques ou les torches, sont généralement classés dans la famille des plasmas froids bien qu'ils peuvent atteindre un régime proche de l'équilibre thermique.

Dans cette étude, ce sont des plasmas froids qui seront utilisés, soit pour la fabrication des micro réacteurs (décharges basse pression), soit pour l'étude des microdécharges (décharges à la pression atmosphérique).

1.2 Génération d'un plasma

Comme pour le passage de l'état solide à l'état liquide puis à l'état gazeux, pour générer un plasma, il est possible de chauffer le gaz afin d'ioniser les espèces neutres. En effet, l'agitation thermique des espèces va devenir suffisante pour que les collisions arrachent des électrons aux atomes. Néanmoins, la température nécessaire pour atteindre une agitation thermique suffisante serait trop élevée pour les applications visées en traitement ou en microélectronique par exemple ($\sim 10\ 000°\ C$). Dans cette étude nous nous limiterons à la génération d'un plasma par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes.

Dans cette partie, les phénomènes principaux de génération et de maintien d'une décharge par énergie électrique en courant continu (DC) seront présentés, notamment les coefficients de Townsend et la loi de Paschen. Afin de comprendre les mécanismes, une géométrie simple sera utilisée, elle est représentée en Figure 1.1. Elle est constituée de 2 électrodes planes parallèles situées à une distance d l'une de l'autre dans une enceinte située à la pression p. Pour simplifier, on considère des électrodes de rayon infini par rapport à d.

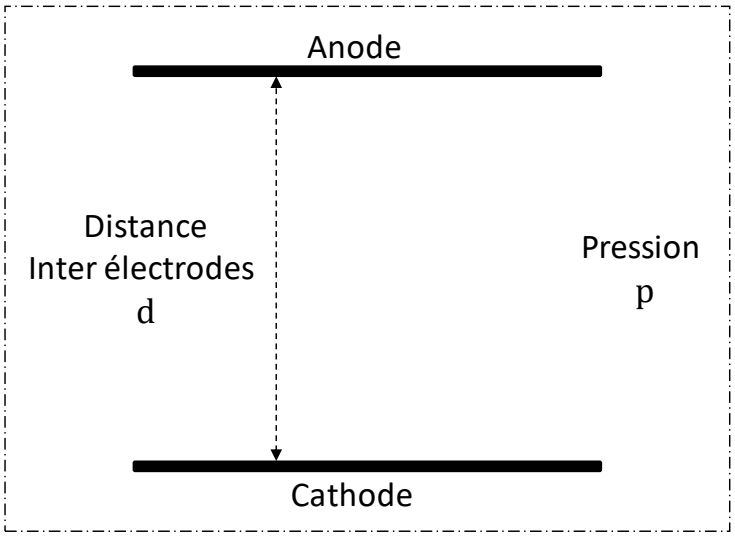


Figure 1.1. Electrodes planes parallèles séparée d'une distance d dans une enceinte à la pression p.

1.2.1 Coefficients de Townsend et condition d'auto entretien

A la différence de l'agitation thermique, l'ionisation provoquée par énergie électrique est induite par l'attraction des électrons vers l'anode lorsqu'une différence de potentiel est appliquée. Lorsqu'une tension est appliquée à l'anode, un champ électrique dirigé vers la cathode apparaît et accélère les électrons libres dans la direction inverse. Si l'énergie cinétique des électrons libres est assez importante, alors une collision avec un atome (ou une molécule)

pourra provoquer l'ionisation de ce dernier. Ce nouvel électron libre sera à son tour accéléré et pourra provoquer une nouvelle collision. Ce phénomène est appelé avalanche de Townsend et est représenté en Figure 1.2. On peut définir le nombre d'ionisations provoquées par un électron sur une unité de longueur avec le paramètre $\alpha\ (E, p)$, appelé premier coefficient de Townsend, qui dépend de la pression p dans l'enceinte et de la valeur du champ électrique appliqué $|\vec{\mathrm{E}}| = \frac{V}{d}$.

$$\alpha = Ap\exp(-\frac{Bpd}{V}) \tag{1.1}$$

Avec V la tension appliquée entre les deux électrodes et A et B des constantes déterminées expérimentalement relatives au gaz.

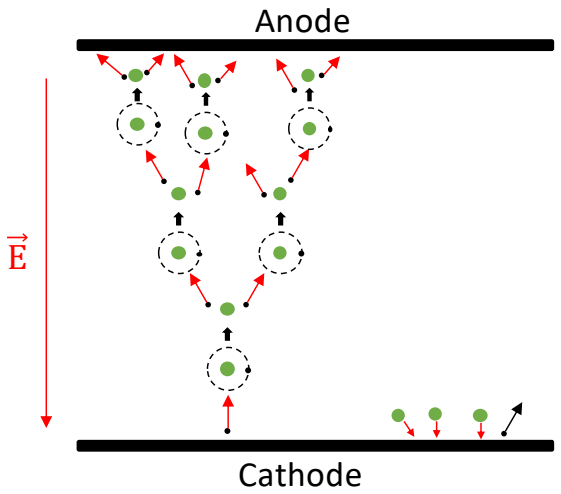


Figure 1.2. Schéma des processus d'avalanche électronique et d'émission d'électron secondaire.

Alors que les électrons libres et ceux libérés par le mécanisme d'avalanche de Townsend sont dirigés vers l'anode, les ions positifs créés sont, quant à eux, attirés vers la cathode. Il existe alors une probabilité, notée γ, qu'un électron soit relâché de la surface. Cette probabilité est appelée second coefficient de Townsend et est défini par le nombre d'électrons, dits « secondaires », libérés par la surface lorsqu'un ion vient frapper cette dernière. Ce coefficient dépend de la nature du gaz et de la composition de la surface de l'électrode. Il existe d'autres phénomènes et mécanismes pour la création d'électrons en surface de la cathode, tels que la photoémission, la collision avec des neutres rapides ou des métastables ou encore l'émission d'ions secondaires. Ils sont présentés en Figure 1.3 mais ils ne seront pas développés ici du fait de leur faible contribution dans la génération de la décharge.

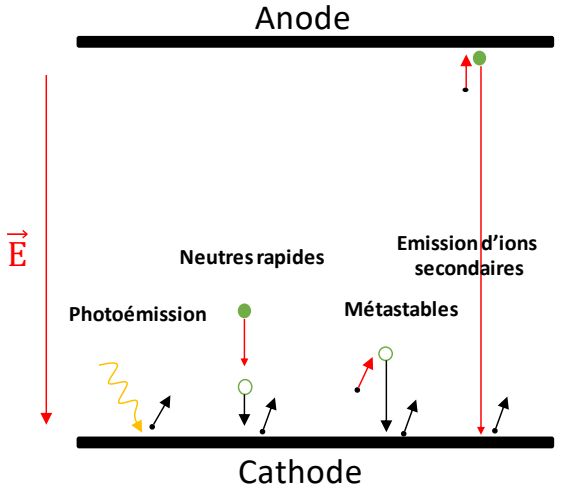


Figure 1.3. Schéma des processus secondaires d'émission électronique.

A partir des deux coefficients décrits ci-dessus, il est possible de déterminer un palier au-dessus duquel la décharge sera « auto-entretenue » et pourra se maintenir stable. En effet, si le nombre d'ions créés par l'avalanche électronique est suffisant pour qu'un électron secondaire soit émis de la cathode alors on obtiendra une condition dite d'auto entretien décrite par la formule :

$$\gamma(\underbrace{e^{\alpha d} - 1}) = 1 \tag{1.2}$$

Nombre d'électron crée par ion incident

Nombre d'électron crée par l'avalanche

1.2.2 Loi de Paschen

Cette condition d'auto entretien est aussi connue sous le nom de critère de Paschen. Elle décrit, à partir des équations (1.1) et (1.2), la tension seuil, appelée tension de claquage, pour laquelle la décharge peut se maintenir. Cette loi dépend de la configuration des électrodes et de l'environnement dans lequel se déroule le phénomène, elle est généralement écrite sous la forme suivante :

$$V_B = \frac{Bpd}{C + \ln(pd)} \tag{1.3}$$

$$\text{Avec } C = \ln\left(\frac{A}{ln\left(1+\frac{1}{\gamma}\right)}\right) \tag{1.4}$$

Comme présenté précédemment, les coefficients A, B et γ dépendent des propriétés du gaz et de la nature des électrodes. On remarque donc que la tension de claquage V_B ne dépend que du produit de la distance par la pression pd $(Torr.cm)$ pour un matériau de cathode et un gaz donnés. La Figure 1.4 présente les courbes de Paschen, calculées à partir de (1.3), qui décrivent $V_B = f(pd)$ pour différents gaz et différents matériaux de cathode. On remarque qu'il y a trois zones dans ces courbes :

- Un minimum de V_B, qui correspond à l'optimum de pd pour initier la décharge avec la tension la plus faible possible.
- Une augmentation très rapide de V_B pour les petites valeurs de pd, qui correspond à un nombre de collisions, et donc d'ionisations, trop faible du fait de la faible densité de particules ou de la faible distance inter électrodes.
- Une augmentation de V_B pour les grandes valeurs de pd, qui correspond à un nombre de collisions trop important. Dans ce cas, les électrons ont besoin de plus d'énergie pour être réaccélérés entre chaque collision et réussir à ioniser les atomes/molécules.

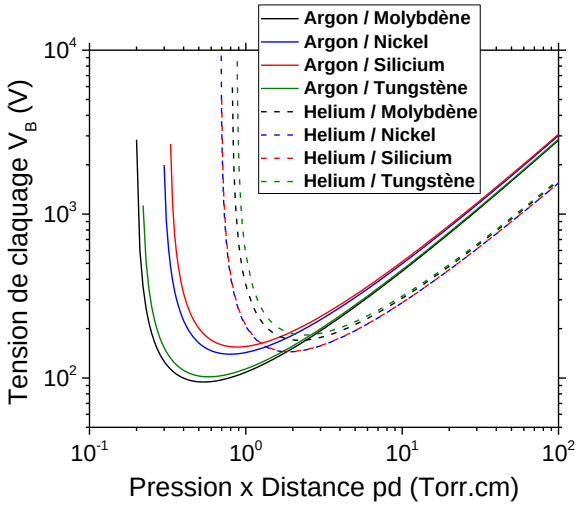


Figure 1.4. Courbes de Paschen calculées pour l'argon et l'hélium avec 4 matériaux de cathode différents. Coefficients A, B et γ tirés de [10].

La loi de Paschen présentée ici et les conclusions qui en découlent sont définies pour des électrodes planaires infinies en configuration parallèle. Il est supposé que le champ électrique est uniforme entre les électrodes. Des modifications sur les courbes de Paschen ont été observées lorsque cette hypothèse n'est plus respectée, avec des configurations pointe-plan par exemple. Quelques variations seront abordées dans la partie 1.3.

1.2.3 Les différents régimes d'une décharge

La Figure 1.5 présente la caractéristique tension-courant d'une décharge entre deux électrodes planaires parallèles alimentée en courant continu. On observe trois phases principales : la **décharge de Townsend,** qui correspond à une décharge non suffisamment entretenue par les mécanismes présentés ci-dessus ; la **décharge luminescente,** qui

correspond à un plasma établi ; la **phase d'arc,** qui atteint un régime thermique avec l'augmentation de courant.

La phase luminescente, où la tension appliquée est supérieure à la tension de claquage et où le plasma satisfait la condition d'auto entretien, est celle qui correspond à une gamme de courant où la décharge reste stable au cours du temps. Elle est généralement séparée en trois domaines (Figure 1.5) :

- Le **claquage**, autrement dit le moment où $V_{appliquée} \geq V_B$. C'est une phase transitoire où la tension chute brusquement et où le courant augmente de façon plus significative, le plasma devient conducteur. On peut également y observer parfois le phénomène dit « auto impulsionnel » qui sera détaillé dans le Chapitre 4.

- Le **régime normal**, autrement dit le moment où le plasma est totalement établi et stable. C'est une phase où lorsque le courant augmente la tension reste constante. Le plasma est libre de s'étendre sur toute la surface de la cathode sans augmentation de la densité de courant.

- Le **régime anormal**, autrement dit le moment où le plasma recouvre totalement la cathode. C'est une phase pour laquelle la tension entre les deux électrodes augmente quand le courant augmente. Le plasma recouvrant totalement la cathode, il est nécessaire d'augmenter la densité de courant pour augmenter le courant d'où une augmentation du potentiel d'électrode (loi d'ohm : $j = \sigma E$).

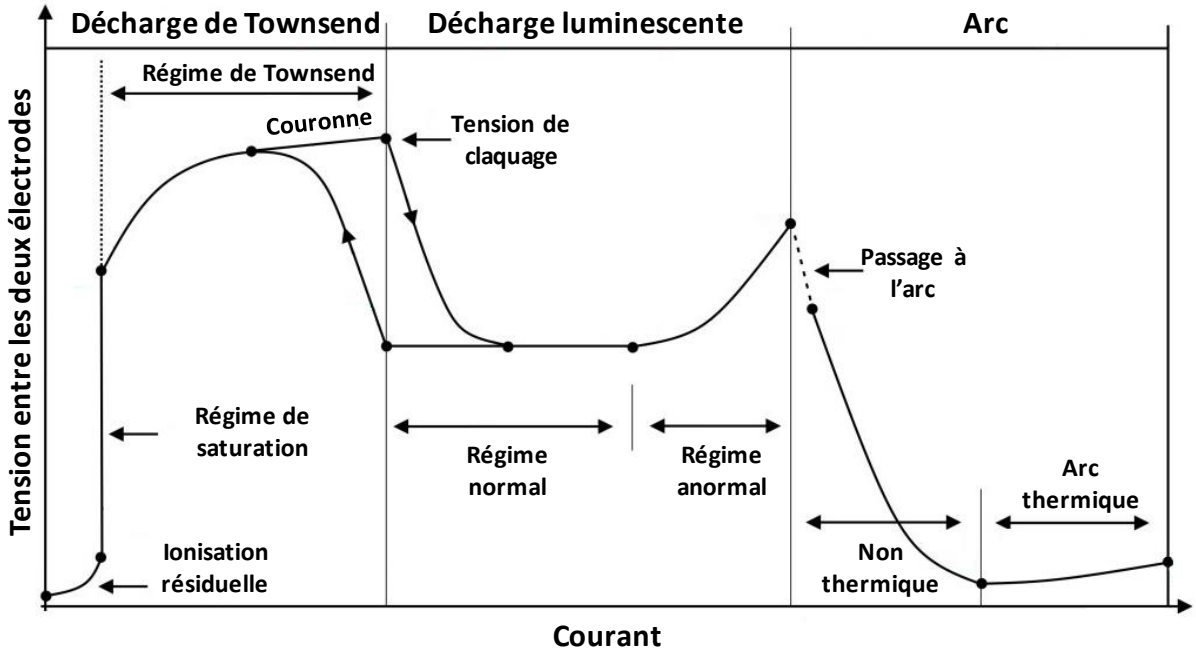


Figure 1.5. Caractéristique tension-courant d'une décharge DC entre deux électrodes planaires parallèles.

1.3 Les microdécharges

1.3.1 Les lois d'échelle et leur validité

Un plasma froid hors équilibre, comme celui obtenu dans le cas des décharges luminescentes, peut fonctionner sur une grande gamme de distance inter électrodes allant de la décharge micrométrique jusqu'à des décharges métriques (tube néon pour l'éclairage par exemple). Ces décharges sont, à première vue, difficiles à comparer du fait qu'il n'est pas évident d'utiliser les mêmes diagnostiques pour toutes les échelles. Malgré tout, il existe des relations appelées « lois d'échelles » permettant de faire le lien entre les différentes décharges.

Un des premiers exemples de ces lois d'échelle est la loi de Paschen qui, comme expliqué auparavant, permet de déterminer la tension de claquage de la décharge en fonction du produit pression x distance, $V_B = f(pd)$. On remarque que pour un produit pd équivalent, les différentes décharges se comportent de la même manière. Une décharge avec $p = 100\ torr$ et $d = 0{,}02\ cm$ aura théoriquement la même tension de claquage qu'une décharge avec $p = 0{,}1\ torr$ et $d = 20\ cm$.

Il est ainsi possible de définir un facteur de mise à l'échelle k qui permet de comparer différentes décharges suivant les expressions indiquées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1. Principales relations de mise à l'échelle d'une décharge DC [11]

	Relation de mise à l'échelle
Taille caractéristique du gap	$d_1 = kd_2$
Pression dans l'enceinte	$p_1 = p_2/k$
Potentiel	$V_1 = V_2$
Courant de la décharge	$I_1 = I_2$
Champ électrique	$E_1 = E_2/k$
Densité ionique	$n_{i1} = n_{i2}/k^2$
Densité électronique	$n_{e1} = n_{e2}/k^2$
Densité de courant	$J_1 = J_2/k^2$
Coefficient d'ionisation	$\alpha_1 = k\alpha_2$

Ces lois d'échelle permettent donc théoriquement de faire le lien entre des décharges macroscopiques à basse pression avec des décharges microscopiques à haute pression. Néanmoins, ces relations restent valables si l'on se cantonne à des paramètres de décharge dits classiques comme présentés dans ce premier chapitre. Par exemple, si l'on réduit la distance inter électrodes à des échelles où la rugosité de surface n'est pas négligeable, on ne peut plus considérer l'électrode comme plane, etc. On peut également remarquer qu'à haute pression des mécanismes non linéaires comme l'ionisation par étapes ou les collisions à trois corps peuvent devenir non négligeables dans la génération et l'auto entretien de la décharge. Plusieurs études ont démontré la non-validité de ces lois d'échelles pour les microdécharges notamment sur la modification des courbes de Paschen dans certaines conditions [12]–[14].

1.3.2 Passage à l'échelle micrométrique

Les microdécharges sont définies par un confinement du plasma dans un volume allant de quelques micromètres à un millimètre. Plus généralement, on peut les définir comme des décharges avec une dimension d'au moins quatre à cinq ordres de grandeur plus petite que dans les décharges plus conventionnelles utilisées notamment en microélectronique pour la fabrication de puce de type MEMS (microsystèmes électromécaniques). Ce confinement apporte plusieurs avantages qui ont soulevé l'intérêt de la communauté scientifique [15].

Tout d'abord, en respectant la loi de Paschen, les microdécharges se placent dans une gamme où la tension de claquage la plus faible est obtenue pour une condition se trouvant aux alentours de la pression atmosphérique [16]. Cette particularité permet d'imaginer des systèmes pour l'application moins coûteux et contraignants en terme de portabilité notamment avec la suppression du pompage des réacteurs grand volume classiques. Il est également théoriquement possible de les intégrer directement dans des systèmes microélectroniques de type « lab-on-chip ».

De plus, si l'on se place dans une géométrie classique planaire où il est possible d'utiliser les lois d'échelle, on remarque très rapidement les différences entre les « macro » décharges et les microdécharges. Si l'on compare une décharge avec $d_1 = 10\ cm$ et une décharge avec $d_2 = 100\ \mu m = 0{,}01\ cm$ alors le facteur de mise à l'échelle est $k = 1000$. En prenant les lois d'échelle pour le même potentiel et le même courant, on obtient, par exemple, un champ électrique 1000 fois plus important et des densités électroniques et ioniques 10^6 fois plus grandes avec les microdécharges.

Néanmoins, il faut remarquer que, malgré le fait d'avoir des densités théoriques très importantes, ces décharges sont très localisées, ce qui peut être considéré comme un inconvénient selon l'application envisagée. En effet, il sera très difficile de traiter une aussi grande surface que celles traitées avec les plasmas basse pression conventionnels. De plus, les forts champs électriques mis en jeu dans les microdécharges peuvent provoquer une érosion rapide des électrodes, ce qui entrainera une durée de vie réduite, mais également une contamination du plasma par la pulvérisation des matériaux de cathode. Côté caractérisation, les microdécharges possèdent l'inconvénient d'être limitées en terme de diagnostics. En effet,

par leur taille réduite, les microdécharges ne sont en général que caractérisées par des méthodes spectroscopiques, de l'imagerie et des mesures électriques. Enfin, la géométrie des micro réacteurs est telle que les lois d'échelle ne s'appliquent que très rarement. Deux exemples sont brièvement détaillés ci-dessous.

Le groupe de Verboncoeur a réalisé beaucoup d'études de simulation sur le claquage de microdécharges et notamment sur l'ajout de « défauts » sur les surfaces des électrodes [17]–[20]. La Figure 1.6. (b) présente le résultat des calculs des tensions de claquage en fonction de la pression pour trois géométries différentes (Figure 1.6. (a)). Les deux premières correspondent à des électrodes planaires parallèles classiques avec une distance de 50 ou 500 µm. On remarque un décalage vers la gauche pour la courbe de Paschen avec une distance plus éloignée qui est en accord avec la mise à l'échelle avec le facteur $k = 0{,}1$. La troisième courbe (en rouge) correspond à deux électrodes planaires parallèles avec une distance $d = 500\ \mu m$ et une protrusion présente sur la cathode, qui à son maximum, se rapproche à $d = 50\ \mu m$ de l'anode. Fu *et al.* en ont conclu que la nouvelle courbe de Paschen est une combinaison des minimums des courbes allant de $d = 50\ \mu m$ à $d = 500\ \mu m$ [19]. La microdécharge cherche à s'initier avec la plus faible tension possible. La distance inter électrode varie de telle sorte que le rapport $p \times d$ corresponde au minimum de la courbe de Paschen. Les différentes zones de claquage sont présentées dans le cas 3 de la Figure 1.6 (a). A faible pression, la décharge s'initie dans la zone III ($d = 500\ \mu m$). A haute pression, la décharge s'initie dans la zone I ($d = 50\ \mu m$) et à pression intermédiaire la décharge s'initie dans la zone II ($50\ \mu m < d < 500\ \mu m$ variable).

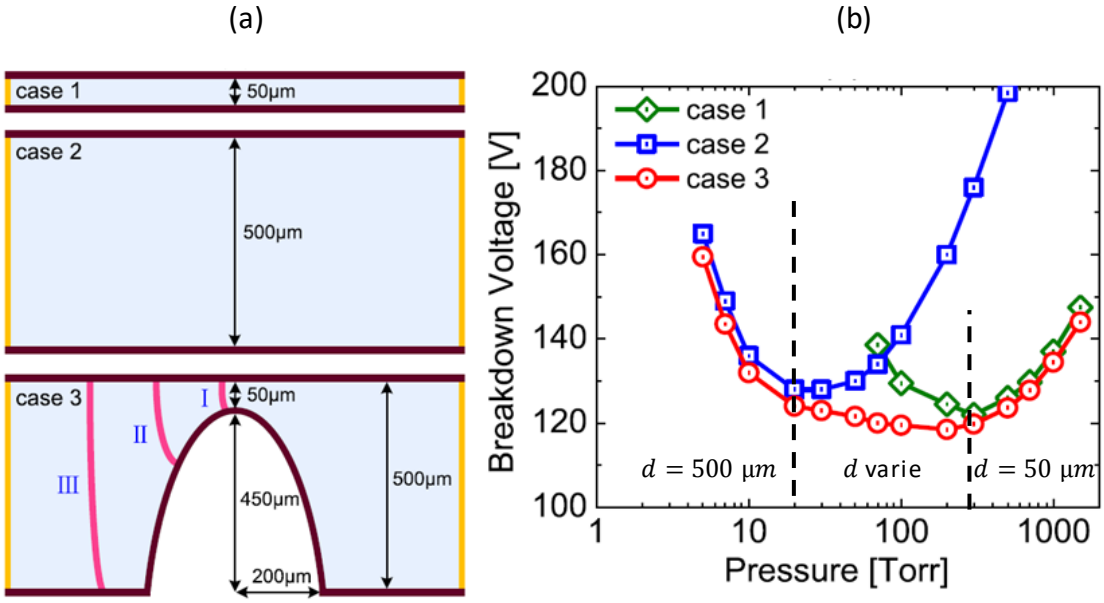


Figure 1.6. (a) Schémas des trois configurations d'électrodes étudiées : Plan-Plan 50 µm, Plan-Plan 500 µm et Plan-Protrusion. (b) Tension de claquage calculée en fonction de la pression pour les trois configurations [19].

Un deuxième type de modification de la courbe de Paschen a été observé dans plusieurs études sur les microdécharges. La Figure 1.7. (a) présente les résultats de

Torres *et al.* [21] qui ont étudié la tension de claquage entre une électrode plane (anode) et une électrode sphérique (cathode) dans l'air en fonction de la distance d. En comparaison avec la courbe de Paschen théorique, ils ont remarqué une déviation pour les gaps avec une distance $d < 5\ \mu m$. Cet écart à la loi de Paschen est désormais attribué à la contribution de l'émission par effet de champ qui devient significative par rapport à l'émission d'électrons secondaires à la cathode [22]. Cette contribution, calculée par Fu *et al.* [11], est estimée en Figure 1.7 (b). On remarque principalement que la contribution de cet effet devient non négligeable pour les gaps avec une distance $d < 10\ \mu m$.

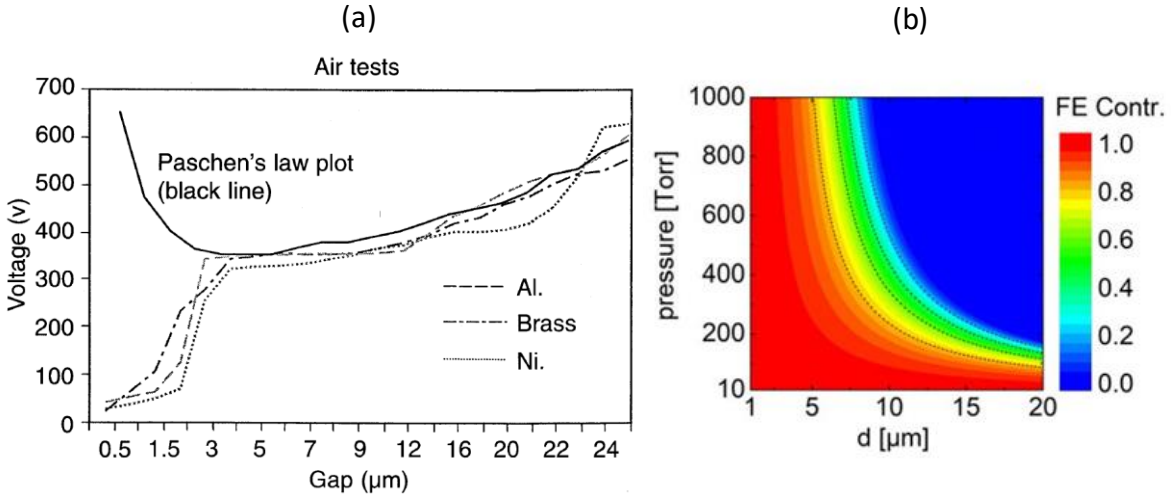


Figure 1.7. (a) Tension de claquage déterminée en fonction du gap dans l'air pour trois matériaux différents [21]. (b) Contribution calculée de l'émission par effet de champ dans l'espace pression-distance [11].

Ces deux exemples de loi de Paschen appliquée aux microdécharges montrent que les lois d'échelle peuvent être effectivement appliquées, mais qu'il est nécessaire de tenir compte de la géométrie des électrodes et des effets intrinsèques dus aux dimensions micrométriques

1.3.3 Autres exemples de microdécharge DC

Les modifications apportées par l'échelle micrométrique sur les propriétés d'un plasma initié par un courant continu ont été à l'origine de nombreuses études au cours des dernières années. Notamment, la modification de la courbe de Paschen pour les faibles gaps comme présenté plus haut a fait l'objet d'un article de revue par Go et Venkattraman en 2014 [14]. D'autres articles de revues résument l'ensemble des propriétés, des avancées mais aussi l'historique des décharges DC en particulier à l'échelle micrométrique [15], [23], [24].

La configuration d'électrodes la plus appréciée pour sa facilité de mise en place est la pointe-plan. Elle consiste en une « tige » métallique en regard d'une surface plane. Les deux choix de polarité sont possibles, mais de manière plus courante, la pointe est définie comme anode et le plan comme cathode. Encore récemment, des simulations [13] mais aussi des travaux expérimentaux [25], [26] étudient la déviation des courbes de Paschen pour ce type de géométrie. Ils mettent en avant la capacité de la décharge à s'initier avec une distance inter électrodes autodéterminée pour minimiser la tension de claquage.

Les jets plasma, configuration connaissant un certain succès depuis quelques années, est également étudié dans le cas du courant continu. L'injection de gaz se fait généralement à travers l'anode constituée d'un orifice. Mais contrairement aux configurations de jets classiques, dans le cas DC, la cathode est généralement déportée. Les jets DC peuvent être par exemple utilisés pour réaliser des dépôts. Dans ce cas, la cathode est directement le matériau sur lequel on veut déposer la couche mince. L'étude de Matra *et al.* en 2018 [27] consistait à utiliser une décharge dans l'acétylène (C_2H_2) afin de déposer des couches amorphes de C-H sur du silicium. Ils ont obtenu une vitesse de dépôt élevée d'environ $0{,}3\ \mu m.sec^{-1}$. Cela leur a permis de déposer rapidement et localement des films minces. Plusieurs détails restent à approfondir, notamment le changement de propriétés de la décharge dû au changement de conductivité du substrat, mais aussi l'homogénéité de la couche déposée. Une autre configuration utilisant une grille comme cathode [28] permet, quant à elle, d'étendre la décharge « à travers » la cathode afin de ne plus être dépendant du substrat à traiter où sur lequel on veut effectuer un dépôt. L'échantillon cible peut donc ne plus être conducteur.

1.4 Les microdécharges à cathode creuse (MHCD)

Cette partie est consacrée à la description de la géométrie à cathode creuse utilisée pour la création de micro réacteurs plasma fonctionnant en courant continu. Les MHCD (pour *Micro Hollow Cathode Discharge)* font l'objet des travaux réalisés au cours de cette thèse. Après une brève description de la géométrie, un état de l'art sera détaillé en particulier pour les MHCD réalisées sur substrat silicium.

1.4.1 Description de la géométrie

Le concept des MHCD repose sur une géométrie comportant trois couches formant un « sandwich » métal – diélectrique – métal. La couche diélectrique et au moins une des deux couches métalliques sont ouvertes afin de permettre la conduction électrique en courant continu entre les deux électrodes. Les principales géométries présentes dans la littérature sont schématisés en vue de coupe en Figure 1.8.

- La configuration (a) correspond à deux couches métalliques séparées par un diélectrique épais (typiquement plusieurs centaines de μm). Le tout est ensuite percé sur toute l'épaisseur mécaniquement ou par laser. Cette géométrie possède l'avantage d'être facilement réalisable.
- La configuration (b) est constituée d'un substrat conducteur épais recouvert d'une couche diélectrique, puis d'une couche métallique déposée ou collée sur sa surface. Une ouverture est effectuée sur le diélectrique et sur la couche métallique supérieure, mais pas sur le substrat. Cette géométrie est généralement appelée CBL (pour Cathode Boundary Layer)
- Les configurations (c), (d) et (e) partent du même principe qu'une CBL (configuration (b)) avec la différence que le substrat est également percé. Sous une forme pyramidale, anisotrope ou encore isotrope pour les configurations (c), (d) et (e)

respectivement. Ces géométries sont généralement réalisés sur silicium (voir partie 1.4.3).

La principale différence entre les géométries totalement percées et les configurations CBL réside dans le fait que la cathode n'est pas limitée dans le premier cas. Le plasma peut alors s'étendre librement sur la surface. Il est considéré que les micro réacteurs de type CBL font partie de la famille des MHCD.

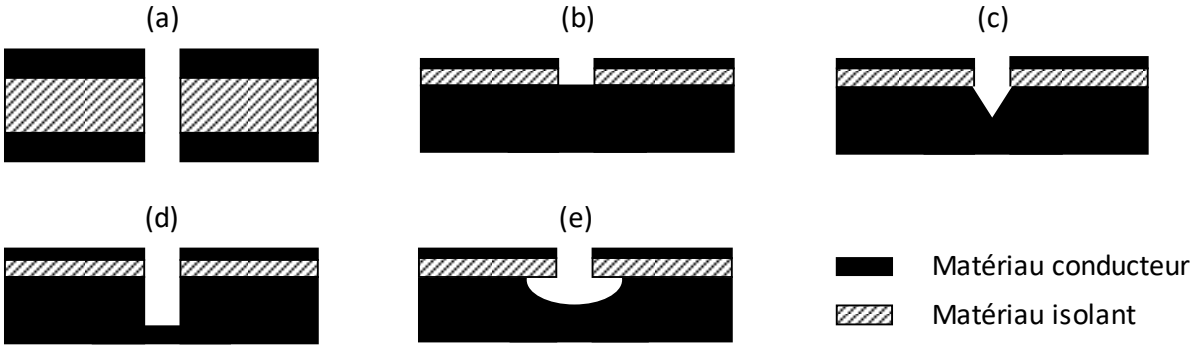


Figure 1.8. Schémas des principales géométries utilisées pour la création de MHCD. (a) Sandwich percé. (b) CBL plane. (c) MHCD pyramidale. (d) MHCD cylindrique. (e) MHCD isotrope.

Ces configurations permettent de confiner la décharge à des échelles micrométriques et donnent donc la possibilité à ces micro réacteurs de fonctionner à une pression élevée de l'ordre de la pression atmosphérique pour des tensions de claquage proche du minimum de la courbe de Paschen. Néanmoins, on remarque que les électrodes ne sont pas en regard l'une de l'autre. Cela implique des champs électriques non uniformes et donc une limitation sur la validité des lois d'échelle. Ces plasmas ont l'avantage de fonctionner dans un régime de décharge luminescente normal ou anormal (en fonction de la taille des surfaces de cathode).

1.4.2 Etat de l'art des microdécharges à cathode creuse

La géométrie de MHCD la plus courante dans la littérature est le sandwich percé de façon circulaire sur la totalité de l'épaisseur du dispositif (config (a)). De par sa facilité de fabrication, elle permet de tester rapidement différents matériaux d'électrodes, différents diélectriques, mais également différentes dimensions telles que la distance inter électrodes, le diamètre de la cavité, etc …. Dans cette partie, des cas particuliers de MHCD vont être présentés ainsi que l'étude expérimentale ou de simulation associée.

Au GREMI, les premières MHCD ont été réalisées en configuration « sandwich » composée de deux électrodes métalliques de nickel obtenues par dépôt électrolytique. Ces deux couches de 8 µm d'épaisseur étaient séparées par un diélectrique épais de 250 µm en Al_2O_3. Un ou plusieurs trous d'environ 250 µm de diamètre étaient percés à travers toutes les couches par laser. Des études expérimentales [29] mais également une modélisation de la décharge [30] ont été réalisées. Les résultats ont notamment porté sur la nécessité, dans le cas d'une matrice de micro trous, de faire apparaître un régime anormal de la décharge afin de pouvoir initier les microdécharges voisines. Dans ce but, la surface de cathode a été limitée

par l'ajout d'une couche diélectrique. Ainsi, le plasma recouvre plus rapidement la surface disponible et la décharge passe en régime anormal. Les caractéristiques optiques et électriques ainsi que les tendances obtenues par la simulation ont été réalisées pour différents diamètres de trous, de distances inter électrodes ainsi que de différentes formes d'ouverture du diélectrique. Ces résultats ont été obtenus dans l'hélium entre 100 et 1000 Torr [7].

Toujours avec une géométrie composée de deux électrodes métalliques séparées par un diélectrique épais de Al_2O_3, Zhang *et al.* ont également étudié l'allumage en parallèle de plusieurs microdécharges sur un même dispositif [31]. Dans leur cas, une matrice de 4 x 4 trous de 200 µm de diamètre percés par laser à travers les 10 µm d'argent et les 500 µm de diélectrique est utilisée. A la différence du cas précédent, les microdécharges sont alimentées par des générateurs nano impulsionnels. Leur constat est que tous les micro réacteurs ne s'initient pas lors d'une impulsion haute tension et que ceux allumés ne sont pas équivalents en termes d'émission lumineuse. Pour homogénéiser l'ensemble, un système pré-déclencheur a été mis en place : il consiste en un autre empilement diélectrique/métal positionné côté cathode. Dans ces deux nouvelles couches, aucun trou n'est percé. Ils proposent d'appliquer une impulsion négative sur la nouvelle électrode avant l'impulsion principale afin de libérer des charges stockées et aider à initier toutes les décharges. Par imagerie optique, ils présentent ensuite des matrices pour lesquelles les 16 microdécharges sont toutes allumées avec une meilleure homogénéité grâce à l'assistance à l'allumage.

Une autre géométrie dérivée de la MHCD classique, consiste à remplacer le trou circulaire par une tranchée [32]. Ma *et al.* ont étudié les modifications des tensions de claquage et de caractéristiques tension-courant (V-I) qui apparaissent lorsque la longueur de la tranchée de 200 µm de large varie de 5 à 20 mm . Leur dispositif est constitué de deux électrodes de molybdène d'environ 100 µm séparées par un diélectrique en mica d'une épaisseur pouvant aller de 0,4 à 1 mm. Dans leur cas, les tranchées sont percées seulement dans l'anode et dans le diélectrique, leur dispositif présente donc une configuration de type CBL. Les décharges sont initiées dans le CO_2 entre 4 et 40 Torr. Ils comparent leur résultat avec une configuration d'électrodes planaires en regard l'une de l'autre, et montrent que la tension de claquage est toujours plus élevée dans le cas des MHCD par rapport aux cas des champs électriques uniformes (géométrie planaire). Les caractéristiques V-I de la décharge présentent des courbes avec des régimes anormaux plus prononcés pour les basses pressions, mais également pour les tranchées avec des longueurs plus faibles. Cela est en accord avec une surface de cathode recouverte plus rapidement par le plasma à basse pression et avec une surface plus faible respectivement. Dans un deuxième temps leur dispositif est constitué de plusieurs tranchées mises en parallèle. Sur les caractéristiques tension-courant, ils observent une courbe en dent de scie représentant les allumages successifs dans les différentes tranchées. Ceci fait le parallèle avec l'étude réalisée au GREMI par Dufour *et al.* [29].

L'exemple précédent reportait une configuration d'électrodes dans le but d'obtenir une grande surface de plasma tout en restant dans un régime de décharge stable. Cela leur a permis d'obtenir une plus grande dissociation de CO_2. D'autres groupes ont également utiliser les MHCD pour différentes applications. Par exemple, Qiu *et al.* ont aussi travaillé sur des mécanismes de dissociation dans le but de générer de l'H_2 à partir d'un mélange NH_3/Ar [33].

Kuruncz *et al.* ont, au contraire, utilisé les MHCD dans le but d'obtenir un rayonnement dans le VUV (*vaccum ultraviolet*) entre 60 et 100 nm à partir d'un plasma d'hélium à des pressions allant jusqu'à 600 Torr [34].

D'autres groupes essayent d'optimiser la géométrie des dispositifs afin de facilité ou d'augmenter les perspectives d'applications. Wang *et al.* proposent, par exemple, d'utiliser un diélectrique souple de type polyimide afin d'intégrer le dispositif sur des surfaces non planes [35]. Les couches métalliques étant fines, elles sont également flexibles. De plus, ils ajoutent une membrane de polyéthylène afin de sceller l'ensemble « dispositif-surface à traiter ». Ils peuvent ainsi contrôlent le gaz de la décharge. Pei *et al.* utilisent eux, un flux de gaz afin de créer, à partir de MHCD, un jet plasma. Ils démontrent l'obtention d'une plume dans l'air et dans le diazote. L'utilisation d'un jet permet en théorie de faciliter le traitement sur une surface en gardant le dispositif éloigné de l'échantillon. Par exemple, Kasri *et al.*, se servent d'un dispositif à deux chambres avec un gradient de pression séparées par une MHCD pour réaliser un jet plasma pour des applications en dépôt de nitrure à partir d'un mélange N_2/Ar [36].

1.4.3 Les MHCD sur silicium

Comme présenté précédemment, les MHCD possèdent l'avantage de pouvoir être facilement fabriquées en faisant un simple collage entre trois couches, puis de percer le tout mécaniquement ou par laser. Néanmoins, cette façon de faire peut présenter des limites, notamment en termes de reproductibilité, de précision et d'état de surface des matériaux après fabrication.

L'amélioration des techniques de micro et nano fabrication au cours des dernières décennies a permis une avancée technologique importante dans le monde des MEMS (Microelectromechanical systems). Les propriétés électriques et thermiques du silicium, mais également la possibilité de réaliser des mono cristaux parfaits font du silicium un acteur majeur dans le monde des semi-conducteurs. Il se place parmi les meilleurs matériaux candidats à la fabrication de micro dispositifs.

L'idée de l'équipe d'Eden en 1997 [3] est de se servir des techniques de micro et nano fabrication afin de réaliser des MHCD directement sur silicium. Ils ont notamment utilisé la géométrie (c) présentée en Figure 1.8 qui consiste en un substrat de silicium (100) (typiquement 500 µm d'épaisseur) sur lequel une couche de polyimide isolante et une couche de nickel sont respectivement déposées par spin-coating et par évaporation [37]–[39]. Des motifs carrés sont ouverts dans le nickel et dans la couche isolante afin de permettre la réalisation de micro réacteurs fonctionnant en courant continu. Le silicium est gravé chimiquement par une solution de KOH laissant apparaitre les plans (111) et formant une pyramide inversée d'une profondeur de 35 ou 70 µm. Le silicium sert de cathode alors que le film mince de nickel constitue l'anode. Par l'application d'une différence de potentiel entre le silicium (cathode) et le nickel (anode), ils ont pu initier avec succès des microdécharges en configuration mono trou ou en matrice contenant jusqu'à 36 cavités dans le néon entre 300 et 1200 Torr. Les caractéristiques électriques des micro réacteurs étaient typiquement

autour d'une tension de décharge de 300 V pour un courant de 1 µA par cavité. Cette étude a permis de démontrer la possibilité de concevoir des micro réacteurs plasma directement sur silicium.

A la suite de cela, d'autres groupes se sont intéressés à l'étude des microdécharges directement intégrées sur silicium. Ces différentes études ont surtout mis l'accent sur les mécanismes de destruction des micro réacteurs. En effet, comme présenté par Kulsreshath *et al.* [8] ou Lindner *et al.* [4] les microdécharges fonctionnant avec une cathode en silicium et des courants de l'ordre du mA par cavité deviennent très vite instables. Leur durée de vie est alors fortement réduite. Dans les deux cas, une géométrie de type cavité anisotrope a été étudiée, configuration (d) de la Figure 1.8. Lors du fonctionnement de la décharge, après quelques secondes, des instabilités électriques et optiques sont observées, puis, la microdécharge s'éteint et un court-circuit est créé. Par imagerie électronique, il a été déduit que le court-circuit entre l'anode et la cathode du micro réacteur était le résultat d'une projection de silicium provenant de la cathode sur le diélectrique causé par des micro arcs. Ainsi, avec leur géométrie, un chemin conducteur apparaissait entre les deux électrodes, empêchant la décharge de s'initier. Comme proposé par Sillerud *et al.* [40], il est possible de pulser la décharge afin de limiter la dégradation de la cathode et ainsi, augmenter le temps de vie du dispositif.

Felix *et al.,* au GREMI, ont étudié de manière plus approfondie l'origine des instabilités provoquant la destruction des microdécharges sur silicium [5]. Dans ce but, un micro réacteur fabriqué sur silicium en configuration de type « cavité » (configuration (e) sur la Figure 1.8) a été utilisé. Le dispositif expérimental est présenté en Figure 1.9 (a). A l'aide d'une caméra ultra rapide et des mesures électriques, ils ont pu mettre en évidence la simultanéité des points lumineux apparaissant dans la microdécharge et des chutes brutales de tension. Ces dernières étant également reliées à des pics de courant pouvant atteindre des valeurs supérieures à l'ampère alors que le courant moyen injecté ne dépassait pas les $2\ mA$. La Figure 1.9 (b) montre la corrélation entre les pics d'intensité observés par caméra rapide (en haut) avec les chutes de tension mesurées à l'aide d'une sonde haute tension branchée à un l'oscilloscope (en bas). Une photographie de la décharge pendant un pic d'intensité est également présentée. Il est possible d'y observer le point lumineux correspondant à un micro arc. Ce dernier va induire la projection de silicium fondu provenant de la cathode dans le micro dispositif provoquant, à terme, le court-circuit.

Ils ont également mis en évidence le fait que ces instabilités n'arrivent pas dès l'allumage de la décharge. Les observations du micro réacteur en microscopie électronique après une courte opération ont montré que des bulles apparaissaient sur la surface du silicium. Ils concluent que les bulles, lors de leur explosion, provoquent des micro arcs qui sont à l'origine de la destruction des micro dispositifs.

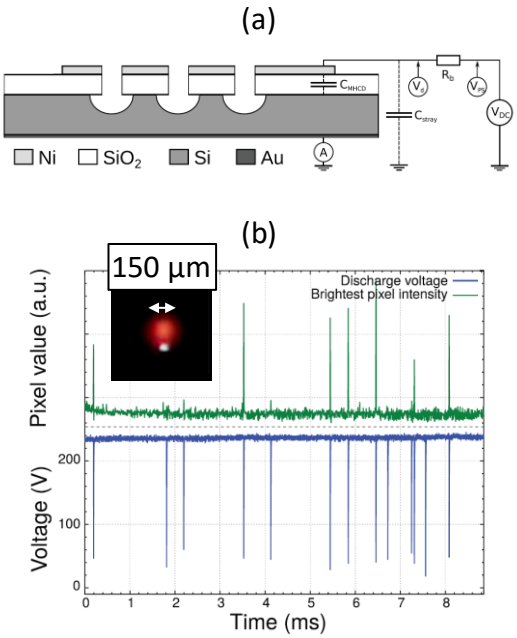


Figure 1.9. (a) Schéma du micro réacteur en configuration « cavité » et du circuit électrique pour l'allumage de microdécharges. (b) Courbes du signal optique et électrique corrélés en temps. Insert : photographie d'une microdécharge lors d'un pic d'intensité. Adapté de [5].

C'est en partant de ce constat que cette thèse a débuté. Ce manuscrit a pour objectif de mieux comprendre et contrôler les microdécharges réalisées sur substrat silicium fabriquées par les techniques de micro et nano fabrication. Le prochain chapitre a pour objectif de présenter les techniques et le procédé de fabrication des micro réacteurs sur silicium, ainsi que le dispositif expérimental permettant de tester et de caractériser les microdécharges.

Chapitre 2.
Moyens expérimentaux

Ce deuxième chapitre introductif a pour but de présenter les techniques de fabrication utilisées pour élaborer les micro réacteurs plasma sur silicium ainsi que les moyens de caractérisations mis en œuvre au cours de cette thèse. Dans un premier temps, les ressources de fabrication seront décrites succinctement puis le procédé servant à réaliser la première génération des dispositifs sera détaillé. Dans un second temps, le dispositif expérimental comprenant l'enceinte sous vide et les équipements nécessaire à l'allumage des microdécharges seront présentés. Puis, les différents diagnostics et la simulation permettant de mieux appréhender les phénomènes physiques apparaissant dans ces géométries seront développés.

2.1 Fabrication des micro réacteurs

Le silicium, l'élément semi-conducteur qui a révolutionné le monde de l'électronique avec les transistors MOS, est toujours le matériau le plus utilisé pour la fabrication de circuits intégrés. Les technologies actuelles permettent d'obtenir des wafers d'une pureté supérieure à 99,99 %. De plus, l'évolution des techniques permet désormais de réaliser pratiquement tout ce qui est possible en termes de dépôt, gravure, oxydation, etc… sur silicium. Partant de ce constat, l'idée est de réaliser les micro réacteurs plasmas directement sur silicium afin de pouvoir *in fine* les intégrer à des dispositifs électroniques.

Pour les micro et nano technologies, il est essentiel que la fabrication des puces soit réalisée de manière la plus « propre » possible. En effet, la taille des poussières et autres impuretés amenées par l'Homme sont du même ordre de grandeur que les motifs et constituent une vraie source de pollution. C'est pourquoi toutes les étapes de fabrication d'une puce ou d'un dispositif électronique sont généralement réalisées en zones propres appelées « salles blanches » (*clean room* en anglais). Elles constituent un environnement sain, propice aux fabrications à l'échelle micro et nano. Une surpression dans la salle est engendrée afin d'éviter à l'air extérieur de pénétrer avec ses impuretés. L'air injecté est filtré, la température et l'humidité sont contrôlées. Des restrictions vestimentaires sont mises en place pour limiter les particules provenant des opérateurs.

Le laboratoire GREMI possède sa propre salle blanche de classe 10 000 sur 100 m². Elle regroupe des équipements pour la fabrication de dispositifs (gravure, dépôt, lithographie, …) mais également tout un panel d'équipement de caractérisation (MEB, AFM, profilomètre, …) permettant de contrôler chaque étape de fabrication. Cette partie a pour but de décrire brièvement les étapes et les principaux équipements utilisés au cours de la fabrication des micro réacteurs. Ceux secondaires seront simplement évoqués dans la partie 2.1.2.

2.1.1 Les différentes ressources de fabrication utilisées

2.1.1.1 La photolithographie

La photolithographie est l'une des techniques essentielles afin de pouvoir réaliser des motifs sur un wafer. Grâce à celle-ci, il est possible de délimiter des zones sur le substrat pour ensuite faire un dépôt, une gravure, … seulement à des endroits précis. Cette technique repose sur l'utilisation d'une lumière UV qui vient modifier, à des positions choisies, une résine photosensible préalablement déposée qui, ensuite, sera développée pour seulement conserver les zones voulues.

Il est important de choisir une résine adaptée à l'utilisation qu'on veut en faire. Deux grandes familles de résines sont disponibles : les résines positives et les résines négatives. La première, dite positive, est développée dans les zones qui ont subi l'exposition aux UV. A l'inverse, la négative est développée aux endroits non exposés. En fonction de l'application

(gravure, dépôt, …), chaque famille présente des avantages notamment liés à la qualité des flancs lors du développement. Il sera donc judicieux de choisir la résine adaptée.

Au GREMI, trois types de résines sont utilisés : deux positives (AZ4562 et S1813) et une négative (AZ nLof 2020). L'aligneur multi niveau MABAGen4 de l'entreprise SÜSS® est utilisé pour l'insolation des résines. Il présente l'avantage, grâce aux caméras intégrées, de pouvoir réaliser plusieurs niveaux de masquage afin de faire des dispositifs plus complexes. Il est équipé d'une lampe au mercure avec des longueurs d'ondes de 365 (i-line), 405 (h-line) et 436 nm (g-line).

Pour définir les positions insolées, il est nécessaire d'utiliser des sortes de pochoirs appelés « masques ». Ils sont constitués d'une plaque en Soda Lime sur laquelle un dépôt de Chrome est réalisé avec les motifs voulus. Les longueurs d'ondes choisies ne passant pas à travers de ce dépôt, seules les zones transparentes seront insolées. Pour réaliser un wafer de micro réacteurs, il faut typiquement deux niveaux de masques : un pour définir les pistes qui serviront d'électrodes supérieures et un pour effectuer l'ouverture du diélectrique pour avoir accès à l'électrode inférieure en silicium.

2.1.1.2 La pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathode magnétron ou PVD (*Physical Vapor* Deposition) a été utilisée afin de former les électrodes métalliques utilisées pour initier les décharges. Le principe repose sur l'utilisation d'un plasma (d'argon en général) pour venir pulvériser une cible métallique afin que les atomes éjectés se condensent sur la surface du substrat. L'aspect magnétron est une variante du procédé qui utilise des aimants sur la cible afin de créer un champ magnétique pour confiner les électrons. Ceci provoque une ionisation plus élevée et augmente donc le taux de pulvérisation.

Le réacteur utilisé est nommé PulP (pour PULvérisation Plasma) situé en salle blanche du GREMI. Il possède trois magnétrons différents alimentés par trois générateurs DC sur lesquels plusieurs cibles de pulvérisation peuvent être installées (Ni, W, Fe, Ti, Cr, Mo, …). La particularité de ce réacteur est que les trois cibles ne sont pas confocales. En effet, elles « visent » le centre des demi-diagonales du porte-substrat et sont orientées avec un angle de 30°. En ajoutant une rotation au porte substrat, on obtient un dépôt plus homogène en épaisseur sur tout le wafer. On observe également que les dépôts ont une meilleure conformité dans les structures complexes telles que des tranchées ou des trous obtenus par gravure anisotrope plasma.

2.1.1.3 La gravure par plasma

Pour obtenir des miro réacteurs fonctionnant en courant continu, il est nécessaire d'avoir un diélectrique (le SiO_2 dans notre cas) ouvert afin que la décharge puisse se former entre les deux électrodes. Le SiO_2 étant généralement déjà présent sur le wafer de silicium (oxydation thermique), il est indispensable de réaliser une gravure. Etant donné que l'on désire obtenir des ouvertures bien droites et bien définies, une gravure anisotrope s'impose.

Pour cela, la gravure par plasma semble un outil très adapté notamment pour le SiO_2 et le silicium qui sont des matériaux bien connus en microélectronique. Le principe est, selon le type de gravure voulu (isotrope ou anisotrope), d'utiliser un plasma pour venir retirer des atomes de la surface par réaction chimique (production de produits de gravure stables et volatiles) et/ou bombardement ionique (équivalent à de la pulvérisation).

Le réacteur de gravure en salle blanche du GREMI est une enceinte Corial® 200 IL qui possède un sas de chargement des échantillons. La géométrie de la chambre permet d'obtenir une source de plasma ICP (*Inductively Coupled Plasma*) de haute densité (2 MHZ – 2 kW) par la présence d'un champ magnétique induit par des bobines RF. Le porte-substrat peut également être polarisé individuellement avec un générateur de 13,56 MHz et maintenu à température constante entre 5 et 50 °C.

2.1.2 Processus de fabrication

Les étapes de fabrication des micro réacteurs présentées dans cette partie sont celles effectuées pour la première génération utilisée au cours de cette thèse. Cette suite de procédés permet de réaliser des géométries CBL ou de type « cavité » avec le silicium servant d'électrode inférieure et un dépôt de nickel pour l'électrode supérieure. La deuxième génération de micro réacteurs sera présentée dans le Chapitre 4. Les schémas de la Figure 2.1 décrivent les étapes de fabrication en partant du wafer de départ jusqu'au dépôt des électrodes supérieures en nickel.

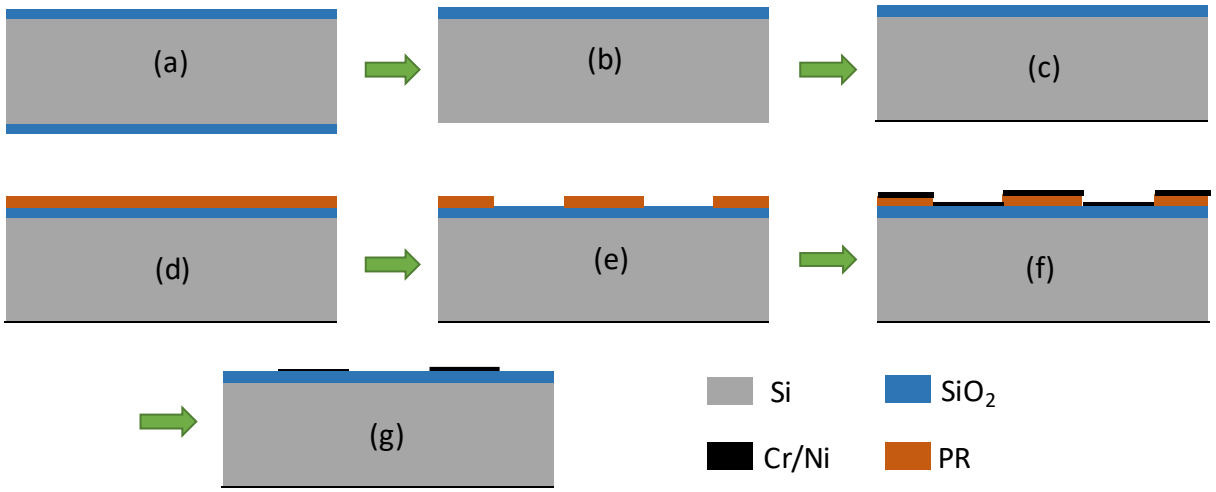


Figure 2.1. Schémas des étapes de fabrication pour le dépôt du contact arrière et des électrodes supérieures. (a) Wafer de silicium oxydé thermiquement → (g) Micro réacteur avant l'ouverture du SiO_2.

(a) Les wafers de départ en silicium sont dopés n au phosphore ou p au bore, en orientation (100) et polis double-face. La première étape consiste à réaliser un oxyde d'environ 8 µm sur le silicium. Cette couche épaisse est réalisée par la société Vegatec® par oxydation thermique à haute température (1100 °C) à pression atmosphérique sous atmosphère humide. Cette technique permet d'obtenir un oxyde SiO_2 de très bonne qualité cristalline. Néanmoins, la croissance s'effectue sur les deux faces.

(b) La seconde étape consiste à retirer l'oxyde thermique sur la face arrière du substrat. Pour cela une gravure pleine plaque est réalisée avec le réacteur Corial® par un plasma de CHF_3 pur (40 sccm) à 4 mTorr. La puissance injectée est de 500 W en ICP et 100 W en RF. Le refroidissement du wafer est maintenu à 5 °C. Néanmoins, afin d'éviter une montée en température trop élevée, la gravure est réalisée en deux étapes de 15 min avec une pause de 10 min. Cette étape n'est pas critique puisqu'on ne désire pas obtenir des motifs bien définis : tout l'oxyde est gravé. Il faut juste éviter les effets thermiques qui pourraient déformer le wafer.

(c) Après gravure de l'oxyde en face arrière, le substrat est directement placé dans l'enceinte de pulvérisation PulP afin de déposer un film mince métallique pour assurer un bon contact électrique en face arrière. En effet le silicium n'assure pas assez bien cette fonction et s'oxyde facilement à l'air libre. Un dépôt de nickel est effectué par pulvérisation magnétron sous un plasma d'argon (70 sccm) à 10 µbar, avec une puissance injectée de 100 W (450 V et 0,22 A) sur le générateur DC. Le dépôt est maintenu pendant environ 10 min afin d'obtenir une couche d'environ 200 nm. Pour assurer la bonne adhésion du nickel sur le silicium et à l'aide d'un deuxième magnétron situé dans PulP, il est possible d'ajouter une couche d'accroche en chrome avant le dépôt de nickel. Suite à cette étape, un nettoyage est effectué à l'acétone puis à l'isopropanol (IPA) sous ultrasons pour retirer les éventuelles pollutions présentes sur la face avant du wafer. Les étapes (b) et (c) peuvent se faire en fin de procédé. L'avantage de les faire dès le départ est que le wafer présente maintenant une meilleure conductivité thermique par l'arrière. Cela permet d'éviter une élévation de température trop importante lors des gravures en face avant.

(d) Une fois la face arrière préparée, la face avant doit être structurée afin de réaliser les électrodes supérieures et définir les positions où la microdécharge sera initiée. La plaquette est d'abord placée dans un délaqueur à plasma d'oxygène afin de retirer les espèces organiques qui peuvent subsister. Le nettoyage dure 2 minutes à 0,3 mbar avec une puissance RF de 50 W. Pour définir les structures, les techniques de photolithographie sont utilisées. Il est d'abord nécessaire de déposer une couche de résine photosensible sur le SiO_2. La résine AZ4562 (positive) a été retenue puisqu'elle permet d'obtenir des couches d'environ 8 µm d'épaisseur contrairement à la S1813 qui est plutôt utilisée pour des couches d'environ 1,3 µm. Elle est uniformément déposée par spin-coating à une vitesse de 2500 tr/min pendant 30 secondes puis recuite à 115 °C sur une plaque chauffante pendant 90 secondes. Suite à cela, une étape de réhydratation de la résine est nécessaire à l'air libre pendant au moins 2 heures.

(e) Une fois la résine prête, l'étape suivante consiste à insoler les zones que l'on souhaite enlever. La Figure 2.2 illustre le masque en chrome utilisé pour le premier niveau de lithographie. Les zones noires correspondent au dépôt métallique qui protègera la résine de l'insolation et les zones blanches correspondent aux zones transparentes où la lumière UV interagira avec la résine. A la fin de cette étape, la résine sera présente uniquement sur les parties noires et le SiO_2 sera visible sur les parties blanches. L'insolation est réalisée avec une puissance de 225 mJ/cm^2 sous la lampe de l'aligneur

MABAGen4. Le développement est ensuite effectué pendant 3 min avec agitation douce dans un mélange de solution de développement AZ400k et d'eau déionisée EDI (AZ400k 1 : 3 EDI). Le wafer est ensuite plongé dans de l'EDI pendant 2 minutes afin de stopper le développement. Puis, il est séché sous diazote.

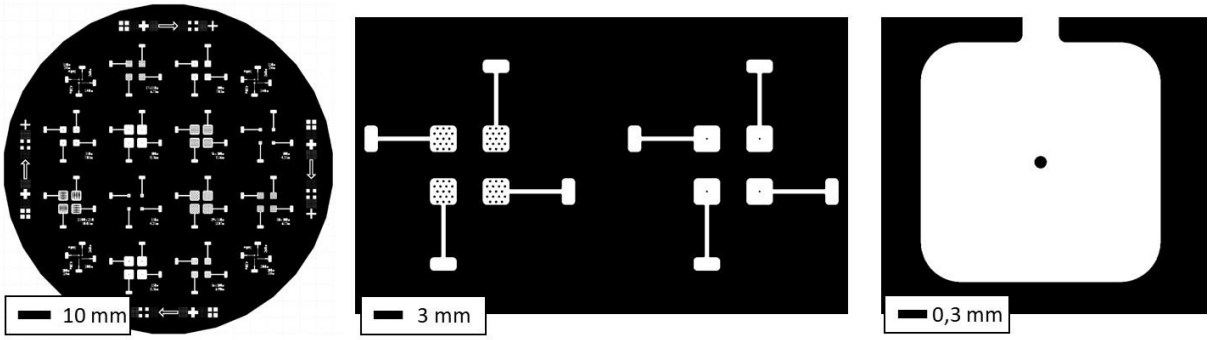


Figure 2.2. Schémas à différentes échelles du masque utilisé pour le premier niveau de lithographie de la fabrication des micro réacteurs.

(f) Le wafer avec motif en résine est mis sous vide dans l'enceinte de pulvérisation magnétron PulP jusqu'à atteindre une pression inférieure à 5 .10^{-5} mbar. Le dépôt de nickel se fait dans les mêmes conditions que pour la face arrière à l'exception du temps du dépôt qui est plus long pour anticiper l'érosion qui pourra intervenir lors de l'utilisation des micro réacteurs. Environ 600 nm de nickel sont déposés en 30 min avec une puissance DC de 100 W et une pression de 10 µbar d'Ar. Comme précédemment, une couche d'accroche de chrome est préalablement déposée pour éviter le décollage du film mince. A la sortie du réacteur, tout le wafer est recouvert de nickel.

(g) Finalement la plaquette est plongée dans l'acétone afin de réaliser un « lift-off ». En effet, la résine qui n'a pas été développée est soluble dans l'acétone. Cela permet également de retirer le nickel déposé sur la résine. Après rinçage à l'IPA et séchage au diazote, seules les zones où le nickel était directement déposé sur le SiO_2 vont rester. Les électrodes supérieures sont constituées.

Pour résumer, à la fin de ces étapes, le wafer de silicium est constitué :

- D'un dépôt de Cr/Ni en face arrière pour assurer un bon contact électrique,
- D'un oxyde thermique de 8 µm en face avant servant de diélectrique,
- D'un dépôt de Cr/Ni séparé en plusieurs zones pour constituer les électrodes supérieures.

Avec cette géométrie les micro réacteurs sont dans une configuration de type DBD (décharge à barrière diélectrique), c'est-à-dire avec deux électrodes séparées par un diélectrique. Pour pouvoir réussir à initier les décharges en DC il est encore nécessaire d'ouvrir le diélectrique aux endroits où l'on veut que le plasma se positionne. Les schémas de la Figure 2.3 décrivent les étapes de conception en partant du wafer après dépôt du nickel en face avant jusqu'à la fin du procédé de fabrication.

(h) Une étape de photolithographie est effectuée avec le second niveau de masque. Elle permet de protéger le SiO_2 aux endroits où l'on souhaite le préserver. Pour cela on effectue la même étape qu'en (d). Un plasma d'oxygène pendant 2 minutes, puis un enrésinement (AZ4562) sur une épaisseur d'environ 8 µm. Une fois encore, le wafer est laissé à l'air pendant 2 heures pour que la résine se réhydrate.

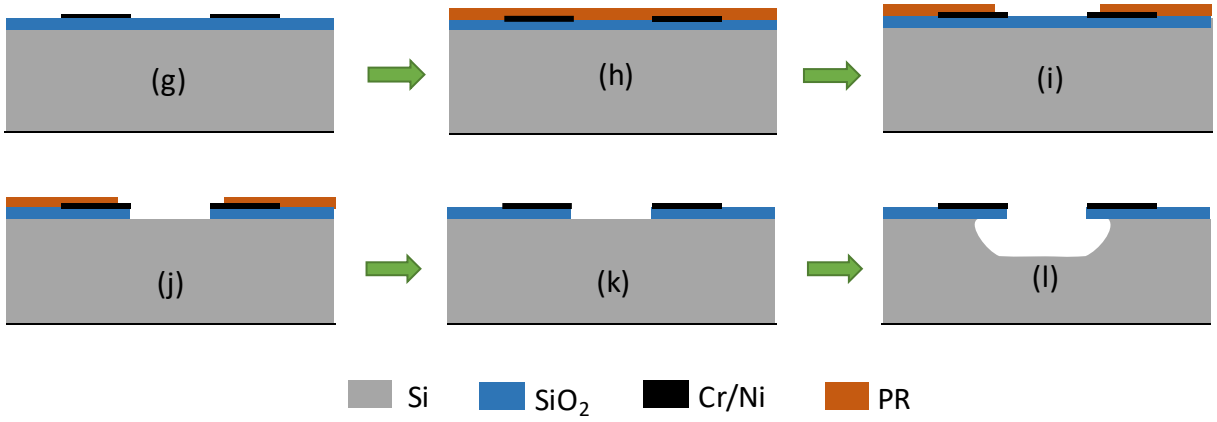


Figure 2.3. Schémas des étapes de fabrication pour la gravure du diélectrique et du silicium. (g) Micro réacteur après dépôt des électrodes supérieures → (k) Micro réacteur planaire → (l) Micro réacteur cavité.

(i) Le masque utilisé pour ouvrir les motifs reprend les mêmes cercles que le masque précédent avec néanmoins un diamètre d'environ 50% plus grand (au cas où l'alignement ne serait pas parfait). Il est donc principalement « noir » et seulement transparent aux positions du SiO_2 dans les piste en nickel. Les conditions d'insolation et de développement sont les mêmes que pour (e)

(j) Une fois la couche de SiO_2 protégée aux positions voulues, il est possible d'effectuer l'ouverture des cavités. Le même plasma de gravure que dans l'étape (b) est utilisé pour graver l'oxyde. Néanmoins, comme des couches de résine et de nickel sont déposées sur le wafer, il est nécessaire d'éviter un échauffement excessif du substrat lors des étapes suivantes. N'ayant plus de barrière thermique en face arrière, le silicium est refroidi plus efficacement par le chiller à 5 °C, mais, par mesure de prévention, le plasma ne reste allumé que 5 min puis le wafer est refroidi pendant 2 min30. Ce cycle est effectué 6 fois pour graver les 8 µm d'oxyde. Cette chimie de plasma est très sélective entre le SiO_2 et la résine. Néanmoins, il arrive que du redépôt apparaisse au cours de la gravure sur l'ensemble des parois du réacteur et donc sur le porte-échantillon aussi. Pour éviter toute contamination, un nettoyage du réacteur est effectué à la moitié du procédé (après 3 cycles). Cette étape de gravure est auto limitante car la sélectivité est aussi très bonne par rapport au silicium : c'est-à-dire qu'une fois que le SiO_2 est gravé sur toute son épaisseur, le plasma ne grave que très lentement le Si. Il est donc possible de faire une surgravure pour s'assurer que tous les motifs sont bien ouverts partout (notamment ceux proches des bords du wafer).

(k) Toute l'épaisseur de SiO_2 étant ouverte, il est nécessaire de retirer la résine restante. Un nettoyage à l'acétone et à l'IPA puis un séchage au diazote sont effectués. Cette étape étant terminée, les micro réacteurs sont utilisables en configuration planaire.

(l) Pour obtenir une configuration de type « cavité », il est nécessaire de réaliser une gravure du silicium. Seules des gravures isotropes ont été réalisées. Le réacteur Corial® est également utilisé pour cette gravure. Un plasma de SF_6 est initié à 10 mTorr avec une puissance ICP de 800 W. Aucune puissance RF n'est appliquée au niveau du porte substrat pour assurer l'isotropie de la gravure. Le temps de gravure dépend de la profondeur de cavité désirée. Typiquement la vitesse de gravure est de 2 µm/min. Si le procédé dure plus que 10 min, il est préférable de le séparer en plusieurs cycles afin d'éviter un sur échauffement du wafer. Les micro réacteurs sont désormais utilisables en configuration cavité.

Comme présenté en Figure 2.4, après clivage du silicium, une puce de micro réacteurs contient 4 dispositifs répartis de manière centro symétrique. Ici, il s'agit d'un exemple de puce contenant 4 dispositifs présentant chacun une cavité 100 µm de diamètre. Dans ce cas, les 4 cavités de silicium de la puce, étant connectées par le substrat conducteur, sont au même potentiel. Seules les pistes de nickel sont isolées. C'est typiquement ce genre de puces qui sera utilisé durant ces travaux

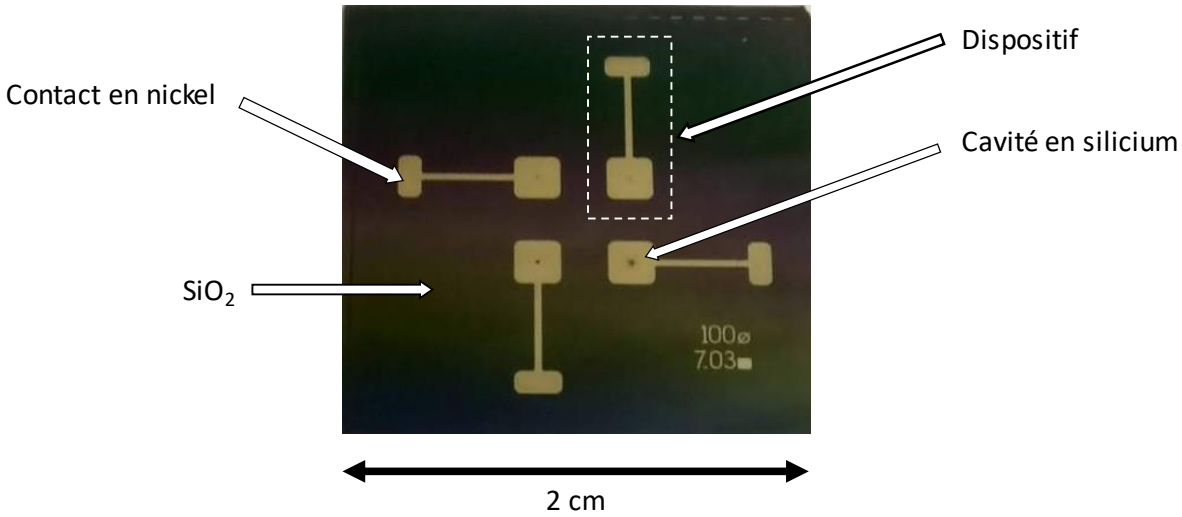


Figure 2.4. Exemple d'une puce contenant 4 micro réacteurs mono trou avec électrodes en nickel et en silicium.

2.2 Dispositif expérimental

2.2.1 L'enceinte sous vide

Les microdécharges, de par leur taille, sont adaptées au fonctionnement à pression atmosphérique. Néanmoins, pour bien contrôler les conditions expérimentales (notamment les gaz injectés), les micro réacteurs sont placés dans une enceinte hermétique permettant l'utilisation de plusieurs diagnostics pour les caractériser. Cette chambre en inox de forme octogonale, d'une capacité d'environ 2 litres, possède, sur ses côtés, 5 hublots pour les caractérisations optiques, un passage hermétique pour les connections électriques et une zone d'arrivée des gaz. Le dessous de la chambre est réservé au système de pompage.

Le dessus possède une grande ouverture (couvercle) permettant d'insérer les puces. Une photo d'ensemble du système est présentée dans l'insert de la Figure 2.5.

Le système de pompage, composé d'une pompe primaire et d'une pompe turbo moléculaire, est essentiel pour bien contrôler la pureté du gaz présent dans la chambre. Il permet d'atteindre un vide limite inférieur 10^{-5} Torr. Cette pression est contrôlée par deux jauges différentes : une Penning permettant de mesurer les basses pressions (< 1 Torr) et une Baratron pour les pressions de travail (entre 1 et 1000 Torr). Travaillant en statique, c'est-à-dire sans flux continu de gaz, seules des vannes manuelles sont installées pour contrôler l'arrivée des gaz. Afin de s'assurer de la pureté des gaz présents dans l'enceinte, une « routine » de purge a été mise en place. Avant chaque expérience, la chambre est mise sous vide (<10^{-5} Torr) ; puis, le gaz de travail est injecté jusqu'au moins 600 Torr, et ce, trois fois de suite avant d'injecter la pression voulue.

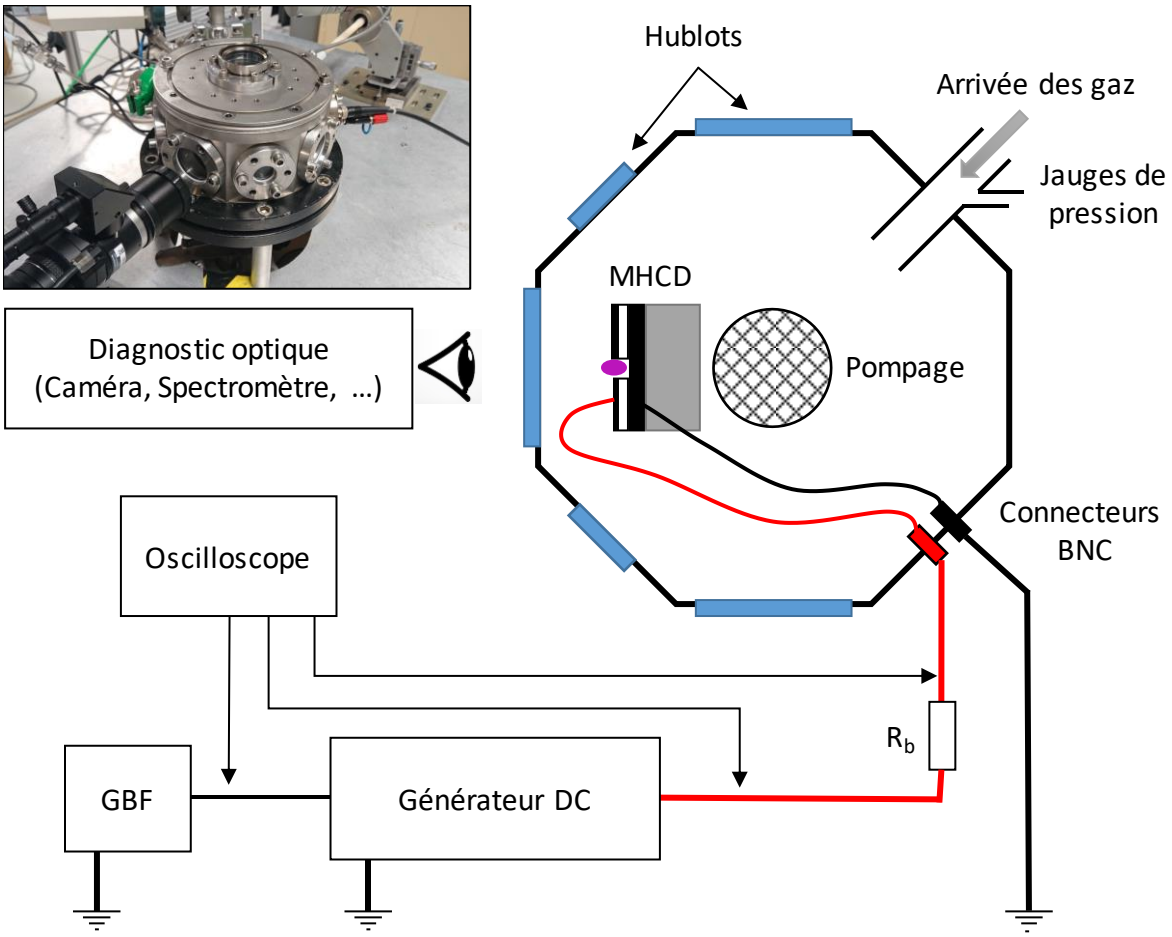


Figure 2.5. Schéma du montage expérimental pour le fonctionnement en courant continu. Insert : Photographie d'ensemble de l'enceinte hermétique.

L'alimentation électrique en courant continu se fait avec un générateur stabilisé Heinzinger® PNC-/PNChp-Series permettant de travailler avec une tension, un courant et une puissance maximum de 1500 V, 100 mA et 150 W respectivement. Malgré cette gamme de valeur assez élevée, il est également possible de travailler avec des courants bien plus faibles, de l'ordre du µA tout en gardant un signal bien stabilisé. Cette alimentation peut être gérée

manuellement ou bien à l'aide du générateur de fonctions (GBF sur le schéma) Aim-TTi® TU-TG2511A permettant d'injecter des signaux personnalisés en fonction du but recherché. Une résistance de ballast est toujours placée en série entre le générateur DC et la microdécharge afin de limiter le courant injecté. Dans cette étude, des résistances allant de 1 kΩ à 5 MΩ ont été utilisées. La puissance électrique est introduite dans l'enceinte grâce à des connecteurs BNC. Puis, les fils électriques internes sont reliés au porte échantillon.

Comme indiqué sur le schéma du montage expérimental en Figure 2.5, le hublot placé en face des micro réacteurs est réservé aux diagnostics optiques : caméra rapide ou spectromètre optique. Ces derniers, ainsi que le diagnostic électrique, seront détaillés dans la Partie 2.3.

2.2.2 Les différents supports

Les micro réacteurs réalisés directement sur silicium ont l'avantage de pouvoir être intégrés assez facilement sur des systèmes de type « Lab-On-Chip ». Dans notre cas, l'étude se focalise exclusivement sur les microdécharges en elles-mêmes et il est donc nécessaire de trouver une solution pour connecter les électrodes afin de les alimenter. Pour rappel, le contact inférieur peut se faire sur toute la surface sous la puce (dépôt métallique recouvrant tout le silicium) et le contact supérieur doit se faire sur les contacts de 1x2 mm.

Pour les puces standards de 2x2 cm, un porte échantillon de type PCB (*Printed Circuit Board)* acheté et utilisé habituellement pour des mesures d'effet Hall présenté en Figure 2.6 a été initialement utilisé. Il est constitué de 4 connecteurs sur ressort en face avant permettant d'assurer un bon contact électrique sur les pistes. Les connexions déportées sur la gauche permettent un branchement simple et rapide à la haute tension. Une connexion un peu moins optimisée est réalisée sur l'électrode inférieure par un ruban adhésif de cuivre relié à un contact en face arrière.

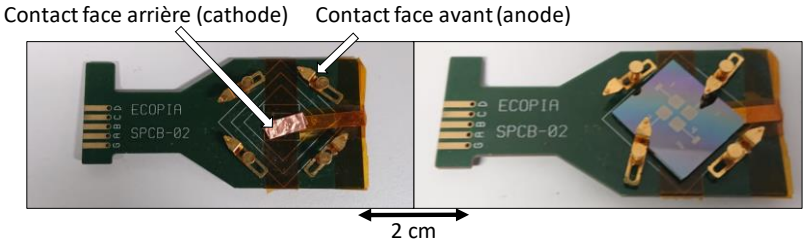


Figure 2.6. Photographies du premier système de porte échantillon utilisé.

Ce porte échantillon permet de connecter les 4 micro réacteurs indépendamment et donc de s'affranchir de l'ouverture de l'enceinte sous vide lors du changement de dispositif. Ce système avantageux a été beaucoup utilisé. Néanmoins, il possède un défaut majeur qui réside dans la proximité des conducteurs à ressort avec l'électrode inférieure. En effet, pour les pressions relativement faibles ou pour les tensions relativement élevées, une décharge parasite peut apparaître entre le contact du support et le nickel de l'électrode inférieure sans passer par les cavités. Pour éviter ce genre de problème, il suffit d'entourer la puce de ruban adhésif, type Kapton.

Afin d'empêcher ce mécanisme de claquage parasite, il est judicieux « d'enfouir » au maximum les contacts pour qu'ils ne soient plus en regard des autres électrodes. Les technologies d'impression 3D ouvrent un champ de possibilités très important permettant d'imaginer des supports directement adaptés aux besoins. Partant de ce constat, un nouveau système de porte échantillon a été conçu pour répondre aux problématiques présentées ci-dessus. Le principe repose sur l'utilisation de petits connecteurs électriques (visibles en jaune sur la Figure 2.7) qui possèdent un système de ressort . L'idée, ensuite, est d'insérer ces contacts dans un support adapté. Lorsque la puce sera plaquée sur ce dernier, le microcontact sera masqué dans le support tout en assurant la connexion avec la puce. L'assemblage final est présenté en Figure 2.7. Il est constitué d'un support principal contenant une empreinte pour placer le dispositif, puis d'une deuxième pièce permettant de fixer l'ensemble. Un contact est placé sur le support principal afin d'alimenter l'électrode inférieure. Un autre contact est placé sur la pièce de fixation pour l'alimentation de l'électrode supérieure.

Ce porte échantillon est bien sûr adapté aux diagnostics en face du micro réacteur mais il offre également la possibilité de pouvoir regarder sur le côté sans avoir d'objets obstruant ou de problèmes de planéité comme ceci était le cas avec le support précédent. Une deuxième pièce de fixation peut être ajoutée sur la partie inférieure afin de connecter un deuxième micro réacteur. Le point négatif de ce type de porte échantillon est qu'il est réalisé entièrement en résine isolante thermiquement, ce qui, dans le cas d'un chauffage important de la puce, peut conduire à des dégradations de l'ensemble du dispositif.

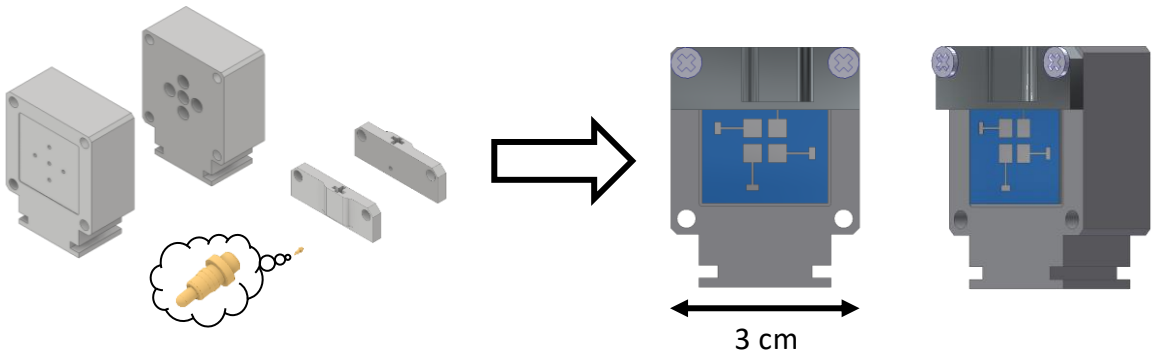


Figure 2.7. Schémas des supports de 2ème générations pour micro réacteurs sur silicium.

2.3 Les diagnostics pendant ou post décharge

2.3.1 Mesure électrique

Le diagnostic électrique joue un double rôle dans la caractérisation des microdécharges. Il permet d'obtenir des informations sur les propriétés du plasma et il donne également un accès direct sur l'état de fonctionnement des micro réacteurs. Ces derniers étant alimentés en courant continu, la tension aux bornes des électrodes ainsi que le courant de décharge peuvent être déterminés directement grâce à des sondes de tension. Un oscilloscope, Tektronix® TDS 3014B 100 MHz, permet de suivre l'évolution de la tension

donnée par les deux sondes, Tektronix® P5100, situées de part et d'autre de la résistance de ballast. De cette manière on mesure deux tensions, V_s et V_d qui correspondent, respectivement à la tension délivrée par le générateur et à la tension de la décharge. A partir de ces données, deux diagnostics sont réalisés :

- Le suivi en direct de l'état de fonctionnement de la décharge : la visualisation de la tension de décharge V_d à l'oscilloscope permet de déterminer si la décharge est dans un régime stable ou bien si elle présente des instabilités électriques. En pratique, si le signal ne fluctue pas, la décharge est stable.
- Le traitement post-décharge des caractéristiques électriques : en se servant des valeurs obtenues à l'oscilloscope, il est possible de déterminer le courant traversant la décharge par la relation $I_d = \frac{V_s - V_d}{R_b}$. On a alors accès à la tension de la décharge et au courant de décharge au cours du temps. Il est possible grâce à une rampe de tension du générateur de tracer les courbes tension-courant (V-I) caractéristiques d'une décharge DC avec un grand nombre de points.

La Figure 2.8 présente deux exemples de courbes obtenues après traitement des données de l'oscilloscope. En (a), les courbes de la tension et du courant de la décharge en fonction du temps et en (b), une courbe tension-courant (V-I). Sur cette dernière, il est possible d'observer les différents régimes d'une décharge DC comme présenté dans le Chapitre 1 :

- Au départ, la tension étant trop faible, la décharge n'est pas initiée et donc le courant est nul.
- Une fois la tension de claquage atteinte, la décharge s'initie et le courant augmente.
- Le régime auto impulsionnel est visible à faible courant.
- Pour des courants plus élevés, la décharge se trouve en régime normal où la tension de décharge reste quasi-constante.
- Si le courant augmente encore, la décharge atteint le régime anormal où la tension et le courant de décharge augmentent simultanément.

Ces types de courbes font partie des principaux diagnostics permettant d'avoir accès aux caractéristiques et aux propriétés de la décharge. Un programme sous LabVIEW® est utilisé pour récupérer automatiquement les données de l'oscilloscope et puis tracer les courbes V-I. Ce programme prend en compte la résistance de ballast ainsi que les résistances internes des sondes de tension.

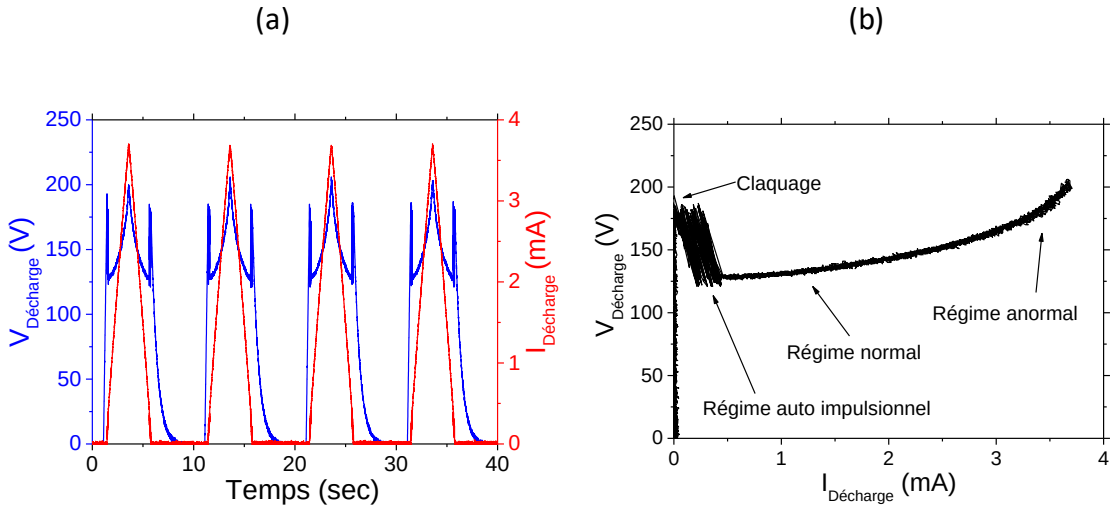


Figure 2.8. (a) Exemple de courbes de tension et de courant tracées en fonction du temps. (b) Exemple d'une courbe de tension-courant (V-I). Conditions expérimentales : configuration de type mono cavité, diamètre 100 µm, profondeur 25 µm, hélium, 750 Torr.

2.3.2 Caméra rapide

En complément du diagnostic électrique réalisé en direct lors du fonctionnement des micro réacteurs, une visualisation de la décharge par caméra rapide est mise en place. Le microscope Keyence® VW-9000 est équipé d'une caméra couleur haute vitesse qui permet de réaliser des films d'une résolution de 160 x 32 pixels à 230 000 images par secondes jusqu'à 640 x 480 pixels à 4 000 images par seconde. La caméra peut être équipée de deux objectifs différents :

- Un zoom de haute performance à longue distance focale (VH-Z50W) utilisé pour observer les micro réacteurs de petite taille (mono trou ou petite matrice). Le grossissement est compris entre x50 et x500 avec une distance d'observation de 85 mm.
- Un zoom longue distance macro (VW-Z2) utilisé pour observer les micro réacteurs de grande taille (matrice avec plus de 100 cavités). Le grossissement est compris entre x1 et x4 pour une distance d'observation allant de 20 à 200 cm.

La Figure 2.9 présente les deux vues possibles par le microscope ultra-rapide en fonction de l'objectif utilisé. En (a), le zoom de haute performance permet de visualiser de manière précise un micro réacteur mono trou de 100 µm de diamètre fonctionnant dans l'hélium à pression atmosphérique. Il est ainsi possible de suivre en direct la stabilité de la décharge. En revanche, en (b), le zoom longue distance macro permet de suivre l'évolution de 576 microdécharges de 100 µm de diamètre fonctionnant dans l'hélium à 300 Torr. Ici, il n'est pas possible d'observer de manière précise chaque microdécharge. Néanmoins, cela permet de suivre l'évolution de l'ensemble de la matrice.

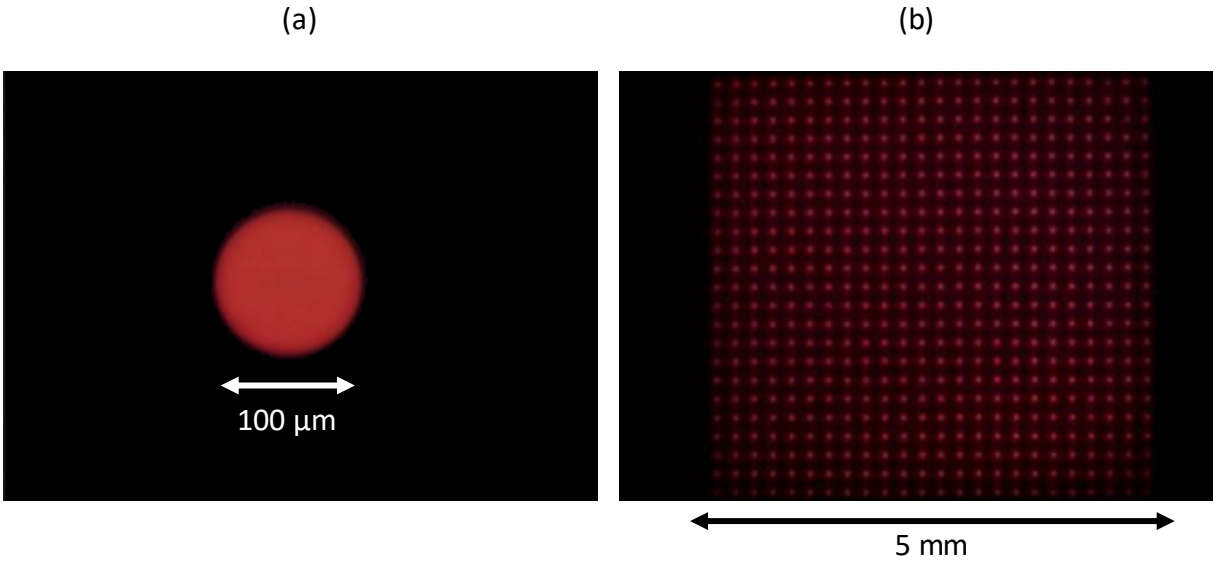


Figure 2.9. Photographies de la décharge avec le microscope Keyence VW-9000. (a) Microdécharge mono trou fonctionnant dans l'hélium à 750 Torr visualisée avec l'objectif haute performance VH-750W. (b) Matrice de 576 microdécharges fonctionnant dans l'hélium à 300 Torr visualisée avec l'objectif macro VW-72.

2.3.3 Spectroscopie optique d'émission

En plus de la mesure électrique et de la visualisation de la décharge durant son fonctionnement, un troisième diagnostic a été mis en place : la spectroscopie optique d'émission. C'est un outil puissant pour avoir accès à des informations sur les caractéristiques du plasma telles que la composition ou les densités électroniques. C'est un diagnostic non intrusif qui n'affecte donc pas la décharge. Dans ce manuscrit, seules des mesures de températures du gaz neutre des microdécharges ont été effectuées. De manière générale, les mesures ont été réalisées « de face », c'est-à-dire que l'émission collectée provenait de l'ensemble du plasma. Dans cette configuration, il n'est pas possible de coupler la spectroscopie optique d'émission et la caméra rapide.

Le spectromètre utilisé est un TRIAX 550, Horiba J-Y®, avec une distance focale de $0{,}55\ m$ et deux réseaux interchangeables. La fonction d'instrument a été mesurée à l'aide de tubes de Geissler dans des gaz nobles, produisant des spectres de raies très fines élargies naturellement. Les raies sont ainsi élargies par l'instrument qui produit un profil purement Gaussien dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) a été évaluée expérimentalement à $34\ \pm 1\ pm$ à $632{,}8\ nm$ et à $23\ \pm 1\ pm$ à $375{,}4\ nm$ pour les réseaux $1800\ g.mm^{-1}$ et $2400\ g.mm^{-1}$ respectivement [41]. La fente d'entrée a été fixée à $30\ \mu m$ et les spectres sont enregistrés sur une caméra CCD (DU440-BU, Andor®) refroidie à -50 °C. Un système optique, composé de lentilles achromatiques et asphériques, est installé entre la microdécharge et la fente d'entrée pour obtenir un grandissement de 1,5 et pour limiter les aberrations optiques. Il est alors possible d'obtenir une résolution spatiale d'environ 9 µm.

2.3.3.1 Température rotationnelle de bandes vibrationnelles moléculaires

Dans la littérature, on détermine fréquemment les valeurs de températures de neutres grâce à la détermination de la température rotationnelle du diazote excité dans le second système positif N_2(C-B). Le principe général repose sur l'étude de la distribution relative de population rotationnelle des molécules diatomiques. En pratique, on acquiert les bandes rotationnelles et vibrationnelles moléculaires puis on compare l'intensité relative de toutes les transitions rotationnelles avec un spectre « théorique » simulé. L'intensité relative de chaque transition rotationnelle étant directement reliée à T_{rot}, par hypothèse, on peut déterminer la température du gaz : $T_g \sim T_{rot}$ [42].

Dans les gaz, on trouve pratiquement toujours des impuretés de diazote. Et même en faible quantité, la méthode présentée ci-dessus reste valide. Ainsi, on peut imaginer que cela en fait une technique pratique et souvent utilisable. Néanmoins, il existe parfois des effets qui font que l'approximation $T_g \sim T_{rot}$ n'est plus valable. Par exemple, dans un mélange Ar/N_2, il est connu qu'il existe un transfert d'énergie quasi-résonnant entre des états métastables de l'argon et la molécule d'azote [43]. Cela a pour effet de faire dévier fortement de l'équilibre thermodynamique la distribution de population des niveaux rotationnels. Le diagramme de la Figure 2.10, adapté de [44], présente les conditions pour déterminer la température du gaz T_g à partir des bandes d'émissions de N_2(C-B). On remarque, par exemple, que pour des plasmas d'argon proche de la pression atmosphérique, il est nécessaire d'utiliser un modèle empirique à deux températures pour obtenir la température du gaz [44]. Cela implique de nouvelles hypothèses et n'est pas encore totalement maitrisé.

Même s'il est possible de déterminer la température du gaz dans l'hélium par la température rotationnelle du diazote, nous présentons dans ce manuscrit une autre méthode utilisant l'élargissement par résonnance qui sera utilisée afin de pouvoir comparer directement les mesures dans l'hélium et dans l'argon.

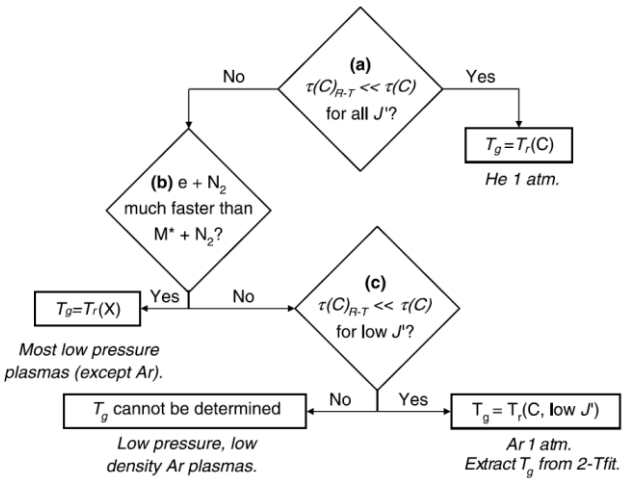


Figure 2.10. Diagramme indiquant les conditions de validités pour déterminer la température du gaz à partir des bandes d'émissions de N_2(C-B). τ(C) est le temps de vie radiatif de l'état N_2(C). $\tau(C)_{R-T}$ correspond au temps que met l'état C pour transmettre sa thermalisation. T_r(C) et T_r(X) sont les températures rotationnelles de l'état C et de l'état fondamental respectivement. J' est le nombre quantique rotationnel de l'état C. Diagramme adapté de [44].

2.3.3.2 Elargissement de transition atomique par résonnance

La méthode utilisée pour la détermination de la température du gaz neutre par l'analyse de l'élargissement des raies dans le cas des MHCD est complètement détaillée dans l'article publié dans notre groupe par Iséni *et al.* [41]. Ici seules les grandes lignes de la méthode seront présentées.

La forme des raies atomiques peut être affectée par plusieurs effets. L'élargissement Doppler, qui est lié à la température du gaz [45], est fréquemment non pris en compte à haute pression. L'élargissement Stark, qui est dû aux collisions entre les atomes et les électrons, est difficilement évaluable si la densité d'électron est inférieure à $5.10^{15}\ cm^{-3}$. Dans nos cas, l'estimation de l'élargissement Doppler et Stark a mené à des valeurs de un à deux ordres de grandeurs plus faibles que la fonction de l'instrument et ne peuvent donc pas être utilisés pour déterminer certains paramètres tels que la température des neutres et la densité électronique [41].

Dans ce travail, deux élargissements de raies sont pris en compte pour obtenir la température du gaz : l'élargissement Van der Waals et l'élargissement par résonnance. Le premier, appelé également élargissement par collisions affecte toutes les transitions atomiques. Ce mécanisme a été étudié de manière approfondie dans la littérature et peut être résumé par l'expression de la contribution w_{vdw} à la largeur à mi-hauteur de la raie atomique [45] :

$$w_{vdw}(cm) = 8{,}18.10^{-12}\lambda_0^2(\bar{\alpha}\bar{R}^2)^{\frac{2}{5}}\left(\frac{T_g}{\mu}\right)^{3/10}.N \qquad (2.1)$$

Avec λ_0 la longueur d'onde de la transition atomique observée, $\bar{\alpha}$ la polarisabilité moyenne du partenaire de collision (perturbateur), μ la masse réduite du système émetteur-perturbateur, $\bar{R}$ le rayon moyen des orbites électriques et N la densité totale.

Concernant l'élargissement par résonnance, c'est un effet qui affecte seulement les transitions radiatives d'un atome excité provenant ou allant vers un niveau d'énergie permettant une transition dipolaire vers le niveau fondamental [45]. De la même manière que pour l'élargissement Van der Waals, on peut définir la contribution w_R à la largeur à mi-hauteur :

$$w_R = K(0{,}1)\frac{r_e}{\pi}\sqrt{\frac{g_G}{g_R}}\lambda_0^2\lambda_R f_R.N_R \qquad (2.2)$$

Avec r_e le rayon de l'électron, $g_G$et g_R les poids statistiques de l'état fondamental et de l'état résonnant, f_R la force d'oscillateur de la transition résonnante, λ_R la longueur d'onde de la transition résonante et N_R la densité des particules dans l'état fondamental de la même nature que les émetteurs. Le coefficient $K(0{,}1)$ est le moment angulaire total de l'état fondamental et du résonant. Dans notre cas, il est tiré de la publication de *Pipa et al.* [46].

En admettant le cas d'un plasma faiblement ionisé et que $N_R \approx N$ alors il est possible de simplifier les deux expressions précédentes par la loi des gaz parfaits et obtenir :

$$w_{vdw}(nm) = \kappa_{vdw} \cdot \frac{p(Pa)}{T_g^{0,7}(K)} \tag{2.3}$$

$$w_R(nm) = \kappa_R \cdot \frac{p(Pa)}{T_g(K)} \tag{2.4}$$

Avec κ_{vdw} et κ_R les coefficients spécifiques aux transitions choisies et donnés dans le tableau suivant pour les transitions radiatives atomiques correspondantes.

Tableau 2.1. Coefficients utilisés dans les équations (2.3) et (2.4) pour le calcul des contributions Lorentziennes des FWHM des élargissements par résonance et Van der Waals [41].

	λ_0 (nm)	κ_R ($10^{-5} nmKPa^{-1}$)	κ_{vdw} ($10^{-5} nmK^{0.7}Pa^{-1}$)
Ar	***750,3869***	***57,56***	***2,28***
He	***667,8151***	***28,08***	***1,77***

En pratique, dans le cas des transitions résonantes, la raie d'émission est une convolution entre un profil Gaussien provenant de la fonction d'instrument de l'appareil et un profil Lorentzien provenant de la somme des élargissements $w_L \approx w_{vdw} + w_R$ avec w_L la contribution Lorentzienne à la largeur à mi-hauteur. Ainsi, il est possible de comparer la raie d'émission choisie avec une fonction de distribution prenant en compte toutes les hypothèses précédentes. Dans notre cas, une fonction de type pseudo-Voigt a été choisie qui correspond à une combinaison linéaire d'un profil Gaussien et d'un profil Lorentzien. En ajustant la fonction modélisée, il est possible de remonter à la température du gaz T_g.

Pour notre étude, les transitions résonantes choisies sont celles à 750,39 nm ($2p_1 \rightarrow 1s_2$) pour l'argon et à 667,82 nm ($3^1D \rightarrow 2^1P$) pour l'hélium. Elles ont été choisies pour leur longueur d'onde dans le domaine utilisable du spectromètre, mais également pour leur forte émission et leur séparation d'autres raies qui pourraient modifier leur forme. La Figure 2.11, tirée de [41] présente la transition résonante de l'argon à 750,39 nm ainsi que l'ajustement avec le modèle pseudo-Voigt. On peut également y observer une autre transition à 751,46 nm qui, celle-ci, présente une transition résonante qui peut être négligée car $w_R \ll w_{vdw}$. On peut facilement voir que ces deux transitions présentent des élargissements différents.

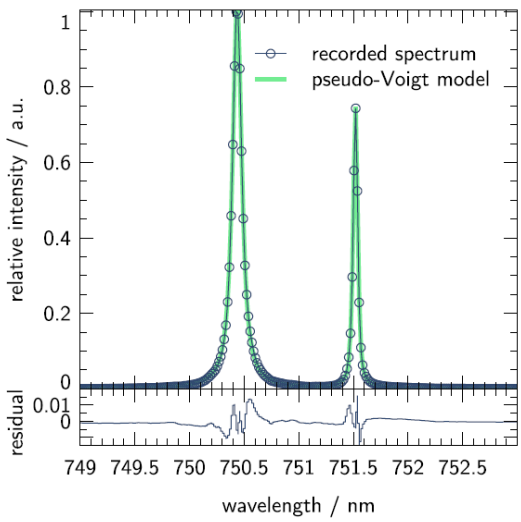


Figure 2.11. Spectre des transitions à 750,39 nm (résonante) et 751,46 nm (résonance négligeable) obtenu par spectroscopie optique d'émission d'une microdécharge fonctionnant à 500 Torr dans l'argon.

2.3.4 Microscopie électronique

Afin d'observer et d'analyser les effets du plasma sur le micro réacteur, les surfaces des dispositifs sont examinées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (ou MEB) Zeiss® SUPRA40. Ce dernier est équipé d'une pointe chaude (Schottky) permettant d'obtenir des courants d'émission très stables compris entre 4 pA et 20 nA. De manière générale, les analyses sont effectuées avec une tension d'accélération de 3 kV et une distance de travail comprise entre 3 et 4 mm. Avec ces paramètres, la résolution maximale est de l'ordre de 3 nm.

Le microscope est équipé de deux détecteurs d'électrons secondaires : un classique de type Everhart-Thorley et un haute efficacité (*In-Lens*). Il est également possible de réaliser des analyses par spectrométrie de rayon X par le système EDS QUANTAX (Bruker®). Ceci permet de caractériser les éléments présents en surface des échantillons observés.

2.4 Modélisation de la décharge

En complément des observations et des caractérisations de la décharge par des diagnostics optiques et électriques, une modélisation de la décharge a également été effectuée. Ces simulations ont été réalisées lors de deux séjours de 3 semaines au laboratoire LAPLACE à Toulouse sous la supervision de Leanne Pitchford. Le modèle GDSim (*Glow Discharge SIMulation*), développé par *Bœuf et Pitchford* [47], utilise une approche totalement fluide, c'est-à-dire que la simulation sera moins précise mais plus rapide qu'une simulation de type hybride (fluide/Monte-Carlo). Celle-ci a été choisie car elle permet de dégager des tendances sur le comportement de la décharge. Les résultats de simulation seront ensuite comparés aux mesures expérimentales. Cette partie a pour objectif de présenter brièvement le modèle et les paramètres utilisés dans les simulations de MHCD.

2.4.1 Présentation du modèle

L'approche totalement fluide, contrairement à l'approche l'hybride fluide/Monte-Carlo, repose sur la résolution des trois premiers moments de Boltzmann, obtenue à partir de l'équation du même nom, afin de calculer le terme source de l'énergie des électrons. Ces trois équations décrivent la conservation de la densité, de la quantité de mouvement et de l'énergie :

- Le premier moment de Boltzmann représente la conservation de la densité et est défini par l'équation (2.5). Les termes n_x et $\vec{\Gamma}_x = n_x.\vec{v}_x$ correspondent respectivement aux densités et à leur flux avec $x = e$ ou $x = i$ pour les électrons ou pour les ions. $S_x = \nu_{iz}.n_x$ représente le terme source des électrons ou des ions et est défini par la fréquence d'ionisation υ_{iz} multipliée par la densité de particules. Théoriquement un terme de perte L est soustrait au terme source S, mais dans notre cas, la recombinaison est considérée comme négligeable.

$$\frac{\partial n_x}{\partial t} + \vec{\nabla}(\vec{\Gamma}_x) = S_x \tag{2.5}$$

- Le deuxième moment de Boltzmann représente la conservation de la quantité de mouvement et est défini par l'équation (2.6). Ces équations sont obtenues par l'approximation de dérive-diffusion. Toujours avec $x = e$ ou $x = i$ pour les électrons ou les ions, μ_x correspondent aux mobilités et D_x aux coefficients de diffusion. Plus tard, ces paramètres seront définis comme les coefficients de transports.

$$\vec{\Gamma}_x = \pm n_x \mu_x \vec{E} - D_x \vec{\nabla} n_x \tag{2.6}$$

- Le troisième moment de Boltzmann représente la conservation de l'énergie et est défini par l'équation (2.7). Le terme ε_e est l'énergie moyenne des électrons. Ainsi, $n_e \varepsilon_e$ est la densité d'énergie thermique et $\Gamma_{\varepsilon,e}$ le flux d'énergie thermique macroscopique des électrons. Le terme source $S_{\varepsilon,e}$, dans ce cas, est l'ensemble des processus collisionnels qui peuvent modifier la densité d'énergie thermique. Cette équation est obtenue si l'on fait l'hypothèse que le flux de chaleur est inexistant et que la température du fluide ne varie pas.

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_e \varepsilon_e) + \vec{\nabla}\Gamma_{\varepsilon,e} = S_{\varepsilon,e} \tag{2.7}$$

Pour coupler les moments des électrons et des ions, l'équation de Poisson (2.8) est introduite. Le Laplacien du potentiel est notée ΔV et ε_0 correspond à la permittivité du vide.

$$\Delta V = -\frac{e}{\varepsilon_0}(n_i - n_e) \tag{2.8}$$

Afin de résoudre ces équations, il est nécessaire de déterminer les coefficients de transport et de réaction des électrons et des ions. Ce sont ces derniers qui serviront de données d'entrées dans le modèle. Pour cela, le logiciel BOLSIG+, développé par *Hagelaar et*

Pitchford [48], est utilisé. Il résout, sur un intervalle donné de valeur du champ réduit (E/N), l'équation de Boltzmann grâce aux sections efficaces de collisions. A partir de la fonction de distribution énergétique des électrons (FDEE) obtenue pour chaque valeur de E/N, il est possible de calculer ε_e, la mobilité réduite $p.\mu_{red,e}$ et le coefficient d'ionisation α/p. Ces coefficients de transport et de réaction sont ensuite rentrés pour chaque valeur de E/N dans le logiciel GDSim.

Dans notre cas, aucune équation de chaleur n'a été implémentée. En effet, par soucis de rapidité, seules des simulations dans l'hélium ont été réalisées. Et comme il sera montré plus tard, l'augmentation de température dans ce cas est négligeable. Une fois le modèle implémenté, il ne reste plus qu'à définir la géométrie du réacteur ainsi que les paramètres de calcul. Les simulations ne sont pas construites pour étudier le claquage mais plutôt la décharge en état stationnaire.

2.4.2 Paramètres de la modélisation

Le domaine de calcul utilisé pour les micro réacteurs est un plan en deux dimensions présentant une symétrie cylindrique de rayon r et d'axe z (Figure 2.12 (a)). Les 100 nœuds de la grille selon l'axe r et selon l'axe z ne sont pas répartis de manière uniforme le long des axes. En effet, une plus grande proportion des nœuds est définie aux positions où la décharge se produira théoriquement. Le domaine est défini sur 1,5 mm selon l'axe z et 3 mm selon l'axe r.

La Figure 2.12 illustre en (b) la configuration de type « cavité » pour le fonctionnement en polarité directe (DP) et en (c) la configuration de type « planaire » pour le fonctionnement en polarité inverse (RP). Deux électrodes séparées par un diélectrique ($\varepsilon_R = 3{,}9$) sont placées de manière à être le plus conformes possibles aux expériences. Les dimensions de l'ouverture sont variables pour correspondre aux différentes géométries utilisées au cours de la thèse. Toutes les simulations ont été effectuées dans l'hélium avec une pression variable. Le coefficient d'émission secondaire a été fixé à 0,3 et la température de surface des matériaux à 300K.

Afin de simuler l'allumage de la décharge, une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes. Une résistance de ballast est également placée en série du circuit électrique. Les valeurs de ces deux paramètres sont variables en fonction des simulations.

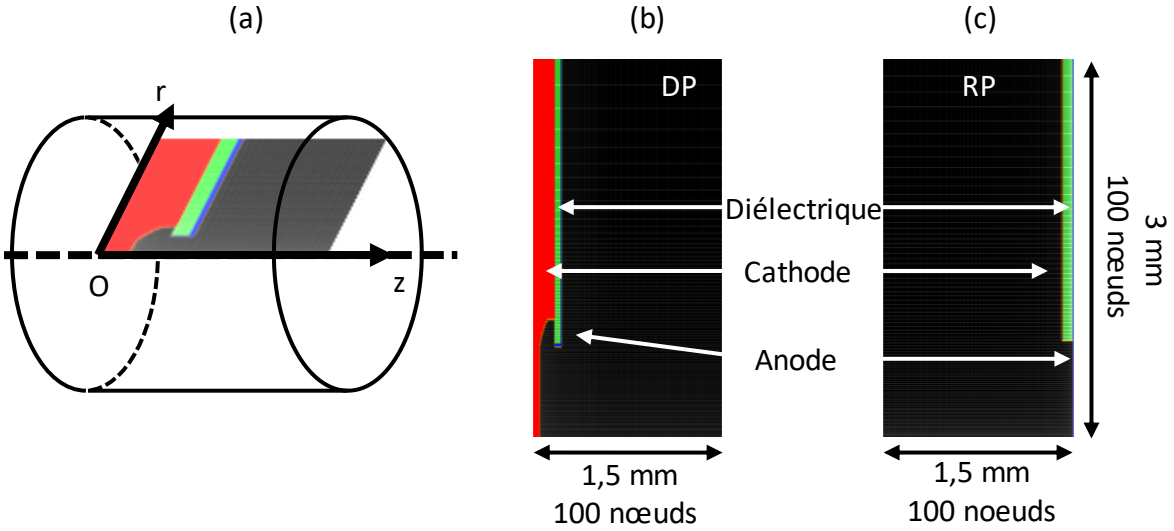


Figure 2.12. (a) Illustration de la symétrie cylindrique utilisée dans le modèle. Géométries dans le domaine numérique des MHCD utilisées dans le cas (b) d'une configuration de type « cavité » en polarisation directe et (c) d'une configuration de type « planaire » en polarisation inverse.

Chapitre 3.
Micro réacteurs avec électrode inférieure en silicium

Dans ce chapitre, l'étude des micro réacteurs avec du silicium comme électrode inférieure est présentée. Une première analyse a été effectuée pour comparer les comportements de la décharge en configuration planaire (CBL) et en configuration de type « cavité » avec cathode en silicium. Les instabilités déjà reportées dans la littérature dans ce type de configuration ont été étudiées de manière plus approfondie afin de comprendre les mécanismes de destruction et de proposer une solution pour rendre stable les microplasmas. Enfin, une étude des microdécharges en polarité inverse (silicium utilisé comme anode) a été effectuée expérimentalement et par la simulation.

3.1 Analyse de la décharge

3.1.1 Configuration « planaire »

La première configuration étudiée, la plus basique, correspond à une géométrie de type CBL avec une cathode en silicium. Autrement dit, le silicium qui sert de cathode n'est pas gravé. La couche de SiO_2 de 8 µm a été réalisée par oxydation thermique directement sur le silicium. Une couche de nickel a été déposée par pulvérisation cathodique pour constituer l'anode. L'ouverture de l'anode et de l'oxyde pour accéder au silicium (Figure 3.1 (a)) est un cercle de 150 µm de diamètre. La Figure 3.1 (b) présente la géométrie utilisée et le schéma électrique. Le micro réacteur est placé dans l'enceinte contenant de l'argon à pression atmosphérique (750 Torr). Pour initier la décharge, une différence de potentiel de $V_S = 600\ V$ est appliquée entre l'anode et de la cathode et une résistance de ballast $R_b = 330\ k\Omega$ est placée en série du micro réacteur pour limiter le courant traversant la décharge. Le signal électrique injecté est sous une forme triangulaire avec une montée et une descente de 5 secondes chacune. Ce cycle est répété 5 fois.

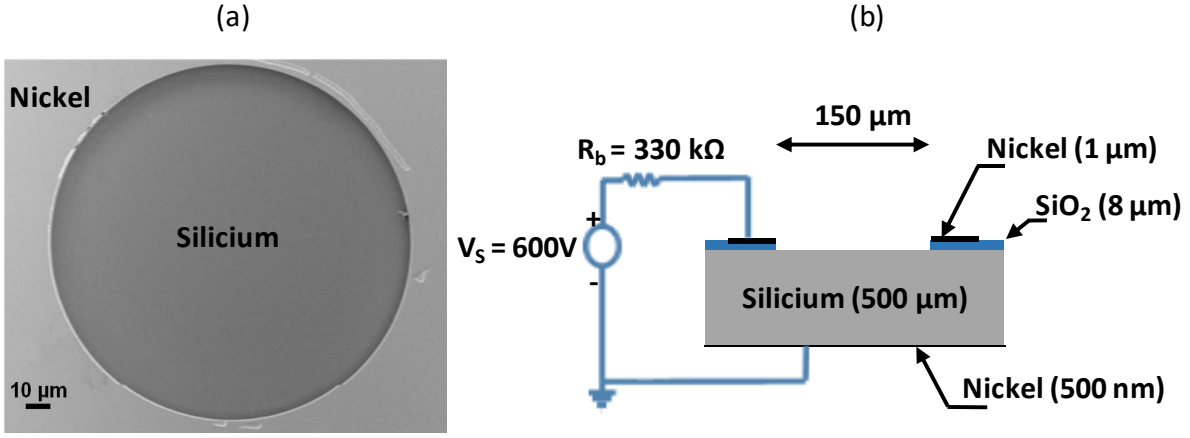


Figure 3.1. (a) Vue de face au MEB de la cathode planaire en silicium avant utilisation. (b) Schéma et paramètres expérimentaux du micro réacteur planaire avec cathode en silicium.

La Figure 3.2 (b) présente les caractéristiques de tension et de courant en fonction du temps pour les 5 cycles d'allumage de la microdécharge. On observe une évolution au cours du temps de l'allure des signaux. Les caractéristiques tension-courant (V-I) ont été tracées pour le premier et le dernier cycle afin de les comparer. Pour le premier (Figure 3.2 (c)) la décharge s'initie avec une tension de claquage d'environ 350 V. La « pente » lors du claquage est reliée à la résistance de ballast utilisée dans ce cas. On remarque que la décharge suit un régime anormal, c'est-à-dire que pour injecter un courant plus important à travers la décharge, la tension aux bornes des électrodes doit augmenter. Ceci est lié à la géométrie du micro réacteur. En effet, la configuration planaire limite drastiquement la surface de cathode disponible. Malgré le fait que la décharge fonctionne à pression atmosphérique, toute la surface de cathode est directement « recouverte » par le plasma. Ceci est visible sur la Figure 3.2 (a) qui présente les photographies de la décharge pour chacun des 4 premiers cycles. Le

plasma parait homogène sur toute la surface de cathode et borné par les contours du micro réacteur, on peut ainsi facilement obtenir la surface totale de la cathode. Avec ces conditions expérimentales, le courant maximal atteint est d'environ 1 mA. On obtient donc une densité de courant $j = \frac{I}{S} = \frac{10^{-3}}{\pi\,(75.10^{-6})^2} = 6.10^4 A.m^{-2}$. En comparaison, les dispositifs en pyramide inversé étaient utilisés avec des densités de courant ne dépassant pas $j = 6.10^2 A.m^{-2}$, soit 100 fois moins de densité de courant [37] que la configuration étudiée ici.

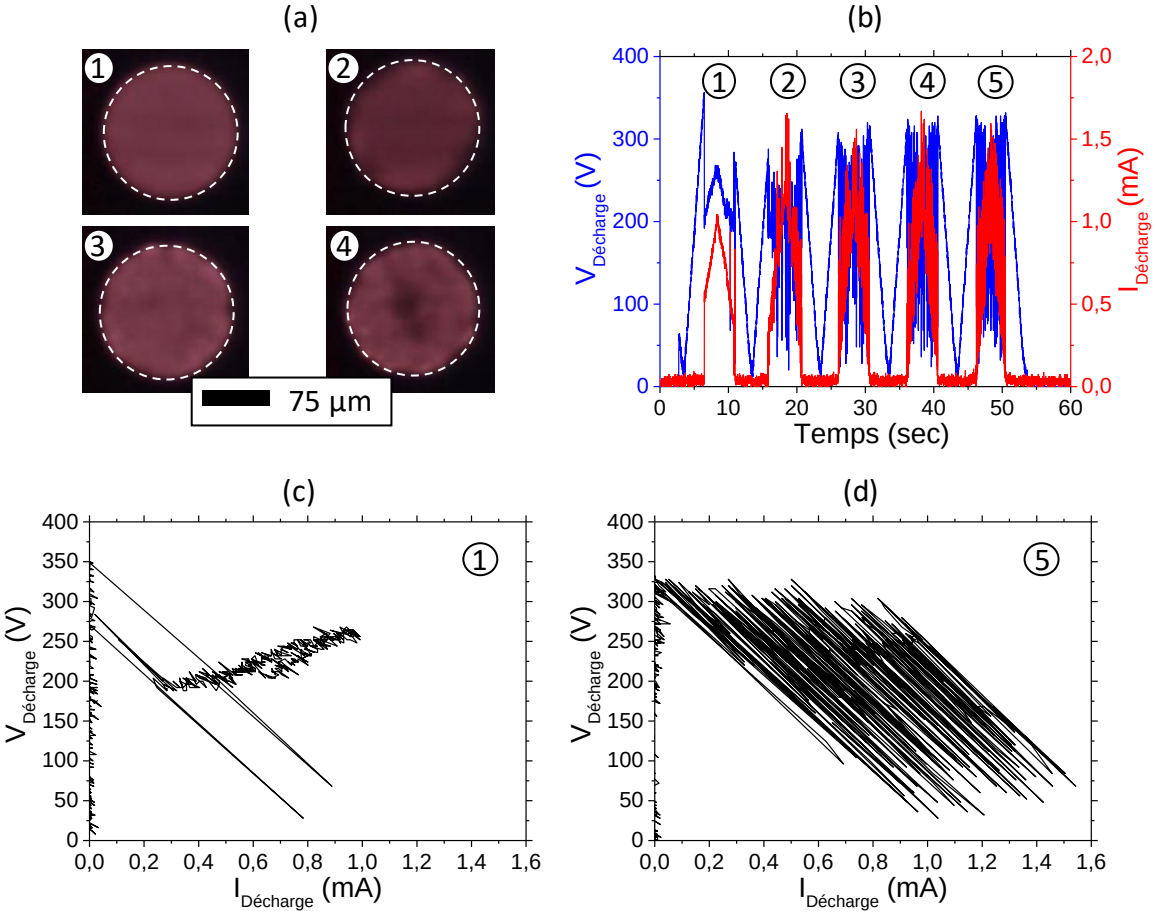


Figure 3.2. (a) Photographies de la décharge à plusieurs instants. (b) Tension et courant de la décharge en fonction du temps. (c)-(d) Courbes V-I de la décharge aux allumages n° 1 et n° 5 respectivement. Conditions expérimentales : argon, 750 Torr, diamètre 150 µm, configuration de type planaire.

Malgré le fait que la décharge semble stable et homogène pendant le premier cycle, on remarque rapidement sur les cycles suivants que des instabilités apparaissent sur les courbes de courant et de tension en fonction du temps et que l'émission lumineuse sur les photographies présente des inhomogénéités de plus en plus visibles au cours des cycles. La Figure 3.2 (d) présente la caractéristique V-I du cinquième cycle. La tension de claquage de la décharge reste du même ordre de grandeur que pour le premier cycle, mais l'évolution en fonction du courant est totalement différente. On remarque un grand nombre de chutes de tension couplées aux pics de courant. Ce comportement a déjà été obtenu lors de précédentes études sur les microdécharges avec cathode en silicium [5]. La durée de vie de ce micro

réacteur fonctionnant à pression atmosphérique dans l'argon n'a pas dépassé la minute, un court-circuit entre l'anode et la cathode est apparu, ce qui a empêché la décharge de s'initier de nouveau.

Les images obtenues en microscopie électronique à balayage de ce micro réacteur après fonctionnement sont présentées en Figure 3.3. La surface de la cathode en silicium a fortement été modifiée. Elle est passée d'une apparence planaire à une structure en « chou-fleur ». A l'inverse, le nickel servant d'anode ne présente pas de modification visible, hormis quelques redépôts qui semblent provenir d'une projection de la cathode. On remarque une couche de redépôt de silicium sur les flancs du diélectrique Cette couche est à l'origine du court-circuit entre l'anode et la cathode. Comme présenté dans le Chapitre 1, ce mécanisme a été également reporté par d'autres groupes[4], [40]. Le fonctionnement en hélium présente les mêmes instabilités durant le fonctionnement et les mêmes dégradations de la cathode après utilisation. Néanmoins, la durée de vie dans ce gaz est très légèrement augmentée. Cela peut provenir du fait que les atomes d'hélium, étant plus légers, provoquent moins de pulvérisation en surface de la cathode et donc que les redépôts sont moindres. Les densités de charges, n'étant pas forcément les mêmes dans ces deux gaz, peuvent également provoquer cette différence.

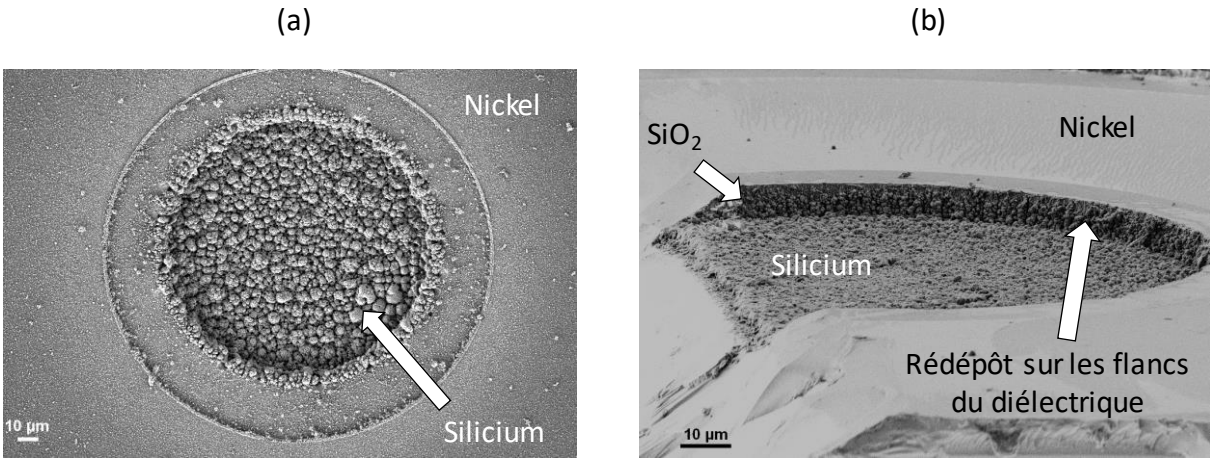


Figure 3.3. (a) Vue de face au MEB de la cathode planaire en silicium après 5 cycles de fonctionnement. (b) Vue en coupe au MEB de la cathode planaire en silicium après utilisation. Conditions expérimentales : argon, 750 Torr, diamètre 150 µm, configuration de type planaire.

3.1.2 Configuration « cavité »

Comme illustré précédemment, le mécanisme limitant la durée de vie des dispositifs est le redépôt de silicium entre la cathode et l'anode qui provoque un court-circuit. Afin d'étendre cette durée de vie, il est nécessaire d'empêcher le redépôt de matière pulvérisée qui crée un contact entre les deux électrodes. Pour cela, il est possible de modifier la géométrie de la cathode afin qu'elle ne soit plus en regard de l'anode. On appellera cette configuration « cavité » par la suite. On effectue une gravure isotrope du silicium par plasma de SF_6 pour former la cavité. Cette gravure agit comme une attaque chimique, c'est-à-dire

qu'elle ne possède pas de direction préférentielle contrairement à la gravure par bombardement ionique. C'est ainsi qu'il est possible d'obtenir une zone gravée directement sous le diélectrique. Les deux types de gravure évoqués sont présentés en Figure 3.4 (a). Dans le cas « cavité », les redépôts auront plus de difficultés à créer un court-circuit contrairement au cas de la gravure anisotrope ou au cas sans gravure.

La Figure 3.4 (b) présente la nouvelle configuration de micro réacteur avec la géométrie de type « cavité », ainsi que les paramètres électriques utilisés dans cette étude. Précédemment, un mono trou de 150 µm de diamètre avait été utilisé pour l'étude de la configuration planaire. Dans ce cas, une matrice contenants 38 cavités de 100 µm de diamètre a été sélectionnée. Il faut noter que les caractéristiques électriques changent en fonction du diamètre et du nombre de cavité. Néanmoins, l'étude ici s'intéresse seulement aux mécanismes de destruction des micro réacteurs et non à leurs caractéristiques. Pour initier les décharges, une différence de potentiel de $V_S = 1200\ V$ est appliquée avec une résistance de ballast de $R_b = 330\ k\Omega$. On a fait varier la pression dans l'enceinte de $p = 100\ Torr$ à $p = 900\ Torr$ par pas de 100 Torr de la plus basse à la plus haute. Pour chaque pression, 9 cycles montée/descente du même type que les précédents (5sec/5sec) ont été effectués.

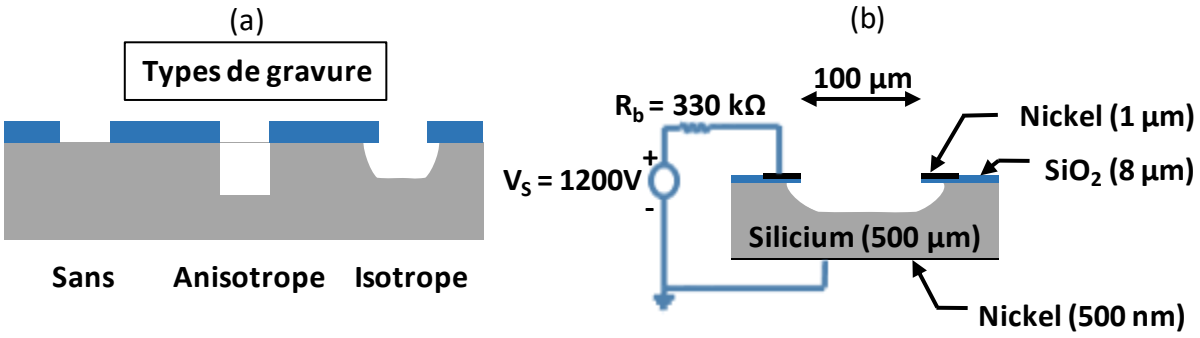


Figure 3.4. (a) Différentes configurations possibles de la cathode en silicium. (b) Schéma et paramètres expérimentaux du micro réacteur cavité avec cathode en silicium.

Les caractéristiques électriques de la décharge ainsi que les photographies en fonction de la pression sont présentées en Figure 3.5 (a) et (b) respectivement. Les résultats sont représentés pour quatre pressions. On peut noter que, selon la pression, toutes les microdécharges ne s'allument pas pour la même tension appliquée. Plus la pression est faible, plus un grand nombre de microdécharges s'initie. Les mécanismes d'allumage dans le cas de matrice seront développés de manière plus approfondie dans le Chapitre 4.

A la vue des différentes caractéristiques électriques, la pression semble avoir un effet majeur sur les instabilités. Plus la pression est élevée plus le nombre d'instabilités augmente comme on peut le voir sur l'évolution temporelle du courant et de la tension en Figure 3.5 (a).

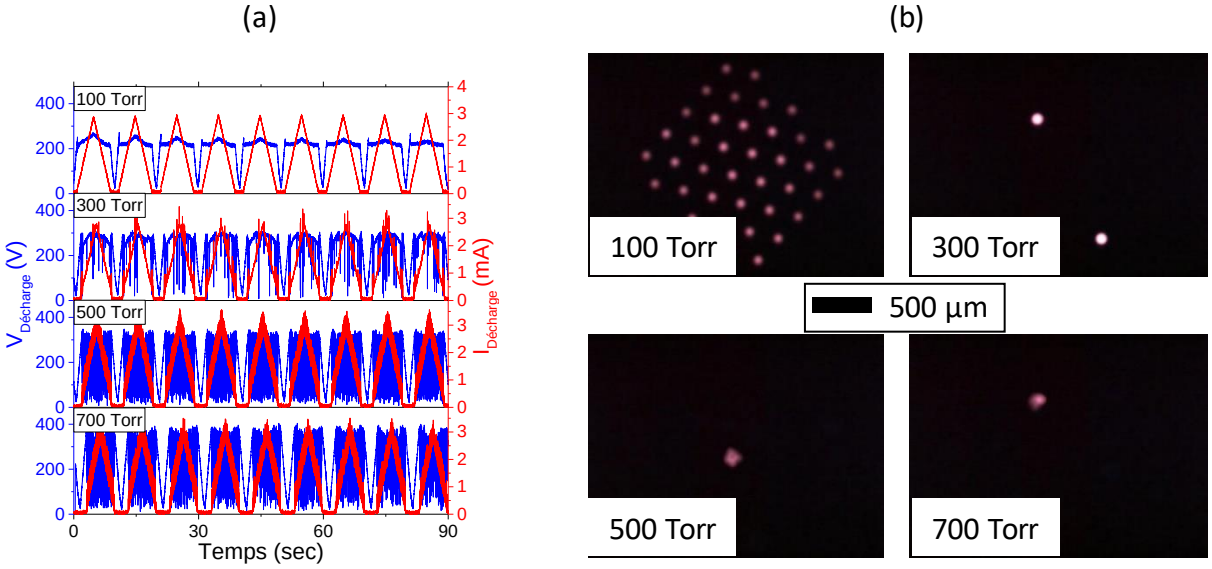


Figure 3.5. (a) Tension et courant de la décharge en fonction du temps pour quatre pressions. (b) Photographies de la décharge pour les quatre pressions. Conditions expérimentales : argon, diamètre 100 µm, configuration de type cavité, matrice de 38 cavités.

A basse pression (ici 100 Torr), les décharges ne présentent pas d'instabilités électriques et montrent un aspect homogène visuellement (Figure 3.5 (b)). Une tension de décharge maximale d'environ 250 V est obtenue avec un courant maximum de 3 mA. Comme mentionné plus haut, toutes les microdécharges sont allumées à cette pression. Le courant moyen par microdécharge est de $80\ \mu A$. On peut également déterminer la densité de courant pour une cavité isotrope. Celle-ci est évaluée à $0{,}4.10^4 A.m^{-2}$, soit un ordre de grandeur plus faible que dans le cas de la configuration planaire. Si l'on considère maintenant le cas proche de la pression atmosphérique (700 Torr), on observe beaucoup d'instabilités sur les courbes d'évolution temporelle de tension et de courant mais également que la décharge n'est plus bien ronde et homogène. Il est à noter cependant que ce n'est pas toujours la même décharge qui est allumée. Toutes les cavités s'initient puis s'éteignent les unes après les autres très rapidement, en produisant des spots lumineux très intenses. Ces derniers ont été décrits comme des micro arcs se formant à la surface de la cathode[5], [49]. Ils provoquent les instabilités électriques et sont à l'origine du redépôt de silicium.

A 700 Torr, la même valeur de courant que celle à 100 Torr est injectée mais, cette fois, seule une cavité est allumée. On obtient donc environ 3 mA par cavité ce qui représente une densité de courant de $15.10^4 A.m^{-2}$. A haute pression, on se retrouve donc avec une densité de courant par cavité d'un ordre de grandeur plus élevé qu'à basse pression et deux fois plus importante que dans la configuration planaire. Les instabilités font donc leur réapparition. Néanmoins, il faut noter qu'après 81 cycles (9 pressions et 9 montées/descentes) de 10 secondes, le micro réacteur n'était toujours pas court-circuité. La configuration de type « cavité » permet donc d'augmenter de façon significative la durée de vie des dispositifs.

La Figure 3.6 (a) montre une photographie du micro réacteur de 38 cavités de 100 µm avant utilisation. Les motifs sont uniformes et présentent peu de défaut. En Figure 3.6 (b), une photographie du micro réacteur pendant durant le fonctionnement à $p = 700\,Torr$ est montrée, c'est-à-dire après plus de 60 cycles de montées/descentes à différentes pressions. L'électrode supérieure (anode), présente une zone affectée thermiquement dans la partie centrale de la puce. On observe également que les ouvertures des cavités ne sont plus bien symétriques et que leur diamètre a augmenté. Ces dégâts sont directement reliés aux instabilités de la décharge. En effet, les nombreux micro arcs apparus lors du fonctionnement peuvent endommager assez facilement les fines couches de matériaux mis en jeu dans ces dispositifs. On peut noter que les cavités ont toutes subi des dégâts *a priori* équivalents.

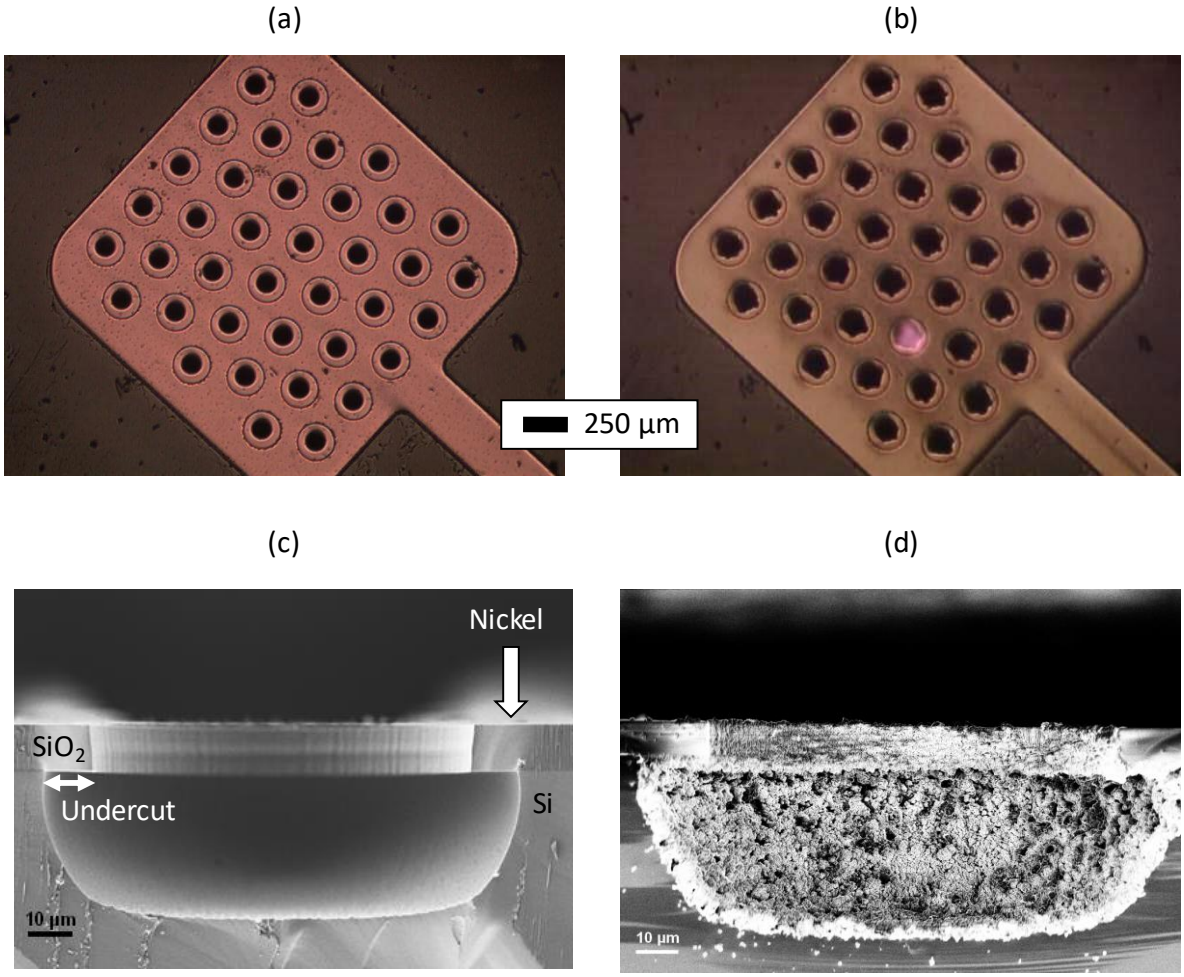


Figure 3.6. (a)-(b) Photographies du micro réacteur avant et pendant opération à pression atmosphérique. (c)-(d) Vue en coupe au MEB de la configuration cavité en silicium avant et après utilisation. Conditions expérimentales : argon, diamètre 100 µm, configuration de type cavité, matrice de 38 cavités.

Les Figure 3.6 (c) et (d) présentent les vues de coupe au MEB d'une cavité avant et après utilisation. On observe clairement l'undercut sous le SiO_2 suite à la gravure isotrope du silicium. Après utilisation, on retrouve des dégâts similaires à ceux observés en configuration planaire. Des structures en chou-fleur apparaissent et des redépôts sont visibles sur les flancs du diélectrique.

La configuration de type « cavité » permet d'allonger de manière significative la durée de vie des dispositifs à microdécharges. De plus, la surface de cathode disponible étant plus grande, un courant plus fort par cavité peut être injecté tout en conservant la même densité de courant (régime normal). Néanmoins, comme observé, les décharges avec des courants de l'ordre du mA ne présentent pas une bonne homogénéité et sont très vite instables. Les instabilités provoquent la détérioration de la cathode et, au fur et à mesure, une destruction du micro réacteur. Dans le paragraphe suivant, les instabilités sont analysées de manière plus approfondies afin de comprendre les mécanismes à l'origine de leur formation.

3.1.3 Etude des instabilités

3.1.3.1 Analyse dispersive en énergie (EDS, EDX)

Comme présenté dans le Chapitre 1, l'étude précédemment réalisée au laboratoire GREMI [49] a révélé l'existence de bulles se formant à la surface de la cathode en silicium et qui, lors de leur explosion, provoquait des micro arcs engendrant des projections de silicium sur l'ensemble du micro réacteur. L'objectif ici est de caractériser ces bulles afin de comprendre le mécanisme qui crée un micro arc lors de leur explosion.

Un micro réacteur après un long temps de fonctionnement présente des dégâts trop importants pour pouvoir analyser finement le mécanisme. Pour comprendre l'origine des micro bulles, nous avons arrêté la microdécharge quelques secondes après l'allumage, avant que les premières instabilités électriques n'apparaissent. Pour ce test, une configuration planaire avec un diamètre de cavité de 150 µm a été utilisée. La décharge a été maintenue à pression atmosphérique dans l'argon pendant 5 secondes, temps suffisamment faible pour n'observer aucune instabilité à la caméra ou sur les caractéristiques électriques. La Figure 3.7 (a) présente une vue de dessus du micro réacteur en silicium après fonctionnement. On peut observer la formation de bulles en surface comme décrit dans les précédentes études. Néanmoins dans une configuration planaire, on observe au départ que les bulles sont réparties de manière uniforme. Mais, contrairement à la configuration « cavité », elles n'apparaissent pas en périphérie du micro réacteur (Figure 3.7 (b)). Cette différence vient de la répartition du champ électrique qui est fortement modifiée dans le cas d'une géométrie planaire (inserts de la Figure 3.7). Le bombardement ionique n'est pas le même et les bulles se forment à des positions différentes.

On remarque que les bulles obtenues en configuration planaire ne sont pas encore éclatés après un temps de fonctionnement très court hormis quelques exceptions comme celle présentée dans l'insert de gauche de la Figure 3.7 (a). On peut penser que celle bulle n'a pas provoqué de dégâts en explosant car le silicium en dessous semble intact. Aucune instabilité électrique (micro arc) n'a été observée pendant le fonctionnement. Cette bulle a simplement dû éclater. D'après ces observations, on peut penser que ces déformations de surface sont creuses. Afin de déterminer si du gaz est contenu à l'intérieur des bulles non éclatées, une caractérisation a été effectuée par analyse dispersive en énergie. L'EDX est fortement liée au numéro atomique des éléments à caractériser : plus l'élément est léger, plus

la sensibilité est limitée. C'est pourquoi l'analyse est réalisée sur des bulles formées dans l'argon et non pas dans l'hélium. La Figure 3.8 (a) présente une image MEB ainsi que les deux positions analysées par EDX : sur une bulle encore intacte à gauche en bleu et sur une bulle percée au centre en rouge. Ces deux emplacements ont été choisis proches. Les analyses ont été faites dans les mêmes conditions afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur une zone soumise aux mêmes conditions de bombardement.

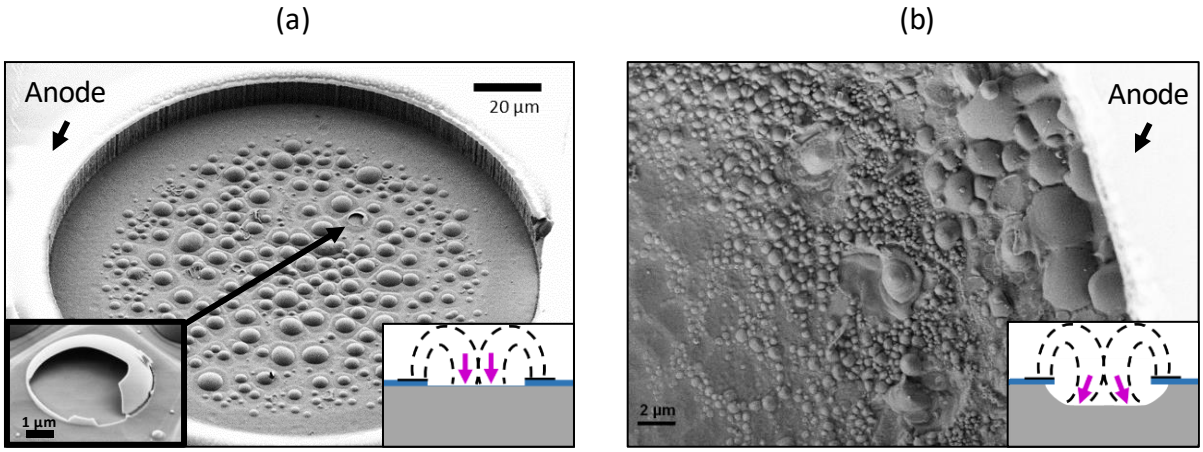


Figure 3.7. (a) Vue de dessus au MEB de la cathode planaire en silicium après une courte utilisation dans l'argon. (b) Vue de dessus au MEB d'une cathode en silicium en configuration cavité après une courte utilisation. Inserts : Zoom sur une bulle éclatée. Schéma du champ électrique dans les micro réacteurs. Conditions expérimentales : argon, 750 Torr, diamètre 150 µm, configuration de type (a) planaire et (b) cavité.

Les spectres obtenus pour les deux positions analysées sont illustrés en Figure 3.8 (b). Les énergies correspondant aux éléments attendus sur ces surfaces sont indiquées sur les spectres et dans le Tableau 3.1. On observe dans les deux cas la présence logique de silicium avec les pics très intenses pour 1,740 et 1,837 eV et une légère contamination au carbone est visible autour de 0,277 eV pour les deux analyses. Concernant l'oxygène (0,525 eV), on remarque que le pic correspondant à la bulle explosée est environ 2,5 fois plus faible que celui pour la bulle intacte. Finalement pour l'argon, les pics à 2,958 et 3,190 eV sont clairement visibles pour la bulle entière et sont totalement absents pour la bulle explosée. Par cette analyse, on peut en déduire que les bulles sont formées d'une enveloppe constituée d'un oxyde de type SiO_x et que de l'argon est piégé à l'intérieur. L'épaisseur de cette enveloppe est assez difficile à quantifier exactement. Néanmoins, on peut estimer qu'elle est inférieure à 50 nm. La couche « support » de la bulle semble également contenir de l'oxygène mais dans une proportion plus faible, peut-être que cet oxyde s'est recréé après l'explosion de la bulle. L'existence de l'oxygène dans ce cas peut provenir de l'oxyde natif du silicium lorsque celui-ci est remis à l'air mais surtout de l'oxygène provenant de l'air suite aux fuites de l'enceinte sous vide.

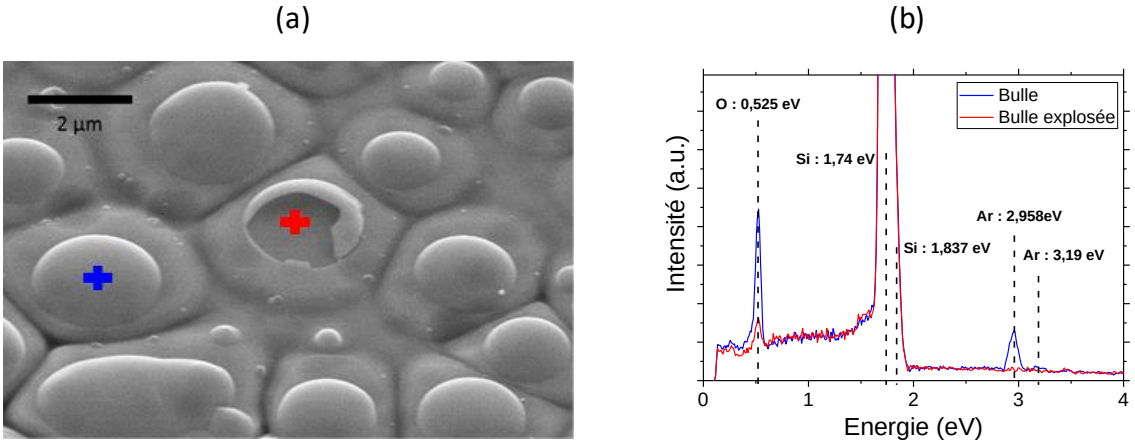


Figure 3.8. (a) Vue de dessus au MEB de bulles formées sur la surface du silicium. Les croix rouge et bleu correspondent aux zones analysées par EDX. (b) Spectres EDX de la surface du silicium après opération.

Tableau 3.1. Energies des rayons X émis en fonction de l'élément

Elément	**$K\alpha_1$ (eV)**	**$K\beta_1$ (eV)**
Carbone	0,277	
Oxygène	0,525	
Silicium	1,740	1,837
Argon	2,958	3,190

Source : Bruker© (www.bruker.com)

3.1.3.2 Mécanisme de formation des bulles

Trois résultats expérimentaux du comportement des microdécharges sur cathode de silicium ont été présentés précédemment :

- Les caractéristiques électriques et le suivi par caméra ultra rapide indiquent l'apparition de pics de courant pouvant être corrélés à des spots lumineux très intenses.
- L'imagerie électronique après destruction des micro réacteurs montre des dégâts importants sur la surface de silicium et du redépôt conducteur entre la cathode et l'anode qui provoquent le court-circuit de la puce.
- L'analyse par EDX d'un micro réacteur après un temps d'utilisation faible a dévoilé la présence de bulles constituées du gaz utilisé pour initier le plasma piégé par une enveloppe de type SiO_x.

En regroupant toutes ces observations, il est possible de déduire un mécanisme responsable des instabilités de la décharge et *in fine* de la destruction du micro réacteur avec cathode en silicium. Les schémas de la Figure 3.9 illustrent les 5 étapes suggérées allant de la surface « neuve » de silicium à la surface dégradée.

① Une couche de SiO_x est formée sur le silicium. Celle-ci peut provenir de l'oxyde natif ou bien de la présence d'impuretés résiduelles d'oxygène dans le plasma.

② L'énergie des ions ou des neutres rapides du plasma est suffisante pour obtenir une implantation de ces derniers dans le matériau puis, par diffusion, des bulles se forment.

③ Les bulles sont composées de gaz piégé entre la surface de silicium et l'enveloppe en SiO_x. Etant diélectrique, des charges positives peuvent s'accumuler sur la surface du diélectrique par les ions incidents du plasma.

④ Une différence de potentiel est créée entre la cathode en silicium et l'enveloppe diélectrique de la bulle contenant du gaz. Un micro arc apparaît et la bulle explose.

⑤ Du silicium fondu est projeté et se repose dans le micro réacteur.

On peut également imaginer que les micro structures formées par les dégâts impliquent des champs électriques locaux plus importants par effet de pointe qui peuvent donc amplifier le mécanisme et accélérer la dégradation.

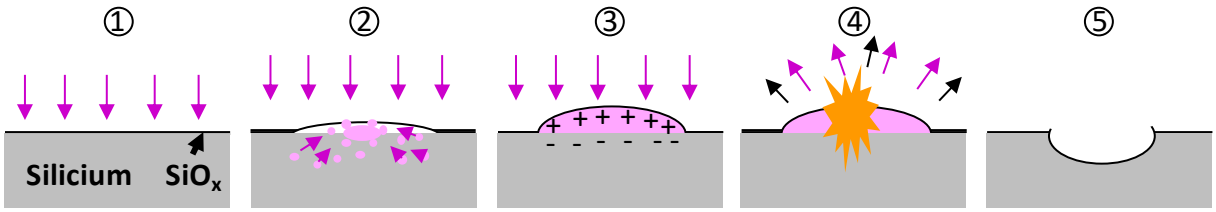


Figure 3.9. Schémas du mécanisme suggéré provoquant les instabilités dans les microdécharges sur silicium.

3.1.3.3 Effet du SF_6 sur la durée de vie

Une étude précédemment réalisée au laboratoire a montré que l'ajout de SF_6 dans de faible quantités pouvait accroître la durée de vie des micro réacteurs. En effet, les propriétés de gravure du silicium par plasma de SF_6 sont bien connues en microélectronique. Avec un optimum trouvé de 1% d'ajout dans l'hélium, la gravure de la cathode en silicium au cours de la décharge permet de s'affranchir de la formation des bulles car le matériau est gravé avant leur formation [5]. Néanmoins, ce moyen de s'affranchir des micro arcs présente des limites, la gravure de la cathode de façon isotrope pendant le fonctionnement de la décharge n'est pas envisageable pour un fonctionnement en continu et sur une longue durée. Pour un ratio de 99 :1 dans 400 Torr d'hélium, un taux de gravure de 25 $\mu m.min^{-1}$ a été mesuré. A cette vitesse la cavité devient rapidement profonde et cela implique une évolution des propriétés de la décharge au cours du temps.

Une solution dérivée de l'ajout de SF_6 dans le gaz peut être envisagée pour éviter la modification du micro réacteur en fonction du temps. Le principe est de faire un plasma He/SF_6 comme précédemment, mais seulement pour un temps relativement court puis de continuer l'utilisation du micro réacteur sans SF_6. Le point important de cette méthode est de

ne pas remettre à l'air le dispositif entre le plasma de « gravure » et le plasma « classique ». Théoriquement, de cette manière, on peut se débarrasser de l'oxyde natif du silicium qui a été gravé. On n'est alors limité que par les impuretés d'oxygène dans le réacteur qui peuvent ré oxyder la surface.

Afin de tester cette solution, un micro réacteur en configuration planaire avec cathode en silicium d'un diamètre de 100 µm a été utilisé. Les expériences ont été effectuées à 300 Torr dans l'hélium avec environ 1% de SF_6 (soit 3 Torr). L'astuce, ici, a consister à ne pas graver sur tout le diamètre la cathode de silicium, pour cela le courant a été limité à une valeur inférieure à 300 µA. De cette façon, seulement le centre de la cavité a été gravé car le plasma ne s'est pas étendu sur tout le diamètre. La Figure 3.10 (a) illustre la géométrie de la cathode après plasma avec ajout de SF_6. Le diamètre de la cavité isotrope fait aux alentours de 85 µm. L'anneau non gravée autour est d'environ 15 µm de large. Suite à cela, l'enceinte a été remise sous vide et purgée avec de l'hélium plusieurs fois afin de s'assurer au maximum de la qualité du gaz présent. Le fonctionnement dans l'hélium a présenté un comportement similaire aux micro réacteurs habituels avec cathode en silicium, des caractéristiques stables pendant les premières secondes, puis des instabilités avec l'apparition de pics de courant. La visualisation de la décharge avec la caméra rapide a néanmoins montré des différences. Au départ, tout semble classique, mais lorsque les instabilités apparaissent, seules les extrémités de la cavité sont inhomogènes comme illustré dans l'insert de la Figure 3.10 (b). Les analyses par microscopie électronique ont confirmé les hypothèses précédentes : des dégâts suite aux instabilités sont apparus sur la surface de silicium non gravée. Le centre quant à lui n'a subi aucune modification majeure malgré le fait que la décharge soit restée allumée pendant 2 min. Cela confirme le fait que l'oxyde natif du silicium est un élément majeur à l'origine du mécanisme de formation des bulles. Cette méthode s'affranchissant de l'oxyde natif du silicium avant fonctionnement permet *a priori* d'augmenter la durée des micro réacteurs. Néanmoins, on remarque que des bulles commencent à faire leur apparition sur les bords de la cavité qui entraineront au fur à mesure la destruction de la cathode par le même mécanisme que suggéré auparavant. Les deux méthodes utilisant le SF_6 avant ou pendant le fonctionnement du plasma ont leurs avantages et leurs inconvénients du point de vue du micro réacteur, mais le point le plus critique de ces solutions est que ce gaz n'est pas forcément souhaitable dans les applications.

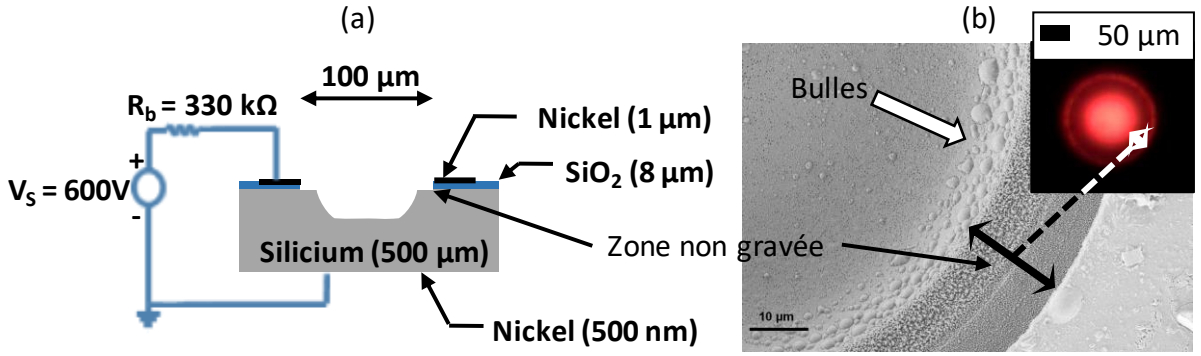


Figure 3.10. (a) Schéma et paramètres du micro réacteur planaire avec cathode en silicium après gravure. (b) Vue du dessus au MEB de la cathode après gravure en SF_6 et opération en plasma d'hélium. Insert : Photographie de la décharge pendant l'opération en hélium pur. Conditions expérimentales : hélium, 300 Torr, diamètre 100 µm, 2 min de fonctionnement.

3.2 Inversion de la polarité

Le mécanisme de destruction des micro réacteurs en silicium provient directement de l'interaction entre le plasma et la surface de silicium. Une des possibilités pour augmenter la durée de vie des dispositifs, mais aussi pour obtenir une décharge stable, est d'inverser la polarité des électrodes actuelles : c'est-à-dire que le silicium devient l'anode et le nickel la cathode. La configuration possède donc une anode limitée mais une cathode qui s'étend en « dehors » de la cavité.

Ce paragraphe a pour but de présenter les caractéristiques et les propriétés de la décharge qu'on appellera polarité inverse (RP pour *Reversed Polarity)* en opposition avec la polarisation directe (DP pour *Direct Polarity*) utilisée normalement. La Figure 3.11 représente les deux configurations que la microdécharge peut prendre en fonction de la polarité choisie. Dans le cas (a) en DP, le plasma reste confiné dans la cavité alors qu'en (b) il s'étend librement sur l'électrode à l'extérieure de la cavité.

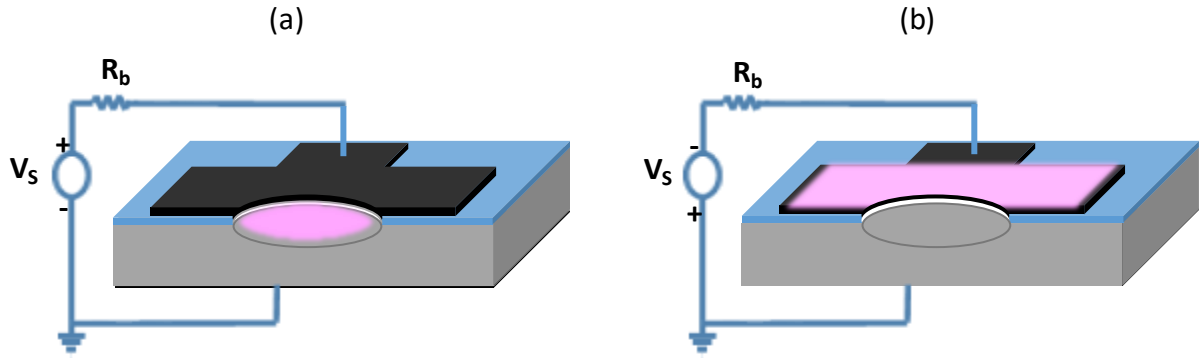


Figure 3.11. Schéma du micro réacteur en (a) polarité directe et (b) polarité inverse.

3.2.1 Analyse de la décharge

Dans cette étude, un micro réacteur mono trou de type « cavité » a été utilisé pour le fonctionnement en polarité inverse. Une des particularités de la puce utilisée est que l'électrode supérieure (la cathode dans ce cas) est circulaire et plus petites par rapport aux électrodes carrées utilisées précédemment. Le diamètre de l'ouverture est de 150 µm. Le micro réacteur avant utilisation est visible en Figure 3.13 (a). Les résultats présentés ont été réalisés dans l'hélium de 50 à 700 Torr avec une tension appliquée de 600 V en polarité inverse et avec une résistance de ballast de 1 MΩ. Les Figure 3.12 (a) et (b) présentent les courbes V-I des décharges en polarité inverse pour quatre pressions et leur photographie respective. On peut déjà noter que la décharge semble stable et qu'aucune instabilité n'est constatée même après plusieurs minutes de fonctionnement. Le mécanisme de destruction observé pour la cathode en silicium n'est pas visible. Ici, le nickel ne semble pas subir d'érosion notable.

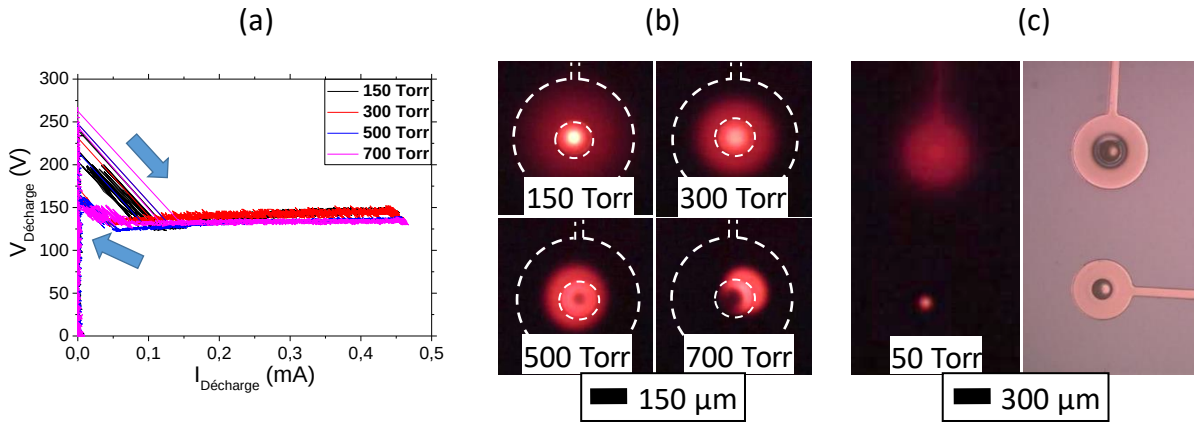


Figure 3.12. (a) Courbes V-I de la décharge en polarité inverse pour 150, 300, 500 et 700 Torr dans l'hélium. (b) Photographies de la décharge correspondantes pour chaque pression. (c) Photographies de la décharge pour 50 Torr quand avec lumière éteinte (gauche) et allumée (droite). Conditions expérimentales : hélium, diamètre 150 µm, polarité inverse, courant maximale injecté 0,45 mA.

Les décharges s'initient pour une tension de claquage comprise entre 200 et 250 V et les tensions de décharge sont toutes aux alentours de 140 V et constantes pour la gamme de courant testée (0,45 mA maximum). A toutes les pressions présentées, les décharges restent en régime normal, ce qui est facilement explicable par le fait que le plasma peut s'étendre librement à la surface du nickel contrairement au cas de la polarité directe où le plasma est confiné dans la cavité. Pour un courant donné, plus la pression augmente plus la surface recouverte par la décharge diminue et donc, plus la densité de courant est importante. On observe également que pour les basses pressions (ici inférieure à 300 Torr), un point lumineux apparaît au centre de la cavité. Son diamètre diminue avec la pression. On observe les mêmes caractéristiques pour les décharges dans l'argon.

Pour l'hélium dans cette configuration la décharge n'arrive pas à s'initier pour une pression inférieure à 140 Torr (50 Torr pour l'argon), sauf si des micro réacteurs sont disponibles sur les côtés. Ceci est visible sur la Figure 3.12 (c) qui montre la microdécharge à

50 Torr pour le même micro réacteur, mais avec un zoom à la caméra moins important qu'en (b). On remarque qu'un point lumineux est apparu en dehors du système utilisé. Lumière allumée, on observe que ce point lumineux provient d'une anode située plus loin. En effet, nos dispositifs possédant plusieurs micro réacteurs sur une même puce, toutes les cavités de silicium sont à la masse en polarité directe et une seule « piste » de nickel est connectée à la haute tension. Or, en polarité inverse une seule « piste » de nickel est à la masse alors que toutes les cavités en silicium sont connectées à la haute tension. On peut en conclure qu'à partir d'une certaine pression, la microdécharge n'arrive pas à s'initier sans l'aide d'une anode déportée. Ce point lumineux, assimilable à celui évoqué ci-dessus, semblerait donc provenir d'une émission à l'anode et sera étudié de manière plus approfondie dans le paragraphe 3.2.2.

Comme abordé, après plusieurs minutes de fonctionnement les caractéristiques électriques de la décharge ne présentent pas d'instabilités et reste inchangées. L'imagerie optique et électronique ne montre pas de différence notable sur la surface de l'anode dans la cavité mais la cathode au contraire présente des modifications. La Figure 3.13 présente les photographies du micro réacteurs à chaque étape de l'utilisation. En (b), on remarque qu'après fonctionnement dans l'hélium un contour noir est apparu autour de la cavité. En (c) on remarque qu'après plasma d'argon (même courant et pression que dans l'hélium), le contour noir précédent est devenu bleu et que le reste de la cathode s'est légèrement coloré en noir (difficile à distinguer sur la photo). Après utilisation, on peut également repérer que les bords de la cavité ne sont plus définis nettement. Par analyse au MEB, on observe une légère érosion du nickel servant de cathode aux abords de la cavité. Cette érosion peut provenir du bombardement ionique très important sur la cathode, là où la distance anode/cathode est la plus faible. Ce changement de couleur après utilisation en argon serait dû à un effet thermique. Le nickel servant de cathode est directement déposé sur le SiO_2 qui est un mauvais conducteur thermique qui empêche donc la chaleur de se dissiper facilement. Nous verrons que les mesures de températures dans l'hélium (Chapitre 4) n'indiquent pas de chauffage important dû au plasma. A la position du contour noir, on peut penser que les ions d'hélium sont accélérés par le champ électrique et pulvérisent la surface de nickel, ce qui provoque le passage d'une couleur réfléchissante à une couleur noire.

La durée de vie des micro réacteurs n'a pas été spécifiquement étudiée en polarité inverse, mais d'après les observations, on peut imaginer quels seraient les mécanismes de destruction. A basse pression, le plasma a tendance à s'étendre sur toute la cathode et donc les facteurs limitants la durée de vie comme la température et la densité de courant restent assez faibles. Après plusieurs minutes de fonctionnement, aucune modification majeure n'a été repérée et le micro réacteur n'est pas endommagé. A plus haute pression au contraire, le plasma a tendance à être localisé sur une plus petite surface de cathode (visible sur la Figure 3.12 (b)) et donc pour un même courant injecté, les ions et l'échauffement seront concentrés sur un faible espace. La température augmentera donc plus rapidement et le mécanisme d'érosion par bombardement ionique sera amplifié. A la vue de la grande surface de cathode disponible, ce mécanisme prendra du temps avant la destruction complète du micro réacteur. Néanmoins, cela peut changer les caractéristiques de la décharge au cours du temps.

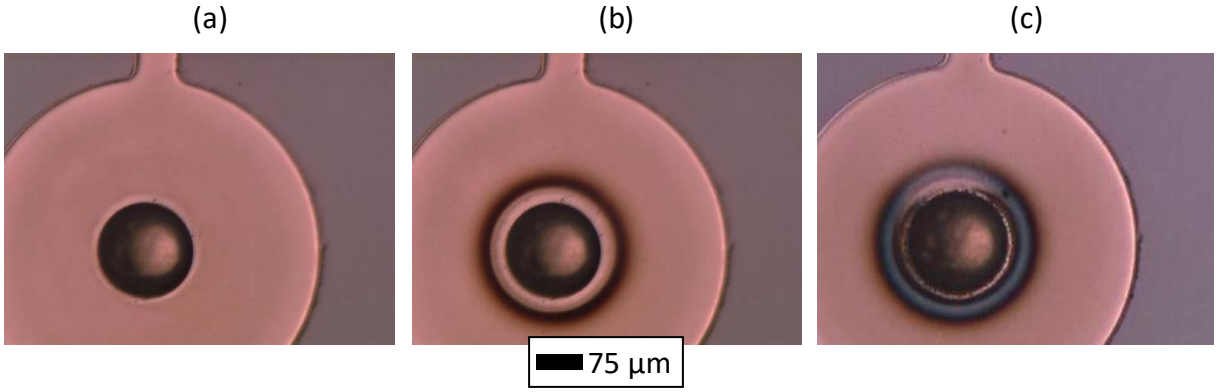


Figure 3.13. Photographies du micro réacteurs (a) avant utilisation, (b) après utilisation en hélium, (c) après utilisation en hélium puis argon. Conditions expérimentales : diamètre 150 µm, polarité inverse, courant max 0,45 mA, 5 min de fonctionnement dans l'hélium et 5 min de fonctionnement dans l'argon, pression comprise entre 50 et 700 Torr.

3.2.2 Rôle de la gaine en polarité inverse

Afin d'étudier le point lumineux observé sur l'anode lorsque la microdécharge est initiée à une pression intermédiaire entre 100 et 350 Torr, une configuration « planaire » avec cathode en silicium est utilisée. Le diamètre de la cavité fait 150 µm et la géométrie de la piste en nickel (cathode) est circulaire. L'épaisseur du diélectrique est d'environ 8 µm. La pression en hélium dans la chambre peut varier de 50 Torr (basse pression) à 750 Torr (haute pression). Pour étendre suffisamment la microdécharge sur la cathode, le courant minimal injecté est de 1 mA. Les photographies de la décharge pour quatre différentes pressions sont présentées en Figure 3.14. Le premier constat que l'on peut faire est que l'on obtient les mêmes comportements que dans le cas d'une configuration de type « cavité » :

- A basse pression on observe que le claquage de la décharge se fait entre la cathode et une anode déportée. Un point lumineux apparait sur l'anode déportée. Enfin le plasma s'étend facilement sur toute la surface de nickel.
- Pour les pressions intermédiaires, on observe un point lumineux au centre de l'anode et non plus sur l'anode déportée. Le plasma s'étend plus difficilement sur la cathode. Plus de courant est nécessaire pour totalement recouvrir la piste de nickel.
- A plus haute pression, le point lumineux sur l'anode se décentre et se rapproche de la frontière avec la cathode. Puis en continuant d'augmenter la pression, le point lumineux s'accroche à un bord de l'anode. Le plasma quant à lui, recouvre une partie seulement de la cathode et s'étend du point lumineux à la cathode.

Pour les pressions intermédiaires entre 100 et 350 Torr, on remarque que le point lumineux change de taille en fonction des conditions, notamment le courant et la pression. Plus ces paramètres augmentent, plus le diamètre du spot s'élargit. Ce phénomène est attribué à un changement des dimensions de la gaine du plasma au niveau de la cathode. A l'inverse du spot, son épaisseur diminue quand le courant et la pression augmentent. Cette propriété est illustrée sur les schémas de la Figure 3.14 pour chaque pression :

- A basse pression, la gaine est tellement épaisse qu'elle recouvre totalement l'anode. La décharge ne peut s'initier que grâce à une anode déportée.
- A pression intermédiaire la gaine recouvre une partie de l'anode. Les électrons sont confinés par les bords de la gaine et suivent un chemin qui les concentre en un « spot »
- A haute pression, la gaine étant plus fine, le point lumineux devrait s'élargir jusqu'à atteindre le bord de l'électrode. Dans notre cas, des défauts sont toujours présents sur les électrodes ce qui entraîne par effet de pointe une focalisation de ce spot en un endroit précis et non pas en forme d'anneau. Parfois il est possible d'obtenir ce dernier mais pour un temps très court.

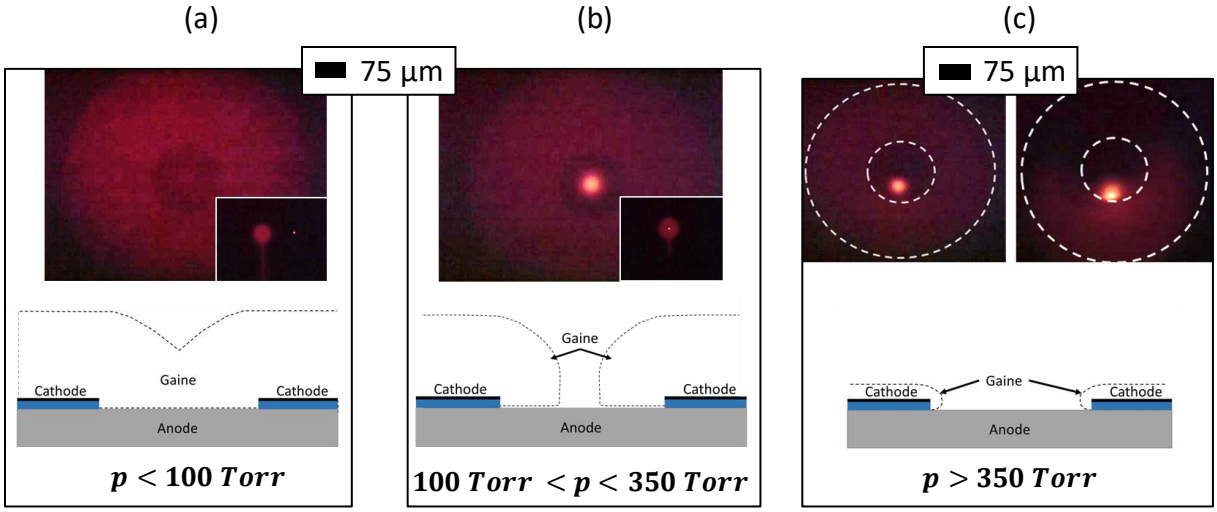


Figure 3.14. Représentation schématique de la gaine pour 3 gammes de pressions différentes. Photographie de la décharge pour plusieurs pressions en polarité inverse et fonctionnant dans l'hélium pour un courant d'environ 1 mA. Diamètre 150 µm. (a) Pression inférieure à 100 Torr. Photographie à 100 Torr dans l'hélium. (b) Pression comprise entre 100 et 350 Torr. Photographie à 200 Torr dans l'hélium. (c) Pression supérieure à 350 Torr. Photographie à 400 (gauche) et 750 (droite) Torr dans l'hélium.

Des simulations ont également été réalisées pour essayer d'approfondir la compréhension des phénomènes qui apparaissent avec cette géométrie. Les paramètres de simulation sont similaires à ceux présentés dans le Chapitre 2 pour la polarité inverse et la géométrie est semblable à l'expérience. Les trois mêmes pressions ont été choisies afin de comparer directement les comportements de la décharge. Pour le cas à $p = 100\ torr$, la décharge n'a pas pu s'initier. Ceci est en accord avec l'hypothèse selon laquelle la gaine recouvre toute l'anode et qu'il est nécessaire d'avoir une anode déportée pour les faibles pressions. Comme dans le cas de la simulation, il n'y avait pas d'autre anode possible que celle de la surface de silicium, la décharge ne s'est pas initiée.

En Figure 3.15 le potentiel, les densités électroniques et ioniques, ainsi que le taux d'ionisation pour 200 et 750 Torr sont présentés. Les résultats de simulation du potentiel et du courant dans la décharge très proches de ceux obtenus expérimentalement pour la condition à 750 Torr (Tableau 3.2).

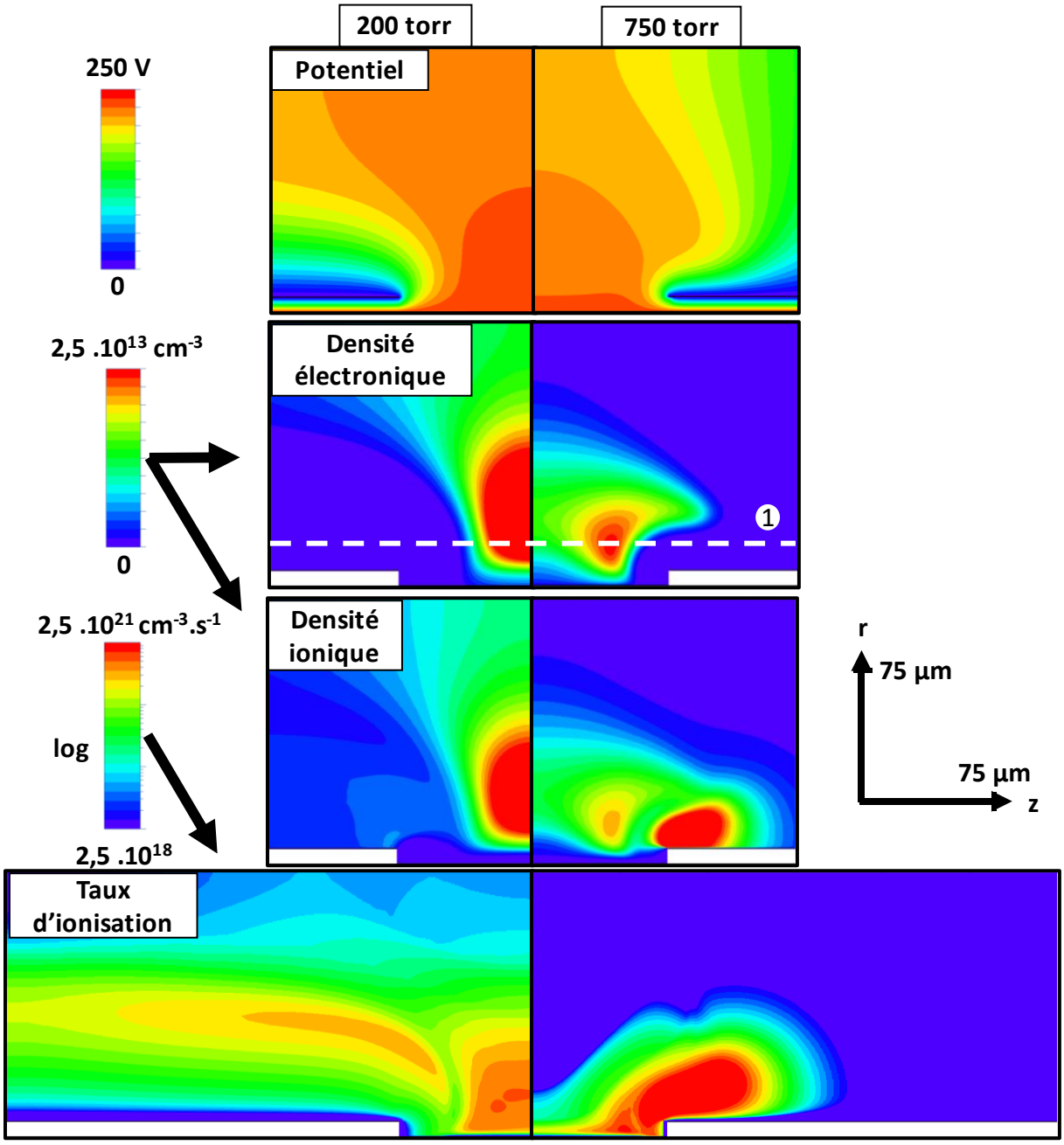


Figure 3.15. Simulation du potentiel, des densités électronique et ionique et du taux d'ionisation pour une décharge en polarité inverse dans l'hélium pour 200 et 750 Torr. Conditions : diamètre 150 µm, hélium, configuration de type planaire, polarité inverse.

Par contre pour la condition de pression à 200 Torr, on observe des écarts légèrement plus importants entre les valeurs expérimentales et celles simulées ($\Delta V_{exp-sim} = -50\ V\ e\ I_{exp-sim} = 0.15\ mA$) qui peuvent provenir du fait que, dans la simulation, la taille de cathode est plus limitée que dans le cas expérimental. Le régime anormal est donc atteint pour un courant plus faible. Cela engendre une tension de décharge plus grande.

Tableau 3.2. Comparaison des valeurs de tension et de courant obtenues expérimentalement et par la simulation pour une décharge en polarité inverse fonctionnant dans l'hélium à 750 Torr.

	Expérience	**Simulation**
Tension (V)	210	234
Courant (mA)	1,6	1,55

Concernant la densité électronique on remarque une évolution significative de l'allure en fonction de la pression. Pour 200 Torr, les électrons se concentrent au milieu de l'anode alors qu'à 750 Torr la densité la plus élevée est obtenue sur un anneau. Cette différence est montrée en Figure 3.16 par les valeurs de la densité électronique obtenues par la simulation en fonction de z à la position 1. Pour les valeurs intermédiaires croissantes, la zone de plus haute densité se réduit selon la hauteur et se déplace vers la frontière anode/cathode. En regardant selon l'axe r on pourrait y voir un anneau, expérimentalement il apparaît parfois mais les défauts dus à la fabrication transforment cet anneau en un point d'accroche bien défini. Les résultats de simulation de la densité ionique confortent l'idée selon laquelle plus la pression est élevée, plus le phénomène d'érosion sera prononcé. Le taux d'ionisation peut donner une idée de la luminosité qui provient de la décharge. Ici, les comparaisons entre expériences et simulations confortent l'idée selon laquelle à basse pression, on observe un point lumineux au centre ainsi qu'un plasma qui s'étend sur la cathode alors qu'à haute pression, la luminosité est plutôt concentrée sur un anneau, à la frontière entre les électrodes. Le plasma s'étend alors très peu sur la cathode. Ces analyses de luminosité ne sont que qualitatives. Néanmoins, la taille des zones les plus intenses obtenues en simulation sont du même ordre de grandeur que celle du spot lumineux évaluée expérimentalement.

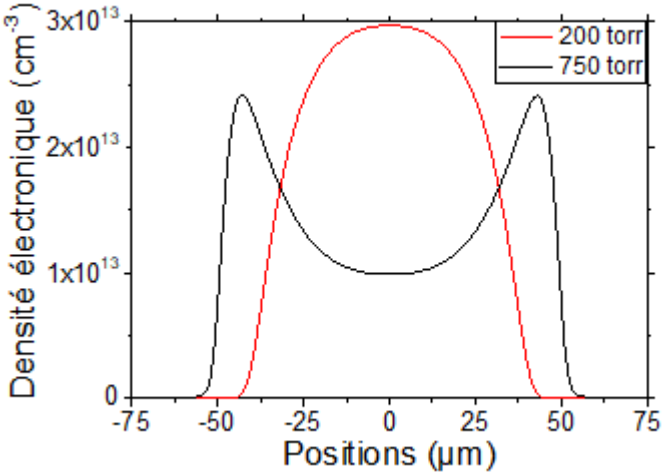


Figure 3.16. Valeurs de la densité électronique obtenue par la simulation à la position 1 de la microdécharge en polarité inverse à 200 et 750 Torr dans l'hélium avec les conditions de courant et de tension présentées plus haut.

3.2.3 Limitation de la polarité inverse

L'utilisation de la polarité inverse a permis de s'affranchir de la création de bulles à la surface de silicium qui est désormais utilisée comme anode. Le nickel servant de cathode à l'extérieur de la microdécharge ne montre pas de mécanisme de formation de bulles. La durée de vie des micro réacteurs n'a pas été étudiée de manière approfondie, mais les observations montrent qu'elle est bien supérieure à celle de la polarisation directe. Cette configuration paraît donc répondre aux problématiques présentes auparavant. Néanmoins, plusieurs limitations apparaissent :

- Plus le diamètre de la cavité est faible plus la pression minimale pour initier la décharge sans l'aide d'une anode déportée augmente. Par exemple pour un diamètre de 50 µm, la décharge ne s'initie pas en dessous de 350 Torr dans l'hélium.
- A basse pression, la décharge couvre facilement l'ensemble de la cathode avant de passer en régime anormal. Elle n'est pas localisée sur une zone micrométrique dans la cavité. Dans cette configuration, on se rapproche d'une décharge dite « surfacique » et on n'a plus une microdécharge.
- A haute pression, la décharge n'est plus homogène autour de la cavité, mais se localise à un endroit de la cathode. De plus, le plasma nécessite plus d'énergie pour s'étendre sur l'ensemble de la cathode et donc il est difficile d'atteindre le régime anormal qui permet l'allumage de matrice de microdécharges [30]. Afin d'initier l'ensemble d'une matrice il faudrait limiter la surface de cathode disponible par un masquage du nickel avec un matériau diélectrique (résine, SiO_2, …)
- L'électrode supérieure ne permet pas d'évacuer la chaleur aisément. En effet, elle est directement déposée sur le SiO_2 qui est un matériau à faible conductivité thermique. Comme observé dans l'argon, des problèmes thermiques pourraient intervenir et modifier les propriétés de la décharge ou l'interaction avec l'environnement autour du réacteur dans le cas d'applications.

Conclusion intermédiaire

Ce chapitre a été consacré à l'étude de micro réacteurs avec une cathode en silicium fabriqués par les techniques de micro et nano fabrications. Les décharges initiées dans l'argon et dans l'hélium en configuration de type « planaire » ou de type « cavité » présentent des instabilités importantes et une dégradation importante du micro réacteur, qui conduit à la destruction du dispositif par un phénomène de court-circuit. Ce phénomène est amplifié à haute pression et à fort courant (de l'ordre du mA par cavité). Contrairement aux micro réacteurs de type « planaire » qui sont inutilisable après moins d'une minute de fonctionnement pour les courants élevés, la configuration de type « cavité » permet d'augmenter la durée de vie.

L'analyse approfondie par EDX des bulles se formant sur la cathode de silicium après quelques secondes de fonctionnement a révélé la présence d'argon piégé entre le silicium et une enveloppe constituée de SiO_x. Cette dernière se charge positivement par les ions incidents du plasma. La différence de potentiel localisée entre le silicium et l'enveloppe de la bulle provoque un micro arc qui altère la surface de silicium. De la matière fondue provenant de la cathode est ainsi projetée et provoque, *in fine* un court-circuit.

L'inversion de la polarité a permis d'obtenir une décharge beaucoup plus stable et une durée de vie bien plus élevée. Le silicium est désormais utilisé comme anode et le nickel en surface comme cathode. Dans ce cas, le plasma n'est plus confiné dans la cavité et s'étend librement en surface du micro réacteur. Le comportement en fonction de la pression a été étudié entre 100 et 750 Torr. L'apparition d'un point lumineux a notamment été observé pour les pressions intermédiaires. Ce phénomène a été attribué à un confinement des électrons au centre de la cavité due à la forme de la gaine. Des simulations en modèle fluide ont confirmé les différences possibles entre les basses et hautes pressions. Les décharges en polarité inverse sont stables au cours du temps. Mais, fonctionnant en régime normal, il est difficile d'allumer une matrice de plusieurs micro réacteurs notamment à haute pression. De plus, le nickel étant déposé directement sur le SiO_2, des problèmes thermiques peuvent apparaître et provoquer la modification des caractéristiques de la décharge ou affecter les éléments extérieurs.

Néanmoins, cette inversion de polarité a permis d'observer que le nickel utilisé comme cathode ne subissait pas le même mécanisme de destruction que le silicium. On peut se demander si les instabilités disparaissent lorsque la cathode utilisée comme cathode est recouverte de nickel. C'est l'objet du chapitre suivant qui s'intéresse aux micro réacteurs fabriqués sur silicium avec cathode métallique.

Chapitre 4.
Micro réacteurs avec électrodes métalliques

Le fonctionnement des micro réacteurs en polarité directe a l'avantage de conserver un certain confinement de la décharge, rendant possible l'obtention du régime de décharge dit anormal et permettant l'allumage d'une matrice contenant plusieurs centaines de cavités. Néanmoins, l'utilisation du silicium comme matériau de cathode dans cette polarité provoque, comme nous l'avons vu, des instabilités et ne permet pas d'obtenir une décharge stable au cours du temps. Ces phénomènes deviennent prédominants lorsque la densité de courant augmente.

Dans ce chapitre, une modification du procédé de fabrication est proposée afin d'obtenir des micro réacteurs possédant deux électrodes métalliques. Après avoir décrit les différentes étapes de conception et caractérisé le dépôt des électrodes, une analyse de la décharge sera effectuée afin de comparer les performances avec celles des micro réacteurs de la première génération. Des investigations des propriétés de la décharge tel que le claquage, la durée de vie, la température seront présentées en s'appuyant sur les résultats expérimentaux et de simulation. Une dernière partie sera consacrée aux matrices de microplasmas.

4.1 Modification du procédé de fabrication

4.1.1 Description des étapes

Le substrat en silicium est conservé pour la réalisation des micro réacteurs tout en ayant les deux électrodes constituées d'un dépôt métallique. Le plus direct est de déposer un film mince directement sur l'ensemble du wafer de silicium pour constituer la cathode, puis de constituer le diélectrique et enfin la deuxième électrode métallique. Eventuellement, il est également possible de graver le silicium de manière isotrope à certains endroits avant le dépôt pour obtenir une configuration de type cavité. La Figure 4.1 illustre les configurations de type planaire et cavité dans ce cas. Ces deux dispositifs sont fonctionnels, mais présentent néanmoins deux limitations. La première réside dans le fait que, bien qu'il soit possible d'utiliser quasiment les mêmes techniques de fabrication que pour la première génération, on ne peut pas faire croître un oxyde thermique de silicium sur du métal. Précédemment le diélectrique était directement obtenu par oxydation thermique du silicium. Dans le cas des deux électrodes métalliques il est nécessaire de faire un dépôt de SiO_2 par un autre moyen comme le dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), par exemple. Quand bien même cette technique est bien connue des technologies de micro et nano fabrication, la qualité de la couche sera moins bonne qu'en oxydation thermique.

Le deuxième aspect limitant concerne la géométrie du réacteur. Même si le mécanisme de court-circuit observé sur silicium devrait être limité pour des électrodes métalliques, le mécanisme de pulvérisation et de redépôt de métal peut se révéler critique pour le micro réacteur car il n'y a pas d'undercut sous le diélectrique. Par conséquent, le redépôt peut rapidement couvrir l'espace inter électrode et provoquer un court-circuit, limitant ainsi la durée de vie du micro dispositif.

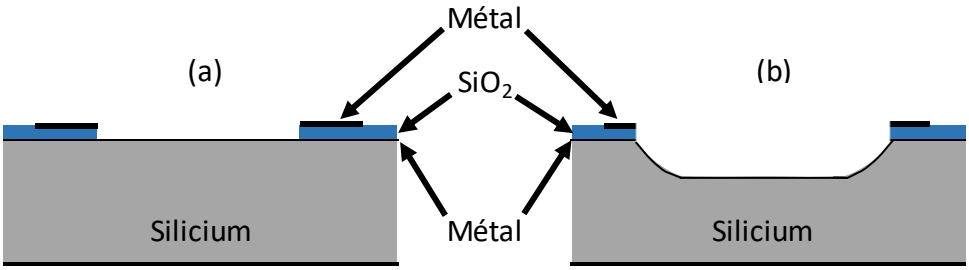


Figure 4.1. Schémas de micro réacteurs en configuration de type (a) planaire et (b) cavité pour le cas d'un dépôt métallique sur l'ensemble du silicium

Afin de contrer ces deux facteurs limitants, il est donc préférable de garder le SiO_2 obtenu par oxydation thermique, mais également la gravure sous masque entre le silicium et la couche diélectrique. Il est possible de tirer profit de l'undercut créé par une gravure isotrope d'une cavité pour déposer en même temps les deux électrodes et ce, sans former de

court-circuit. C'est cette astuce technologique que nous avons proposée pour la réalisation des micro réacteurs plasma de deuxième génération. La Figure 4.2 illustre les 12 étapes de fabrication de micro réacteurs de type cavité avec électrodes métalliques. Il est à noter que cette méthode n'a jamais été utilisée auparavant dans la réalisation de microdécharges et qu'elle permet de simplifier grandement la fabrication. Une déclaration d'invention a été déposée mais aucune suite n'a pour l'instant été donnée.

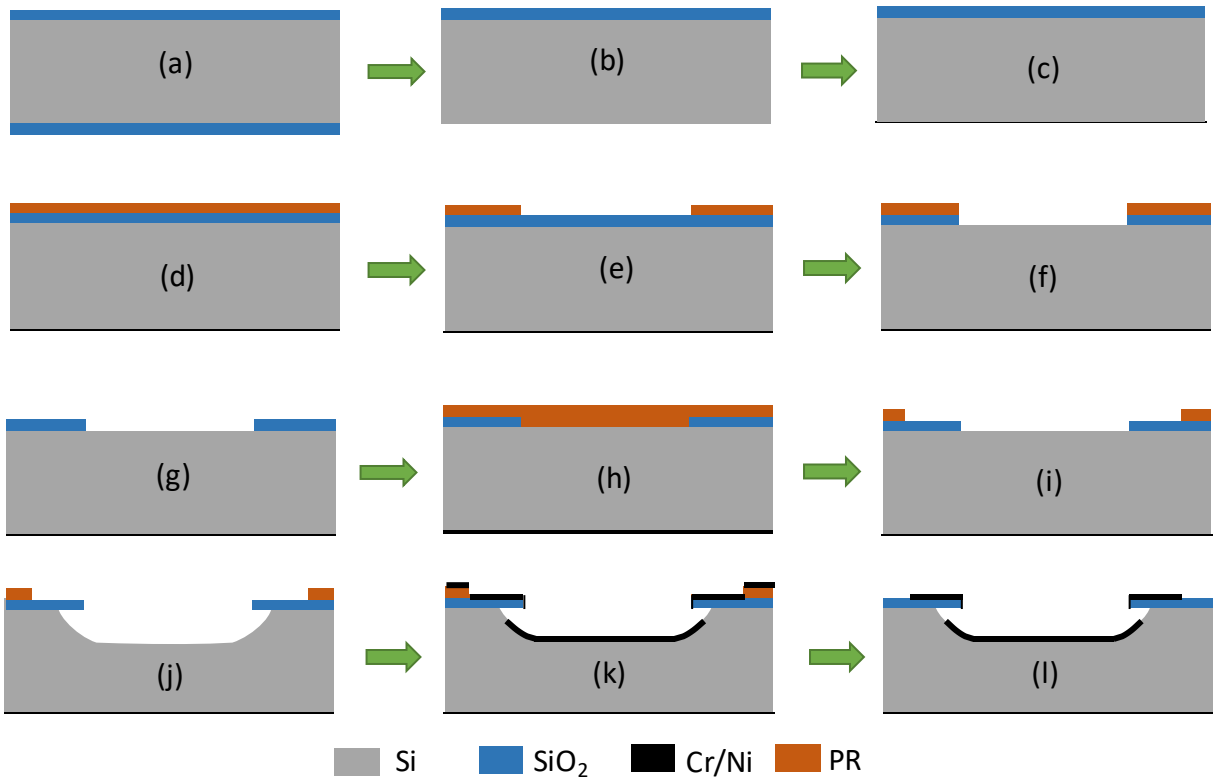


Figure 4.2. Schémas des étapes de fabrication pour la deuxième génération de micro réacteurs (a) Wafer de silicium oxydé thermiquement → (l) Micro réacteur cavité avec électrodes métalliques.

Les étapes (a) à (e) sont les mêmes que celles présentées dans le Chapitre 2 à la différence que le masque utilisé pour la photolithographie en étape (e) est légèrement modifié. Dans ce procédé, le premier niveau de lithographie ne doit faire apparaître que les trous afin d'effectuer la gravure SiO_2 seulement aux positions où l'on veut que la décharge s'initie. Le masque pour le premier niveau de lithographie est présenté en Figure 4.3 (a). Comme précédemment, 4 micro réacteurs seront présents par puce de 2x2 cm^2.

(f) Les futures cavités étant maintenant délimitées par la résine, il est possible d'ouvrir les 8 µm d'épaisseur d'oxyde afin d'avoir accès au silicium. Comme pour la première génération de micro réacteurs, la gravure est réalisée au moyen du réacteur Corial® avec des temps ON limités à 5 min afin de ne pas brûler la résine et pour qu'elle puisse être retirée facilement ensuite.

(g) Après vérification de la fin d'attaque de la gravure du SiO_2 par profilométrie, il est possible de retirer la résine par un bain d'acétone, suivi d'un rinçage à l'IPA et d'un séchage au diazote. On pourrait effectuer la gravure de Si de façon isotrope en gardant

la même résine, mais ce procédé de fabrication nécessite une deuxième étape de lithographie pour définir les pistes des électrodes supérieures. Cela impliquerait un nouveau dépôt et développement de résine qui pourrait amener à des résidus de résine dans la cavité (notamment sur les bords) difficile à insoler et à développer correctement.

(h) Cette étape consiste à déposer la deuxième couche de résine qui servira pour le deuxième niveau de lithographie définissant les pistes pour les électrodes supérieures. Elle est précédée par une étape de délaquage sous un plasma d'oxygène pour préparer la surface.

(i) L'insolation est effectuée au travers du masque présenté en Figure 4.3 (b). Il est équivalent au masque de première génération en omettant les trous au centre des pistes. La qualité de cette lithographie est moins importante que la précédente car elle ne concerne que les contours extérieurs des électrodes. La partie critique ici est de bien s'assurer qu'aucun résidu de résine ne subsiste dans les trous. En effet, s'il reste de la résine au fond des cavités, la gravure isotrope de silicium aura des défauts et c'est tout le dispositif qui sera défectueux. Afin de s'affranchir de cela, une insolation de densité d'énergie plus élevée de $250\ mJ.cm^{-1}$ est effectuée et le développement est réalisé pendant au moins 4 min. Afin de contrôler les motifs, avant d'être séchée, la plaquette est inspectée sous un microscope optique polarisé (pour ne pas faire une nouvelle insolation). Si des résidus de résine sont visibles, le développement est prolongé dans le bain de AZ400k : EDI, sinon le wafer est directement séché sous diazote.

(j) Le masque de résine déposé sert à délimiter les pistes pour les électrodes supérieures. Mais avant le dépôt, il faut réaliser la gravure isotrope du silicium. Celle-ci est effectuée par la même recette que pour la première génération de micro réacteur. La profondeur de la cavité est contrôlée par le temps de gravure. La vitesse de gravure est d'environ $1{,}25\ \mu m.min^{-1}$. Une fois gravé, le wafer est directement placé sous vide dans l'enceinte PulP afin de limiter la contamination et l'oxyde natif en surface du silicium.

(k) Désormais, la plaquette est constituée principalement de résine avec des zones ouvertes donnant sur du SiO_2. A l'intérieur de ces zones, des cavités de silicium sont formées dont une partie est cachée par du SiO_2. Le dépôt de nickel est effectué à 10 µbar dans l'argon avec une puissance un peu plus importante que pour la première génération (150 W – 365 V et 0,44 A) pour assurer un dépôt épais dans le fond des cavités. La durée du dépôt est un peu plus longue (minimum 40 min) pour atteindre une épaisseur de nickel suffisante. Lors de cette métallisation, il est important que le porte-substrat reste en rotation afin d'avoir un dépôt le plus homogène possible dans les cavités. Une couche d'accroche de chrome est également pulvérisée au préalable pour assurer une bonne adhérence du nickel.

(l) Une fois métallisé, le wafer est placé dans un bain d'acétone pour procéder au lift-off du métal déposé sur la résine. Après rinçage à l'IPA et séchage au diazote, les micro dispositifs sont terminés.

En jouant sur la gravure sous masque, ce procédé de fabrication permet de déposer les électrodes supérieures et inférieures au même moment sans créer de court-circuit. Ceci est bien sûr possible si, et seulement si, le silicium est gravé de façon isotrope et qu'aucun défaut dû à des résidus de résines ou autre ne sont apparus. Avec un peu de pratique, il faut compter moins de 15 heures pour réaliser un wafer complet contenant environ 50 micro réacteurs indépendants. Les différents motifs présents sur le masque sont détaillés en Annexe A.

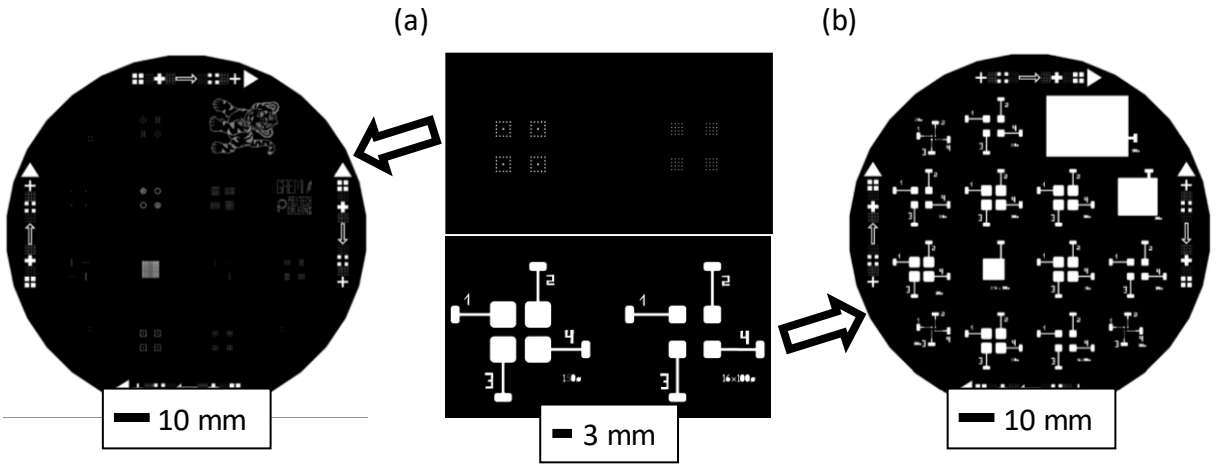


Figure 4.3. Schémas à différentes échelles des masques servant pour (a) le premier et (b) le deuxième niveau de lithographie pour la fabrication des micro réacteur de la deuxième génération.

4.1.2 Caractérisation du micro réacteur avant utilisation

4.1.2.1 Micro réacteur sans défaut de fabrication

La deuxième génération de micro réacteurs est désormais prête à l'utilisation. Néanmoins, avant de commencer à investiguer le comportement et les propriétés de la décharge, il est nécessaire de bien définir la géométrie et les particularités des micro dispositifs obtenus avec ce procédé. Les Figure 4.4 (a) et (b) présentent respectivement la vue du dessus et la vue en coupe (avec un angle de 25°) au MEB d'une cavité avec électrodes en nickel. La profondeur de cette cavité est de 55 µm et l'undercut correspondant est de 35 µm, ces dimensions correspondent à la taille intermédiaire des cavités présentées dans ce manuscrit. Même s'il existe une faible différence entre la profondeur de la cavité et la gravure sous masque, on peut considérer que cette gravure est isotrope. De plus, si l'on regarde la Figure 4.4 (c), qui représente une matrice de cavités qui s'est clivée selon le plan inférieur avant dépôt du nickel, on observe que le fond des cavités semble plat sur le diamètre du trou puis remonte en suivant une courbe jusqu'au diélectrique. Cette figure laisse à penser que toutes les cavités d'une matrice ont l'air d'être gravées à la même vitesse, ceci est un élément essentiel afin de pouvoir faire l'hypothèse qu'elles sont toutes équivalentes.

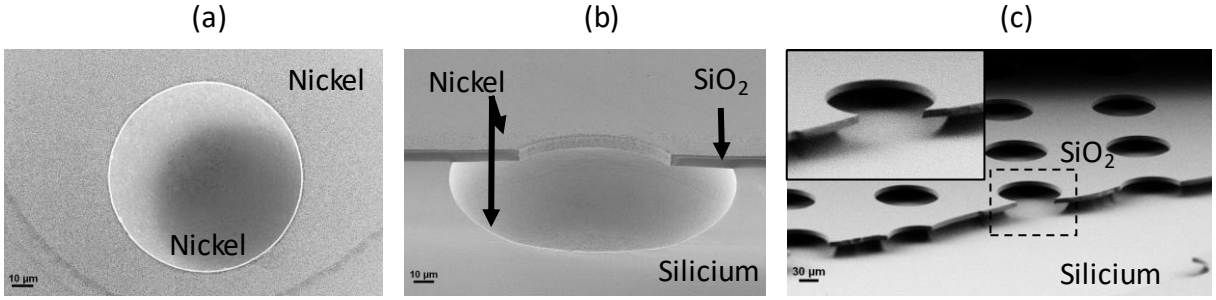


Figure 4.4. (a) Vue du dessus au MEB d'une cavité de deuxième génération de 100 µm de diamètre. (b) Vue de coupe au MEB avec un angle de 25° d'une cavité de deuxième génération de 100 µm de diamètre et de 50 µm de profondeur. (c) Vue en coupe au MEB avec un angle de 20° d'une matrice de cavités avant dépôt métallique. Insert : Zoom sur une cavité.

Le premier constat est que la géométrie présente peu de différence avec les micro réacteurs de première génération avec électrodes inférieure en silicium et supérieure en nickel, hormis qu'ici, les deux sont en nickel. Néanmoins, lorsqu'on s'attarde un peu plus sur le dépôt de nickel, on remarque une différence notable : le dépôt sur la zone verticale du diélectrique, visible sur l'image en coupe de la Figure 4.5 (c). Le nickel présent sur cette zone de diélectrique est relié directement à la couche mince supérieure de nickel et devra donc être aussi considéré comme partie intégrante de l'électrode supérieure.

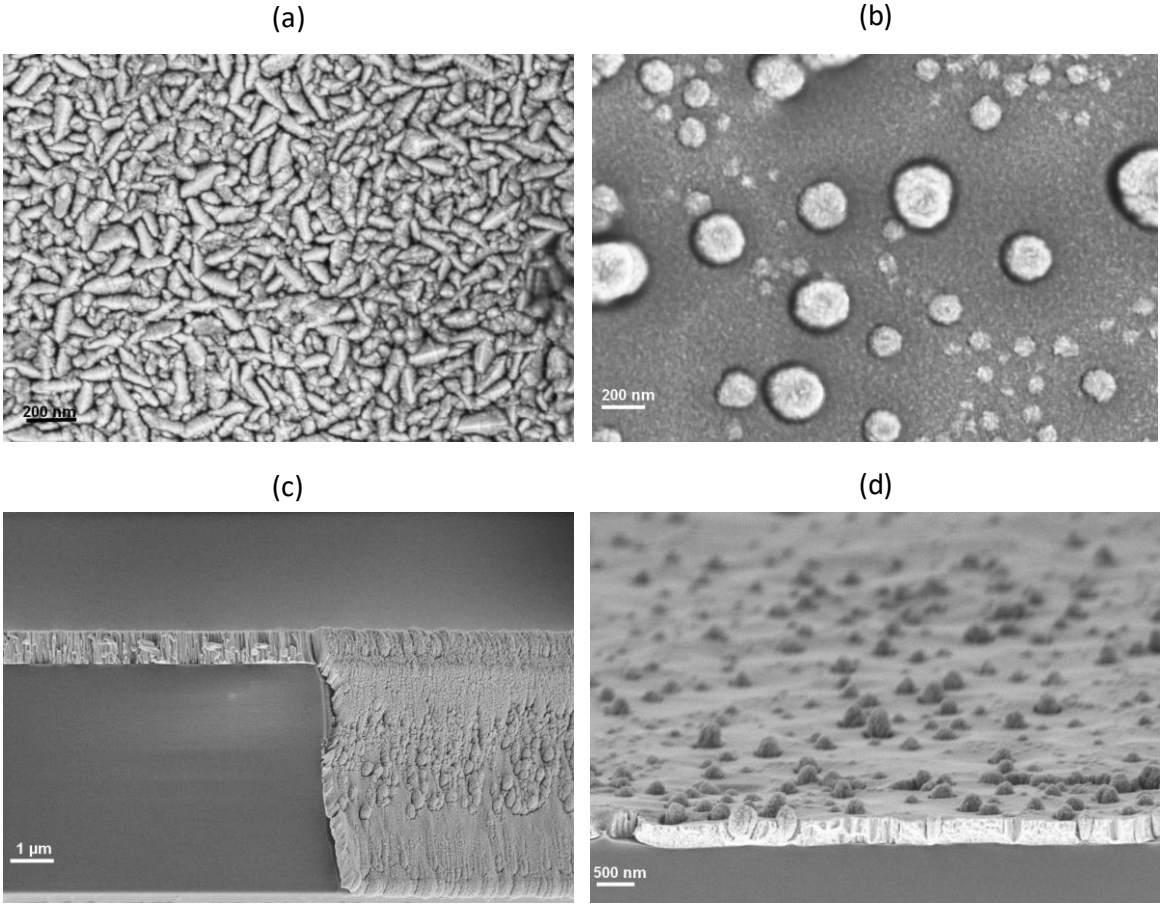


Figure 4.5. (a) Vue du dessus et (c) vue en coupe du dépôt de nickel sur le SiO_2 servant d'électrode supérieure. (b) Vue du dessus et (d) vue en coupe du dépôt de nickel sur le Si servant d'électrode inférieure.

Les deux films constituants les électrodes supérieures et inférieures, bien que déposés en même temps, montrent des différences notables. Tout d'abord, l'épaisseur de la couche supérieure est d'environ 1 µm alors que celle présente dans la partie plane au fond de la cavité est d'environ 350 nm. Cette différence a été attribuée à l'écart de hauteur entre les deux surfaces de dépôt. En effet si l'on compare 4 cavités de même diamètre, mais avec des profondeurs différentes (0, 25, 55 et 75 µm) on remarque que l'épaisseur diminue de façon quasi linéaire avec la profondeur (Figure 4.6). On considère que dans nos conditions pour avoir une couche assez épaisse sans avoir recours à un temps de dépôt trop long, il ne faut pas dépasser un rapport d'aspect de 1 entre le diamètre et la profondeur de la cavité.

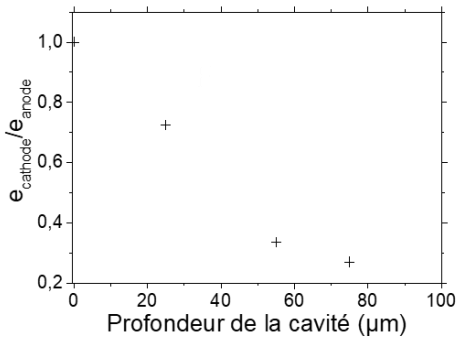


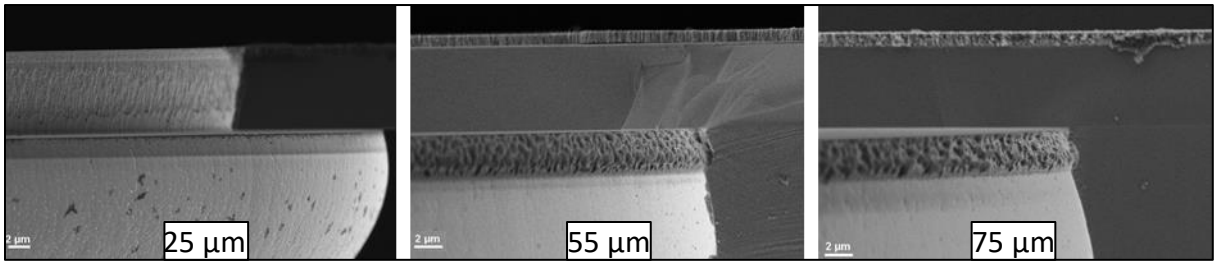
Figure 4.6. Ratio entre les épaisseurs de la couche servant d'anode déposée sur le SiO_2 et de la couche servant de cathode déposée sur le silicium en fonction de la profondeur de gravure de la cavité.

La deuxième différence entre les deux films est que leur état de surface est très différent. Pour la couche supérieure visible en Figure 4.5 (a), on observe des grains bien définis qui proviennent d'une croissance colonnaire. Pour la couche inférieure visible en Figure 4.5 (b), la surface paraît plus lisse avec une croissance colonnaire limitée. Cette différence peut provenir de la nature des substrats sur lequel le nickel se dépose. En effet, sur le silicium connecté au porte substrat, l'énergie des atomes incidents diffuse plus facilement alors que sur le SiO_2, moins bon conducteur, les atomes disposent de plus d'énergie pour se réorganiser et former des îlots qui provoquent une croissance en colonnes. Les particules (boules) présentent sur la surface du nickel déposé dans le fond des cavités sont attribuées à des défauts présents sur la surface de silicium suite à la gravure isotrope. Ces derniers peuvent provenir de micro masquage causés par des résidus de résines non développés. Un autre paramètre important est la conformité du dépôt notamment dans les parties de la cavité qui remontent vers le diélectrique. Effectivement, si la couche de nickel ne se dépose pas dans cette zone, cela implique que du silicium sera toujours « visible » par le plasma et que le phénomène de destruction présenté précédemment pourra intervenir. Par imagerie électronique, il est possible de voir la couche de nickel déposée sur les bords de la cavité. Néanmoins, plus on remonte vers le diélectrique plus l'épaisseur du film se réduit et il arrive un moment où l'on ne peut plus distinguer si une couche est réellement présente ou non.

Afin de mieux définir la zone de dépôt métallique à l'intérieur de la cavité, nous avons initié un plasma contenant du SF_6 qui grave le silicium, mais pas le nickel. Le réacteur de gravure Corial® a été utilisé dans les mêmes conditions que pour l'ouverture des cavités de

silicium, le temps de gravure a été fixé à 2 min. La gravure sous masque pour les trois profondeurs de cavités étudiées est présentée en Figure 4.7 (a). On observe pour les deux profondeurs les plus importantes que la gravure est visible jusqu'à environ 3 µm sous le SiO_2. Pour la plus faible profondeur (25 µm), quasiment aucune gravure n'est visible, ce qui semble indiquer qu'une très fine couche de nickel était présente sur toute la surface de silicium, même dans la partie à proximité immédiate du SiO_2. Ces résultats indiquent que seule une faible surface de la cavité n'est pas recouverte de nickel dans le cas des profondeurs de 50 et 75 µm.

(a)



(b)

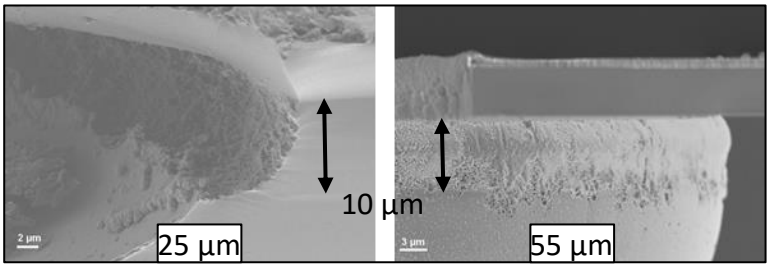


Figure 4.7. (a) Vue en coupe de la gravure du silicium avec le réacteur Corial® sous le masque de SiO_2 après dépôt de nickel pour les 3 profondeurs de cavités (25, 55 et 75 µm). (b) Vue en coupe du micro réacteurs avec électrodes métalliques après 10 sec de plasma d'argon à 500 Torr avec 1 % de SF_6 pour deux profondeurs de cavités différentes (25 et 55 µm).

Le plasma utilisé lors de la gravure en chimie de SF_6 (dans le réacteur Corial®) est un plasma basse pression produisant des radicaux de fluor qui ne réagissent spontanément qu'avec le silicium et pas avec le nickel. Afin de tester la résistance du dépôt lorsqu'il est très fin, un plasma d'argon à 500 Torr avec 1 % de SF_6 a été initié directement dans le micro réacteur pendant 10 sec. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.7 (b) pour des profondeurs de cavité de 25 et 55 µm. On remarque que le silicium a été gravé jusqu'à une distance de 10 µm sous le diélectrique dans les deux cas alors que la gravure s'étendait au maximum sur 3 µm pour 55 µm de profondeur quand on avait utilisé le réacteur de gravure CORIAL®. Cette différence avec la précédente étude peut provenir du fait que les densités de puissance mises en jeu dans le micro réacteur sont beaucoup plus importantes et qu'un phénomène de pulvérisation de la fine couche de nickel apparait. De plus le silicium peut se faire graver de façon isotrope ce qui peut provoquer une sorte de lift-off du nickel lorsque celui-ci se retrouve sans support. Dans le cas d'une cavité plus profonde (Figure 4.7 (b) 55 µm), on observe beaucoup moins ce phénomène : la couche de nickel semble avoir mieux résisté. Cela peut

s'expliquer par le fait que le plasma ne recouvre pas toute la surface de la cathode. Il est plutôt positionné dans la partie visible (en vue de face), et il n'est donc pas en contact direct avec la couche la moins épaisse de nickel. Nous reviendrons sur ce phénomène dans la Partie 4.2.

4.1.2.2 Micro réacteur avec défauts de fabrication

Toutes les caractéristiques géométriques des micro réacteurs présentées précédemment ont été données pour les cas idéaux. Néanmoins, lorsque le procédé n'était pas optimisé, des défauts pouvaient apparaître au cours de la fabrication et engendrer des micro réacteurs avec une forme qui diffère du motif souhaité initialement. Un exemple de défaut est présenté en Figure 4.8.

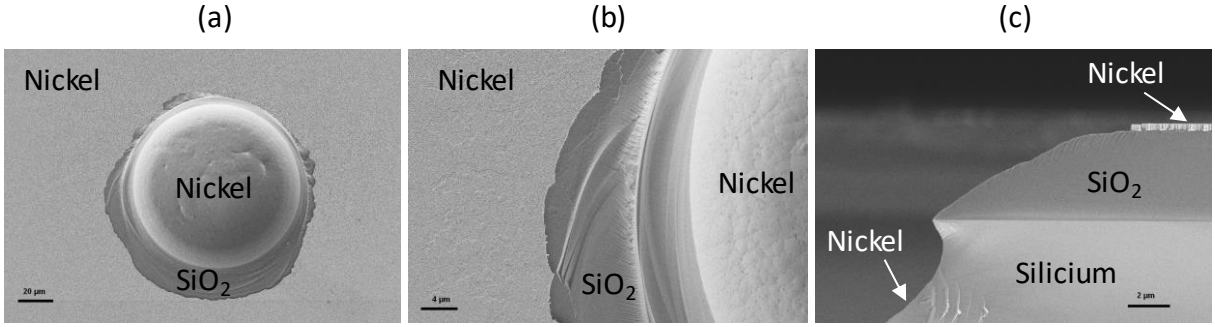


Figure 4.8. Vue du dessus à plusieurs échelles et vue en coupe d'un micro réacteur avant fonctionnement possédant un défaut de géométrie dû à la fabrication.

La Figure 4.8 présente deux vues de dessus et une vue en coupe d'une micro cavité avec des défauts apparus lors de la fabrication. Plusieurs défauts y sont visibles. D'abord, on remarque que la couche métallique de nickel ne semble pas être déposée de manière conforme. Il apparait clairement que sur le SiO_2 proche de la cavité, il n'y a pas de dépôt. Ensuite, on observe que les bords du diélectrique ne sont pas bien définis. Au lieu d'être verticaux, ils forment une pente d'environ 45° (Figure 4.8. (c)). Enfin, on note qu'il n'y a pas de gravure sous masque sous le SiO_2. Cet exemple de modification de la géométrie peut venir d'un mauvais contrôle lors de la lithographie pour ouvrir les trous dans le diélectrique. En effet, si une surexposition ou un surdéveloppement a été effectué lors de cette étape, la résine aux abords de la cavité a pu être endommagée provoquant une attaque du diélectrique qui, normalement, est protégé par le masque de résine lors de la gravure anisotrope du SiO_2. Un petit défaut apparaissant au cours d'une des étapes de fabrication peut avoir des conséquences importantes sur le dispositif.

Malgré que le micro réacteur est toujours constitué d'un sandwich électrode/diélectrique/électrode, les défauts engendrés lors de la fabrication vont modifier les propriétés et les caractéristiques de la décharge. Notamment, le fait que l'électrode supérieure ne soit pas déposée uniformément autour de la cavité induit une modification de la distance inter électrodes et donc une tension de claquage différente. De plus, sans gravure sous masque, la probabilité d'obtenir un court-circuit entre l'anode et la cathode dû à la pulvérisation et au redépôt du matériau de la cathode sera plus élevée.

4.2 Analyse de la décharge

4.2.1 Effet du matériau sur la stabilité

Il est désormais possible de comparer les performances des micro réacteurs avec électrodes inférieures en silicium à celles réalisées en nickel. Pour cela un micro réacteur de type « cavité » isotrope a été utilisé. Le diamètre gravé de silicium est de 100 µm sur une profondeur de 25 µm. Le micro réacteur a été testé dans l'hélium pour des pressions allant de 75 à 1000 Torr. Pour chaque pression, un minimum de 5 rampes d'allumage avec un signal de tension triangulaire comme présenté dans les chapitres 2 et 3 a été réalisé. La Figure 4.9 présente les caractéristiques électriques et les photographies de la décharge à pression atmosphérique (750 Torr) pour les 3 dernières conditions réalisées. Le courant maximal atteint 300 µA ou 2,2 mA selon la résistance de ballast utilisée et l'augmentation de la tension appliquée.

Les 3 courbes V-I représentent l'évolution de la décharge pour les 3 courants injectés. Une photographie de la décharge au maximum du courant est également présentée. La tension de claquage de cette microdécharge à pression atmosphérique dans l'hélium est d'environ 200 V. Suite au claquage, pour des résistances de ballast supérieures à 1 MΩ, la décharge entre dans un régime dit auto impulsionnel jusqu'à des valeurs de courant de l'ordre de 150 µA. On ne l'observe pas pour des résistances plus faibles (330 kΩ) puisque, dès que la microdécharge s'allume, le courant injecté atteint une valeur au-delà de la région auto impulsionnelle. Ce régime particulier sera détaillé dans la Partie 4.3.1.

Pour des courants supérieurs, compris entre 150 et 250 µA, on observe que la tension de décharge reste constante quand on augmente le courant. Ce comportement est caractéristique d'une décharge DC en régime normal, où le plasma ne recouvre pas toute la surface de la cathode. Visuellement, on observe une augmentation de l'intensité lumineuse qui s'étend jusqu'aux bords de la cavité. Pour des courants plus élevés ($> 250\ \mu A$) , on remarque que la tension de la décharge augmente si on augmente le courant injecté. Ce comportement est représentatif d'une décharge en régime anormal. Visuellement, la surface d'émission du plasma reste la même mais son intensité lumineuse augmente et les contours de la décharge sont mieux définis. Cette plus forte émission provient de l'augmentation de la densité de courant dans ce régime. Lorsque le courant maximal injecté est encore plus important (entre 2 et 2,3 mA), la décharge rentre dans un régime fortement anormal, probablement proche de la transition au régime d'arc. Une hystérésis apparaît pour I > 2 mA : sur la phase retour : une tension plus élevée est relevée pour un même courant injecté. Ce phénomène est attribué à un effet thermique et a été étudié de manière approfondi dans des travaux précédents [7]. Une deuxième hystérèse, qui est visible à faible courant, indique quant à elle que la décharge peut rester allumer jusqu'à un plus faible courant. Concernant l'émission lumineuse, les paramètres d'exposition de la caméra ont été volontairement gardés inchangés pour pouvoir comparer les images. La photographie au courant maximal injecté présente une saturation d'intensité due à la trop forte émission.

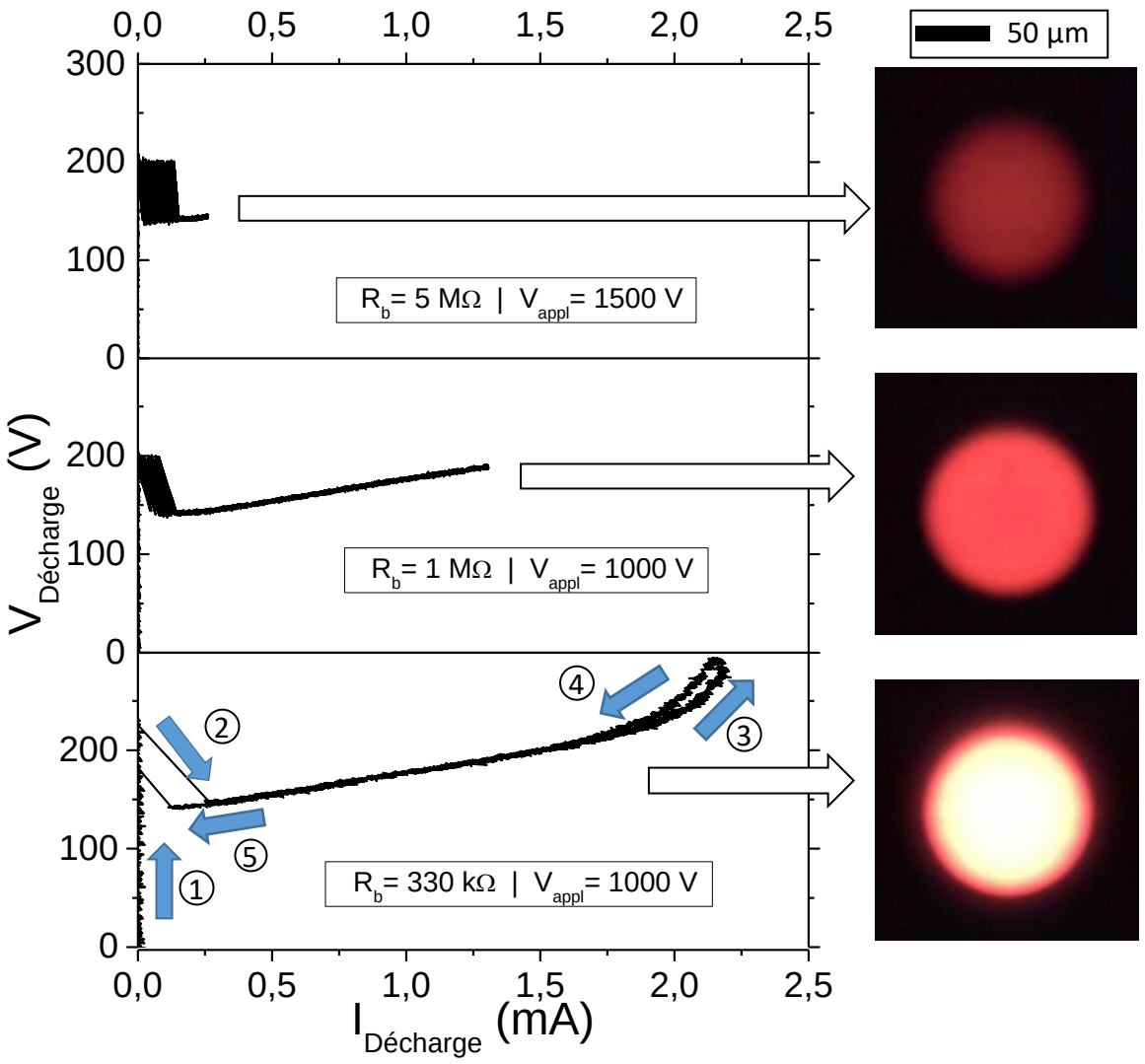


Figure 4.9. Courbes V-I de la décharge à pression atmosphérique dans l'hélium pour 3 courants injectés différents et les photographies au maximum de courant injecté correspondantes. Conditions expérimentales : hélium, 750 Torr, diamètre 100 µm, configuration de type cavité, profondeur 25 µm.

Même après environ 50 expériences, soit plus de 200 cycles de tension, aucune instabilité électrique ou optique n'a été observé. Au total, la décharge a été allumée durant plus de 20 min avec des densités de courant allant jusqu'à $j \sim 10^5\ A.m^{-2}$. Pour les mêmes paramètres, avec électrode inférieure en silicium en polarité directe, la microdécharge devenait très instable en moins d'une minute. Ce changement de comportement est directement lié au matériau utilisé comme cathode. L'ajout d'une couche de nickel sur le silicium a permis de s'affranchir du mécanisme de formation de bulles et de destruction du micro réacteur présenté le Chapitre 3. D'autres matériaux en remplacement du nickel ont également été testés. Le procédé de fabrication est le même que pour ceux avec électrodes en nickel avec le dépôt des couches métalliques effectué par pulvérisation magnétron. La Figure 4.10 présente les courbes V-I pour des micro réacteurs avec des électrodes en molybdène ou en chrome fonctionnant dans l'hélium ou dans l'argon à pression

atmosphérique. Le diamètre des cavités est fixé à 150 µm pour les deux micro réacteurs. La profondeur de la cavité avec une couche de chrome est la même que celle présentée précédemment en nickel, soit 25 µm, par contre celle en molybdène est moins profonde, environ 15 µm.

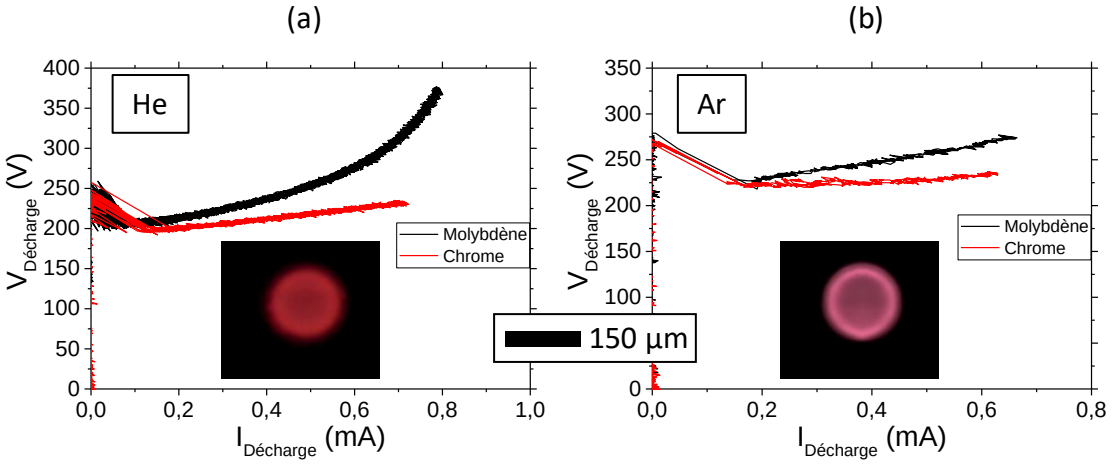


Figure 4.10. Courbes V-I de la décharge à pression atmosphérique dans (a) l'hélium et (b) l'argon pour des micro réacteurs avec électrodes en molybdène (courbes noires) et en chrome (courbes rouges). Inserts : Photographies de la décharge correspondante au maximum de courant pour les cathodes en chrome.

Comme pour les micro réacteurs avec électrodes en nickel, les courbes V-I en Figure 4.10 (a) des décharges dans l'hélium à pression atmosphérique présentent des régimes anormaux avec la tension qui augmente quand le courant augmente. Il est très clairement visible que le régime anormal est plus marqué pour le cas du molybdène dont la cavité est moins profonde. Sa surface disponible de cathode étant plus faible, le plasma recouvre plus rapidement l'ensemble de la surface. Les courbes présentées en Figure 4.10 (b) correspondent à des décharges dans l'argon à pression atmosphérique. La décharge dans le micro réacteur en molybdène présente toujours un régime anormal. Pour la décharge sur cathode en chrome, le plasma semble être dans un régime normal. En suivant l'évolution à la caméra rapide, le plasma met plus de temps à recouvrir totalement la cathode en chrome dans le cas de l'argon. Ce comportement, indépendant du matériau de cathode, sera expliqué dans la Partie 4.2.2.

Pour résumer, l'ajout d'une couche métallique, qu'elle soit en nickel ou autre métal, permet de s'affranchir des instabilités obtenues dans le cas des micro réacteurs de silicium. D'après le mécanisme proposé dans le Chapitre 3, le point limitant est la couche d'oxyde non conductrice qui se charge au cours de la formation des bulles. Dans le cas d'une cathode métallique, on n'observe pas de phénomène de formation de bulles à la surface et la fine couche d'oxyde native est suffisamment conductrice pour éviter un phénomène de charges résiduelles à la surface. Les micro réacteurs ont désormais une durée de vie bien plus importante et il donc alors possible d'étudier les propriétés de la décharge en fonction de différents paramètres tels que le gaz, la pression ou la géométrie du réacteur.

4.2.2 Comportement en fonction du gaz

Comme pour tout réacteur plasma, qu'il fonctionne à basse ou haute pression, le type de gaz utilisé pour initier la décharge va fortement affecter les mécanismes mis en jeu et provoquer des modifications du comportement du plasma. Pour étudier les différences entre plusieurs gaz dans notre cas, il est nécessaire de conserver la même géométrie de réacteur afin de pouvoir faire des comparaisons. Un micro réacteur de type cavité avec électrodes inférieure et supérieure en nickel est utilisé. Son diamètre est de 100 µm et sa profondeur de 55 µm. La décharge a été initiée pour des pressions allant de 150 à 900 Torr dans 3 gaz différents : l'hélium, l'argon et le diazote. Le courant maximal injecté est d'environ 1 mA, cela correspond, pour cette géométrie, à des densités de courant de l'ordre de $j \sim 3.10^4\ A.m^{-2}$.

La Figure 4.11 (a) présente les courbes V-I obtenues dans l'hélium pour 5 pressions différentes. A basse pression (150 Torr), la microdécharge suit un régime anormal avec une pente linéaire bien marquée d'environ 200 V/mA. Il faut noter dans ce cas que les 4 microdécharges présentes sur la puce sont allumées. La cathode de tous les micro réacteurs est commune et la pression étant assez basse, l'anode alimentée suffit pour initier toutes les décharges malgré une distance inter électrode élevée (environ 1 mm). Le courant injecté dans chaque cavité est donc réparti entre les 4 microdécharges. Le régime anormal traduit une surface de cathode totalement recouverte par le plasma. Par visualisation à la caméra rapide, la décharge est intense dans la cavité, mais elle s'étend également en dehors. Lorsque le courant et la tension augmentent encore, une chute de tension couplée à une augmentation de courant apparaît à 300 V et 0,7 mA. Cela correspond à une transition vers une « macro » décharge qui apparait entre l'électrode supérieure et le bord de la puce (qui est relié à la masse). Cette décharge n'endommage pas le micro réacteur et peut-être évitée par l'ajout d'un diélectrique type ruban adhésif Kapton sur les extrémités de la puce.

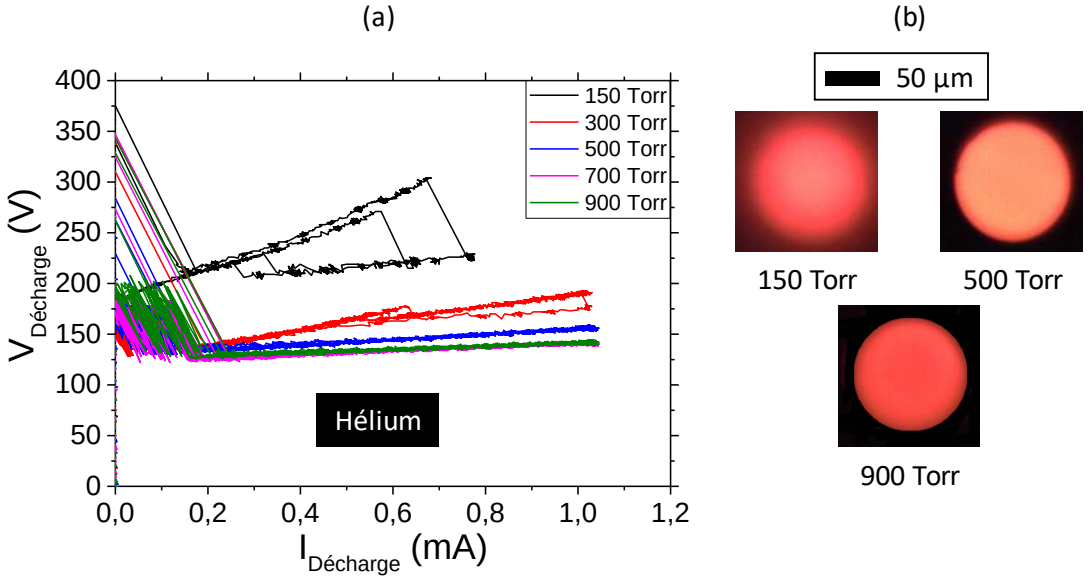


Figure 4.11. (a) Courbes V-I de la décharge dans l'hélium pour des pressions allant de 150 à 900 Torr. (b) Photographies de la décharge dans l'hélium pour 150, 500 et 900 Torr. Conditions expérimentales : hélium, diamètre 100 µm, configuration de type cavité, profondeur 55 µm.

En augmentant la pression jusqu'à 300 Torr, la microdécharge ne s'allume plus que dans le micro réacteur connecté à la haute tension. La courbe V-I suit toujours un régime anormal, mais moins marqué que pour 150 Torr (≈ 100 V/mA). De la même manière que précédemment, lorsque la tension appliquée augmente trop, une décharge parasite apparaît (visible par une chute de tension sur la courbe V-I). Cette fois, au lieu d'une macro décharge, il s'agit juste d'une décharge s'initiant dans un micro réacteur voisin. Ce phénomène n'apparaît pas pour les pressions égales ou supérieures à 500 Torr dans cette géométrie. En effet, comme on le voit sur la courbe V-I, pour une pression de 500 Torr, la décharge suit un régime qualifié de « quasi-normal » avec une tension de décharge aux alentours de 150 V pour un courant allant jusqu'à 1 mA (≈ 22 V/mA). Pour les hautes pressions (700 et 900 Torr), les courbes V-I, pour des courants > 0,2 mA se superposent et la décharge suit un régime normal. Les photographies par caméra rapide pour les plus hautes pressions présentent un plasma homogène en intensité sur toute la surface de cathode visible et bien confiné à l'intérieur du diamètre contrairement à 150 Torr.

Concernant les décharges dans l'argon, la Figure 4.12 (a), présentant les courbes V-I de la décharge pour 5 pressions différentes, montrent des comportements similaires à ceux dans l'hélium. A basse pression, un fort régime anormal est présent avec l'observation de plusieurs microdécharges parasites allumées. Puis, en augmentant la pression, ce régime anormal se transforme en régime quasi-normal. La tension de décharge est légèrement supérieure dans l'argon (environ 200 V) en comparaison de celle dans l'hélium (150 V). Les photographies du plasma sont également comparables : une luminosité intense pour les basses pressions avec une légère extension en dehors de la cavité (moins visible pour l'argon) ; Une intensité homogène pour les pressions entre 300 et 700 Torr avec un courant injecté d'environ 1 mA. La différence la plus marquante apparaît à plus hautes pressions. Contrairement à l'hélium, la partie visible de la cathode n'est pas remplie de façon uniforme par le plasma. On observe un anneau plus intense proche des bords dans le cas de l'argon. Ces observations sont faites à haute pression à 1 mA dans cette configuration de micro réacteur (100 µm de diamètre et 55 µm de profondeur). Néanmoins, on peut également observer ce phénomène à plus faible pression lorsque le courant injecté est plus faible ou alors lorsque les dimensions de la cavité sont plus importantes.

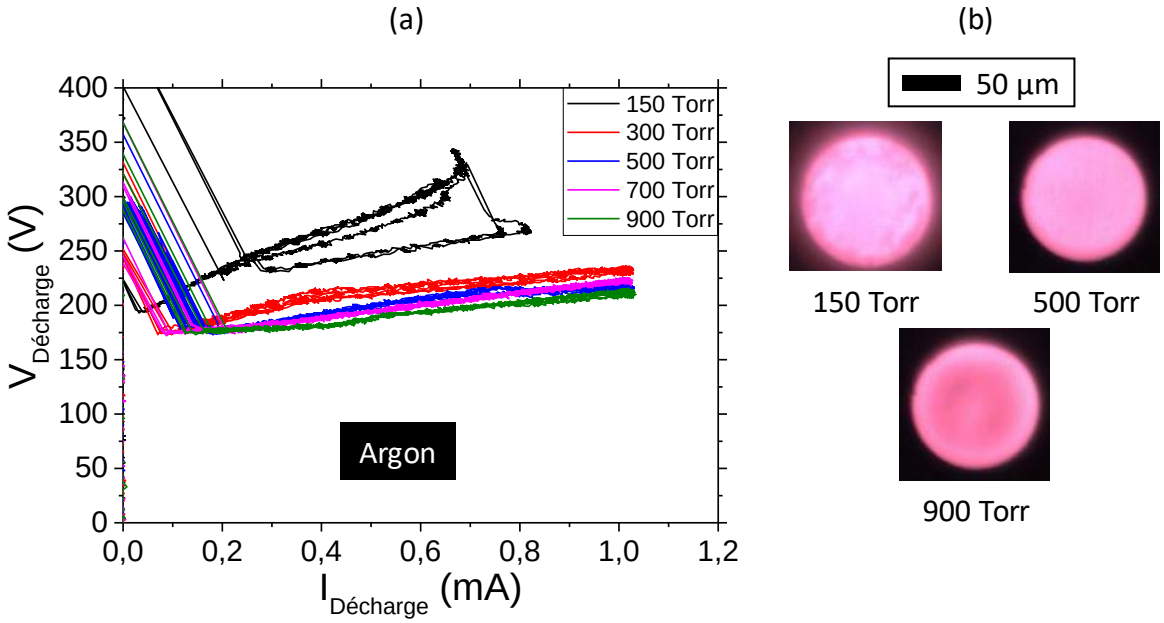


Figure 4.12. (a) Courbes V-I de la décharge dans l'argon pour des pressions allant de 150 à 900 Torr. (b) Photographies de la décharge dans l'argon pour 150, 500 et 900 Torr. Conditions expérimentales : argon, diamètre 100 µm, configuration de type cavité, profondeur 55 µm.

La Figure 4.13 présente les photographies et l'intensité mesurée par la caméra rapide pour un plasma à 500 Torr dans (a) l'hélium et (b) l'argon en fonction du courant injecté. Dans l'hélium, quel que soit le courant injecté (entre 200 µA et 1 mA), toute la surface visible de la cathode est recouverte par le plasma. Seule une augmentation de l'intensité lumineuse est visible avec l'augmentation du courant. Entre l'instant du claquage et le maximum de courant, l'intensité lumineuse a été multipliée par un facteur 6. Un mécanisme totalement différent est observé pour les décharges dans l'argon : pour les faibles courants, l'intensité lumineuse maximale est répartie sur un anneau proche des bords de la cavité. Elle est environ 2 fois supérieure à celle émise au centre de la cavité. Puis, avec l'augmentation de courant, l'anneau s'intensifie, mais moins rapidement qu'au centre. Au final, tout le diamètre s'uniformise et l'anneau disparaît.

La différence de comportement entre les deux gaz est attribué à la meilleure diffusion de l'hélium qui permet un allumage simultané directement sur toute la surface de cathode [50]. A 300 K, le coefficient de diffusion de l'hélium est évalué à $1{,}7.10^{-4}\ m^2.s^{-1}$ alors que celui de l'argon est évalué à $0{,}18.10^{-4}\ m^2.s^{-1}$ [51]. La décharge dans l'argon a tendance à d'abord s'initier aux positions de claquage préférentielles, c'est-à-dire proche de l'électrode supérieure, puis avec l'augmentation de courant de remplir progressivement la surface disponible de cathode. Ce comportement en anneau dans le cas de l'argon permet également de mettre en évidence la bonne symétrie du micro réacteur. En effet, si de trop gros défauts étaient présents, la microdécharge ne se répartirait pas de manière bien circulaire.

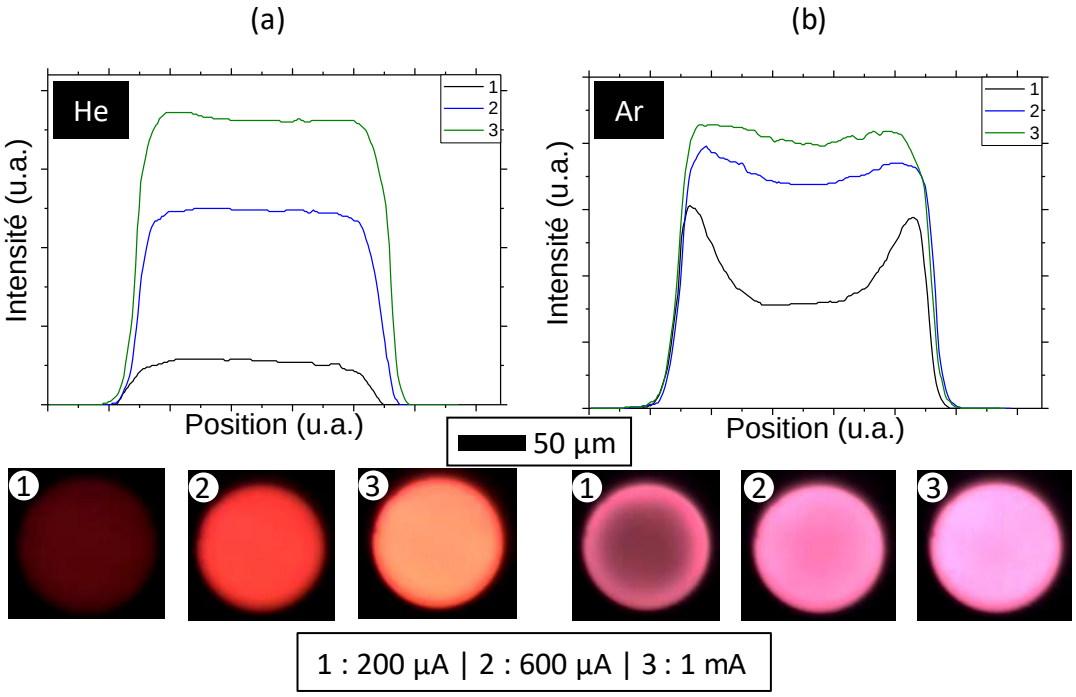


Figure 4.13.Photographies et courbes des intensités relatives captées par la caméra rapide au cours de l'allumage de la décharge à 500 Torr dans (a) l'hélium et (b) l'argon. Conditions expérimentales : diamètre 100 µm, configuration de type cavité, profondeur 55 µm.

L'hélium et l'argon sont les deux gaz principalement utilisés pour les travaux présentés dans ce manuscrit. Néanmoins, il est également possible d'initier la décharge dans d'autres gaz. Par exemple la Figure 4.14 illustre les caractéristiques électriques et optiques d'une décharge opérant dans le diazote de 150 à 900 Torr.

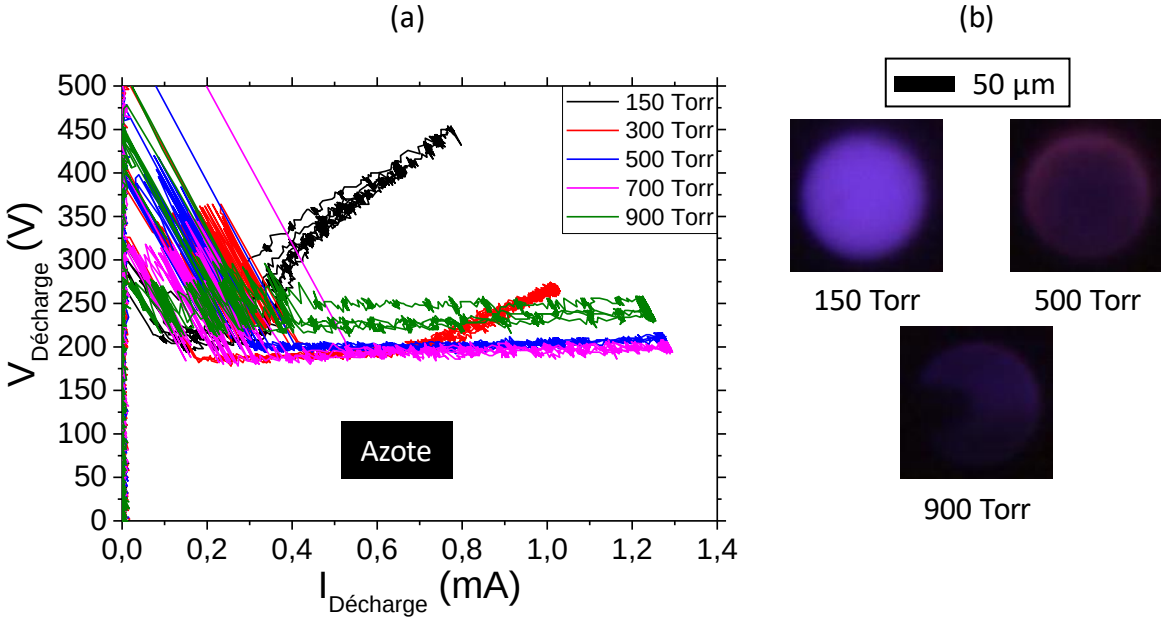


Figure 4.14. (a) Courbes V-I de la décharge dans le diazote pour des pressions allant de 150 à 900 Torr. (b) Photographies de la décharge dans le diazote pour 150, 500 et 900 Torr. Conditions expérimentales : diazote, diamètre 100 µm, configuration de type cavité, profondeur 55 µm.

A basse pression (150 Torr), un régime anormal est également observé avec un remplissage complet de la surface disponible. Pour une pression de 300 Torr, la caractéristique V-I suit d'abord un régime normal, puis passe en régime anormal aux alentours de 0,7 mA. Pour les plus hautes pressions (> 300 Torr), la microdécharge reste en régime normal. L'émission lumineuse maximale n'apparaît que sur un anneau comme dans le cas des décharges dans l'argon. En gardant le même raisonnement que plus haut, le coefficient de diffusion du diazote est évalué à $0{,}2.10^{-4}\ m^2.s^{-1}$ à 300 K [51]. Cette valeur est proche de celle pour l'argon. Dans le cas du diazote, plus de courant est nécessaire pour recouvrir la surface de cathode. Des densités de courant plus élevées sont ainsi obtenues et des instabilités peuvent apparaître si l'on désire atteindre le régime anormal à haute pression.

4.2.3 Effet de la géométrie du réacteur

Outre la nature du gaz utilisé pour faire fonctionner le micro réacteur, la géométrie de ce dernier va avoir une influence importante sur le comportement de la décharge. En particulier, les échelles mises en jeu dans ce type de configuration sont du même ordre de grandeur que la gaine du plasma. Comme donné précédemment, l'argon possède un coefficient de diffusion plus faible que celui de l'hélium, les décharges dans ce gaz peuvent donc être plus sensibles aux changements de géométries du micro réacteur. Le choix du gaz de décharge pour étudier les effets de la géométrie du réacteur sur la décharge s'est donc porté sur l'argon. Deux paramètres géométriques ont été évalués : la profondeur de la cavité et le diamètre d'ouverture. Les 3 profondeurs de cavités étudiées sont 25, 55 et 75 µm en plus de la configuration planaire pour un diamètre de 150 µm et une pression dans l'enceinte de 300 Torr. Dans le cas planaire, il n'y a pas de dépôt sur les bords du diélectrique. Les 3 diamètres d'ouverture retenus sont 50, 100 et 150 µm pour une profondeur de 55 µm et une pression dans l'enceinte de 750 Torr. Les pressions ont été choisies délibérément différentes pour mieux mettre en avant chaque effet. La Figure 4.15 présente les résultats obtenus pour les géométries avec une profondeur de cavité variable.

En Figure 4.15 (a) les différences entre les 4 profondeurs de cavités lors du fonctionnement à 300 Torr dans l'argon apparaissent clairement. Plus la gravure est profonde, plus la tension de décharge est faible et plus la microdécharge suit un régime normal. Cela est en accord avec le fait que plus la cavité a été gravée, plus la surface de cathode disponible est importante et donc que le régime normal est maintenu même avec de plus forts courants.

Une autre différence est observée par caméra rapide. L'espace occupé par le plasma varie en fonction du type de géométrie. La Figure 4.15 (b) présente les photographies et les courbes des intensités relatives pour un micro réacteur de type plan-plan et pour une cavité ayant une profondeur de 55 µm juste après le régime auto impulsionnel (≈ 150µA). Pour le même courant injecté, le plasma est d'avantage visible au centre du diamètre dans le cas plan-plan alors que le plasma est davantage localisé en périphérie pour la cavité de 55 µm de profondeur. Deux effets géométriques peuvent expliquer ce phénomène. Tout d'abord, le fait

d'avoir une cavité dans un cas et pas dans l'autre modifie les lignes de champ électrique et influe sur la répartition des densités de charges dans le volume et donc sur la position du plasma. Le deuxième effet est lié au procédé de fabrication des dispositifs. En effet, si l'on est en présence d'une géométrie planaire, la fabrication du micro réacteur fait que seul le dessus du diélectrique est recouvert par le métal de l'électrode supérieure. Pour les cavités gravées, en revanche, le métal est également présent sur les bords verticaux du SiO_2 ce qui modifie une nouvelle fois les lignes de champ électrique dans la cavité. On observe également par caméra rapide que plus la cavité est profonde plus le plasma semble localisé à l'intérieur de la cavité. Dans le cas d'une configuration planaire et notamment à basse pression, là où les gaines sont les plus épaisses, le plasma se situe à plutôt à l'extérieur du micro réacteur. L'étude de ce comportement sera complétée dans la partie *4.3.5 (Simulation de la décharge)*.

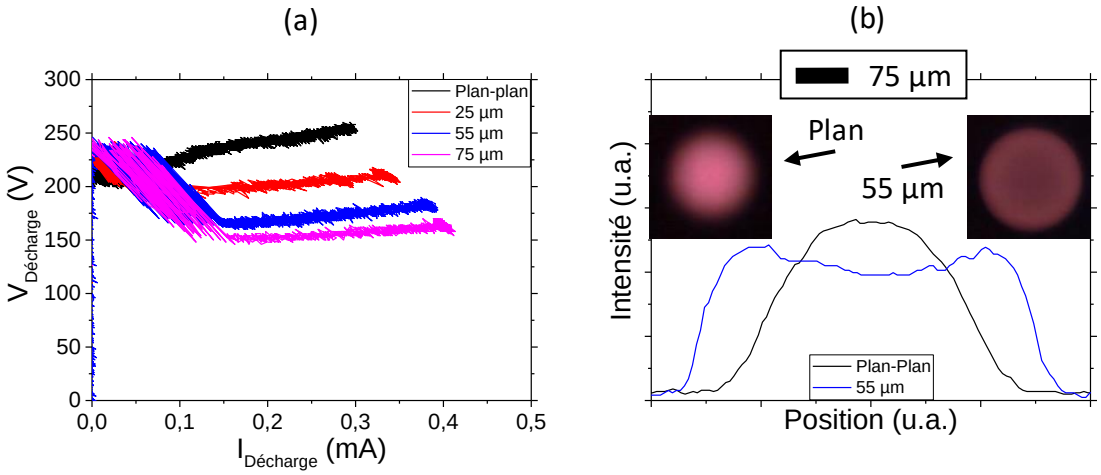


Figure 4.15. (a) Courbes V-I de la décharge dans l'argon à 300 Torr en fonction de la profondeur de la cavité pour un diamètre de 150 µm. (b) Courbes des intensités relatives captées par la caméra des micro réacteurs « plan-plan » et de type « cavité » de 55 µm de profondeur pour un courant injecté de 150 µA.

La Figure 4.16 illustre les différences sur les courbes V-I de la décharge lorsque le diamètre de la cavité est modifié. Plus le diamètre est faible, plus le régime anormal de la décharge est important. Ceci est également relié directement à la surface de cathode disponible pour l'extension de la microdécharge. Malgré le fonctionnement à pression atmosphérique dans l'argon, à faible diamètre (et faible surface de cathode), le plasma couvre l'ensemble de la surface de cathode dès l'allumage, ce qui provoque le régime anormal de la microdécharge.

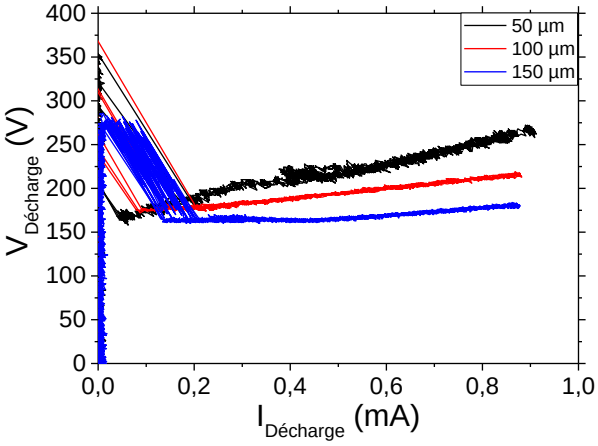


Figure 4.16. Courbes V-I de la décharge dans l'argon à pression atmosphérique en fonction du diamètre de la cavité pour une profondeur de 55 µm. Conditions expérimentales : argon, résistance de ballast 1 MΩ.

Ce phénomène est également visible par caméra rapide en fonction du courant injecté dans la microdécharge. Les photographies et les courbes d'intensités relatives sont présentées en Figure 4.17. Dans le cas du diamètre le plus faible (50 µm) et pour un courant de 0,3 mA, le plasma couvre déjà toute la surface de cathode mais n'est pas homogène en intensité lumineuse : la décharge suit un régime anormal. Puis lorsque le courant augmente à 0,6 puis 0,9 mA, toute la surface est couverte de manière homogène par le plasma. Pour le diamètre intermédiaire (100 µm), à un courant injecté de 0,3 mA toute la surface est également couverte par le plasma (régime anormal). Néanmoins, dans ce cas, une différence importante d'intensité lumineuse est observée. Le plasma est davantage localisé en périphérie de l'ouverture. Avec l'augmentation du courant le plasma s'homogénéise et fini par être totalement similaire sur toute la surface pour le maximum de courant (0,9 mA). Pour le plus grand diamètre étudié, à 0,3 mA, seuls les contours de la cavité sont recouverts par le plasma. La décharge suit un régime normal. Puis en augmentant le courant (0,6 mA), une légère transition est visible sur la caractéristique V-I. Ceci correspond à l'instant où le plasma recouvre la totalité de la surface de cathode. Pour le plus grand diamètre, même pour un courant injecté de 0,9 mA, le plasma n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface de cathode. Ceci confirme que, comme précisé précédemment, dans l'argon, le coefficient de diffusion est assez faible pour que le plasma ne couvre pas toute la surface de cathode si les dimensions du micro réacteur sont assez élevées et que le courant injecté soit faible.

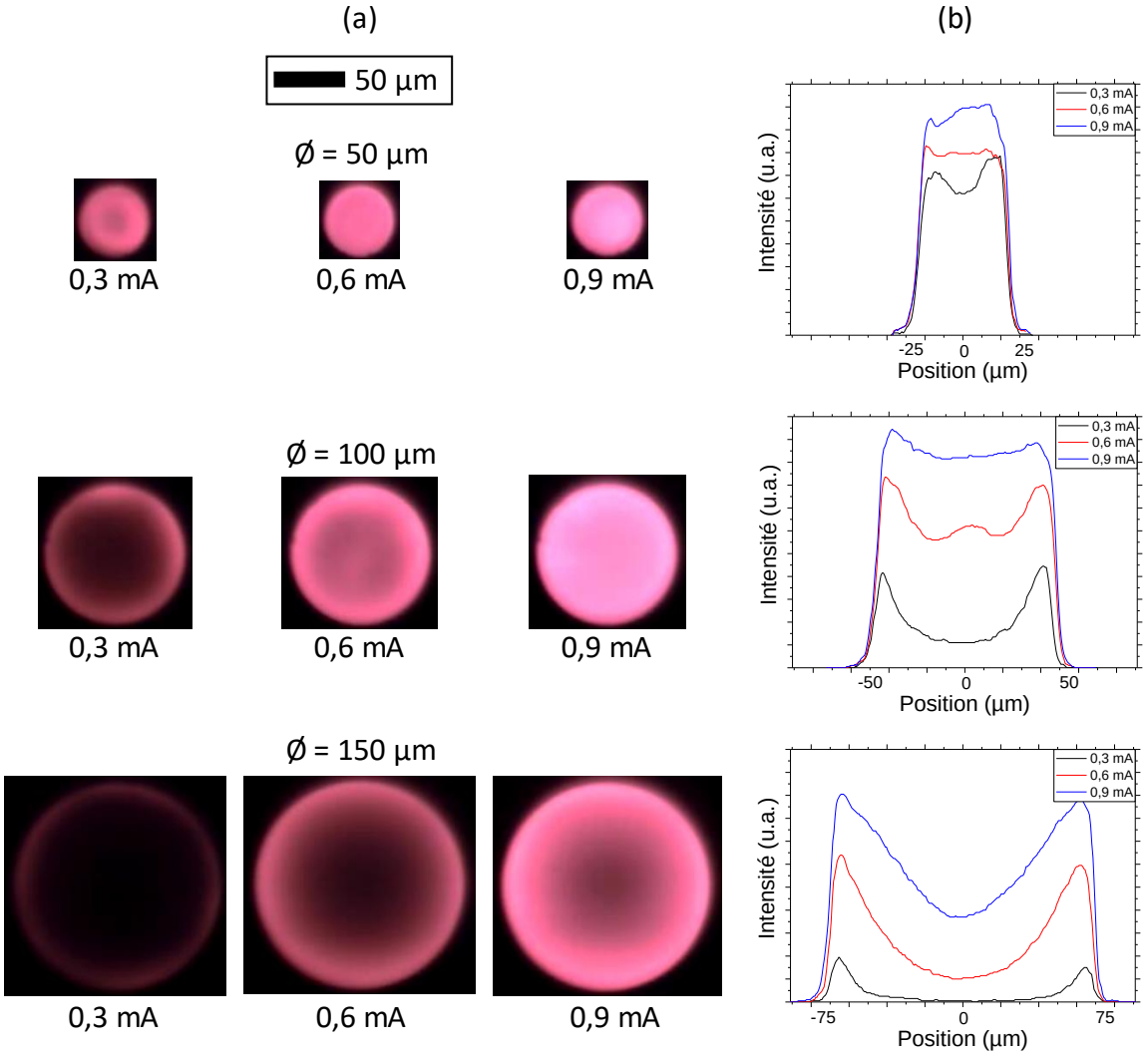


Figure 4.17. (a) Photographies de la décharge pour 3 diamètres et 3 courants injectés différents. (b) Courbes des intensités relatives captées par la caméra pour les 3 diamètres et les 3 courants. Conditions expérimentales : argon, pression atmosphérique, profondeur de cavité 55 µm, résistance de ballast 1 MΩ.

4.2.4 Effet de la décharge sur les états de surface des électrodes métalliques

La microdécharge n'a plus d'effet destructeur sur la surface cathodique du micro réacteur. Néanmoins, en fonction des conditions expérimentales, des modifications des états de surfaces peuvent apparaître ainsi que des phénomènes de pulvérisation et de redépôt. Ici, les effets de la décharge sur les électrodes métalliques en polarité directe et en polarité inverse seront étudiés. La Figure 4.18 présente une image MEB d'un micro réacteur après utilisation en **polarité inverse** dans l'argon dans la gamme entière de pression. Sur cette image, 6 zones différentes apparaissent :

- Zone I : la cathode métallique la plus éloignée de l'anode n'a pas subi de modification majeure, quelques particules sont visibles dues à des projections de métal venant, *a priori*, de la frontière entre la cathode et l'anode.

- Zone II : la cathode métallique dans cette zone est fortement modifiée, elle est érodée et présente des modifications de surface dues à des effets thermiques : structure colonnaire supprimée faisant place à une structure plus dense telle que celle obtenue dans le cas d'un recuit.
- Zone III : la cathode métallique dans cette zone a été totalement érodée, seule le diélectrique est encore présent avec quelques particules métalliques, mais elles ne sont plus connectées à la cathode ou à l'anode.
- Zone IV : l'anode proche de l'interface anode/cathode présente des redépôts de matière et un léger changement de couleur dû à des effets thermiques.
- Zone V : l'anode dans cette zone ne présente aucune modification.
- Zone VI : l'état de surface de l'anode au centre de la cavité est modifié pour laisser place à une multitude de petites particules avec des tailles et des formes variées.

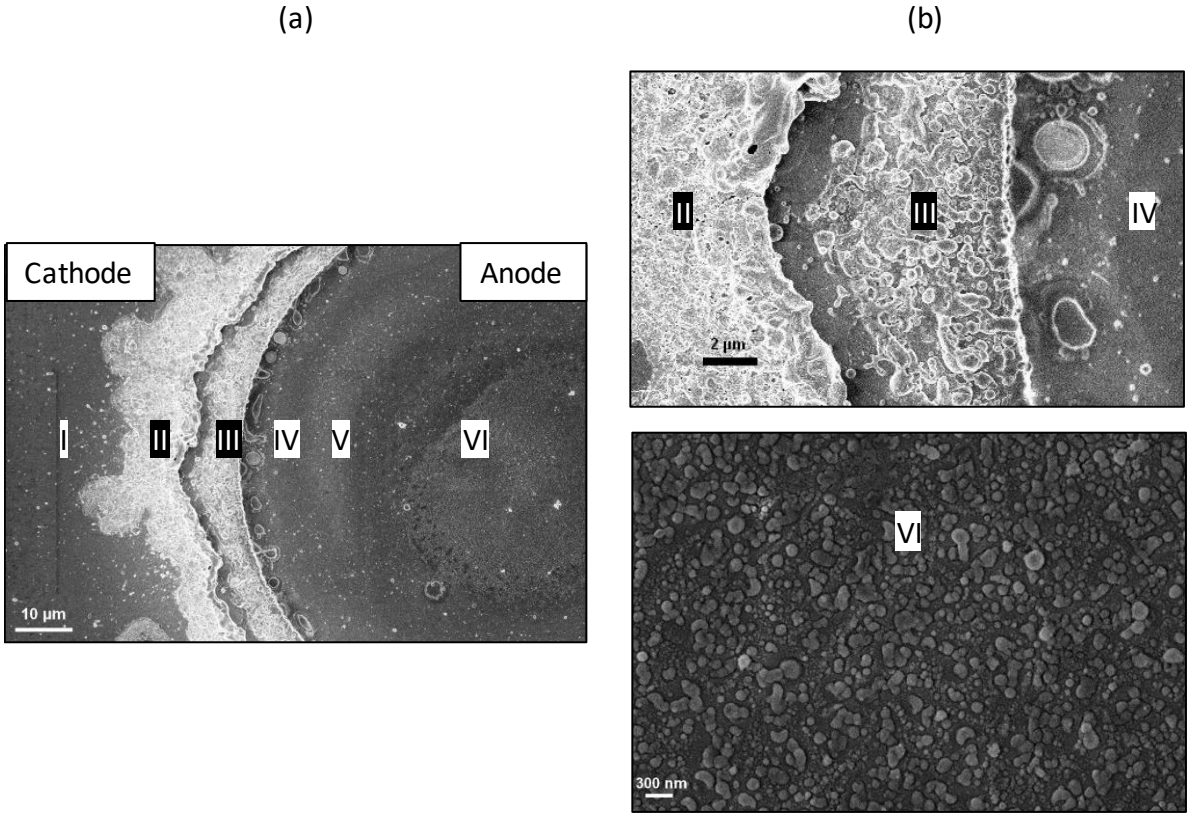


Figure 4.18. (a) Imagerie électronique en vue de dessus d'un micro réacteur planaire après utilisation en polarité inverse dans l'argon. (b) Zoom sur les zones II, III, IV et VI. Conditions expérimentales : micro réacteur avec anode en silicium, 100 µm de diamètre, argon, pression variable, 10 minutes de fonctionnement à 0,5 mA.

La zone VI correspond au spot lumineux apparaissant à basse pression en polarité inverse, présenté dans le Chapitre 3. La concentration d'électrons dans cette zone en fait un endroit plus propice aux modifications de surface affectées par le courant électronique. Les zones II et III correspondent à l'emplacement où se concentre le plasma à haute pression. Elles sont donc affectées de manière plus importante par les effets thermiques. A haute pression, le bombardement ionique est plus important et provoque une érosion rapide dans cette zone. Une fois la cathode érodée, le diélectrique apparaît. Celui-ci subi de manière beaucoup moins

important le bombardement ionique (non conducteur) mais peut être toujours affecté par les effets thermiques. Comme présenté dans le Chapitre 3, cela ne provoque pas d'instabilités majeures dans le fonctionnement du micro réacteur dans les premiers instants. Néanmoins, après une longue utilisation, la zone érodée augmente et la géométrie du micro réacteur se modifie.

En **polarité directe**, les principales modifications de surface ont lieu dans la cavité : c'est-à-dire là où le plasma est localisé. De ce fait, la géométrie du réacteur peut influencer les effets de la décharge sur la surface. Deux cas différents sont présentés : le cas des micro réacteurs présentant des défauts dans la fabrication et le cas où les cavités sont bien homogènes et où la couche métallique recouvre la quasi-totalité de la cathode. Le cas avec défauts est étudié car il est tout de même possible d'initier les décharges dans ces réacteurs. Il est donc utile de connaître les mécanismes liés à leur destruction. Néanmoins, pour les études des propriétés de la décharge (claquage, température, ...) seuls des micro réacteurs ne présentant pas de défauts ont été utilisés.

Un exemple pour le premier cas (avec défauts) est représenté en Figure 4.19. Ici, un micro réacteur contenant une cavité de 100 µm de diamètre et de 25 µm de profondeur a été utilisé. Ce dernier a fonctionné dans l'hélium pendant plus de 20 minutes en couvrant toute la gamme de pression possible (100 → 1000 Torr) avec des densités de courant pouvant atteindre $10^5\ A.m^{-2}$. Très peu, voire aucune, instabilité électrique n'a été détectée lors des mesures électriques. Sur la vue de face après utilisation, outre les défauts de conformité du dépôt, aucune modification de l'anode n'est visible. Concernant la cathode, le centre de la cavité ne paraît pas affecté contrairement aux extrémités. En vue de coupe, il est visible que la couche métallique au centre a été très peu modifiée par la décharge dans l'hélium. Néanmoins les bords de la cavité ont subi une altération et présentent une structure en « chou-fleur » comme pour le cas des micro réacteurs avec cathode en silicium. La couche métallique a donc permis de s'affranchir des modifications de surface au centre de la cavité mais pas sur ses extrémités. On imagine dans ce cas que le dépôt de couche métallique pendant la fabrication n'a pas permis de couvrir toute la cathode. Ce phénomène a souvent été obtenu dans le cas de micro réacteurs présentant des défauts et fonctionnant dans l'hélium. L'utilisation de l'argon comme gaz de décharge dans le cas des micro réacteurs avec défauts est plus critique quant aux modifications de surface. En effet des instabilités électriques apparaissent et la surface de l'ensemble de la cathode est endommagée. En lien avec l'étude précédente, cela peut être lié aux positions où la décharge est présente. Dans le cas de l'hélium, toute la surface de la cathode est couverte par le plasma et donc les effets thermiques ou de bombardements ioniques sont mieux répartis. Dans le cas de l'argon, il a été repéré que la décharge peut se concentrer en forme d'anneau notamment aux positions où il semblerait que la couche métallique soit moins épaisse (ou totalement absente). Les mécanismes de destruction peuvent donc apparaître plus rapidement dans le cas de l'argon.

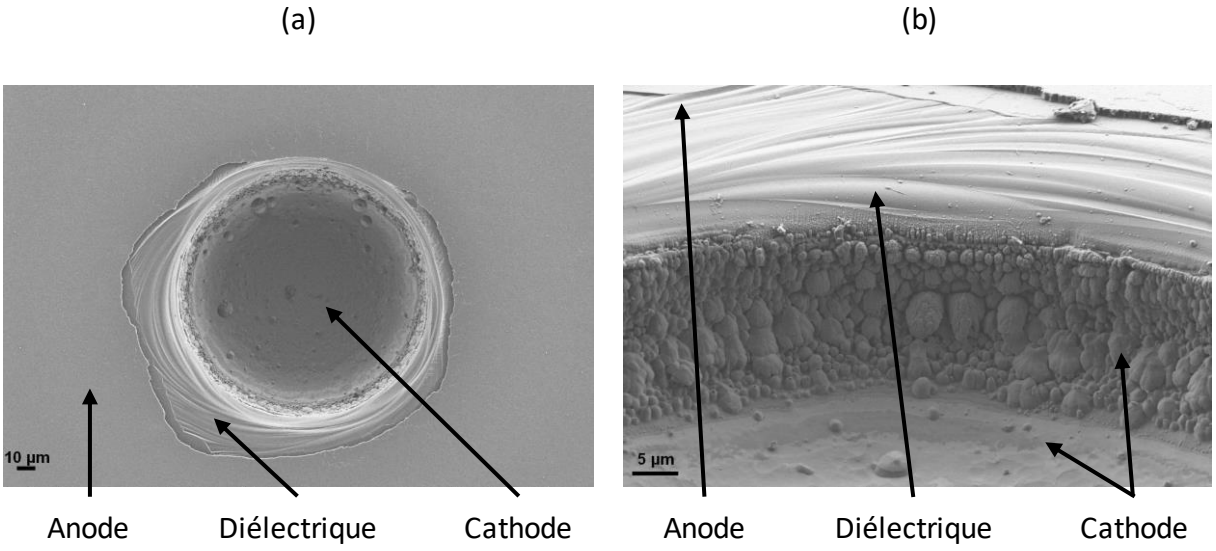


Figure 4.19. Vues (a) de face et (b) en coupe au MEB d'un micro réacteur présentant un défaut de fabrication au niveau de la couche métallique qui n'a pas été bien déposée sur les bords de la cavité, après fonctionnement dans l'hélium durant plus de 20 min à des pressions comprises entre 100 et 1000 Torr et des courants pouvant atteindre 2 mA.

On considère maintenant des micro réacteurs ne présentant pas de défauts dû à la fabrication, c'est-à-dire que la couche métallique recouvre en théorie toute ou la grande majorité de la surface de cathode. Sauf exception, la conformité de la fabrication sur l'ensemble du wafer est bonne. Il est donc possible de sacrifier un des micro réacteurs pour contrôler la réussite de la fabrication et connaître au préalable la qualité des micro réacteurs.

Les images de la Figure 4.20 (a) présentent la vue de dessus et celle en coupe d'un micro réacteur de 150 µm de diamètre et de 55 µm de profondeur. Ce dernier a été utilisé uniquement dans l'hélium pour des pressions allant de 100 à 1000 Torr et pour des densités de courant moyennes de $10^4\ A.m^{-2}$. Malgré une utilisation continue pendant plus de 20 min, aucun dégât majeur n'est visible sur l'anode ou sur la cathode. Une légère différence de couleur visible sur la cathode entre le centre et les extrémités de l'ouverture semble indiquer tout de même un effet du plasma sur la surface. Sur la vue en coupe aux positions où la couche métallique est théoriquement moins présente (directement sous le SiO_2), aucune modification n'est visible. La cavité étant de grande dimension, la décharge ne doit pas venir se concentrer à ces positions pour les paramètres expérimentaux utilisés.

Concernant l'argon, les images MEB en Figure 4.20 (b) font apparaître des différences notables par rapport à l'utilisation dans l'hélium. En effet, pour les mêmes paramètres expérimentaux tels que la pression ou le courant injecté, la surface de l'anode semble toujours inchangée, mais la surface de cathode, quant à elle, est légèrement endommagée. Les deux vues présentées ici indiquent qu'il y a 3 zones facilement discernables :

- La surface directement sous le diélectrique qui n'a pas subi de modification.
- La surface au centre de la cavité où un changement de couleur est visible.
- La surface intermédiaire, située à l'extrémité de l'ouverture de la cavité, qui n'est plus du tout lisse et présente un anneau correspondant à une zone de redépôt.

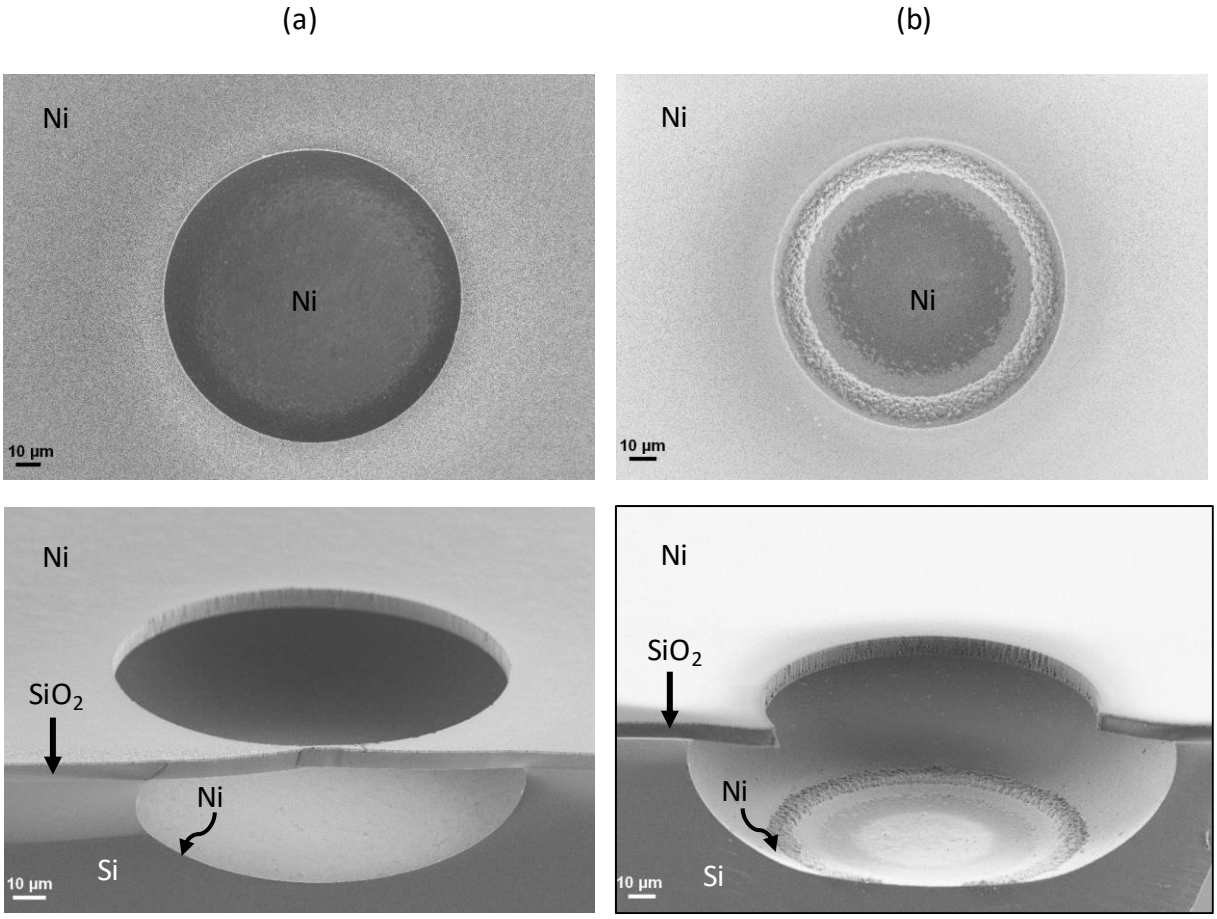


Figure 4.20. Vues de dessus et en coupe au MEB de micro réacteurs de type mono cavité d'un diamètre de 150 µm et d'une profondeur de 55 µm après utilisation dans (a) l'hélium et (b) l'argon durant plus de 20 min à des pressions comprises entre 100 et 1000 Torr. Courant maximal injecté : 1 mA.

Cet anneau rappelle celui qui apparaît à l'œil nu quand la décharge est allumée dans l'argon. Cela confirme que le plasma est bien concentré sur cette zone et ne remonte pas sur les bords de la cavité. La Figure 4.21 présente 4 images MEB de zones zoomées de la cavité après utilisation dans l'argon.

(a) Un film mince, non présent initialement, est visible sous le diélectrique. L'épaisseur de la couche constituant l'anode a également augmenté notamment sur la tranche du SiO_2 et proche de l'ouverture de la cavité. Ce phénomène est relié à un redépôt de matière dû au bombardement ionique de la cathode. Ce phénomène s'apparente à celui obtenu avec un système PVD (*Physical Vapor Deposition*). La couche métallique redéposée sous le diélectrique peut modifier le fonctionnement et la géométrie du micro réacteur. En effet, elle est reliée à l'anode et peut donc modifier la distance inter électrode du réacteur. De plus, si ce film conducteur continu de croître, il peut *in fine* venir créer un court-circuit entre l'anode et la cathode et rendre le micro réacteur inutilisable.

(b) La frontière entre la zone de dépôt métallique et le silicium à l'intérieur de la cavité est bien visible sur cette image. Des bulles de même type que celles présentes sur les

micro réacteurs en silicium sont visibles sur les extrémités des bords de la cavité. Elles sont positionnées là où la couche métallique est plus fine voire inexistante. Elles indiquent qu'une implantation a lieu à cet endroit.

(c) Le centre de la cavité semble avoir été affecté par le plasma. La pulvérisation par les ions d'argon doit avoir lieu principalement dans cette zone. Cette région est très lisse et les petits défauts visibles après fabrication ne sont plus présents ici (insert : image avant plasma). Le plasma a modifié la surface par le bombardement ionique. L'anneau entourant cette zone peut provenir d'une accumulation du redépôt issu d'un bombardement ionique moins important.

(d) L'épaisseur de la partie centrale de la cavité a environ diminué de moitié (200 nm). La couche en forme d'anneau est constituée de la couche initiale de métal (400 nm) et d'une autre un peu plus chaotique d'une hauteur comprise entre 0,5 et 2 µm. On observe bien que la couche supérieure provient d'une accumulation d'un redépôt.

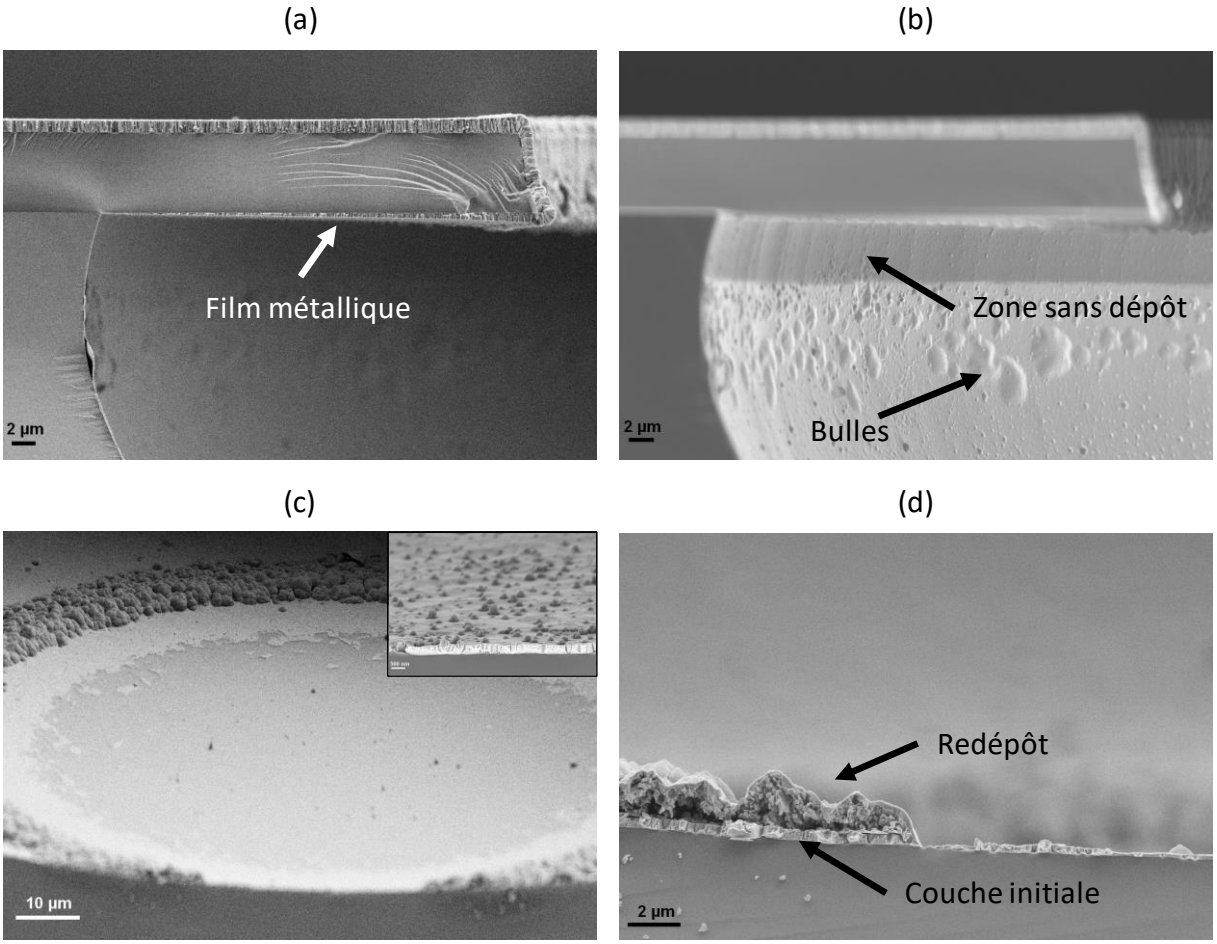


Figure 4.21. Différentes vues au MEB du micro réacteurs de type cavité d'un diamètre de 150 µm et d'une profondeur de 55 µm après utilisation dans l'argon durant plus de 20 min à des pressions comprises entre 100 et 1000 Torr. (a) Zoom sur la couche diélectrique du micro réacteur. (b) Zoom sur la zone sous le diélectrique. (c) Zoom sur le centre de la cavité. Insert : zone au centre de la cavité avant plasma. (d) Zoom sur la couche métallique au centre de la cavité.

Les modifications de surface possèdent une symétrie circulaire presque parfaite, tout comme l'émission du plasma observé au moyen de la caméra rapide. Cette deuxième génération de micro réacteurs à cathode métallisée présentent peu de dommages après fonctionnement que ce soit dans l'argon ou dans l'hélium. Les décharges sont stables pendant plusieurs minutes dans des conditions où la densité de courant est inférieure à $10^5 A.m^2$. Il faut tout de même noter, dans le cas de l'argon, que la surface de cathode en nickel peut être modifiée au cours du temps et provoquer des changements dans la géométrie du micro réacteur. L'utilisation d'un autre métal plus robuste, tel que le molybdène, pourrait rendre la cathode moins sensible à l'effet du plasma. Les images de la Figure 4.22 présente les vues en coupe au MEB d'un micro réacteur (a) avant et (b) après fonctionnement dans l'argon pendant plus de 10 min à pression atmosphérique avec des courant pouvant atteindre 1 mA. Ce micro réacteur possède un diamètre de 150 µm et une profondeur de cavité de 15 µm. Dans ce cas, la couche métallique déposée est en molybdène. Avant fonctionnement, on remarque, comme pour le nickel, des petits défauts de croissance sur la cathode. Ces derniers sont un peu différents comparé à ceux du nickel. Cela peut provenir d'un mode de croissance qui change en fonction du matériau. Après fonctionnement dans l'argon, la couche métallique semble également très lisse comme dans le cas du nickel. Néanmoins, dans ce cas, la modification de la surface de cathode en forme d'anneau n'a pas été détectée, aucun redépôt de matière n'est visible. Pourtant, dans ce cas à faible profondeur de cavité, on montrera dans la Partie 4.3.5 que la simulation prévoit une densité ionique plus importante. Cette résistance de la couche peut-être expliqué par le fait que le molybdène présente notamment un taux de pulvérisation deux fois moins élevé que celui du nickel [52].

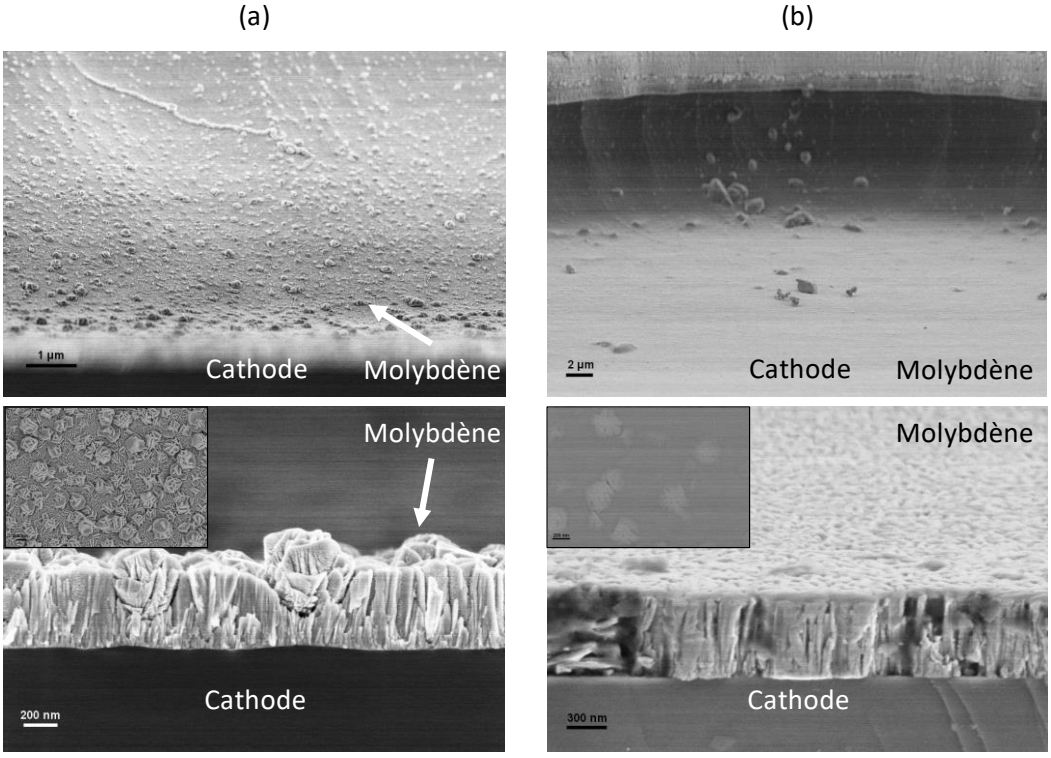


Figure 4.22. Vues en coupe (inserts : vues de dessus) au MEB de micro réacteurs de type mono cavité en molybdène d'un diamètre de 150 µm et d'une profondeur de 15 µm (a) avant utilisation et (b) après fonctionnement dans l'argon durant plus de 10 min à pression atmosphérique. Courant maximal injecté : 1 mA.

4.3 Propriétés de la décharge

La caractérisation électrique et optique de la décharge ainsi que l'observation avant et après plasma du micro réacteur ont permis de conclure qu'une décharge stable et homogène en polarité directe pouvait être générée dans différents gaz et pour plusieurs matériaux métalliques de cathode. Par conséquent, des expériences de caractérisation du plasma peuvent maintenant être menées. Dans cette partie, une étude sur l'allumage et une sur le régime à faible courant de décharge sont présentées. Les durées de vie en fonction du gaz injecté seront comparées. Des mesures par spectroscopie optique d'émission seront développées afin d'évaluer la température du gaz. Enfin, les simulations numériques sur différentes géométries de micro réacteurs seront présentées.

4.3.1 Régime auto impulsionnel

Lors de l'allumage d'une microdécharge, si le courant reste assez faible, il est possible d'observer le régime dit « auto impulsionnel ». Ce dernier est caractérisé par des impulsions très courtes à haute fréquence malgré le fait que la source d'alimentation soit continue. La Figure 4.23 (a) présente une caractéristique V-I d'une microdécharge mono trou fonctionnant dans l'argon à 500 Torr. Il est possible d'observer le régime auto impulsionnel de l'allumage de la décharge jusqu'à 250 µA. En augmentant plus fortement le courant, la décharge atteint un régime « normal » sans instabilités. Dans le régime auto impulsionnel, les impulsions sont définies par une chute brusque de la tension. La pente V(I) observée sur la Figure 4.23 (a) correspond à la résistance de ballast utilisée. Pour mesurer de manière fiable les impulsions de courant, il est nécessaire d'utiliser une sonde Rogowski. La technique d'évaluation du courant à partir des mesures de tension utilisée dans le cadre de ces travaux ne permet pas d'évaluer correctement ces impulsions de courant. Des études menées par différents groupes [53], [54] sur le sujet ont montré que les chutes de tension correspondaient à des pics de courant d'environ 1 µs et étaient synchrones avec une brusque extension de plasma sur la cathode. On peut remarquer que la chute et la remontée de tension sont toujours comprises entre les mêmes valeurs. Ici, pour ce micro réacteur dans l'argon à 500 Torr et une résistance de ballast de 5 MΩ, les impulsions se trouvent entre environ 170 et 270 V. De plus, la valeur basse de la tension des impulsions correspond exactement à la tension de décharge lorsque celle-ci atteint son régime normal. Les impulsions ne s'observent qu'à faible courant, régime pour lequel l'apport de charges sur le micro dispositif est trop faible pour maintenir le plasma dans la cavité. Quand le plasma commence à s'éteindre, la tension aux bornes des électrodes augmente de nouveau jusqu'à atteindre une nouvelle fois la tension de claquage. Comme la tension du générateur augmente linéairement, les rampes de tension V(I) se décalent progressivement vers les valeurs de courant plus élevées jusqu'à atteindre le régime normal pour lequel le courant délivré par le générateur est suffisant pour maintenir le microplasma allumé.

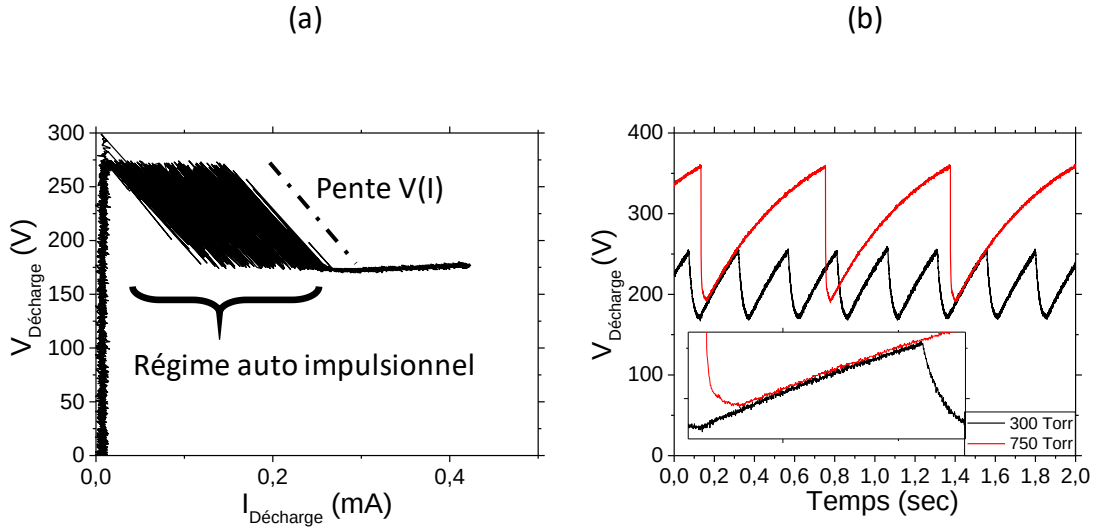


Figure 4.23. (a) Courbe V-I de la décharge dans l'argon à 500 Torr pour un courant injecté maximal de 400 µA et une résistance de ballast de 1 MΩ. (b) Courbes de la tension de décharge en fonction du temps dans le régime auto impulsionnel pour un micro réacteur fonctionnant dans l'argon à différentes pressions avec une résistance de ballast de 1 MΩ. Conditions expérimentales : diamètre 100 µm, profondeur 55 µm.

La Figure 4.23 (b) présente la tension en fonction du temps pendant le régime auto impulsionnel pour un micro réacteur fonctionnant dans l'argon à deux pressions différentes - 300 et 750 Torr). En accord avec ce qui est dit plus haut, on observe une tension de claquage et une tension de décharge plus élevées pour la condition avec la plus haute pression. Comme observé sur l'insert de la Figure 4.23 (b), la pente de la charge est la même pour les deux pressions. Celle-ci est définie par le circuit (RC) du micro réacteur et ne dépend que de la géométrie du dispositif lorsque la résistance de ballast est constante. Comme la tension à laquelle le claquage se produit est différente dans les deux cas, le temps de charge est différent et donc la fréquence l'est aussi. Pour 300 Torr, on obtient une fréquence de 4 kHz alors que pour 750 Torr, on obtient 1,6 kHz. La capacité de ce micro réacteur peut être retrouvée grâce aux courbes du graphe (b) ou par le calcul :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{e} \tag{4.1}$$

Avec C la capacité (F), ε_0 la permittivité du vide ($F.m^{-1}$), ε_r la permittivité relative du SiO_2, S la surface de la capacité (m^2) (de l'anode dans notre cas) et e l'épaisseur du SiO_2 (en m). Par les deux façons, on retrouve une capacité d'environ $35\ pF$.

Ce régime étant transitoire et ne présentant pas une décharge stable et homogène, il n'a pas été caractérisé de manière plus approfondie. Néanmoins, il sera utilisé pour caractériser plus précisément les tensions de claquage.

4.3.2 Etude du claquage

D'après le critère de Paschen rappelé dans le Chapitre 1 : la tension minimale de claquage de la décharge dépend du produit pression-distance. A partir des figures théoriques

présentées dans le Chapitre 1, on retrouve facilement que pour des pressions proches de la pression atmosphérique, la distance inter électrodes minimisant la tension de claquage dans le cas de deux électrodes planaires sera aux alentours de 10 µm pour l'argon et de 25 µm pour l'hélium. Dans le cas des géométries en forme de cavités, la distance inter électrodes n'est pas constante. Les deux électrodes n'étant pas en regard l'une de l'autre, la distribution des lignes de champ électrique n'est plus uniforme. N'étant plus à distance connue et fixe, il est plus probant, dans un premier temps, de tracer la tension de claquage seulement en fonction de la pression.

Dans une étude précédente, Schwaederlé *et al.* ont présenté des expériences de claquage de microdécharges sur des géométries similaires aux nôtres [9]. Les micro réacteurs étaient réalisés sur silicium et des cavités étaient gravées pour servir de cathode. Dans ces travaux, ils ont montré que la forme de la cavité, isotrope ou anisotrope ainsi que le diamètre de l'ouverture n'avaient pas d'influence majeure sur la tension de claquage. Néanmoins, la profondeur de la cavité, quant à elle, influait grandement sur la tension de claquage. Ici, la pression, la profondeur et le gaz utilisé seront les trois paramètres comparés. Le claquage restant un phénomène statistique, les mesures ont été effectuées sur des matrices de microdécharges afin d'augmenter la probabilité d'obtenir la valeur de la tension de claquage à la valeur la plus faible possible. De plus, la rampe de montée en tension est choisie volontairement lente (> 15 secondes) pour être le plus précis sur les valeurs mesurées. Les mesures expérimentales seront comparées aux courbes théoriques obtenues à partir de la loi de Paschen. Le Tableau 4.1 résume les valeurs des paramètres pris en compte pour le calcul de la tension de claquage [10].

Tableau 4.1. Constantes A et B de l'hélium et de l'argon pour le modèle théorique de la loi de Paschen. Coefficient d'émission secondaire pour des ions d'hélium et d'argon sur une surface de nickel. Extrait de [10].

	A $(cm^{-1}\ Torr^{-1})$	**B** $(V\ cm^{-1}\ Torr^{-1})$	γ_{se} **(Sur du nickel)**
Hélium	2,8	77	0,17
Argon	11,5	176	0,036

Comme le témoigne la plupart des courbes tension-courant (V-I) présentées dans ce manuscrit, les claquages obtenus expérimentalement ont lieu pour des valeurs de tension souvent relativement élevées (> 300 V). La Figure 4.24 illustre les tensions de claquage obtenues en fonction de la pression pour une matrice de 16 micro réacteurs de 100 µm de diamètre et pour une profondeur de 55 µm. Les mesures ont été réalisées plusieurs fois pour chaque pression dans l'argon et dans l'hélium. Aucune tendance du type de celle de la courbe de Paschen ne se dégage sur ce graphique. Les tensions de claquage peuvent présentées des écarts allant jusqu'à 100 V pour les mêmes conditions. La matrice ne possède probablement pas assez de micro réacteurs pour obtenir une statistique suffisante dans notre cas.

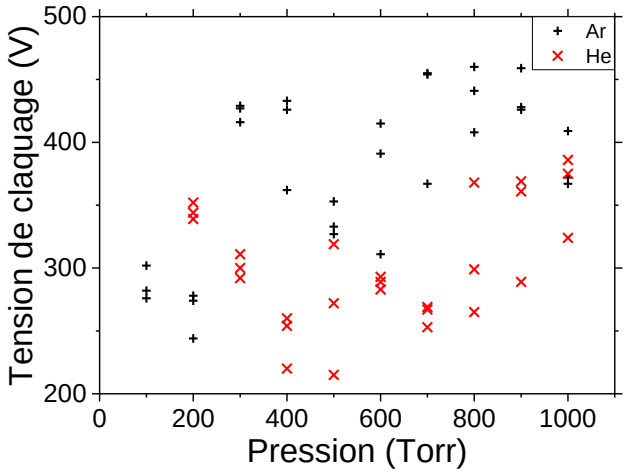


Figure 4.24. Tension de claquage en fonction de la pression pour des microdécharges dans l'argon et l'hélium avec une matrice de 16 micro réacteurs de diamètre 100 µm et de profondeur 55 µm.

Une autre manière de procéder consiste à relever les tensions de claquage obtenues dans le régime auto impulsionnel présenté précédemment. En effet, il s'agit d'un régime transitoire à faible courant où le micro réacteur se comporte comme un condensateur qui se charge et se décharge de manière cyclique. On remarque, pour une condition donnée, que la tension maximale du régime auto impulsionnel est constante. Le premier claquage se produit généralement à une tension plus élevée que celle observée en régime auto impulsionnel mais il n'arrive jamais que le premier claquage s'effectue à une valeur plus faible que celle du régime auto-impulsionnel. Cela semble indiquer que cette tension correspond à la valeur minimale de la tension de claquage.

La Figure 4.25 (a) présente les valeurs de tension de claquage V_b obtenues entre 100 et 1000 Torr dans l'argon en extrayant la valeur maximale du régime auto impulsionnel pour une matrice de 16 micro réacteurs de diamètre 100 µm et de 55 µm de profondeur. La résistance de ballast la plus élevée, 5 MΩ, a été utilisée pour limiter le courant et faciliter l'obtention du régime auto-impulsionnel. Pour des pressions inférieures à 100 Torr, la décharge ne s'initiait pas entre les électrodes du micro dispositif. On remarque tout d'abord que les mesures obtenues sont beaucoup plus reproductibles quel que soit le temps laissé entre deux allumages. La courbe présente un minimum pour $p = 200\ torr$ avec $V_b = 220\ V$. La tension de claquage mesurée augmente ensuite linéairement avec la pression comme dans la loi de Paschen. En comparant avec la courbe théorique qui suit la loi de Paschen pour deux électrodes planaires infinies situées à une distance de 55 µm (profondeur de la cavité utilisée), on remarque qu'elles suivent une tendance semblable mais avec un minimum et une pente différents. En tenant compte de la géométrie particulière du micro réacteur, on peut imaginer quelle est la distance inter électrode correspondant à la valeur pertinente dans le phénomène de claquage. La distance minimale entre les deux électrodes correspond à la droite, notée d, tracée en Figure 4.25 (b). L'anode s'étendant sur le bord du SiO_2, la distance minimale peut être obtenue avec un angle de 45° par rapport à la normale au fond de la cavité. Dans le cas d'une cavité de 55 µm de profondeur, cette longueur est égale à $d = 40\ \mu m$.

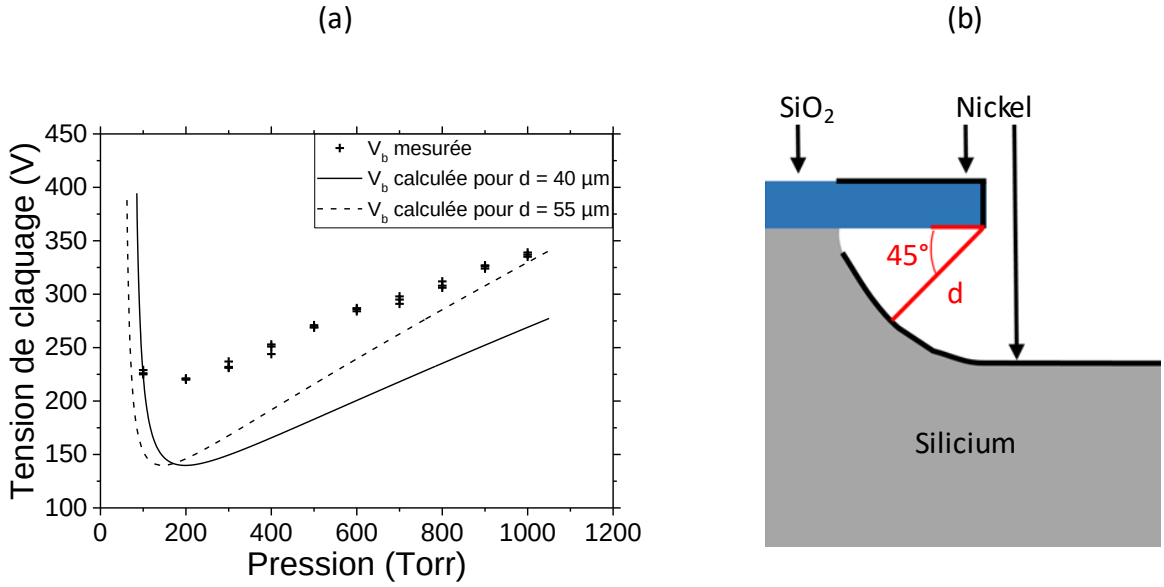


Figure 4.25. (a) Tensions de claquage mesurées à partir du régime auto impulsionnel et calculées pour une matrice de 16 micro réacteurs avec électrodes en nickel, profondeur de gravure de 55 µm fonctionnant dans l'argon. (b) Schéma de principe de la distance minimale utilisée dans le calcul de la courbe de Paschen théorique.

La courbe de Paschen théorique est tracée en trait plein sur la Figure 4.25 (a) en prenant cette distance de 40 µm comme distance inter électrodes. Les valeurs de tension de claquage obtenues expérimentalement pour une profondeur de cavité de 55 µm suivent la même pente que la courbe de Paschen avec $d = 40\ \mu m$ pour des pressions comprises entre 200 et 1000 Torr. On peut donc faire l'hypothèse dans ce cas, que la distance pertinente pour comparer les valeurs de tension de claquage expérimentales et théoriques est $d = 40\ \mu m$. La longueur de claquage pendant le régime auto impulsionnel suit donc les lignes de champ électrique situées à un angle de 45° par rapport à la normale au fond de la cavité.

La même étude a été effectuées avec de l'hélium sur une matrice de 16 micro réacteurs de 100 µm de diamètre et 55 µm de profondeur en série avec une résistance de ballast de 5 MΩ. La Figure 4.26 présente les valeurs de tension de claquage mesurées à partir du régime auto impulsionnel dans le cas de l'hélium. La pente linéaire avec la pression commence vers 250 Torr et la valeur minimale de V_b est d'environ 160 V. Les courbes théoriques de claquage sont également tracées pour des distances inter électrodes de 40 et de 55 µm. Cette fois-ci, la courbe des valeurs les plus proches de celles mesurées est celle pour $d = 55\ \mu m$. La pente est la même, le minimum se situe à la même pression. Pour l'hélium, il semble que le claquage s'effectue préférentiellement sur le fond de la cavité et non pas sur les bords même à plus haute pression.

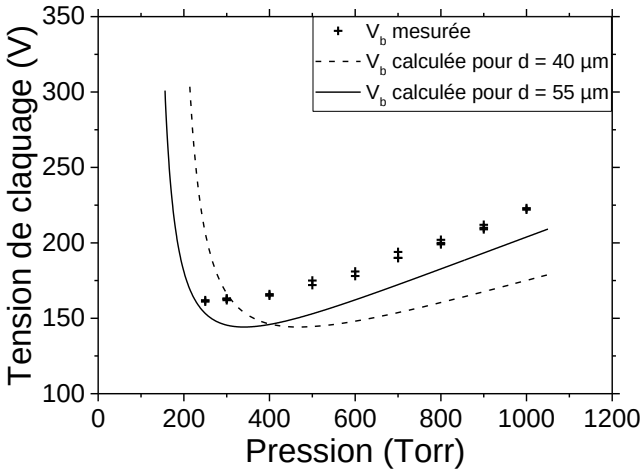


Figure 4.26. Tensions de claquage mesurées à partir du régime auto impulsionnel et calculées pour une matrice de 16 micro réacteurs avec électrodes en nickel, profondeur de gravure de 55 µm fonctionnant dans l'hélium.

Cette distance de claquage calculée est cohérente avec les hypothèses suite aux observations réalisées au moyen de la caméra rapide. Pour l'argon, l'émission lumineuse provient d'un anneau correspondant aux bords de la cavité ce qui est cohérent avec un claquage qui s'effectuerait en bord de cavité. Pour l'hélium, à l'inverse, l'émission lumineuse provient d'un disque couvrant la partie plane de la cathode, ce qui ce qui correspondrait à un claquage entre l'anode et le fond de la cavité. Cette analyse reste qualitative. L'obtention de la distance inter électrode retenue a été déduite des courbes de Paschen classique. Or dans le cas des microdécharges, notamment avec ce type de géométrie, le champ électrique n'est pas uniforme. Par conséquent, la loi de Paschen est probablement insuffisante.

Pour compléter cette analyse, des mesures ont également été effectuées pour des micro réacteurs de même configuration mais avec une profondeur différente. La matrice contient toujours 16 micro réacteurs de diamètre 100 µm mais cette fois-ci avec une profondeur de cavité de 25 µm. Les mesures ont été réalisées dans l'argon et l'hélium sur l'ensemble de la gamme de pression possible où le régime auto impulsionnel est visible. De la même manière que précédemment la Figure 4.27 présente les valeurs de tension de claquage en fonction de la pression pour l'argon (a) et l'hélium (b). Les courbes théoriques de Paschen calculées avec $d = 25\ \mu m$ et $d = 20\ \mu m$ sont tracées en fonction de la pression.

Pour l'argon, comme pour le cas 55 µm, à partir d'une certaine pression (ici 400 Torr), les valeurs mesurées suivent une pente similaire à celle de la courbe calculée pour la distance inter électrodes la plus faible dans la géométrie, soit $d = 20\ \mu m$. Pour l'hélium, le même comportement que pour les cavités profondes est également observé. Les valeurs mesurées pour les pressions supérieures à 600 Torr semblent suivre une tendance égale à la courbe calculée pour $d = 25\ \mu m$ ce qui correspond à la distance entre l'anode et le fond de la cavité.

Néanmoins pour ces deux cas, une différence notable est apparue. En ayant diminué la profondeur de la cavité, il est maintenant possible d'observer la partie « gauche » de la courbe de Paschen. C'est-à-dire là où la tension de claquage augmente fortement. Or dans notre cas,

on n'observe pas une augmentation brusque des tensions de claquage. Un plateau apparaît pour les pressions inférieures à 300 Torr dans l'argon et à 600 Torr dans l'hélium.

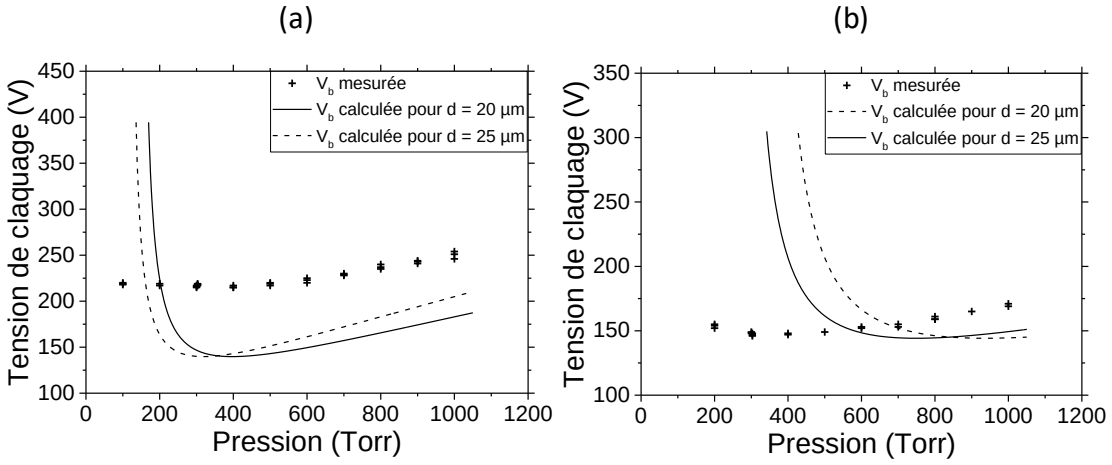


Figure 4.27. Courbes de Paschen mesurée et calculée pour une matrice de 16 micro réacteurs avec électrodes en nickel, profondeur de gravure de 25 µm fonctionnant dans (a) l'argon et (b) l'hélium.

Si l'on reste dans l'hypothèse que le claquage des microdécharges suit un mécanisme proche de celui décrit par la loi de Paschen classique, on peut en déduire que la distance inter électrodes change en dessous d'une certaine pression pour minimiser la tension de claquage. Elle s'adapte pour garder une valeur proche du minimum de Paschen. Cette variation a déjà été présentée pour des microdécharges à géométries variables [19].

Pour résumer, les micro réacteurs n'arborant pas une géométrie de type planaire infinie, il est difficile de retrouver exactement les théories de la loi de Paschen. Néanmoins, il est possible de s'en inspirer pour trouver des tendances et ainsi définir les distances inter électrodes mises en jeux dans notre configuration. La Figure 4.28 montre un schéma présentant plusieurs chemins de claquage possibles le long des lignes de champ électrique. Le mécanisme proposé est le suivant :

- Pour des pressions élevées, la distance inter électrode est définie par la plus petite longueur dans notre géométrie. Pour l'argon, le claquage s'effectue avec un angle de 45° par rapport à la normale à la partie plane de la cavité (ligne rouge numérotée I sur le schéma). Pour l'hélium, le claquage s'effectue entre l'anode sur le bord du SiO_2 et le fond de la cavité (ligne verte numérotée II sur le schéma). Cette différence est cohérente avec l'émission lumineuse observée par caméra. Elle peut être due au fait que les valeurs de tension de claquage ont été relevées pendant le régime auto impulsionnel. Dans ce régime la décharge n'est jamais totalement éteinte entre deux claquages. Des charges résiduelles encore présentent là où le plasma était allumé peuvent donc faciliter le claquage à ces positions.
- Pour les plus basses pressions, la géométrie le permettant, la distance inter électrode varie. Plus la pression est faible, plus la longueur de claquage est définie par une ligne de champ électrique éloignée (lignes bleue et grise numérotée III et IV sur le schéma). L'électrode supérieure (anode) étant limitée en dimensions, à partir d'une certaine

pression, le claquage nécessite une tension plus élevée comme prévue par la loi de Paschen.

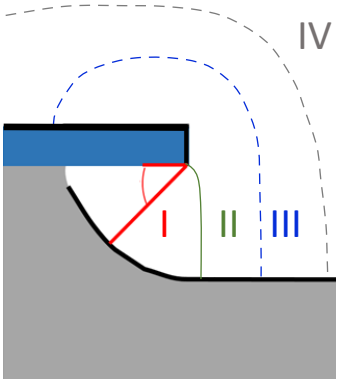


Figure 4.28. Schéma explicatif de la variation de la distance inter électrode dans le cas d'un micro réacteur fonctionnant dans l'argon.

4.3.3 Durée de vie

Comme rappelé dans le Chapitre 3, les micro réacteurs avec cathode en silicium présentent une stabilité et une durée de vie très courte. En ajoutant une couche métallique sur la cathode, la décharge se stabilise et fonctionne sur une durée suffisamment longue pour effectuer des caractérisations. En vue d'utiliser les micro réacteurs pour certaines applications, des tests de durée de vie ont été effectués dans plusieurs gaz.

Pour cela, des dispositifs contenant un seul micro réacteur de 150 µm de diamètre et de 25 µm de profondeur ont été utilisés. Après plusieurs cycles de pompage et de remplissage pour minimiser la contamination par l'air, la microdécharge a été laissée allumée sous argon ou sous hélium en continu jusqu'à ce qu'on observe une défaillance particulière. Le plasma a été initié à pression atmosphérique et le courant a été choisi pour que la décharge suive un régime normal.

Les mesures de la tension et du courant de la microdécharge sont présentées en fonction du temps en Figure 4.29 pour (a) l'argon et (b) l'hélium. Le dispositif a été coupé pendant la nuit par mesure de sécurité. Les tests ont été réalisés sur une durée totale de 24h, ce qui correspond à trois sessions de 8h sans interruption.

Le premier constat est que même après 24h, la microdécharge fonctionne toujours que ce soit sous argon ou sous hélium. Elle continue à fonctionner de manière stable, comme si le micro réacteur était resté intact. La tension et le courant moyens sont respectivement de $V_{moy} = 225\ V$ et $I_{moy} = 225\ \mu A$ avec l'argon et de $V_{moy} = 130\ V$ et $I_{moy} = 300\ \mu A$ avec l'hélium, ce qui correspond à des densités de courant de l'ordre de $j = 10^4\ A.m^2$. Le courant injecté dans ces expériences a été choisi faible délibérément afin de limiter l'échauffement de la puce qui n'est pas reliée à un dissipateur de chaleur.

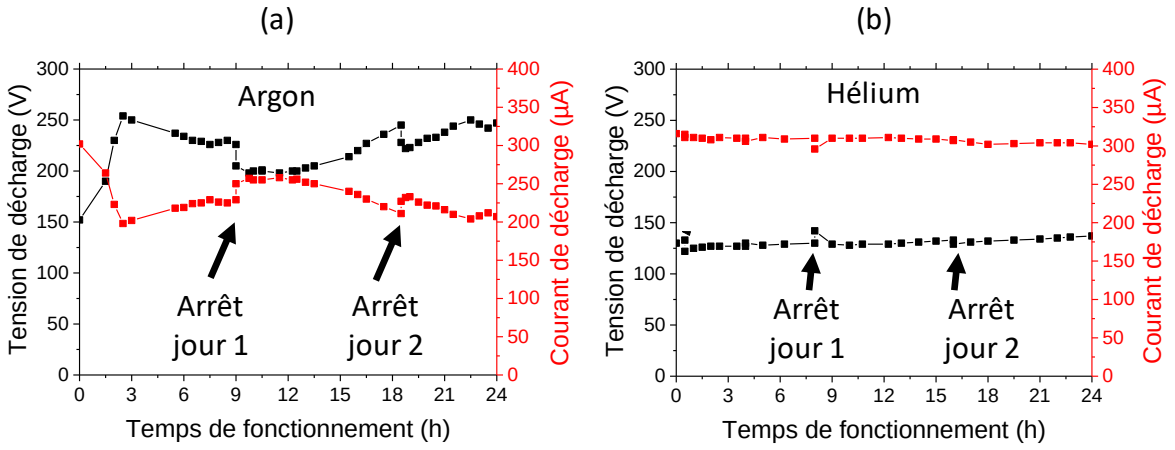


Figure 4.29. Tension et courant de la décharge en fonction du temps pour un dispositif contenant un micro réacteur de 150 µm de diamètre et 25 µm de profondeur fonctionnant à pression atmosphérique dans (a) l'argon à 225 µA et (b) l'hélium à 300 µA.

Suite aux deux interruptions de la décharge pour la nuit, on observe une chute de tension et une augmentation du courant lors de la remise en route. Cet effet est notamment visible pour la décharge fonctionnant dans l'argon. Ce phénomène peut être attribué à une baisse de température du dispositif suite à la coupure.

Comme on peut le constater sur la Figure 4.29 (b), la tension et le courant de la décharge sont beaucoup plus stable dans le cas de l'hélium. On n'observe pas de variation significative, même lors des interruptions en fin de session. On imagine que le micro réacteur reste en très bon état tout au long du fonctionnement. Ceci est confirmé par imagerie électronique sur la Figure 4.30 (b) qui présente la vue de face du micro réacteur utilisé dans cette expérience dans l'hélium. Outre les défauts de dépôt de l'anode, seule une légère érosion du nickel au centre de la cavité/cathode est visible. Aucun autre défaut n'est visible sur la cathode ou sur l'anode. Le microplasma d'hélium dans les conditions de l'expérience n'endommage quasiment pas le micro réacteur.

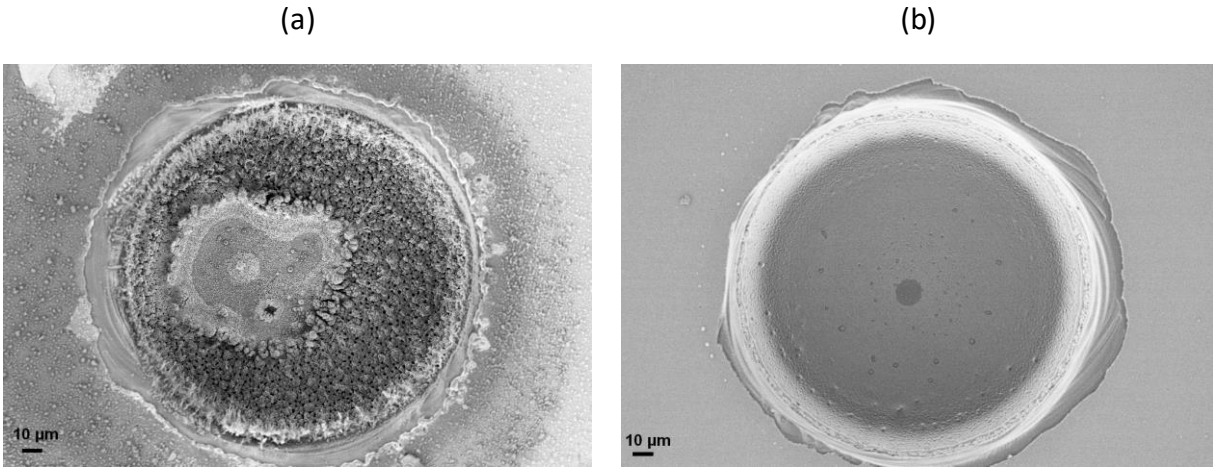


Figure 4.30. Vue de face au MEB d'un micro réacteur de 150 µm de diamètre et de 25 µm de profondeur ayant fonctionner pendant 24h à pression atmosphérique dans (a) l'argon (225 µA) et (b) l'hélium (300 µA).

Pour l'argon, les courbes de tension et de courant de décharge en fonction du temps présentent, quant à elles, des variations au cours du temps. Hormis les sauts observés lors des interruptions, à partir d'environ 9h de fonctionnement, la tension augmente petit à petit alors que le courant injecté diminue. L'étude sur la géométrie du réacteur a montré que plus la surface de cathode était importante, plus la tension de décharge était faible pour un courant élevé. On peut imaginer ici que la surface de cathode du micro réacteur fonctionnant dans l'argon se modifie au cours du temps. En effet, si le plasma ne recouvre plus la même surface de cathode alors le courant peut diminuer pendant que la tension augmente (dans le cas d'une surface diminuant). L'observation par microscopie électronique en Figure 4.30(a) indique une forte dégradation de la cathode en nickel après 24h de fonctionnement dans l'argon à pression atmosphérique. Seule la partie centrale semble encore peu endommagée.

D'autres gaz ont été testés pour le fonctionnement des micro réacteurs : les décharges dans l'oxygène n'ont jamais présenté de régime stable. Dès l'allumage, des instabilités apparaissent sur les caractéristiques électriques ainsi que par visualisation à la caméra rapide. Ce comportement peut être relié à celui obtenu dans le cas d'une cathode en silicium. Si le plasma d'oxygène vient réagir fortement avec la surface de cathode, une oxydation peut avoir lieu. On se retrouve ensuite avec une surface de cathode non conductrice qui peut engendrer des instabilités.

Un comportement singulier a été observé dans le cas du mélange He/N_2. Nous avons remarqué que l'ajout d'une faible proportion de diazote dans l'hélium a pour effet de rendre la microdécharge instable et de provoquer des dégâts importants sur le micro réacteur. Ces deux gaz produisant des microplasmas stables lorsqu'ils sont utilisés seuls, le mélange induit donc des réactions qui sont à l'origine des instabilités. La Figure 4.31 présente les photos MEB des micro réacteurs après (a) un fonctionnement dans l'hélium puis l'argon puis dans le diazote pendant environ 10 min dans chaque gaz et (b) un fonctionnement de moins de 10 min dans un mélange He/N_2. Dans le premier cas, le courant maximal injecté était de 1 mA alors que dans le deuxième, il était de 350 µA. Dans le 2ème cas, le microplasma a dû être arrêté plus rapidement pour cause d'instabilités. La cavité de l'image (a) ne présente pas de défauts critiques visibles sur la cathode en nickel, seuls quelques redépôts sont visibles. Au contraire, dans le cas du mélange He/N_2 (image (b)) des dommages importants sont apparus sur la cathode. Ces dégâts ne proviennent donc pas de l'hélium ni du diazote mais bien du mélange He/N_2. Une explication possible à ce phénomène est la présence de l'ionisation Penning dans le mélange He/N_2.

(a) (b)

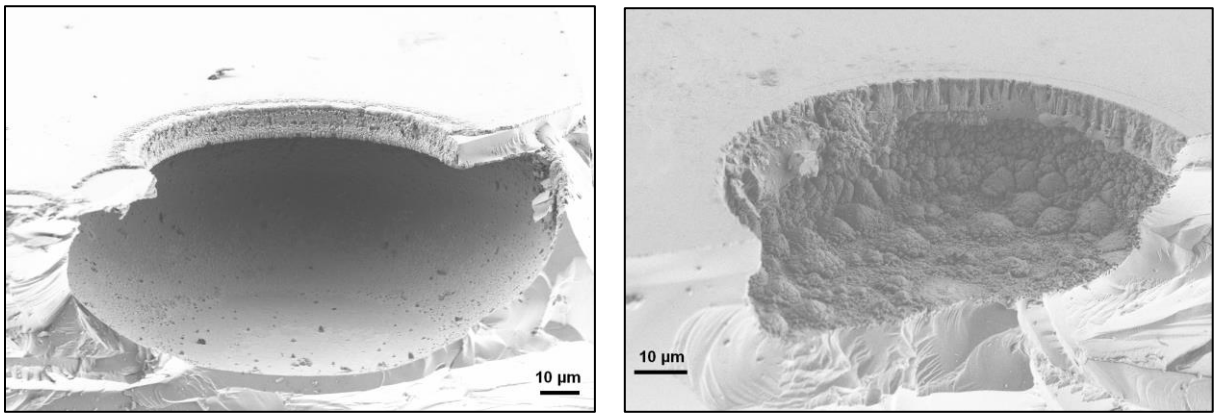


Figure 4.31. (a) Vue en coupe au MEB d'un micro réacteur de 100 µm de diamètre et de 55 µm de profondeur ayant fonctionné dans l'hélium puis l'argon puis le diazote pendant 30 min. (b) Vue en coupe au MEB d'un micro réacteur de 100 µm de diamètre et de 25 µm de profondeur ayant fonctionné dans un mélange He/N_2 pendant moins de 10 minutes.

L'ionisation Penning est un phénomène connu depuis de nombreuses années et est notamment utilisée dans les « tubes néon » pour améliorer les performances électriques. Par exemple, un mélange néon-argon avec une composition 99 :1 permet de faciliter l'allumage de la décharge. Le principe repose sur un transfert de charge entre un atome dans un état métastable et un atome ou une molécule [55], [56] :

$$X^* + Y \rightarrow X + Y^+ + e^- \tag{4.2}$$

Cette relation n'est possible que si l'énergie de désexcitation du métastable est proche du niveau d'énergie d'excitation de l'atome ou de la molécule cible. Dans un mélange He/Ar, par exemple, l'ionisation Penning est seulement possible si le projectile ou la cible possède une énergie cinétique permettant de « combler » la différence d'énergie entre les deux niveaux [57], ce qui n'est pas le cas dans nos expériences. Dans le cas He/N_2, l'énergie de désexcitation de l'hélium métastable (19,8 eV) est proche des niveaux d'énergies de l'azote moléculaire [58] et permet ainsi d'obtenir de l'ionisation Penning sans l'apport d'une énergie cinétique complémentaire. Le mélange He/N_2 est appelé mélange Penning. Ce phénomène engendre une source d'ionisation supplémentaire des ions N_2^+ dans la décharge. La gaine de la décharge étant majoritairement composée d'hélium si la proportion en N_2 est inférieure à 1%, les ions d'azote moléculaire N_2^+, plus lourds, peuvent bombarder la surface de cathode et provoquer des dégâts importants. Les mécanismes de pulvérisation et de redépôt de matière endommagent la surface de cathode et *in fine* la décharge devient instable.

4.3.4 Mesure de température

La température du gaz au sein des micro réacteurs, lors du fonctionnement est, non seulement un point critique pour les matériaux, mais peut également être un frein pour les applications. Afin de comparer la température du gaz de décharge dans l'argon et l'hélium déterminée par spectroscopie optique d'émission, deux micro réacteurs provenant d'une même puce ont été utilisés. Ils sont constitués d'un mono trou de 100 µm de diamètre et de

25 µm de profondeur. Cette géométrie de faible dimension a été choisie dans le but d'obtenir un plasma homogène sur l'ensemble de la cathode même à faible courant. La valeur de la résistance de ballast a été fixée à 1 MΩ et le courant maximal injecté n'a pas dépassé 400 µA pour une pression de 500 Torr.

La Figure 4.32 (a) présente les caractéristiques V-I de deux microdécharges fonctionnant dans l'argon et dans l'hélium. Comme mentionné précédemment, l'argon présente une tension de claquage plus élevée. Directement après le claquage, les deux microdécharges suivent des régimes anormaux. Dans le cas de l'argon, une tension de décharge de 250 V est obtenue lorsque le courant atteint 360 µA. Pour l'hélium, une tension de décharge de 210 V est obtenue lorsque le courant atteint 380 µA. La densité de courant est estimée à environ $2{,}5.10^4\ A.m^{-2}$. La puissance injectée est de 90 et 80 mW pour l'argon et l'hélium respectivement. Le régime de décharge étant anormal, on peut faire l'hypothèse que le plasma couvre totalement la surface de cathode. La Figure 4.32 (b) montre les résultats issus des mesures de température pour l'argon et l'hélium en fonction du courant à 500 Torr. Comme présenté dans le Chapitre 2, ces mesures sont obtenues par l'étude des élargissements des raies résonantes de l'argon à 750,39 nm ($2p_1 \rightarrow 1s_2$) et de l'hélium à 667,82 nm ($3^1D \rightarrow 2^1P$).

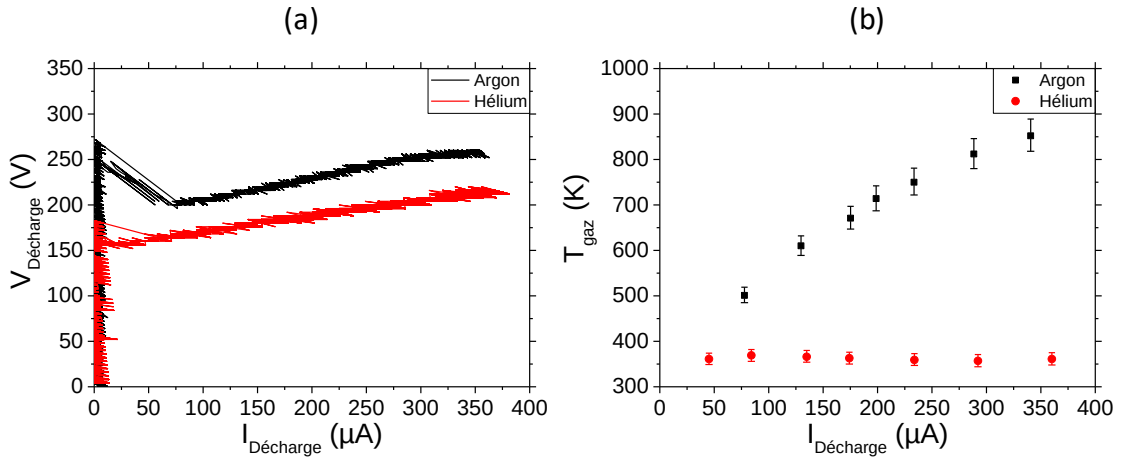


Figure 4.32. (a) Courbes V-I de la décharge à 500 Torr fonctionnant dans l'argon et l'hélium pour un diamètre de 100 µm, une profondeur de cavité de 25 µm et un courant maximal injecté d'environ 350 µA. (b) Résultats des mesures de température dans l'argon et l'hélium en fonction du courant par spectroscopie optique d'émission.

Des dynamiques différentes sont observées pour les deux gaz dans la gamme de courant étudiée. Dans l'argon, une augmentation linéaire de la température du gaz en fonction du courant est observée. La température mesurée va de 500 K pour 75 µA jusqu'à plus de 800 K pour 350 µA. Un comportement similaire a déjà été publié dans des études sur d'autres géométries de microdécharge fonctionnant en courant continu [59], [60]. Dans le cas de l'hélium, au contraire, aucune augmentation de température dans cette gamme de courant n'a été observée. La température reste constante à une valeur d'environ 360 K. Cette différence, ne venant ni de la géométrie du réacteur ni de la puissance injectée, est donc probablement due à la nature du gaz utilisé. Une des raisons pouvant expliquer cette

différence de comportement est liée à la forte différence de conductivité thermique qui existe entre ces deux gaz rares. En effet, l'argon possède une conductivité thermique 8,5 fois plus faible que l'hélium dans cette gamme de température [61]. On peut donc imaginer, dans le cas le plus froid, qu'il existe un transfert plus efficace entre le gaz et les parois du micro réacteur. De plus, la source de chaleur (la microdécharge) étant très petite devant la taille du support, le flux de chaleur est facilement dissipé. Le deuxième facteur pouvant affecter cette différence est la dépendance en température de la conductivité thermique du silicium. A température ambiante, la conductivité thermique du silicium est d'environ $120\ W.m^{-1}.K^{-1}$. Puis en augmentant la température, elle subit une décroissance exponentielle jusqu'à atteindre $20\ W.m^{-1}.K^{-1}$ avant la fusion du silicium vers $1687\ K$ [62]. Cette dépendance amplifie le fait que dans l'argon, la chaleur est difficilement évacuée.

Ces résultats proviennent de la lumière émise par l'ensemble du volume du plasma visible lorsque l'on regarde le micro réacteur de face. Il n'est pas possible de séparer les différents contributeurs. Aucune information n'est donc obtenue sur un possible gradient de température au sein de la microdécharge. Néanmoins, on peut estimer que la zone qui fournit la plus grande densité d'émetteurs est également celle qui sera la plus grande contributrice aux modifications des raies d'émission [41]. Dans une décharge alimentée par un courant continu, la zone la plus intense est appelée lueur négative et est située proche de la cathode. Dans notre cas, elle est probablement située à l'intérieur de la cavité.

Pour compléter ces résultats, la température du gaz a été mesurée par la même technique mais seulement en surface du micro réacteur. Pour cela, le dispositif a simplement été tourné d'un angle de 90°. La Figure 4.33 (a) précise les deux différentes observations utilisées pour réaliser les mesures spectroscopiques. L'intensité reçue par la caméra est bien plus faible dans le cas de la visualisation de côté. Néanmoins, la méthode utilisant l'élargissement des raies résonantes ne dépend pas de l'intensité du signal, mais de sa forme. Il est donc possible d'obtenir des informations et de les comparer malgré un signal moins intense. La résolution spatiale dans ce cas est toujours de 9 µm.

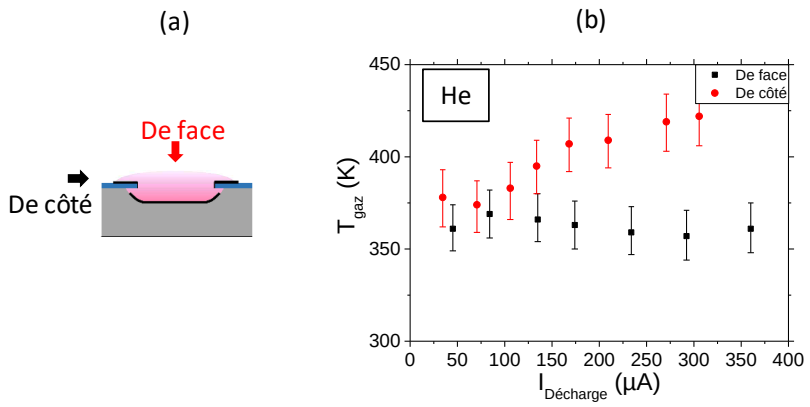


Figure 4.33. (a) Schéma présentant les deux modes d'acquisition de la lumière émise par le plasma pour l'analyse par spectroscopie optique d'émission. (b) Résultats des mesures de température en fonction du courant dans l'hélium à 500 Torr lorsque la lumière est récupérée de face ou de côté. Conditions expérimentales : diamètre 100 µm, configuration de type cavité, profondeur 25 µm.

La Figure 4.33 (b) présente les mesures de la température du gaz dans l'hélium en fonction du courant pour une acquisition de face et de côté. Comme mis en évidence plus haut, la température mesurée en vue de face est constante sur cette gamme de courant. Au contraire, l'acquisition de côté du signal émis par la microdécharge révèle que la température du gaz augmente de façon plutôt linéaire avec le courant. A faible courant, les températures mesurées de face ou de côté sont similaires. Par contre, pour 300 µA, la température obtenue de face est toujours à 350 K alors que celle de côté atteint 425 K. Ces résultats indiquent qu'il existe une différence de température entre le gaz contenu à l'intérieur de la cavité et celui qui se situe à l'extérieur. La raison proposée pour ce gradient de température au sein de la décharge est la différence de conductivité thermique du silicium par rapport au SiO_2. Alors que le silicium présente une conductivité supérieure à $100\ W.m^{-1}.K^{-1}$ dans cette gamme de température, le SiO_2 ne dépasse pas les $2\ W.m^{-1}.K^{-1}$ [61]. Le diélectrique joue donc également un rôle de barrière isolante pour la chaleur. Pendant que le flux de chaleur est évacué de manière efficace à l'intérieur de la cavité par le silicium, le chauffage à l'extérieur est plus important dû à l'absence d'une évacuation efficace de la chaleur. La couche mince de nickel en surface du micro réacteur n'échangeant que très peu par conduction avec le SiO_2, seules la convection et le rayonnement permettent d'évacuer le flux de chaleur. Un mécanisme équivalent est observé dans l'argon, mais il est plus significatif dans l'hélium.

4.3.5 Simulation de la décharge

De la même manière que pour la polarité inverse, une simulation de la décharge a été réalisée afin d'observer si les tendances visualisées expérimentalement peuvent être obtenues par la modélisation. Les décharges sont de nouveau modélisées dans l'hélium pour lequel la température varie peu et est proche de la température l'ambiante. Le régime de claquage n'est pas simulé, seul le régime stationnaire est étudié. Les géométries définies sont celles correspondant aux configurations de type « planaire » et « cavité ». Le diamètre de l'ouverture a été fixé à 100 µm et deux profondeurs de cavité ont été retenues : 25 et 55 µm. La pression a été fixée à 750 Torr dans ce cas et le coefficient d'émission secondaire a 0,3. Afin de comparer les résultats, le courant a été défini comme paramètre « fixe », le tableau suivant indique les courants et tensions obtenus par la simulation.

Tableau 4.2. Comparaison des valeurs de tension et de courant obtenues par la simulation pour une décharge en polarité directe fonctionnant dans l'hélium à 800 Torr pour différentes géométries.

	Plan	**Cavité 25 µm**	**Cavité 55 µm**
Tension (V)	280	270	220
Courant (µA)	350	390	400

Le courant obtenu pour les trois simulations est donc compris entre 350 et 400 µA. On remarque que la tension diminue avec l'augmentation de la surface de cathode. Cela suit la même tendance que celle de l'expérience, le régime normal est plus étendu avec les grandes cavités. Néanmoins, les valeurs de tension obtenues sont plus élevées que celles mesurées expérimentalement.

La Figure 4.34 présente le potentiel, les densités électroniques et ioniques ainsi que le taux d'ionisation pour une microdécharge dans l'hélium à 800 Torr pour les trois géométries de micro réacteur. Le premier constat est que, comme attendu, la gaine n'est pas située au même endroit dans les trois configurations. En effet, dans les deux cavités, la gaine se situe à l'intérieur du trou alors que dans le cas planaire, elle se situe au-dessus de la cavité. Cela a notamment des répercussions sur la position de la décharge. Le taux d'ionisation apporte une information sur la luminosité du plasma, on observe donc que dans le cas d'un micro réacteur planaire, la décharge semble être située plutôt à l'extérieur. Plus la cavité est profonde, plus la luminosité du plasma viendra de l'intérieur. Il est très difficile expérimentalement de connaître la position du plasma, surtout quand il est confiné à l'intérieur. Par la simulation, il est ainsi possible d'avoir une idée de la position de la décharge dans notre configuration. Cela apporte également des indications qui pourront notamment servir en spectroscopie optique d'émission si l'on désire connaître les gradients de température dans nos dispositifs.

Concernant les électrons, une évolution importante de la densité est obtenue en fonction de la géométrie. Une densité élevée située à l'intérieur de la cavité est observée dans le cas d'une profondeur de 55 µm. Cette forte densité peut provenir du fait que les électrons sont confinés à l'intérieur de la cavité contrairement aux deux autres cas. Lorsque les cavités sont moins profondes, l'épaisseur de la gaine engendre une densité électronique à l'extérieure de la cavité. On observe l'effet inverse pour les ions : une densité plus élevée est obtenue pour les configurations planaire et cavité de 25 µm. Dans ces deux cas les ions sont concentrés sur la partie centrale de la cathode ce qui reflète bien les observations expérimentales avec notamment des dégâts plus importants dus aux ions lorsque la cavité diminue en taille. Pour la plus grande profondeur, les densités ioniques les plus fortes sont situées vers les bords de la cavité. De la même manière, cela reflète bien les caractérisations expérimentales notamment celles liées aux dégâts observés après fonctionnement.

A la vue des hypothèses définies, notamment sur la température, ces simulations n'ont pas pour but de donner des valeurs et des positions exactes des densités de charges. Néanmoins, on remarque que les tendances générales reflètent plutôt bien ce que l'on déduit des expériences. Cela nous permet d'avoir une idée des améliorations possibles à effectuer sur les géométries pour optimiser la robustesse des dispositifs par exemple. D'autres simulations ont été effectuées avec un diamètre d'ouverture différent. Elles n'apportent pas de résultats contradictoires avec ceux présentés ici. Les effets de la variation de pression sont également visibles par la simulation et notamment l'augmentation de l'épaisseur de gaine lorsque la pression diminue. Ces simulations seront détaillées dans la partie suivante.

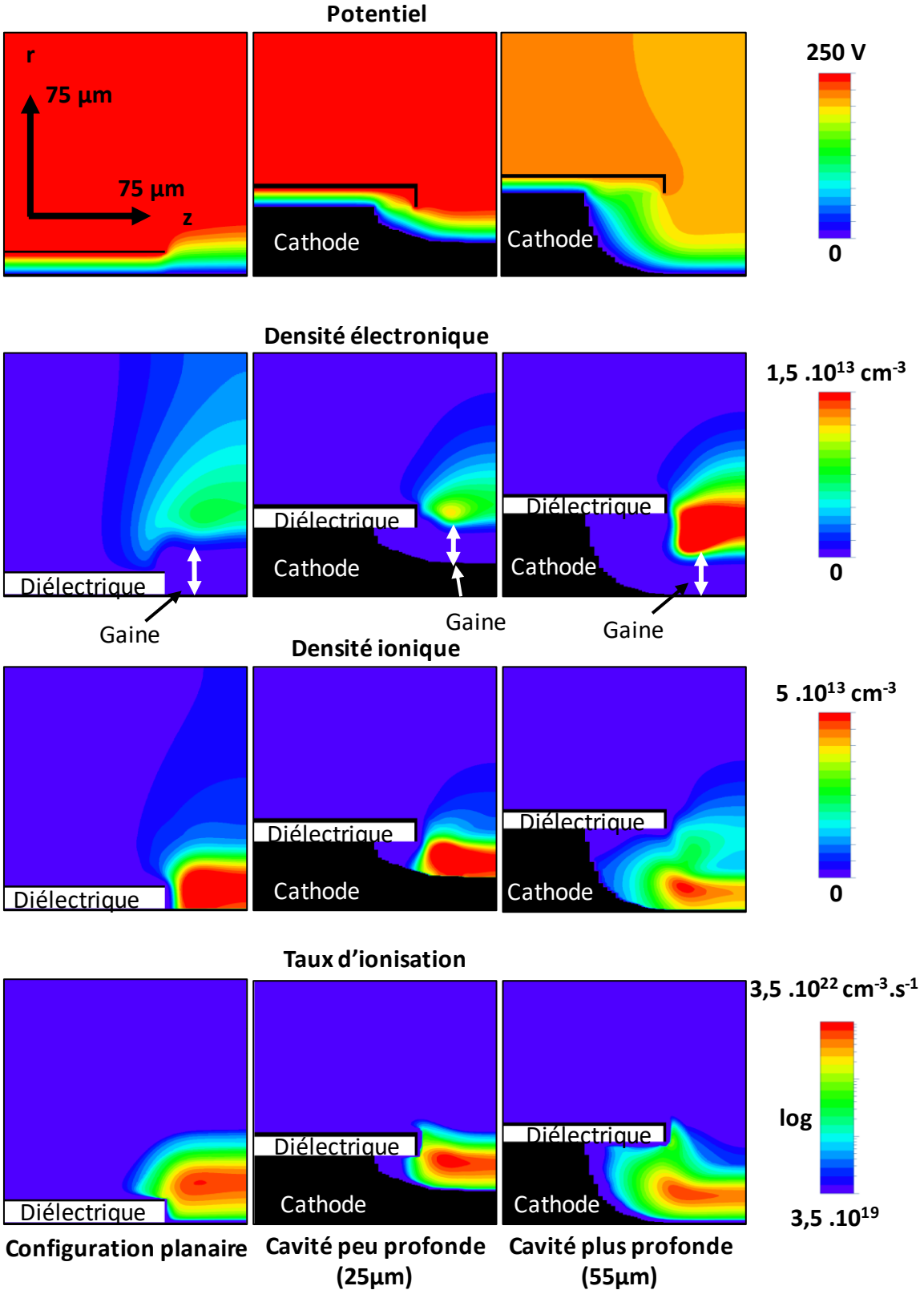


Figure 4.34. Simulation du potentiel, des densités électronique et ionique et du taux d'ionisation pour une microdécharge en polarité directe dans l'hélium à 800 Torr de 100 µm de diamètre pour différentes géométries.

4.4 Matrice de microdécharges

La majorité des résultats présentés jusqu'ici ont été obtenus par l'étude de microdécharge en configuration mono trou, c'est-à-dire avec une seule cavité utilisée comme cathode. Ceci a pour avantage de s'affranchir des influences possibles entre les cavités. De plus, il est alors possible d'avoir accès au courant et à la tension de la décharge directement sans faire l'hypothèse d'une équirépartition entre toutes les cavités. Néanmoins, en vue de l'utilisation de ces microplasmas, il est nécessaire d'augmenter la surface active et donc d'utiliser des matrices de microdécharges.

4.4.1 Analyse de la décharge

La Figure 4.35 présente la photographie et la représentation schématique du dispositif utilisé pour l'analyse des matrices de microdécharges. Il est constitué d'un contact carré en nickel de 6 x 6 mm contenant 576 micro cavités réparties sur une matrice carrée de 24 x 24. Les trous ont un diamètre de 100 µm et la distance centre à centre est de 200 µm. Dans cette étude, les cavités ont été gravées de telle sorte que la profondeur soit de 25 µm. La pression de travail étudiée varie de 100 à 1000 Torr dans l'hélium ou l'argon. Afin d'analyser les caractéristiques des décharges en fonction de la pression, la tension appliquée par le générateur a été maintenue constante pour toutes les pressions (300 V pour l'hélium et 360 V pour l'argon). Une résistance de ballast de 39 kOhm a été choisie pour ces expériences. Pour chaque pression, les micro réacteurs ont fonctionné pendant 5 cycles de 20 secondes (10 secondes allumés, 10 secondes éteints).

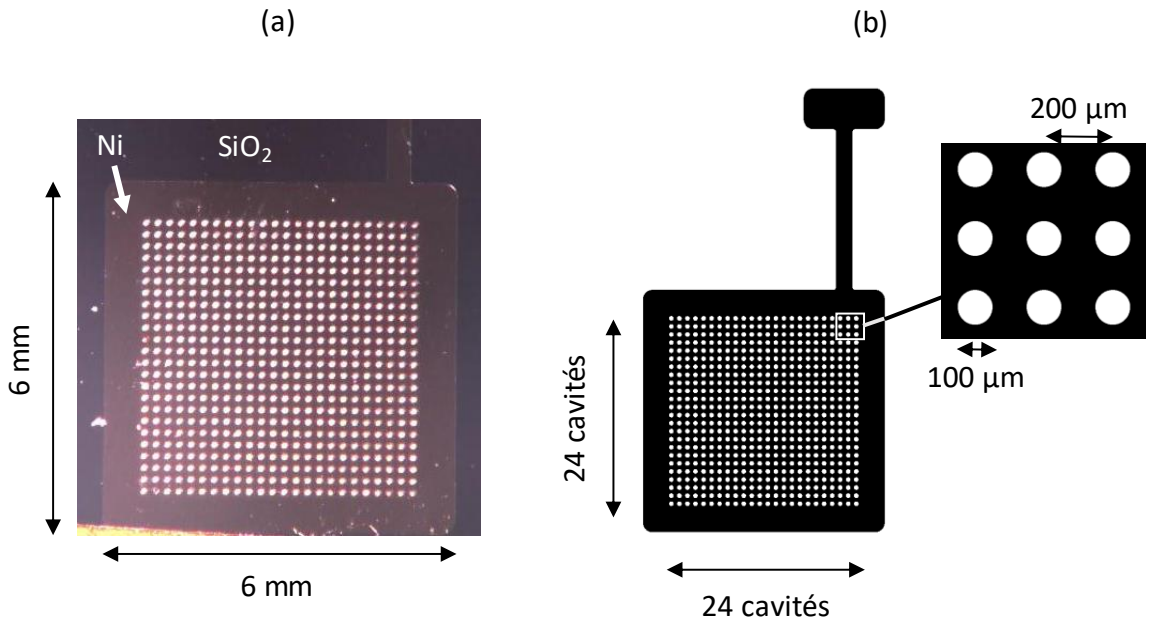


Figure 4.35. (a) Photographie et (b) représentation schématique de la matrice contenant 576 micro cavités de 100 µm de diamètre et espacées de 200 µm.

La Figure 4.36 présente les résultats obtenus pour l'hélium. Les images de la matrice de microdécharges pour le courant maximal injecté sont montrées pour toutes les pressions. Les caractéristiques V-I de la décharge sont présentées seulement pour 100, 400, 700 et 1000 Torr. Ces 4 courbes suffisent pour illustrer l'évolution en fonction de la pression.

Les différences de luminosité du plasma en fonction de la pression sont très différentes. L'intensité lumineuse des images n'est donc pas à prendre en compte car les paramètres de la caméra (temps d'exposition et le nombre d'images par seconde) ont été adaptés au fur à mesure des pressions afin de ne pas saturer le capteur. Les photographies permettent d'observer l'évolution du comportement de la matrice en fonction de la pression à tension appliquée constante. Pour les pressions comprises entre 100 et 300 Torr, hormis quelques cavités, toutes les microdécharges de la matrice sont initiées, il y a donc environ 570 microdécharges allumées simultanément. Les quelques micro réacteurs non allumées sont peut-être restés éteints à cause de défauts présents sur la puce ou lors de la fabrication. Pour les mêmes conditions d'alimentation (résistance de ballast et tension injectée) à partir de 300 Torr, la matrice de microdécharges ne s'allume pas en entier. Entre 300 et 400 Torr, les 2/3 de la matrice, soit plus de 400 micro cavités, sont éteintes. A 900 Torr, seules 4 micro cavités sont allumées. Et à 1000 Torr, il n'y a plus que 3 cavités qui sont en fonctionnement. On peut également remarquer que pour toutes les pressions étudiées, les microdécharges allumées se trouvent systématiquement les unes à côté des autres. On peut donc imaginer qu'une microdécharge influence les micro cavités voisines dans ce cas où les trous sont à courte distance (ici 100 µm bord à bord). Cet aspect sera complété dans la partie suivante.

Les changements du nombre de microdécharges allumées, en fonction de la pression, observables à la caméra rapide se traduisent également par des changements sur les caractéristiques V-I de la décharge. A 100 Torr, après le claquage qui a lieu pour des tensions comprises entre 225 et 250 V, la décharge présente immédiatement un régime anormal. Toutes les microdécharges s'allument immédiatement et la tension augmente avec le courant injecté. Dans ces conditions, la tension maximale de 215 V est atteinte pour un courant de décharge de 2,2 mA. Les micro réacteurs étant tous allumés, le courant moyen par microdécharge est donc de 3,8 µA. A 400 Torr, un comportement totalement différent est visible sur la caractéristique V-I. Ici, la tension de décharge reste constante quand le courant augmente. Elle reste à 142 V pour un courant allant jusqu'à 4,2 mA. Environ 200 micro réacteurs sont allumés à une moyenne de 21 µA par microdécharge. La courbe V-I est très stable et reproductible (5 cycles présentés ici). Ce régime de tension constante s'explique par le fait que tous les micro réacteurs ne sont pas tous allumés. La surface de cathode disponible n'est donc pas totalement recouverte par le plasma et le régime normal est obtenu. On remarque également que la tension de claquage est à la même valeur que la tension de décharge (≈150 V)

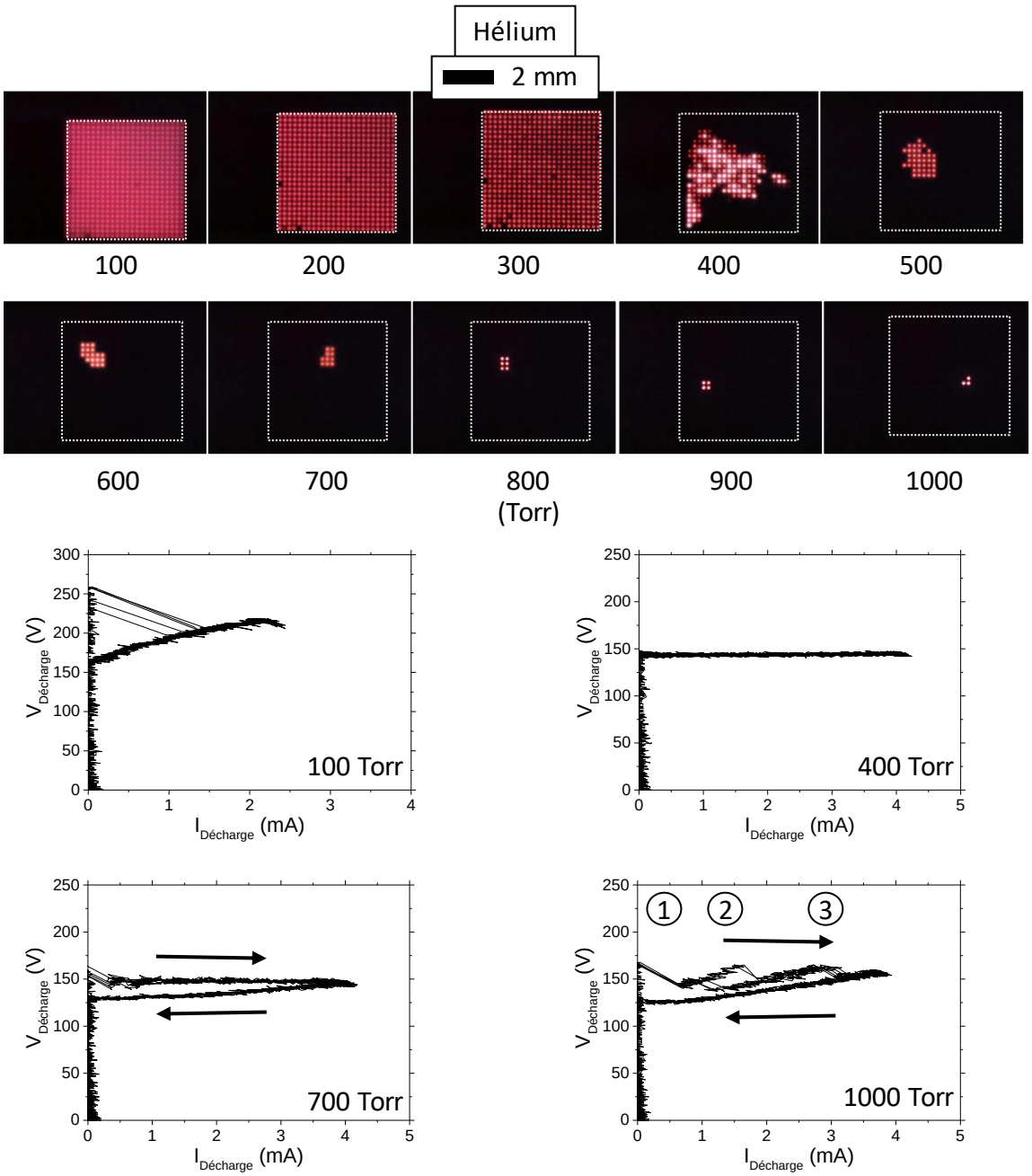


Figure 4.36. Photographies de la matrice de 576 micro réacteurs (100 µm de diamètre, 25 µm de profondeur) fonctionnant dans l'hélium à différentes pressions à tension appliquée fixée (300 V). Courbes V-I correspondantes pour 100, 400, 700 et 1000 Torr dans l'hélium.

Un régime normal est également visible sur la caractéristique V-I de la décharge à 700 Torr dans l'hélium. Un courant maximal de 4,15 mA est obtenu pour une tension de décharge de 143 V. Le courant par microdécharge est estimé à 400 µA. Les 5 cycles de montée/descente sont également très reproductibles. Néanmoins, on remarque une hystérésis entre la phase de montée en courant et la phase de descente. Il faut noter qu'entre la montée et la descente, il existe un délai de 3 secondes à courant maximal. Cet effet d'hystérésis est attribué à un mécanisme de chauffage du dispositif. A plus haute pression et fort courant par microdécharge dans le cas d'une matrice, la surface de cathode chauffe par le bombardement ionique important. Cela engendre une plus grande quantité d'électrons

dans le plasma et augmente donc la conductivité du plasma. La tension de décharge devient alors plus faible pour le même courant. Le délai entre les cycles (10 secondes) permet à la surface de cathode d'évacuer la chaleur par le silicium et d'obtenir des cycles reproductibles. En continuant d'augmenter la pression jusqu'à 1000 Torr, le phénomène d'hystérésis est toujours visible mais, cette fois-ci, le régime normal n'est plus visible lors de la montée en courant. Dans ce cas, plusieurs régimes anormaux se succèdent séparés par un nouveau claquage. A 1000 Torr, on observe distinctement 3 différents claquages lorsqu'un courant maximal de 4 mA est injecté. En examinant la photographie à 1000 Torr, les 3 différentes microdécharges sont visibles. Cela correspond à plus de 1 mA par cavité. Le mécanisme d'allumage sera détaillé dans la partie suivante. L'hystérésis dans le cas plus haute pression est légèrement plus marquée. Cela s'explique par une plus grande densité d'électrons et d'ions concentrée dans moins de microdécharges et donc un chauffage plus important localement.

La même étude réalisée dans l'argon est présentée en Figure 4.37. Comme pour l'hélium, on observe une évolution du nombre de microdécharges allumées en fonction de la pression. En revanche, ici, même à 100 Torr et avec un courant toujours compris en 3 et 4 mA, tous les micro réacteurs ne sont pas initiés. Il en manque environ 1/5. De la même manière que pour l'hélium, les microdécharges semblent s'allumer préférentiellement dans des zones voisines. En augmentant la pression, le nombre de microdécharges allumées diminue encore. A la différence du gaz précédent, pour des pressions supérieures à 600 Torr, on remarque que les allumages ne se font plus les uns à côté des autres. Pour 700 Torr, les deux microdécharges allumées sont totalement éloignées les unes des autres. Et ce comportement est le même pour les plus hautes pressions avec seulement deux microdécharges. Dans le cas de l'argon à haute pression, le micro réacteur ne doit plus influencer ses voisins contrairement à l'hélium.

Concernant les caractérisations électriques de la matrice de microdécharges, on remarque également les mêmes tendances que pour l'hélium, mais décalées en pression. A basse pression, au lieu d'avoir un régime anormal, on observe un régime normal. Ceci est logique du fait que les micro réacteurs n'étant pas tous allumés, la surface de cathode disponible n'est pas encore totalement recouverte par le plasma. Le courant maximal injecté est de 3,5 mA pour une tension de décharge de 228 V. En augmentant la pression, le régime normal se transforme en plusieurs régimes anormaux successifs séparés par des claquages. Comme observé par la caméra rapide, pour 700 Torr, trois claquages sont visibles puis seulement deux pour 1000 Torr. Pour la plus haute pression étudiée, un courant maximal de 3,8 mA est obtenu pour une tension de décharge de 216 V. On estime donc qu'il y a 1,9 mA par microdécharge en moyenne.

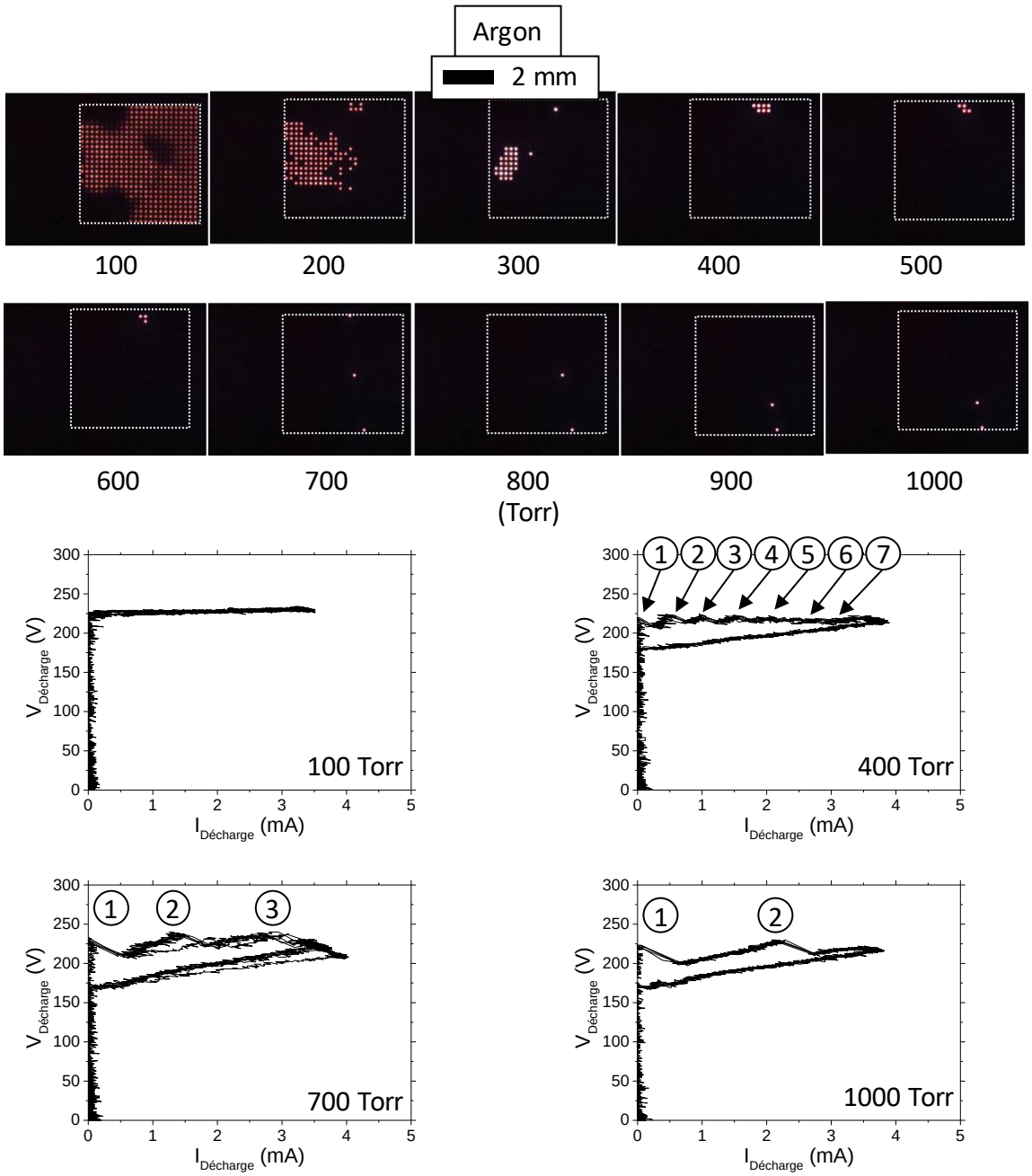


Figure 4.37. Photographies de la matrice de 576 micro réacteurs (100 µm de diamètre, 25 µm de profondeur) fonctionnant dans l'argon à différentes pressions à tension appliquée fixée (360 V). Courbes V-I correspondantes pour 100, 400, 700 et 1000 Torr dans l'argon.

4.4.2 Mécanisme d'allumage

En fonction de la pression, différents mécanismes d'allumages des matrices de micro réacteurs sont observés. Avant de les détailler, il est nécessaire de connaître les modifications des caractéristiques de la décharge qui découlent de la variation de pression. L'épaisseur de la gaine va notamment jouer un rôle important. Cette dernière va être estimée de manière analytique et par la simulation pour une microdécharge mono cavité de 100 µm de diamètre et de 25 µm de profondeur fonctionnant dans l'hélium à 100, 400 et 750 Torr.

Travaillant à des pressions proches de la pression atmosphérique, on peut considérer que l'on se trouve dans le cas d'une gaine collisionnelle. Dans ce cas, on peut, d'après [10], obtenir la vitesse des ions (équation (4.3)). A partir de cette équation et de la densité de courant sur la surface cathodique, Dufour [7] a proposé une relation (équation (4.4) pour l'épaisseur de gaine.

$$v_i = \frac{2\mu_i}{l_{gaine}} . V_{gaine} \tag{4.3}$$

$$l_{gaine} = \left[\frac{V_{gaine}^2}{I_d}(4\varepsilon_0 \mu_i A_{étal})(1+\gamma_{se})\right]^{1/3} \tag{4.4}$$

Avec v_i la vitesse des ions ($m.s^{-1}$), μ_i la mobilité des ions ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$), V_{gaine} la tension de la gaine (V), l_{gaine} l'épaisseur de la gaine (m), ε_0 la permittivité du vide ($F.m^{-1}$), $A_{étal}$ la surface de cathode couverte par le plasma (m^2), γ_{se} le coefficient d'émission secondaire et I_d le courant de la décharge (A).

Concernant la simulation, les densités électroniques et ioniques sont présentées en Figure 4.38 pour trois pressions (100, 400 et 750 torr). Les courbes représentent les densités selon l'axe r à la positon où les valeurs maximales de densités sont obtenues dans chaque cas. Le schéma en (d) précise ces positions. Pour 100 Torr, les valeurs maximales de densités sont obtenues selon l'axe central de l'ouverture. Ensuite, plus la pression augmente, plus les densités élevées se rapprochent du bord de la cavité. Les limites de la gaine dans la simulation sont définies par la position où $n_e \neq n_i$. On remarque que plus la pression augmente, plus l'épaisseur de gaine diminue et plus les charges se concentrent proche de la cathode. Les valeurs d'épaisseur de gaine calculées et obtenues par la simulation sont résumées dans le Tableau 4.3. Ces épaisseurs vont jouer un rôle dans le mécanisme d'allumage des matrices.

Tableau 4.3. Epaisseur de la gaine calculée et obtenue par simulation pour 100, 400 et 750 Torr.

Pression (Torr)	l_{calcul} (µm)	$l_{simulation}$ (µm)
100	114	100
400	63	60
750	38	50

Comme introduit plus haut, une certaine influence entre les micro réacteurs apparaît lors de l'allumage de matrice de microdécharges. Le même dispositif de 576 micro réacteurs de 100 µm de diamètre et espacés de 100 µm bord à bord est utilisé. Les mêmes comportements ayant été observés les gaz, seul le cas de l'hélium sera développé ici. Trois mécanismes d'allumages différents ont été observés et sont illustrés par les photographies à 3 pressions différentes dans l'hélium en Figure 4.39.

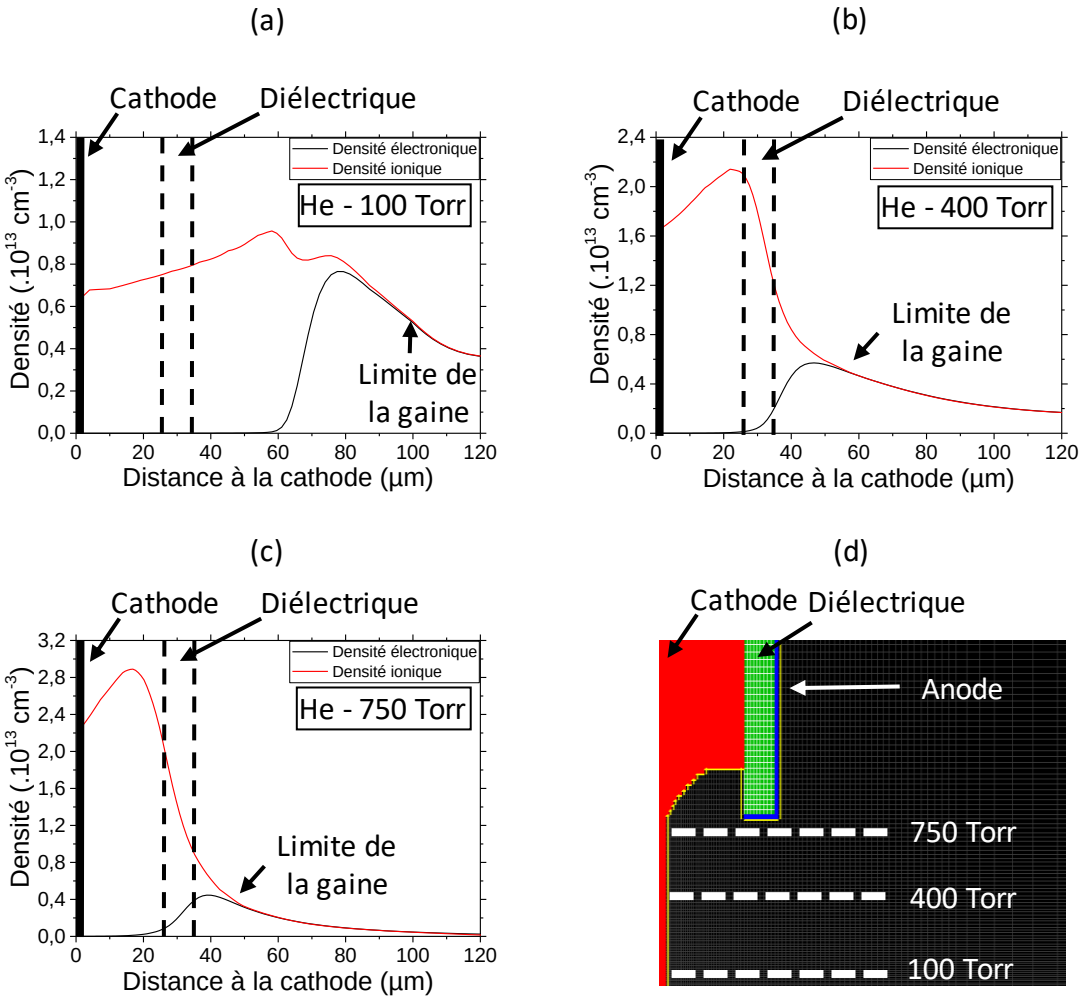


Figure 4.38. Profils des densités électronique et ionique maximales obtenues par la simulation d'une microdécharge de 100 µm de diamètre et 25 µm de profondeur dans l'hélium à (a) 100, (b) 400 et (c) 750 Torr. (d) Schéma représentant les positions où les valeurs maximales des densités sont obtenues et représentées pour chaque pression.

A 100 Torr :

Dès que la tension de claquage est atteinte, toutes les microdécharges s'initient en même temps. La surface de cathode étant déjà recouverte par le plasma, le régime anormal est atteint. Si l'on augmente encore le courant, la densité de courant augmente et le plasma devient plus intense. Dans ce cas, à 100 torr, l'épaisseur de gaine calculée et obtenue par la simulation est de l'ordre de 100 µm. La gaine de chaque micro réacteur se recouvre donc avec celle du micro réacteur voisin. On peut donc imaginer que le fond des cavités apparaît comme une seule cathode, même si elle est partiellement couverte d'un diélectrique. De ce fait, tous les micro réacteurs s'allument en même temps.

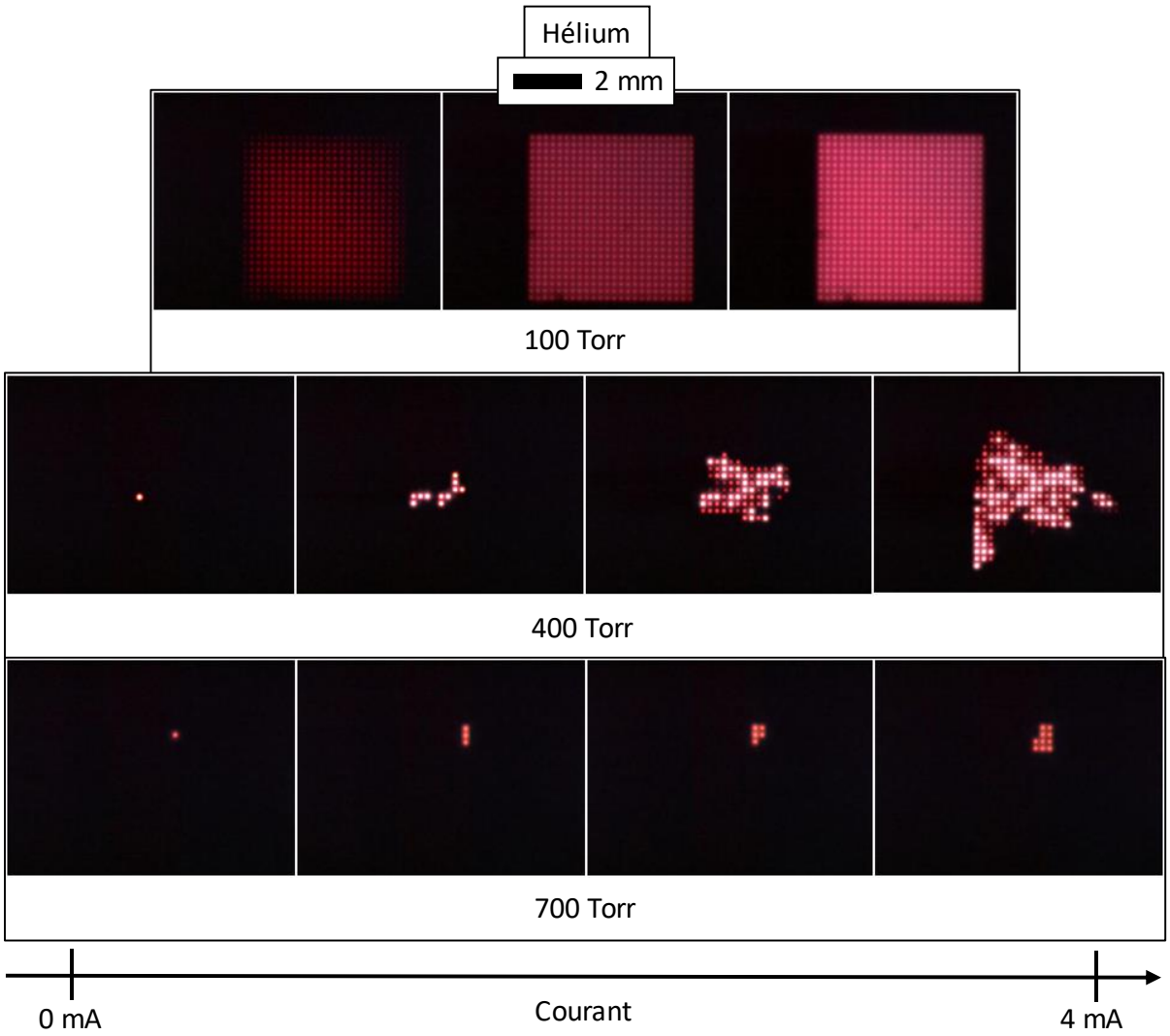


Figure 4.39. Photographies à différents instants (différents courants) lors de l'allumage de la matrice de 576 micro réacteurs (100 µm de diamètre, 25 µm de profondeur) fonctionnant dans l'hélium à différentes pressions.

A 400 Torr :

Un mécanisme d'allumage différent est observé. On remarque qu'au départ une seule cavité est allumée. Puis en augmentant le courant, de plus en plus de zones s'allument. Une fois le courant maximal injecté atteint, le nombre de microdécharges allumées est aussi au maximum (environ 1/3 des micro réacteurs). L'influence du voisinage est encore visible car toutes les microdécharges se retrouvent groupées en une grande zone et non pas éparpillées sur tout le dispositif. Dans ce cas, l'épaisseur de la gaine est toujours estimée supérieure à l'écart entre les micro réacteurs. De ce fait, la matrice se comporte comme une décharge avec une seule cathode. Néanmoins, plus de courant est nécessaire pour couvrir l'ensemble de la cathode en comparaison avec le cas à 100 Torr. Ce mécanisme d'allumage peut être conforté par la caractéristique V-I qui n'indique pas la présence de claquage successif mais plutôt un régime normal de décharge.

A 700 Torr :

Un troisième mécanisme est observé. Dans ce cas, ce ne sont pas des zones qui s'allument au fur et à mesure, mais des microdécharges seules. Les différents claquages pour chaque allumage sont visibles sur la courbe V-I. Ici l'épaisseur de gaine estimée est inférieure à la distance entre les micro réacteurs. Chaque micro réacteur peut alors être considéré indépendant. La tension de décharge étant inférieure à la tension de claquage, il est nécessaire que la décharge soit en régime anormal pour qu'une microdécharge voisine atteigne la tension de claquage. Ceci rejoint l'explication donné par Dufour *et al.* [29]. Néanmoins, on remarque tout de même que les décharges s'initient toujours les unes à côté des autres. Ceci indique qu'un effet d'influence est toujours présent.

Les mêmes conclusions peuvent être faites pour l'argon à la différence que l'on remarque un décalage en pression des mécanismes présentés ci-dessus. On observe dès 400 Torr des claquages successifs sur la courbe V-I de la décharge. Pour des pressions supérieures à 600 Torr dans l'argon, on n'observe plus l'influence qui engendre un allumage des microdécharges les unes à côté des autres. Le décalage en pression observé peut être attribué à un effet d'épaisseur de gaine. On peut définir :

$$l_{gaine} \propto \lambda_{De} \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \tag{4.5}$$

Avec λ_{De} la longueur de Debye (m), k_B la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$), T_e la température électronique (K), n_e la densité électronique (m^{-3}) et e la charge d'un électron.

Ainsi, l'épaisseur de gaine est inversement proportionnelle à la densité électronique du plasma. Or, la densité électronique de l'argon est généralement considérée plus élevée que celle de l'hélium [63], [64] car l'énergie d'excitation des atomes est plus faible dans le cas de l'argon (11,6 eV) que dans le cas de l'hélium (19,8 eV) ainsi que l'énergie d'ionisation des atomes d'argon (15,8 eV) par rapport à celle des atomes d'hélium (24,6 eV). L'épaisseur de gaine dans le cas de l'argon est alors plus faible et moins de microdécharges sont allumées en comparaison avec l'hélium pour une même pression.

4.4.3 Limitations

Les matrices de microdécharges permettent d'augmenter la surface active du plasma en vue des applications futures. Néanmoins, comme présenté plus haut, en gardant l'objectif d'un fonctionnement à pression atmosphérique, l'allumage d'une matrice contenant un grand nombre de micro réacteurs nécessite d'injecter une puissance élevée. En effet, à partir d'une certaine pression dépendante de la nature du gaz de travail, l'allumage des micro réacteurs nécessite un régime de décharge anormal ce qui implique une forte densité de courant par cavité. Ceci peut engendrer une élévation de la température accentuée par le fait que plusieurs sources de chaleur sont concentrées sur une petite zone. La dissipation de l'énergie par le substrat est plus difficile et le dispositif peut s'endommager.

Conclusion intermédiaire

Ce chapitre a été consacré à l'étude des micro réacteurs plasma avec l'ajout d'un dépôt métallique sur la cathode en silicium. Pour cela, une astuce de fabrication a été mise en œuvre pour pouvoir déposer les deux électrodes simultanément sans provoquer de court-circuit. Après avoir développé le nouveau procédé de fabrication, les décharges ont été caractérisées dans différents gaz et différentes géométries.

Le résultat important est tout d'abord qu'il a été possible d'obtenir des décharges stables fonctionnant à pression atmosphérique dans, notamment, l'hélium et l'argon avec une durée de vie très supérieure à celles où la surface de cathode était en silicium. Le mécanisme de destruction a été contourné. Les nouveaux risques de défaillance des dispositifs proviennent maintenant de défauts apparaissant lors de la fabrication, de gaz très réactifs comme l'oxygène ou alors de densités de courant ou de puissance trop importantes engendrant la dégradation de la cathode métallique.

Les micro réacteurs étant robustes, il a été possible d'avoir accès aux propriétés de la décharge dans un état stable. Les différents régimes de la décharge ont été étudiés. L'étude sur les tensions de claquage a révélé qu'il était possible de retrouver une similitude avec la loi de Paschen notamment à haute pression. A plus faible valeur de pression, une modification des courbes de Paschen a été observée, ce qui est en accord avec une adaptation de la distance inter électrodes pour minimiser la tension de claquage. Les mesures de température par analyse des raies résonantes par spectroscopie optique d'émission a souligné une forte différence en fonction du gaz. Dans l'argon, la température peut atteindre des valeurs supérieures à 800 K alors que dans l'hélium, la dissipation de chaleur par le silicium et par le gaz permet de rester à des températures inférieures à 400 K. Les simulations de la décharge en polarité directe ont permis de confirmer des tendances observées expérimentalement.

Les modifications des caractéristiques de la décharge ont ensuite été étudiées pour des matrices de micro réacteurs. Un mécanisme d'allumage dépendant de la pression a été mis en évidence. A haute pression, les décharges présentant généralement un régime normal sur une plus grande gamme de courant, l'allumage de l'ensemble des cavités est rendu plus difficile. La température de l'ensemble est également affectée par la proximité des décharges et se traduit par des hystérèses visibles dans les courbes V-I.

Les micro réacteurs étant maintenant stables pendant un temps de fonctionnement plus long, que ce soit en mono cavité ou en matrice, la recherche d'applications possibles est envisageable. Le chapitre suivant a pour but de trouver des solutions pour utiliser les microdécharges mais également d'adapter les géométries et les motifs pour répondre à des problématiques comme l'allumage d'une matrice de plusieurs centaines de micro réacteurs à pression atmosphérique.

Chapitre 5.
De l'étude de la décharge vers son application

Les chapitres précédents ont été dédiés à la conception, à la fabrication et à la caractérisation de micro réacteurs plasma réalisés directement sur silicium. Comme abordé en introduction, la fabrication de ce type de puces est motivée par la possibilité de les intégrer directement sur des dispositifs de type « Lab-on-Chip » tout en modifiant leurs caractéristiques afin de répondre à des besoins spécifiques. Ce chapitre est destiné à présenter succinctement quelques possibilités d'optimisation de ces dispositifs dans le but de faciliter leur utilisation. La première partie sera dédiée à la conception d'un boîtier portable ainsi qu'à la caractérisation de la décharge dans ce dernier. Dans un second temps, de nouvelles configurations de micro réacteurs seront présentées afin de répondre à diverses problématiques.

5.1 Packaging des micro réacteurs plasma

L'une des problématiques rencontrées au cours de cette thèse a été la connexion des micro réacteurs à une alimentation électrique. Comme présenté dans le Chapitre 2, la fabrication d'un support en imprimante 3D a rendu possible le fait de s'affranchir de tout problème de décharge parasite notamment à basse pression. Néanmoins, même si ce support est adapté pour la caractérisation de la décharge, il ne l'est pas forcément pour l'application. Dans cette partie, un exemple de packaging des micro réacteurs plasma va être présenté afin d'ouvrir le champ d'application possible de ces microdécharges.

5.1.1 Conception du boîtier

Le principe du boîtier repose sur la possibilité de faire fonctionner les microdécharges en dehors de l'enceinte sous vide utilisée habituellement. Pour cela, trois contraintes principales sont à prendre en compte : l'alimentation électrique des micro réacteurs, l'arrivée des gaz ainsi que l'étanchéité. La géométrie du boîtier est ensuite directement dépendante de l'application visée : dans notre cas, la géométrie a été choisie pour ne pas se limiter en terme d'utilisation. Le traitement de gaz mais aussi d'autres formes de matières (poudres, liquides, …) seront envisageables.

La structure de base, réalisée par impression 3D, est un dérivé des boîtes de culture multi puits utilisées en biologie. La Figure 5.1 présente différentes vues du boîtier pour le packaging des micro réacteurs. Ses dimensions sont de 90 x 60 x 20 mm (longueur x largeur x hauteur). Il est constitué de deux parties symétriques. Chacune d'entre elle possède :

- Quatre puits qui peuvent servir de réservoirs. Trois sont de forme circulaire avec un diamètre de 5 mm et un de forme rectangulaire de dimension 2 x 22 mm. Tous les puits ont une profondeur de 3 mm,
- Une gorge de joint qui entoure les 4 puits afin d'assurer l'étanchéité à l'endroit où le gaz circule et ne pas risquer de contamination,
- Quatre emplacements pour les contacts électriques situés à l'extérieur de la zone étanche reliés à une gorge pour faire passer les fils électriques. Chaque contact sera dédié à un puits. Ainsi, comme expliqué plus bas, chaque puits pourra être traité indépendamment,
- Une entrée et une sortie pour les gaz. A l'entrée, un canal de 5 mm de diamètre est ouvert. Dans le dispositif, ce canal se sépare progressivement en 5 plus petits mesurant 1 mm de diamètre. Ce système permet de répartir le gaz dans les différents puits. Pour la sortie, ce sont 5 petits canaux de 1mm de diamètre qui se regroupent en un seul de 5 mm de diamètre.

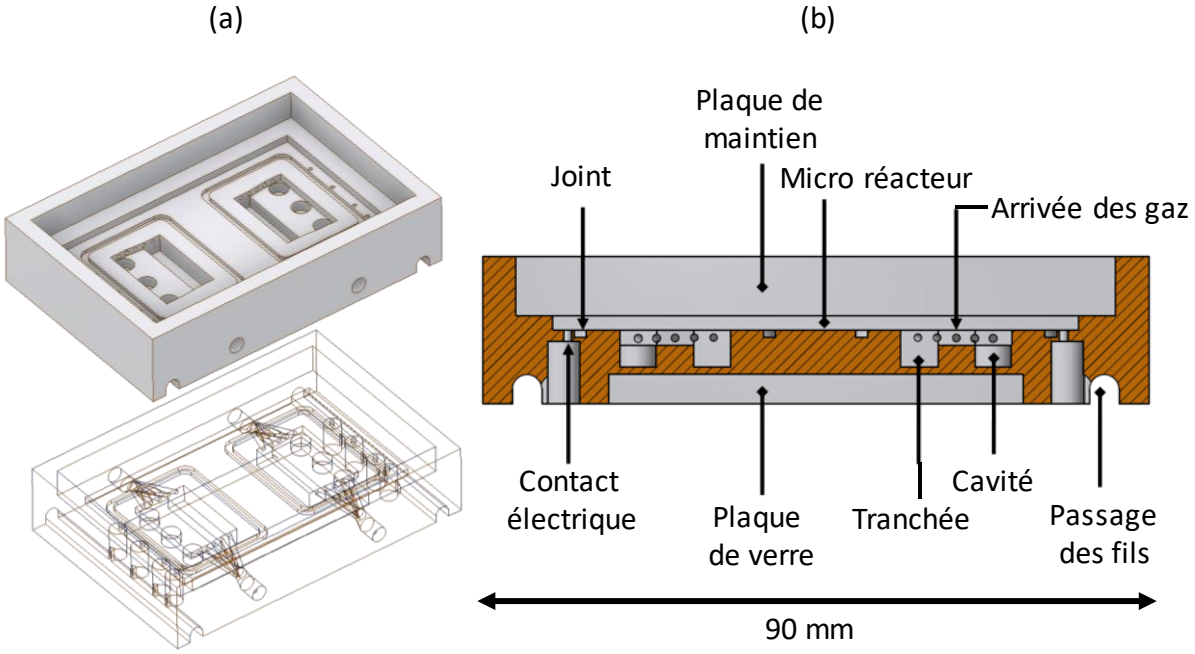


Figure 5.1. Schémas du boîtier pour le packaging des micro réacteurs plasma. (a) Vues pleine et filaire. (b) Vue en coupe.

L'idée n'est pas de faire des traitements sur de grandes surfaces de matière ou un grand volume de liquide mais plutôt de pouvoir faire des tests simultanés dans plusieurs conditions. On peut ainsi injecter deux gaz différents (à gauche et à droite), et insérer 8 échantillons. Chaque puits étant desservi par un dispositif de microdécharges indépendant, une condition différente pourra être attribuée à chaque échantillon. La Figure 5.2 (a) présente le schéma de la puce en silicium réalisée pour être adaptée au boîtier. Les 8 dispositifs constitués d'une matrice de microdécharges possèdent une cathode commune (face arrière) mais ont une anode indépendante (face avant). Les motifs en forme de carrés arrondis sont composés de 49 micro cavités arrangés en trois cercles concentriques. Ces motifs sont alignés avec les 6 petits puits circulaires de taille équivalente. Les deux autres dispositifs, adaptés pour les puits de forme rectangulaire possèdent 138 micro cavités disposées en trois lignes parallèles. L'ensemble de ces éléments mesurant 7 x 4 mm, il n'est pas possible de réaliser plus de deux puces par wafer de silicium de 4''.

Le contact électrique des dispositifs se fait de la même manière que pour le support présenté dans le Chapitre 2. Des connecteurs à ressorts sont enfouis dans le boîtier et permettent ainsi d'éviter les décharges parasites. De plus, les contacts se faisant en dehors de la zone où le gaz circule, la probabilité d'observer des décharges parasites reste très faible. Les connecteurs sont ensuite reliés à l'alimentation par un simple fil. Le contact arrière, pour la cathode, est également effectué de cette façon.

Les entrées et les sorties de gaz sont reliées à des vannes pneumatiques manuelles permettant d'isoler ou non le boîtier. Un débitmètre est également placé en amont de chaque entrée pour contrôler le débit de gaz injecté. En fonction du gaz utilisé, les sorties de gaz

peuvent être reliées à un système d'extraction. Pour assurer l'étanchéité, des joints sont placés dans les gorges prévues à cet effet. La puce en silicium est plaquée en regard des puits et contre le joint grâce à un support en PVC qui permet de maintenir l'ensemble. Cette plaque a plusieurs fonctions : maintenir le silicium sur les joints pour assurer l'étanchéité, assurer une bonne jonction entre les contacts à ressorts et les différentes anodes en nickel et amener le contact électrique sur la cathode en face arrière. Cette plaque est simplement maintenue par deux vis de serrage visibles en Figure 5.2 (b).

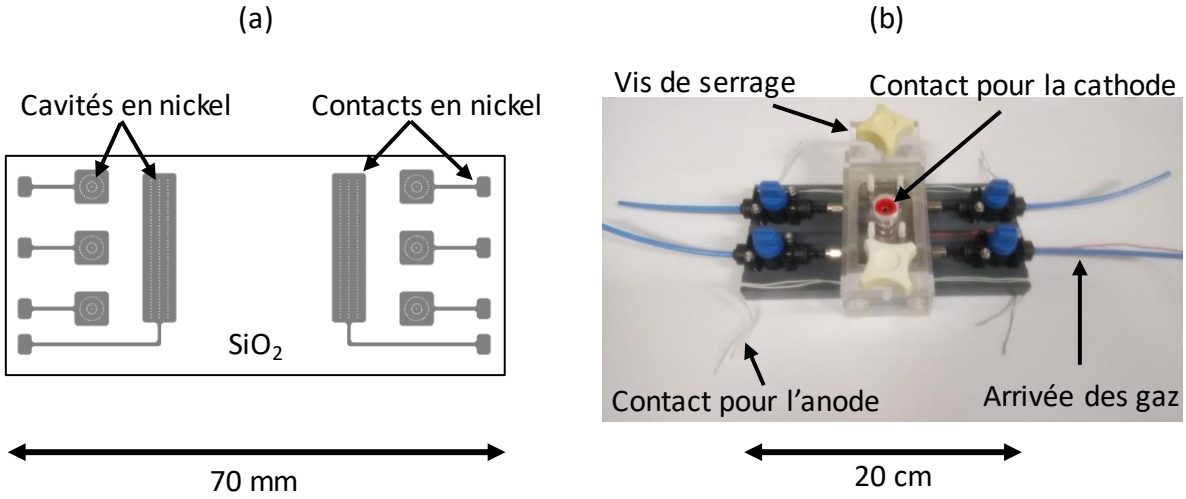


Figure 5.2. (a) Schéma d'une puce de micro réacteurs plasma adaptée pour le boîtier portable. (b) Photo du système complet de packaging des micro réacteurs.

Grâce à ce boîtier, il est possible de changer aisément de puce en silicium en cas de dysfonctionnement. Il suffit de retirer la plaque supérieure et l'accès aux micro réacteurs est direct. De plus, étant petit et léger, il est facilement transportable. Néanmoins, un accès à des bouteilles de gaz et au minimum à une alimentation électrique en courant continu est nécessaire. En préalable à leur utilisation, nous avons étudié le comportement des microdécharges une fois insérées dans leur packaging.

5.1.2 Etude des décharges intégrées au système

Deux différences majeures existent entre l'enceinte utilisée pour faire fonctionner les microdécharges au cours de cette thèse et le boîtier. La première est que, comme précisé dans le Chapitre 2, des cycles de purge sont effectués dans l'enceinte afin de s'assurer de la pureté des gaz de décharge. Dans le cas du boîtier, seul un flux de gaz est injecté lors des expériences et cela peut induire des contaminations. La deuxième variante est que l'environnement autour des microdécharges est totalement différent. En effet, dans l'enceinte, les micro réacteurs sont à une distance importante des parois et contenus dans un grand volume de gaz, en comparaison avec le volume du plasma. Dans le boîtier, afin que le plasma soit le plus proche possible des éléments à « traiter », le volume de gaz est fortement réduit et devient proche de celui du plasma.

5.1.2.1 Mesure électrique en fonction du flux de gaz

Afin de déceler si les caractéristiques du plasma sont modifiées lors du fonctionnement dans le boîtier, des mesures électriques ont été effectuées. Contrairement aux microdécharges étudiées dans l'enceinte, les micro réacteurs sont orientés vers le boîtier et non pas vers un hublot transparent. La résine utilisée pour la fabrication du boîtier est semi-transparente et il est donc tout de même possible de visualiser les microdécharges lorsqu'elles sont allumées. Néanmoins, devant cette semi-transparence, la précision est moindre et le diagnostic se résume à observer si les microdécharges sont allumées ou non. La Figure 5.3 (a) illustre le fait que le diagnostic optique est limité lors de l'utilisation du boîtier. En effet, la photo présente le motif en ligne de microdécharges allumé avec un flux de 500 sccm dans l'hélium. Si l'on peut observer le plasma, il est impossible de distinguer clairement le nombre de micro réacteurs allumés et si toutes les décharges sont homogènes.

Les mesures électriques de la décharge ont été effectuées pour plusieurs flux d'hélium avec la matrice de 138 microdécharges organisées en 3 lignes parallèles. Le courant maximal injecté était limité à 55 mA pour tous les flux. Afin de limiter la contamination des parois, un balayage avec le maximum de flux atteignable est effectué : ici 500 sccm dans l'hélium pendant environ une minute. On règle ensuite la valeur du débitmètre (de 10 à 500 sccm). Les vannes pneumatiques manuelles étant anti retour, on peut faire l'hypothèse que seul le gaz injecté est présent. Les courbes en Figure 5.3 (b) présentent les caractéristiques V-I pour les deux valeurs extrêmes du flux avec le débitmètre utilisé, soit 10 et 500 sccm. Dans les deux cas, 10 cycles de montée et descente en tension ont été effectués. Dans le cas de 500 sccm, ces courbes se superposent.

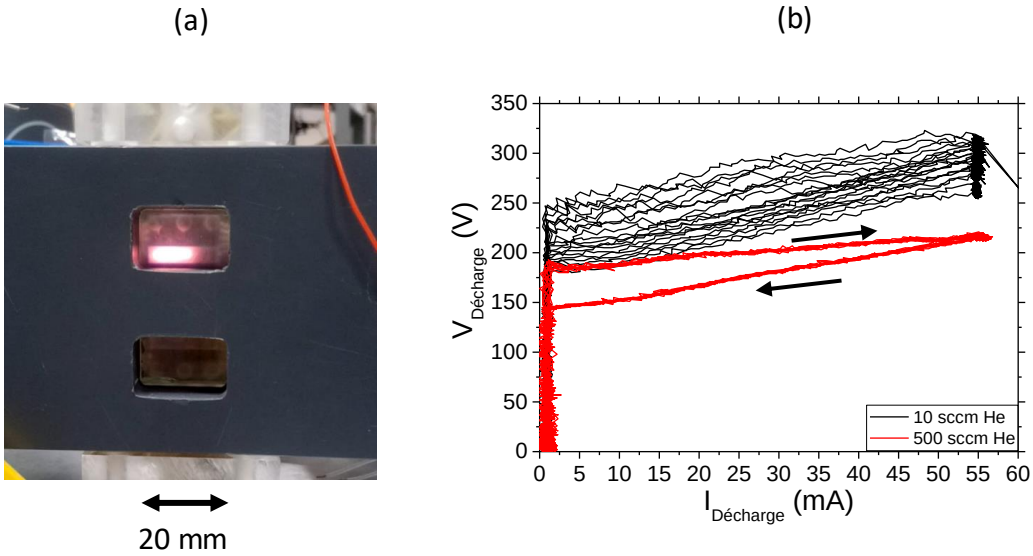


Figure 5.3. (a) Photo du motif en ligne de microdécharges initiées dans l'hélium avec un flux de 500 sccm et un courant de 55 mA dans le boîtier. (b) Courbes V-I des microdécharges du motif en ligne allumées dans le boîtier avec différentes valeurs du flux d'hélium. Conditions expérimentales : matrice de 138 micro réacteurs, diamètre 150 µm, profondeur 25 µm.

Concernant la caractéristique de la décharge quand le flux d'hélium est réglé à 500 sccm, on observe un comportement similaire à celui obtenu dans le cas d'une matrice (Chapitre 4). La décharge suit un régime quasi-normal entre 0 et 55 mA. La tension de la décharge reste stable aux alentours de 190 V. Lors de la phase de descente en tension, jusqu'à l'extinction de la décharge, une hystérèse apparaît. Ce phénomène, déjà traité dans le chapitre précédant dans le cas des matrices, semble provenir d'un effet thermique. Les 10 cycles présentent une très bonne reproductivité. La puissance injectée dans ce cas est d'environ 10 W.

Concernant le cas à 10 sccm d'hélium, un mécanisme différent est visible. Si l'on observe chaque cycle de montée et descente indépendamment, on observe le même mécanisme que dans le cas à 500 sccm. Comme on peut le voir sur la Figure 5.4 (a), que ce soit pour le premier ou le dernier cycle, la tension lors de la montée est toujours plus élevée que la tension lors de la descente. Cet effet est toujours attribué à une hausse de la température au cours de la décharge. Néanmoins, pour cette valeur de flux, les courbes V-I ne sont pas reproductibles d'un cycle à l'autre. On observe un décalage vers les plus hautes tensions de décharge lorsque le nombre de cycles augmente. La raison possible de ce phénomène est une altération des matériaux d'électrodes qui, *in fine*, réduit la conductivité du micro réacteur et induit un accroissement de la tension de décharge. L'image MEB, en vue de dessus, présentée en Figure 5.4 (b) illustre bien les dégradations subies par le micro réacteur. On observe une forte modification (ablation) de l'électrode supérieure (anode). On peut ainsi imaginer que l'effet du plasma sur cette électrode est critique. Cet effet n'avait pas encore été repéré auparavant.

Concernant la cathode, la chaleur peut toujours être évacuée de manière efficace grâce au silicium. Concernant l'anode en nickel qui est déposé sur du SiO_2, les deux seuls moyens d'évacuer la chaleur sont la convection par le gaz et le rayonnement. Dans ce cas, à petit flux, le gaz n'est pas renouvelé assez rapidement, cela induit un accroissement de la température à la surface du nickel, ce qui endommage l'anode. Ainsi, contrairement aux expériences réalisées dans l'enceinte, on ne peut plus négliger les effets de température même dans l'hélium. De plus, la présence d'impuretés à petit flux est plus probable et peu également influencer la stabilité de la décharge.

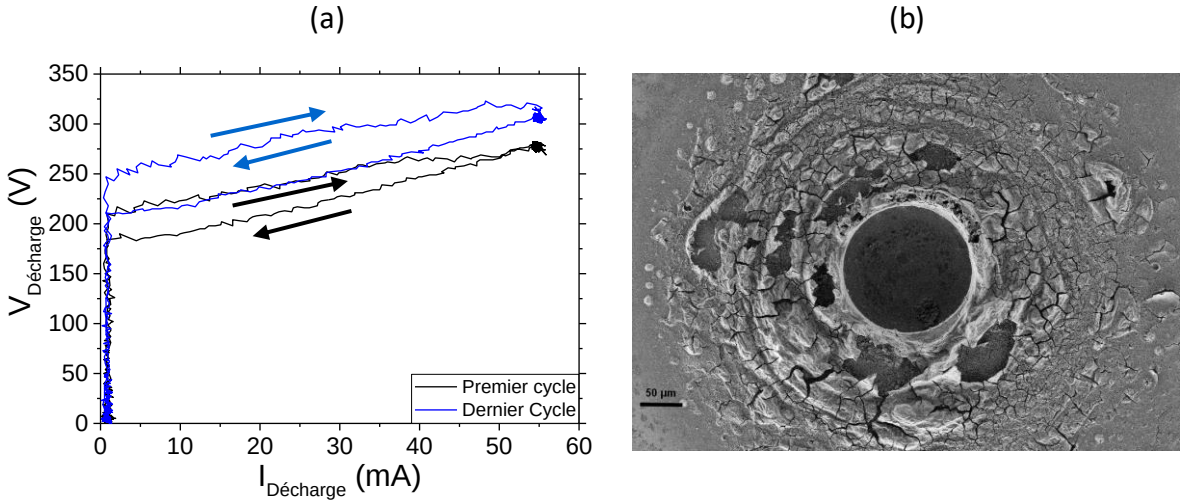


Figure 5.4. (a) Courbes V-I des microdécharges du motif en ligne allumées dans le boîtier avec un flux d'hélium de 10 sccm pour le premier et le dernier cycle de montée et descente en tension. (b) Vue du dessus au MEB d'un micro réacteur du motif en ligne après fonctionnant d'environ 2 min sous un flux de 10 sccm d'hélium. Conditions expérimentales : matrice de 138 micro réacteurs, diamètre 150 µm, profondeur 25 µm.

Afin de tester les limites du système, il est également possible de réaliser un test lorsqu'aucun flux de gaz est injecté. Le boîtier est donc en « régime statique ». La différence avec l'enceinte réside maintenant dans le fait que le volume de gaz disponible est très inférieur. Le volume total de gaz est estimé à 1,2 cm^3. Pour obtenir cette condition, un flux de 500 sccm est injecté pendant environ une minute puis les vannes pneumatiques anti retour en amont et en aval des micro réacteurs sont fermées. Les mesures ont été effectuées sur le motif en ligne contenant 138 microdécharges. La résistance de ballast utilisée est de 10 kΩ et le courant maximal injecté a été fixé à 100 mA. Les courbes en Figure 5.5 présentent en (a) les caractéristiques V-I du dispositif lorsqu'un flux d'hélium est injecté ou non et en (b) les photographies de la décharge correspondante. Dans le cas de circulation d'un flux de gaz, représenté en noir, on observe un comportement classique d'une matrice de microdécharges comme présenté plus haut. Le courant atteint 100 mA dans un régime normal avec une tension d'environ 200 V. La descente en courant révèle une hystérèse. Sur la photo, on peut estimer qu'une majorité des 138 micro réacteurs sont allumés ; des exceptions se situent aux extrémités du motif. Malgré le fort courant estimé à plus de 700 µA par microdécharge et une puissance injectée totale de 20 W, aucune instabilité n'a été détectée.

Lors de l'utilisation en régime statique, c'est-à-dire quand l'hélium contenu dans le boîtier n'est pas renouvelé, le comportement est différent. Au départ, la tension de claquage est équivalente et les courbes V-I se superposent. A partir d'environ 20 mA, on observe une disjonction entre les deux courbes. La courbe rouge, correspondante à la condition sans flux, présente une tension de décharge plus élevée. Cela peut se traduire par une dégradation du dispositif comme illustré plus haut. De plus, la photographie prise aux alentours de 100 mA, c'est-à-dire après 15 secondes de fonctionnement (photo numéroté 1 en (b)), est différente de celle avec flux. Une surface inférieure semble allumée, ce qui correspond à moins de microdécharges initiées. Après 25 secondes de fonctionnement, de très fortes instabilités sont

apparues. Des pics de courants ainsi que des spots lumineux (photo numéroté 2 en (b)) sont visibles en nombre. A la suite de cela, la matrice a pu s'allumer de nouveau, mais les tensions de claquage et de décharge ont augmenté d'environ 150 V et des instabilités ont fait leur apparition quel que soit le type de flux ou le temps de fonctionnement. Une des raisons possibles du dysfonctionnement des micro réacteurs lorsque le flux d'hélium injecté est nul (régime statique) peut être la présence d'impureté (malgré le balayage effectué avant) venant d'une mauvaise étanchéité du boîtier. En effet, sous l'effet de la chaleur, les joints d'étanchéité peuvent se dilater et entraîner l'introduction notamment d'oxygène dont on connaît les effets néfastes sur ce type de dispositif. Néanmoins, la température reste probablement l'acteur majeur du dysfonctionnement en régime statique. La Figure 5.5 (c) présente une photo du support face arrière du boîtier après le fonctionnement de la matrice de microdécharges sans flux. Cette plaque, servant à amener le contact, de la cathode mais aussi à maintenant l'ensemble, est complètement plaquée à la puce de silicium. On y observe, après fonctionnement, la trace correspondant exactement aux positions où se trouve la matrice de micro réacteurs disposés en ligne. Ce dépôt se traduit par un report de la couche de nickel servant de contact arrière directement sur le support. Comme aucun plasma ne se situe à cet endroit, le chauffage du substrat entrainant une sublimation du métal est la seule explication à ce phénomène.

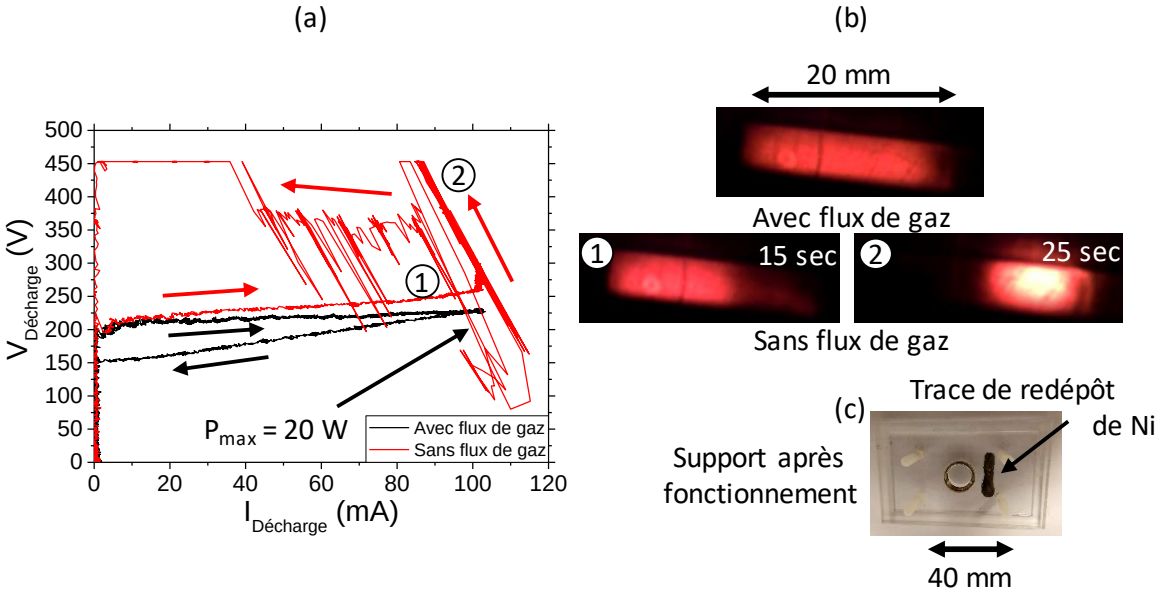


Figure 5.5. (a) Courbes V-I des microdécharges du motif en ligne allumées dans l'hélium dans le boîtier avec ou sans un flux de 500 sccm. Courant maximal de 100 mA avec une résistance de ballast de 10 kΩ. (b) Photographies de la décharge pour les conditions avec et sans flux d'hélium à différents instants. (c) support face arrière du boîtier après fonctionnement. Conditions expérimentales : matrice de 138 micro réacteurs, diamètre 100 µm, profondeur 25 µm.

5.1.2.2 Comparaison enceinte-boîtier

Les résultats dans l'hélium ont montré que le flux de gaz injecté a un rôle prépondérant dans les caractéristiques de la décharge, notamment dans la durée de vie des dispositifs. Il semblerait que plus le flux est élevé, plus la décharge est stable dans le temps grâce notamment à des effets de chauffage moins importants. Pour mieux connaître les mécanismes se produisant dans le boîtier, une étude a été réalisée afin de comparer les décharges dans le boîtier et dans l'enceinte. Les matrices avec un motif de micro cavités en forme de cercles concentriques ont été choisies pour ce cas. Il y a donc 49 micro cavités sur un même dispositif. La résistance de ballast a été fixée à 10 kΩ et le courant n'a pas dépassé les 30 mA. Concernant l'enceinte, la pression a varié de 300 à 950 Torr et, concernant le boîtier, le flux a varié de 5 à 500 sccm. La Figure 5.6 montre les caractéristiques V-I de la matrice de microdécharges pour deux pressions dans l'enceinte ainsi qu'un flux dans le boîtier. Ces trois conditions ont été sélectionnées car ce sont les seules qui présentent des comportements similaires. Les tensions de claquage (environ 200V) ainsi que de décharge (autour de 175 V) sont proches. De plus, l'hystérèse lors de la descente en courant est pratiquement identique. Cela s'explique par le fait que la pression dans le boîtier est toujours égale ou supérieure à la pression atmosphérique. Rappelons qu'il n'est pas possible d'estimer le nombre réel de microdécharges allumées pour la matrice fonctionnant dans le boîtier et que, par conséquent, le courant par microdécharge ne peut pas exactement être comparé avec celui des dispositifs dans l'enceinte.

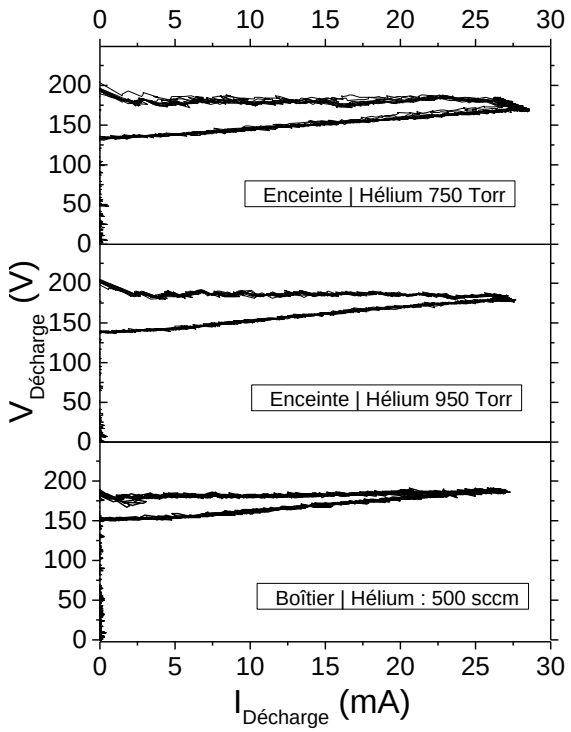


Figure 5.6. Courbes V-I des microdécharges avec un motif en cercles concentriques allumées dans l'hélium dans le boîtier avec un flux de 500 sccm ou dans l'enceinte à 750 et 950 Torr. Courant maximal de 28 mA avec une résistance de ballast de 10 kΩ. Conditions expérimentales : matrice de 49 micro réacteurs, diamètre 150 µm, profondeur 25 µm.

La Figure 5.7 présente les vues de dessus au MEB des matrices rondes de microdécharges ayant fonctionné dans l'enceinte et dans le boîtier. Le temps de fonctionnement et le courant maximal injecté sont équivalents pour les deux dispositifs. Les décharges dans l'enceinte ont été initiées entre 300 et 950 Torr et entre 5 et 500 sccm dans le boîtier. Les anodes sont visibles en (a) et (b). Si celles ayant fonctionné dans l'enceinte ne présentent aucune dégradation visible à première vue, celles dans le boîtier montrent des modifications autours des micro cavités. Ces changements visibles au MEB ne semblent pas critiques pour le dispositif. L'anode est encore intacte, il s'agit juste du matériau qui a été légèrement altéré probablement dû à la température. Ceci est confirmé avec les images de la cathode. En effet, la cathode pour le micro réacteur dans l'enceinte présente toujours les structures visibles avant fonctionnement (voir Chapitre 4). Concernant la cathode utilisée dans le boîtier, la surface semble beaucoup moins rugueuse. A cette échelle, plus aucune morphologie n'est visible. Cette modification rappelle les changements subis par un métal lors d'un recuit thermique après dépôt. Il semble donc que la présence du plasma ait modifié cette surface par un effet de température. Malgré ces modifications de surface observées pour les microdécharges initiées dans le boîtier, cela ne semble pas altérer le bon fonctionnement du dispositif.

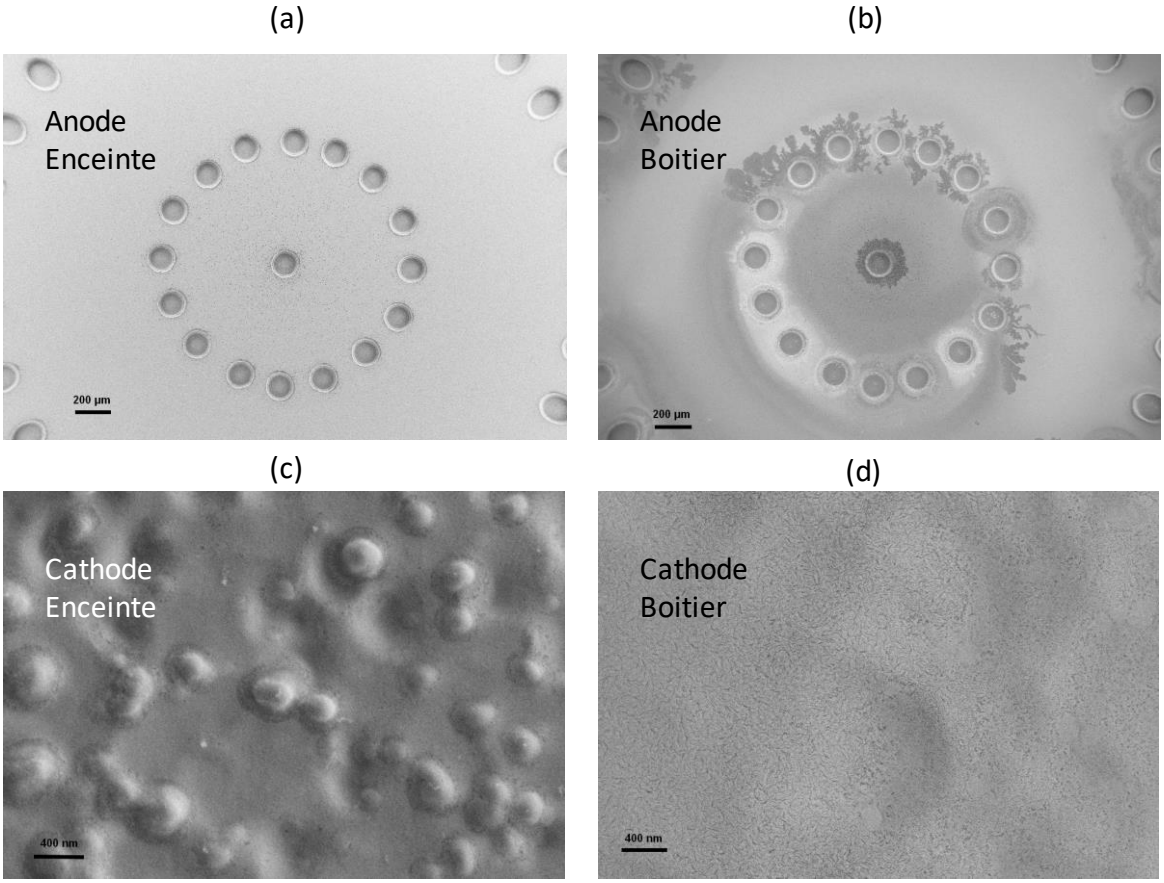


Figure 5.7. Vue du dessus au MEB d'un micro réacteur contenant des cercles concentriques de micro cavités du motif en ronds concentriques après fonctionnant (a) dans l'enceinte entre 300 et 950 Torr et (b) dans le boîtier avec un flux d'hélium allant de 5 à 500 sccm. Zoom sur la surface de cathode après fonctionnement dans (c)

l'enceinte et (d) le boitier. Conditions expérimentales : matrice de 49 micro réacteurs, diamètre 150 µm, profondeur 25 µm.

Au final, la conception de ce boîtier a permis de déporter les micro réacteurs en dehors de l'enceinte utilisée habituellement. Des contraintes supplémentaires apparaissent lors du fonctionnement dans un espace confiné. L'élévation de température des matériaux composant le micro réacteur, notamment de l'anode, devient un facteur critique à prendre en compte. De plus, l'absence de pompage peut induire la présence d'impuretés. Enfin, la pression de travail ne peut être différente de la pression atmosphérique. Néanmoins, comme présenté, la décharge observée est stable même à fort courant (proche de 1 mA par microdécharge) sans présenter de dégradations majeures après fonctionnement.

Ce système, qui n'a pas encore été testé pour une application type, a conduit au lancement d'un projet de collaboration entre le GREMI et l'Université de Sherbrooke/IBM Bromont au Canada pour une étude de traitement de surface très localisé appliqué à la microélectronique.

5.2 Solutions envisagées pour l'application

Les micro réacteurs plasma directement élaborés sur silicium peuvent naturellement être intégrés sur des systèmes MEMS de la filière silicium. La surface d'interaction avec le plasma dépend directement de la géométrie adoptée : il est possible théoriquement de traiter une zone de 100 µm de diamètre très localisée ou d'étendre cette surface à plusieurs millimètres en multipliant le nombre de micro réacteurs sur le dispositif.

Un exemple de solution à la problématique : *« Comment mettre en place les microdécharges pour l'application ? »* a été imaginée et détaillée plus haut. Cependant, celle-ci a fait émerger d'autres problématiques auxquelles nous allons tenter de répondre dans cette partie. Les solutions énoncées n'ont pas encore été complètement développées et sont pour l'instant à l'état de concept.

5.2.1 Faible volume de décharge

Les microdécharges sont, par définition, de petites dimensions afin d'obtenir une décharge DC stable à haute pression. Dans le cas des configurations en polarité directe étudiées au cours de cette thèse, le plasma est confiné dans la cavité et ne s'étend que très légèrement en dehors (en fonction de la pression). Cette géométrie peut être un frein majeur à l'utilisation des microdécharges, par exemple dans le traitement de surface. Pour pallier cela, des groupes de chercheurs ont développé des microdécharges dites « étendues » ou MCSD (pour *Micro Cathode Sustained Discharge*). Le principe repose sur une MHCD classique avec l'ajout d'une seconde anode. Cette troisième électrode, polarisée positivement, est déportée en regard de l'anode principale de la microdécharge et peut être située à plus de 10 mm [65]. De cette manière, il est possible d'étendre le plasma entre la microdécharge et la seconde anode. Le volume de décharge peut ainsi être fortement augmenté. Un schéma de la

géométrie ainsi qu'une photo d'une MCSD fonctionnant à 300 Torr sont présentés en Figure 5.8.

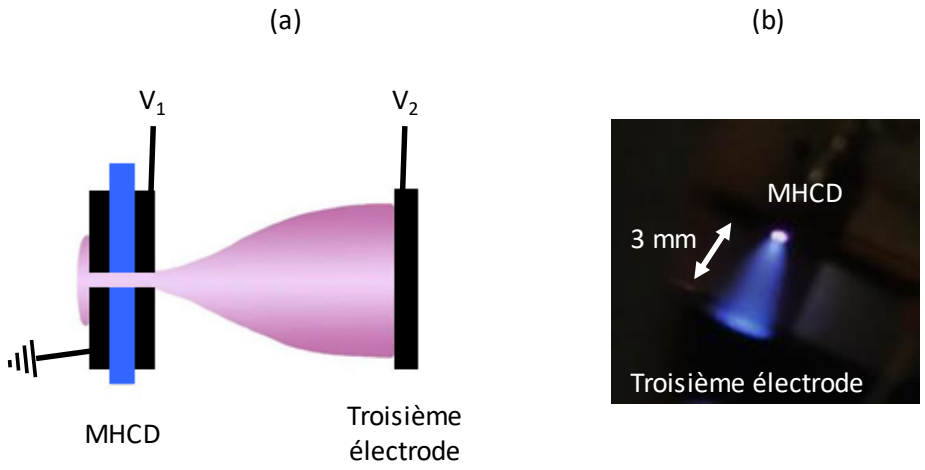


Figure 5.8. (a) Schéma de la configuration MCSD. (b) Exemple d'une MCSD fonctionnant à 300 Torr avec une troisième électrode déportée de 3 mm de l'anode principale.

Les propriétés de cette décharge DC étendue ont été étudiées par plusieurs groupes [66]–[69]. Ils ont notamment mis en avant les effets de la microdécharge sur la décharge étendue. Des études expérimentales mais également de simulation ont été réalisées. Un groupe en particulier s'est intéressé aux effets qu'engendre la géométrie de la troisième électrode avec notamment une configuration où l'anode est composée de plusieurs morceaux [70]. Ces études ont généralement été réalisées avec une seconde anode métallique déportée d'une configuration classique de type « sandwich » métal/diélectrique/métal (voir Figure 5.8 (a)). Dans notre cas, les micro réacteurs en silicium ont été utilisés pour générer la microdécharge et la troisième électrode est assurée par un dépôt conducteur d'ITO (oxyde d'indium-étain) sur une plaque de verre isolante. Cette seconde anode étant transparente, cela permet de visualiser plus facilement les différentes décharges notamment les MHCD. La Figure 5.9 (a) présente le montage expérimental de l'expérience. Le support du dispositif de microdécharges est le même que celui utilisé habituellement. Cela permet notamment de s'affranchir d'une décharge parasite entre la troisième électrode et la connexion électrique de la MHCD. La seconde anode est située à une distance de 5 mm de la puce en silicium. Pour réaliser une décharge étendue en courant continu, il est nécessaire que la couche d'ITO conducteur soit placée en regard de la MHCD. Le micro réacteur sélectionné ici possède la géométrie en cercles préalablement utilisé pour le boîtier portable ; c'est-à-dire 49 micro cavités réparties sur 3 cercles concentriques.

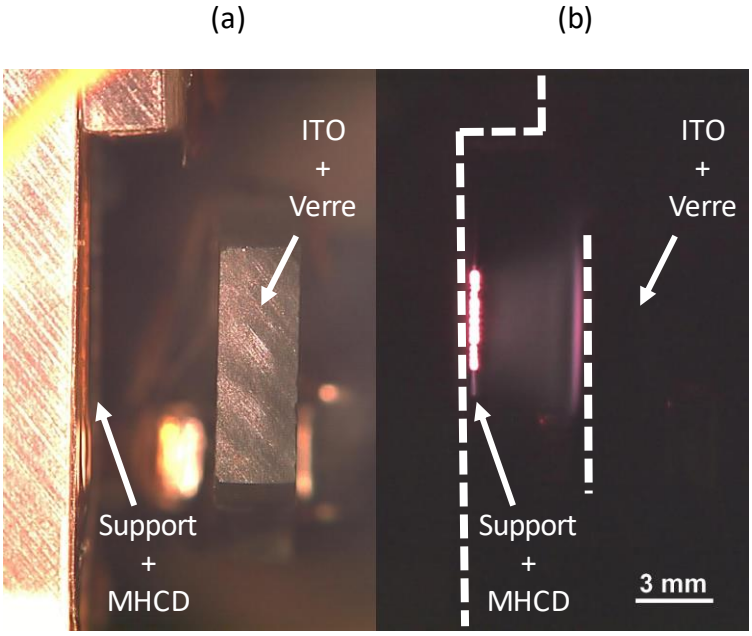


Figure 5.9. (a) Montage expérimentale d'une configuration MCSD. (b) Exemple d'une MCSD fonctionnant dans l'argon à 300 Torr avec une anode déportée à 5 mm de la MHCD. Conditions expérimentales : matrice de 49 micro réacteurs, diamètre 100 µm, profondeur 25 µm.

La Figure 5.9 (b) présente une photo de la MCSD en fonctionnement. Les microdécharges et l'étendue ont été initiées dans l'argon à 300 Torr. Les points les plus brillants correspondent aux positions où les MHCD sont allumées. Il est possible d'en compter 17, ce qui correspond bien au motif vu de côté. Le plasma est réparti sur un diamètre d'environ 4 mm. En appliquant une tension sur l'anode déportée, il est possible d'étendre la décharge ; celle-ci s'étend sur environ 8 mm de diamètre à une distance de 5 mm du micro réacteur. Malgré le fait qu'elle soit moins intense, probablement dû à une plus faible densité de particules chargées [66], [71], la surface recouverte par le plasma étendu représente 4 fois celle recouverte par les MHCD.

Cette microdécharge étendue en DC présente des avantages considérables pour le traitement de surface, par exemple. Néanmoins, comme c'était le cas pour les MHCD, aucun diélectrique ne doit être présent entre la troisième électrode et le micro réacteur pour que la MCSD puisse fonctionner en courant continu. Cet inconvénient peut être donc un frein quant au type de traitements possibles. Afin de contourner cette contrainte, il est possible de changer le type d'alimentation de la troisième électrode. En utilisant un générateur radio fréquence, il est possible de réaliser une décharge comprenant un diélectrique entre les différentes électrodes. Ainsi, la seconde anode peut se situer derrière un matériau isolant. Afin de tester cette possibilité, nous nous sommes servis du matériau plastique (résine « CLEAR ») utilisé dans le boîtier (Partie 5.1) comme diélectrique. La Figure 5.10 présente la pièce test, adaptée du boîtier. Celle-ci, conçue également en impression 3D, possède un trou de la même dimension que ceux du boîtier placé en face des motifs en ronds concentriques. L'ouverture est de 5 mm de diamètre sur 3,5 mm de profondeur. Comme visible sur le schéma du montage à droite de la Figure 5.10, les microdécharges se situent maintenant à 5,5 mm de

la seconde anode en tenant compte de la couche de diélectrique de 0,5 mm d'épaisseur. Cette barrière est volontairement fine pour limiter la puissance nécessaire pour étendre le plasma.

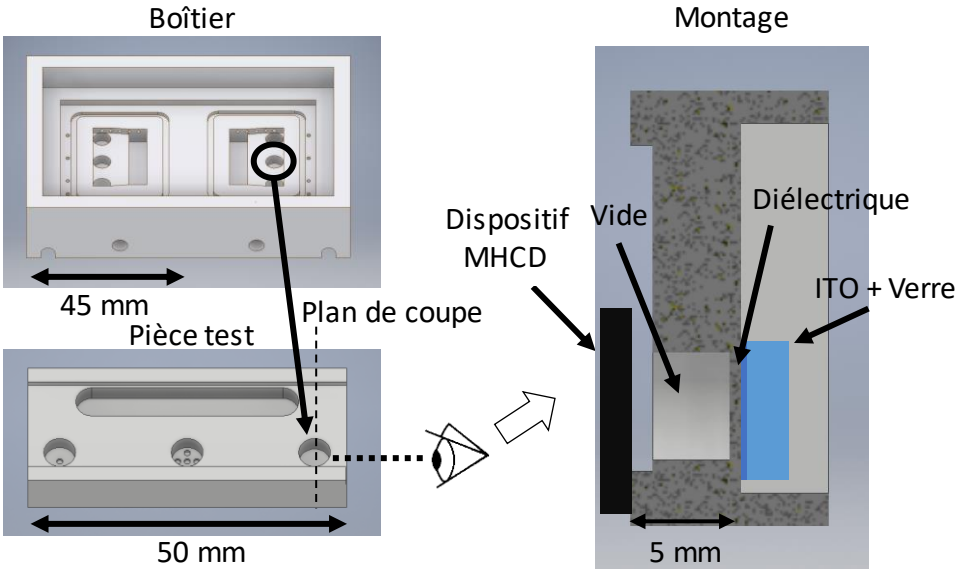


Figure 5.10. Schémas du boîtier portable, de la pièce adaptée pour les tests et du montage complet pour les microdécharges étendues avec la troisième électrode alimentée en RF.

Le générateur RF utilisé pour alimenter la deuxième anode est un Cesar 1312 dressler (Advanced Energy®). La puissance RF maximale est de 1200 W à une fréquence de 13,56 MHz. Une boîte d'accord manuelle est placée en série pour ajuster l'impédance. Les fils et les connexions électriques ont également été légèrement modifiés pour s'adapter à cette source.

La Figure 5.11 présente les photos de la décharge avec ou sans puissance RF injectée. En (a) on peut observer la matrice circulaire de microdécharge fonctionnant seule à 500 Torr dans l'hélium. Le courant injecté est d'environ 5 mA pour une tension de décharge de 200 V. Ces valeurs ont été choisies pour s'assurer que la décharge est en régime anormal et que tous les microplasmas sont bien initiés. Les figures (b) et (c) représentent les photos des MSCD allumées avec une puissance RF injectée de 10 et 20 W respectivement. On remarque que la décharge étendue semble recouvrir une très grande surface. Néanmoins, on peut remarquer que l'intensité est plus élevée à la position de l'ouverture dans le diélectrique, notamment pour une puissance RF de 20 W. Les photos (d) et (e) montrent les plasmas alimentés en RF avec une puissance de 10 et 20 W respectivement sans les MHCD. Ces plasmas sont possibles puisque les cavités de la puce de silicium sont toujours connectées à la masse. Une décharge se crée donc entre la seconde anode (ITO) et les cavités en nickel de la MHCD. Néanmoins, ce cas est possible seulement lorsque les distances sont faibles ou à plus basse pression. Si la troisième électrode est éloignée, les décharges RF ne s'allumeront qu'avec l'aide des MHCD.

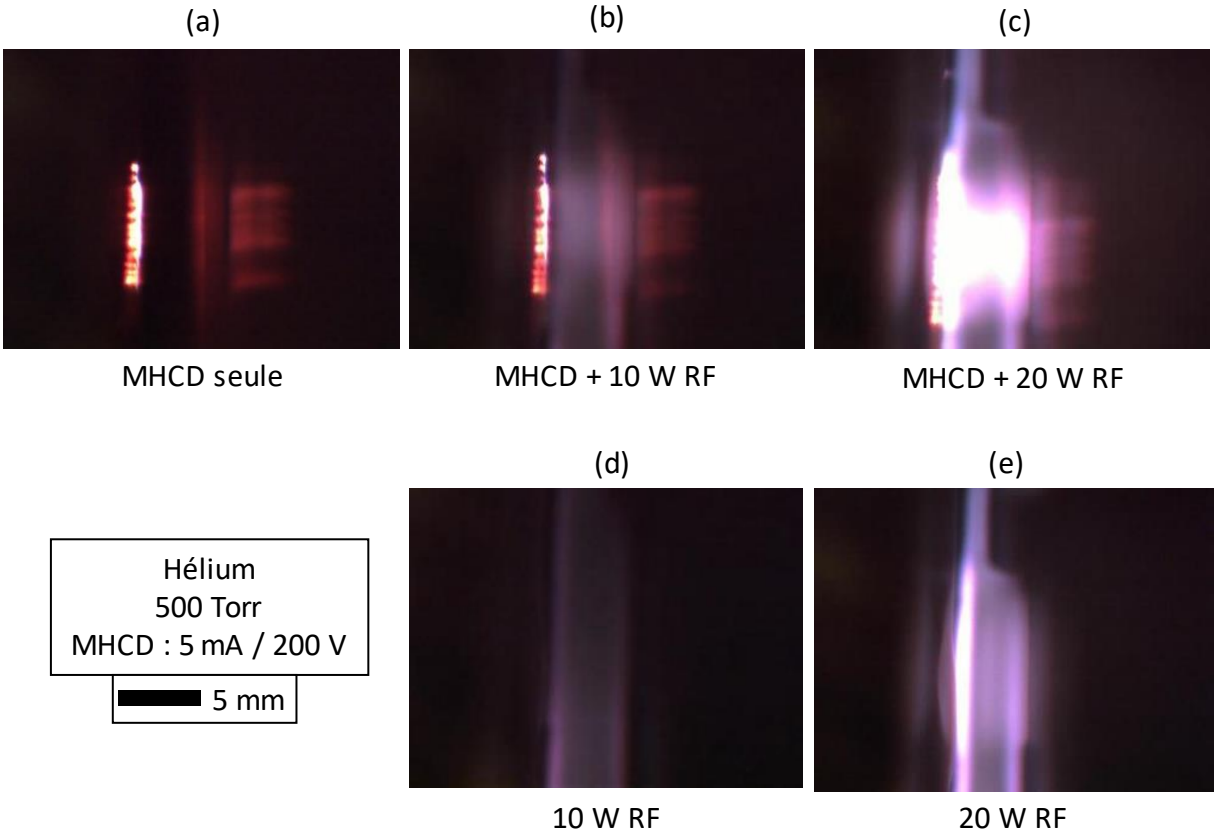


Figure 5.11. Photos des décharges dans différentes conditions : (a) MHCD seule, (b-c) MHCD avec troisième électrode alimentée en RF à différentes puissances, (d-e) RF seule à différentes puissances. Conditions expérimentales : matrice de 49 micro réacteurs, diamètre 100 µm, profondeur 25 µm.

Cette géométrie permet donc d'étendre le plasma qui est habituellement confiné dans les cavités des micro réacteurs à pression atmosphérique. La troisième électrode peut être alimentée en DC ou en RF, ce qui permet de travailler sur des surfaces conductrices ou non. Il reste cependant à caractériser les plasmas obtenus et notamment les influences de la microdécharge sur le MCSD et inversement. De plus, en fonction du type d'alimentation, les effets sur les surfaces cibles peuvent être différents.

5.2.2 Utilisation de gaz destructeur pour le micro réacteur

L'une des limitations des microdécharges DC présentées dans ce manuscrit est l'impossibilité, dans nos conditions, d'obtenir une décharge stable dans un gaz comme l'oxygène. Or c'est un gaz réactif très utilisé notamment dans les applications de dépollution ou de traitement. Une des possibilités est d'essayer de concevoir un système ressemblant aux jets plasmas très étudiés actuellement. Dans ces dispositifs, le plasma est créé à partir d'un flux de gaz qui se propage ensuite dans l'air. Des jets plasmas avec une alimentation en courant continu ont déjà été étudiés dans la littérature. Il existe notamment des configurations pointe-plan avec un flux d'Ar/O_2 [72], des configurations MHCD dans le diazote ou l'air [73], ou encore des configurations pour effectuer des dépôts localisés où le substrat est directement la cathode [27] (Chapitre 1).

La problématique est donc de créer une configuration de micro réacteur où il est possible d'initier le plasma avec un gaz comme l'argon ou l'hélium directement dans l'air. Une des solutions est de réaliser une configuration de type « traversante ». C'est-à-dire que le silicium ne possède plus seulement une cavité mais est ouvert sur toute son épaisseur. Il sera ainsi théoriquement possible d'injecter un flux en face arrière qui servira de gaz « porteur » pour la décharge. La Figure 5.12 (a) présente le schéma de la configuration de type « traversante ». Le support en silicium subit une gravure profonde et anisotrope en face arrière préalablement à l'ensemble des autres étapes de fabrication déjà détaillé. Cette gravure peut être réalisée avec le procédé cryogénique STiGer développé au laboratoire GREMI en 2008 [74], [75]. Il permet d'effectuer des gravures profondes avec un fort rapport d'aspect grâce à une alternance entre étape de gravure et étape de passivation. Les vues en coupe au MEB présentées en Figure 5.12 (b) montrent des exemples de gravures de type STiGer réalisées sur les motifs utilisés pour les microdécharges. Les gravures présentent une profondeur de 300 µm pour un diamètre d'ouverture de 100 µm. Les principaux défauts qui peuvent apparaître sur ces images sont dus à de la surpassivation lors de la gravure, qui engendrent des sortes de stalagmites. Ces défauts seront supprimés lors de la gravure isotrope en face avant pour former les cavités.

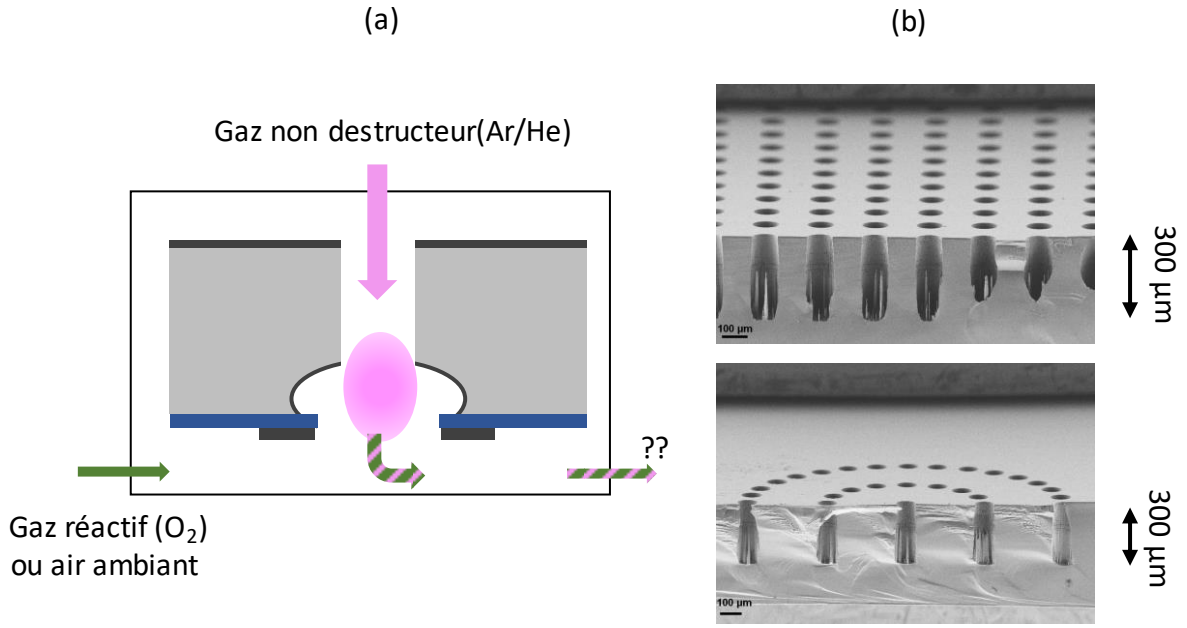


Figure 5.12. (a) Schéma de principe du micro réacteur en configuration de type « traversante ». (b) Vues en coupe au MEB de matrices après gravure cryogénique STiGer sur 300 µm de profondeur et 100 µm d'ouverture.

Il reste encore beaucoup de verrous à lever sur cette configuration notamment sur l'optimisation du procédé de fabrication mais aussi sur la caractérisation de la décharge et des effets du plasma sur le micro réacteur. En effet, toute l'épaisseur du silicium servant de cathode, le plasma pourrait théoriquement s'étendre à l'intérieur de la tranchée. Si la couche métallique dans ces vias, due à la métallisation de nickel dans la cavité, est trop fine, la décharge pourrait avoir un effet destructeur (Chapitre 3). Pour estimer les effets de la taille de la tranchée sur la pénétration de la décharge dans celle-ci, des modélisations de la décharge ont été effectués. Les premiers résultats sont présentés en Figure 5.13. La géométrie

utilisée, illustrée en (a), possède un diamètre d'ouverture traversante du silicium de 25 et 50 µm ; les autres paramètres de modélisation restent équivalents à ceux utilisés précédemment en polarité directe. Les simulations du taux d'ionisation dans l'hélium à pression atmosphérique avec un courant injecté de 1,5 mA pour les deux géométries sont présentées en (b). Les calculs sont effectués dans le cas d'un régime statique (sans flux de gaz). Le taux d'ionisation calculé est l'image de la luminosité du plasma. On observe que la décharge pénètre plus en profondeur dans le cas du diamètre d'ouverture le plus élevé (50 µm). Dans le cas de vias de 25 µm de diamètre, le plasma reste confiné dans la cavité, là où il pénètre de plus de 40 µm sous la cavité, dans le via de 50 µm de diamètre. D'après ces résultats préliminaires, le diamètre d'ouverture est un paramètre critique pour cette nouvelle géométrie et doit, *a priori*, rester suffisamment petit pour éviter que le plasma ne pénètre trop dans le trou et ne réagisse avec le silicium. Des simulations complémentaires pourraient être réalisées avec l'ajout du flux de gaz pour observer les changements sur les caractéristiques de la décharge dans les vias.

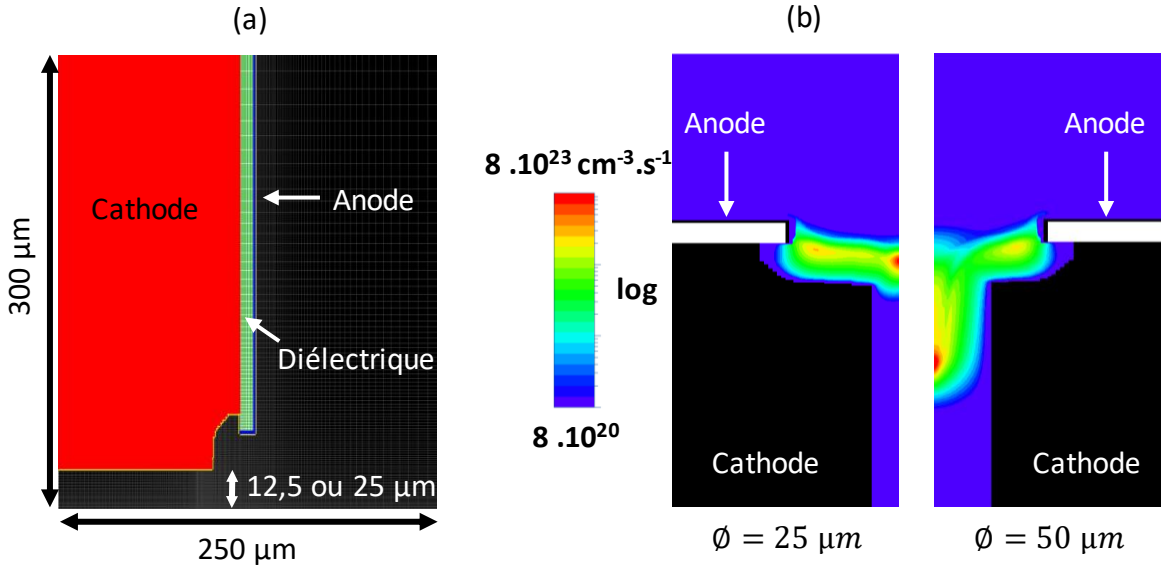


Figure 5.13. (a) Géométrie dans le domaine numérique des MHCD utilisées dans le cas d'une configuration de type « traversante ». (b) Modélisation du taux d'ionisation pour les décharges en configuration de type « traversante » pour deux diamètres d'ouverture différents. Simulation dans l'hélium à pression atmosphérique avec un courant injecté de 1,5 mA.

5.2.3 Difficulté d'allumage

La dernière problématique abordée dans cette thèse est la difficulté d'initier une matrice de microdécharges contenant un nombre important de micro réacteurs. Comme présenté dans le Chapitre 4, le fonctionnement à pression atmosphérique a pour conséquence d'initier des décharges avec un régime normal qui s'étend sur une plus grande gamme de courant. De ce fait, il est nécessaire d'augmenter le courant injecté par microdécharge pour atteindre le régime anormal et être dans une condition propice à l'allumage des micro réacteurs adjacents (Partie 4.4.2). Une des solutions possibles à cette problématique est la répartition de la matrice principale en plusieurs matrices plus petites (maximum 100 micro

réacteurs). Il est alors nécessaire de pouvoir connecter et commander chaque dispositif séparément afin de pouvoir les allumer individuellement.

Par exemple, si l'on désire obtenir une surface de microdécharges de 100 µm de diamètre espacées de 80 µm sur un carré de 2 cm de côté, il faut compter une matrice contenant environ 10 000 micro réacteurs. Il n'est pas possible d'allumer uniformément cette matrice de microplasmas à pression atmosphérique avec le générateur que nous avons à disposition sans ajout d'un système de pré déclencheur [31]. De plus, le dispositif pourrait chauffer de manière significative. La Figure 5.14 présente une solution possible pour allumer des matrices de 100 microdécharges indépendantes. Dans ce cas, 25 dispositifs similaires sont utilisés et initiés les uns après les autres. Ce système contient 25 connexions distinctes pour les anodes et une connexion commune, via le silicium, pour les cathodes.

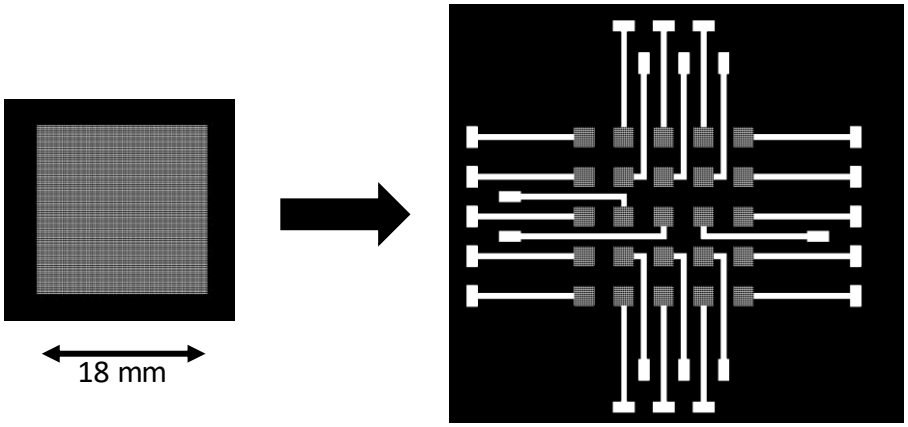


Figure 5.14. Schémas de la division d'une grande matrice de micro réacteurs en 25 matrices indépendantes.

L'inconvénient de cette solution est qu'il sera nécessaire d'effectuer 3 déplacements pour recouvrir toute la surface du carré de 2x2 cm, afin de se positionner aux endroits non encore atteints par le plasma. Si l'on souhaite adapter le boîtier présenté précédemment, cela demande une mise en œuvre plus complexe incluant un système de translation en deux dimensions. En s'inspirant de ce qui se fait dans le domaine de la microélectronique, notamment dans les mémoires RAM, il est possible de réaliser un adressage de chaque matrice avec un nombre minimum de connexions. Le principe appliqué à notre exemple est le suivant :

L'électrode supérieure qui constitue l'anode, est séparée en 10 pistes. Ces pistes sont élaborées en lignes de 10 x 100 recouvrant ainsi 1 000 cavités. L'électrode inférieure, la cathode, contrairement aux configurations habituelles, est également séparée en 10 pistes construites de la même manière. La seule différence entre les deux électrodes est l'orientation dans laquelle les lignes sont construites, dans le but de réaliser un maillage en deux dimensions. La Figure 5.15 illustre les deux orientations pour l'anode et la cathode. Sur ces schémas, un exemple de l'adressage possible est également donné : si une haute tension est appliquée sur l'anode colorisée en rouge, toute la ligne verticale sera alimentée. Dans le même temps, la masse est seulement reliée à la cathode colorisée en bleue. Toute cette ligne horizontale sera donc à ce potentiel. Il ne devrait donc y avoir qu'une seule matrice de 100 microdécharges connectées simultanément à la haute tension et à la masse. Ce système,

contrairement à la solution précédente, ne nécessite plus que 20 connexions mais surtout ne nécessite aucun déplacement pour recouvrir toute la surface du carré de 2x2 cm.

Cette solution, en apparence moins contraignante en terme d'utilisation, nécessite pourtant un procédé de fabrication plus complexe. En effet, si le premier système peut être élaboré par le même procédé de fabrication que celui présenté dans le Chapitre 4, le deuxième nécessite une séparation des cathodes ; donc directement au niveau du silicium. Cette isolation du silicium est réalisable par gravure profonde (comme présenté plus haut) de tranchées sur un substrat SOI (*Silicon On Insulator*). L'oxyde enterré permettra d'assurer l'isolation des cathodes. Des solutions sont envisagées, mais le procédé de fabrication reste trop prématuré pour être présentées ici. Cette matrice, contenant un grand nombre de micro réacteurs, est destiné à traiter très localement des dispositifs de microélectronique.

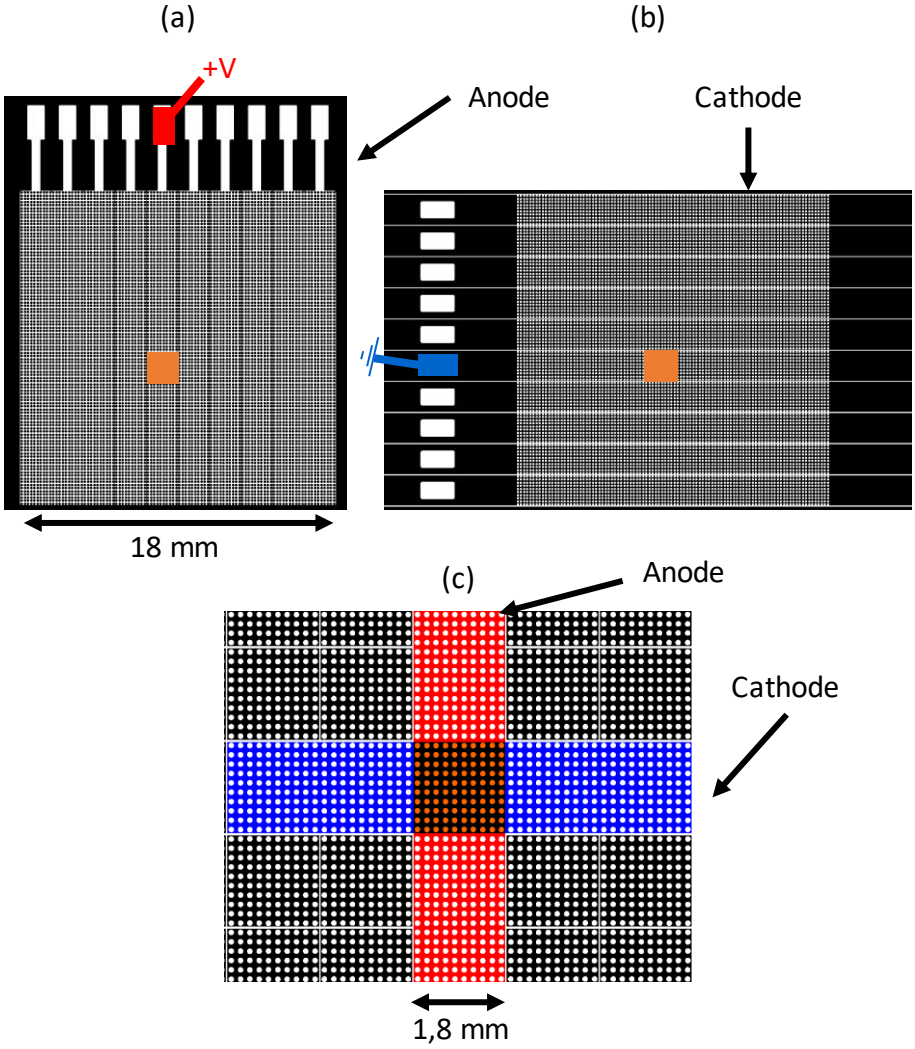


Figure 5.15. Schéma de la structure en 10 pistes indépendantes pour (a) l'anode et (b) la cathode. (c) Schéma de la piste alimentée comme anode (en rouge) et comme cathode (en bleu). En orange, représentation des microdécharges pouvant s'allumer.

Conclusion intermédiaire

Ce chapitre a été dédié à la recherche de solutions permettant d'utiliser les micro réacteurs plasma élaborés sur silicium pour diverses applications. La première partie a été consacrée à la conception d'un boîtier portable par impression 3D permettant de faire fonctionner les microdécharges en dehors de l'enceinte sous vide utilisée habituellement. La caractérisation du plasma mais également de l'état générale du micro réacteur en fonction du flux de gaz injecté a permis de mettre en évidence des contraintes supplémentaires notamment sur l'aspect thermique. Les dispositifs fonctionnant dans un environnement de plus faible volume, une bonne dissipation de chaleur est primordiale afin de ne pas dégrader de manière prématurée les matériaux du micro réacteur. Malgré tout, des décharges stables et reproductibles ont pu être obtenues dans l'hélium (500 sccm) avec une puissance injectée allant jusqu'à 20 W pour une matrice de 138 micro cavités.

Dans un second temps, en partant des problématiques abordées au cours de ce manuscrit telles que le faible volume de décharge, la difficulté pour allumer une matrice de plusieurs centaines de microdécharges ou l'utilisation de gaz réactifs, des solutions ont été proposées afin d'optimiser les dispositifs pour l'application :

- Réaliser un plasma étendu grâce à l'ajout d'une troisième électrode permet d'augmenter le volume de décharge et de traiter une plus grande surface. Des premiers tests utilisant une troisième électrode polarisée en DC ou en RF ont été réalisés.
- Réaliser une configuration de micro réacteurs traversants devrait permettre d'injecter un gaz réactif comme l'oxygène sans contamination du gaz de décharge et ainsi de s'affranchir de la destruction du matériau de cathode notamment. Des simulations ont été réalisées afin de caractériser la décharge dans les vias.
- Réaliser un adressage devrait permettre d'allumer une plus grande surface de plasma à partir de matrices contenant un grand nombre de micro réacteurs, même à pression atmosphérique, et sans déplacement de la puce.

Conclusion générale

La capacité des microdécharges à fonctionner en courant continu dans un régime luminescent stable sans un échauffement trop important du gaz même à pression atmosphérique engendre des perspectives d'applications importantes dans les domaines des sources de rayonnement, des micro capteurs ou encore des traitements localisés de surface. L'essor des micro-nanotechnologies pour la fabrication de dispositifs en microélectronique ou pour les MEMS permet d'imaginer des moyens de fabrication de micro réacteurs toujours plus compactes, plus sophistiqués et plus précis. Notamment, l'élaboration sur silicium ouvre des perspectives d'intégration des micro sources plasma directement sur des dispositifs de type « Lab-on-Chip ». L'objectif de cette thèse était l'élaboration de micro réacteurs plasma robustes par les technologies de micro et nano fabrication utilisées en microélectronique, puis la caractérisation de la décharge par des diagnostics adaptés.

Le premier chapitre avait pour but de donner une description générale de l'état plasma ainsi que de ces particularités lorsqu'il est généré à l'échelle micrométrique. Les notions principales telles que les coefficients de Townsend, la condition d'auto entretien ou encore la loi de Paschen ont été rappelées. Les différentes phases d'une décharge ont été présentées en mettant l'accent particulièrement sur les régimes normaux et anormaux d'une décharge luminescente. Dans un second temps, quelques spécificités de la décharge lorsqu'elle est générée à pression atmosphérique dans un volume submillimétrique ont été détaillées. Des exemples de modification de la loi de Paschen ont notamment été présentés. Enfin, un état de l'art sur la configuration à cathode creuse (MHCD) a été proposé en détaillant particulièrement les micro réacteurs élaborés sur silicium et leur phénomène de destruction.

Le deuxième chapitre était destiné à détailler les principales étapes de fabrication nécessaire à l'obtention d'une géométrie de type MHCD sur silicium. Pour cela, les équipements de gravure, de dépôts ou encore de lithographie ont été présentés. De plus, le

dispositif expérimental comprenant l'enceinte sous vide, les portes échantillons mais également tous les diagnostics électriques et optiques ou le modèle de simulation qui ont été utilisés au cours de la thèse ont été développés.

Le reste des chapitres a été consacré à la caractérisation de la décharge et des micro réacteurs avant et après fonctionnement mais aussi à des solutions permettant l'utilisation des microplasmas pour l'application.

Les micro réacteurs avec une configuration où le silicium est utilisé comme cathode ont été étudiés. Comme publié par plusieurs équipes, notamment au GREMI, la décharge sur silicium après quelques secondes de fonctionnement devient instable. Des pics de courant couplés à des chutes de tension apparaissent et coïncident avec des spots lumineux visibles par caméra rapide. Ces instabilités, s'apparentant à des micro arcs, ont été tenus comme responsables de la destruction de la cathode en silicium qui, *in fine*, rendent le micro réacteur inutilisable. Ici, la cathode en silicium a été analysée juste avant l'apparition des micro arcs par microscopie électronique et analyse dispersive en énergie. L'observation de bulles formées de gaz emprisonné par une enveloppe de diélectrique SiO_x sur la surface de silicium a conduit à proposer un mécanisme responsable des instabilités. L'inversion de la polarité, c'est-à-dire que le silicium est maintenant utilisé comme anode, a permis d'obtenir une décharge stable avec une durée de vie plus importante. Dans cette configuration, des phénomènes physiques, notamment liés à la gaine, ont été présentés et mis également en évidence par la simulation. Néanmoins, les inhomogénéités de cette décharge à haute pression, la difficulté pour la cathode déposée sur le SiO_2 d'évacuer la chaleur et l'impossibilité d'allumer une matrice de plusieurs micro réacteurs font de la polarité inverse dans notre cas et nos objectifs, une configuration non adaptée.

Afin de rendre les micro réacteurs élaborés sur silicium plus robustes, un nouveau processus de fabrication a été mis place. Celui-ci consiste à déposer une couche métallique, dans notre cas généralement en nickel, sur la cathode en silicium. Pour cela l'utilisation d'une astuce de fabrication se servant de la gravure sous masque pour déposer les deux électrodes simultanément par PVD sans provoquer de court-circuit a été employée. Des tests sur la conformité du dépôt et la robustesse de la couche notamment sous une gravure SF_6 ont été réalisés. Une fois validées, les micro réacteurs sur silicium avec cathode métallique ont été caractérisés.

L'utilisation des techniques de micro et nano fabrication permet de faire varier aisément la géométrie des dispositifs. Des cavités présentant des diamètres de 100 et 150 µm avec des profondeurs allant de 8 à 75 µm ont ainsi pu être comparées dans différents gaz. Le résultat principal est la stabilité et la reproductibilité de la décharge dans ces micro réacteurs. En effet, qu'elles soient avec une cathode en nickel, en molybdène ou en chrome dans l'argon ou dans l'hélium, les décharges ont présenté des caractéristiques typiques de plasma en régimes normal et anormal. De plus, aucune instabilité n'a été détectée malgré des densités de courant pouvant atteindre des valeurs supérieures à $10^5\ A.m^{-2}$. Outre le passage d'un régime normal à un régime anormal lié à une cathode totalement couverte par le plasma, aucune différence majeure n'a été relevée en fonction des dimensions des cavités. Après

fonctionnement, les micro réacteurs avec cathode métallique n'ont pas présenté de dommages importants. Notamment, dans l'hélium, la surface de la cavité est restée inchangée. Pour l'argon, des phénomènes de pulvérisation et de redépôt ont été détectés, mais ces derniers ne rendaient pas les micro réacteurs inutilisables.

La durée de vie des dispositifs en fonction du gaz de décharge a été étudiée. Les tests effectués dans les deux gaz principaux utilisés au cours de cette thèse ont montré des durées de vie supérieures à 24h en continu avec une densité de courant de l'ordre de $10^4\ A.m^2$. Au contraire, dans l'oxygène, une durée de vie très faible a été obtenue. Dans ce gaz très réactif, les mécanismes se produisant par l'interaction plasma-surface engendre la destruction du matériau de cathode rendant la décharge instable. Le cas particulier de l'hélium avec une faible proportion de N_2 a présenté une synergie liée à l'ionisation Penning qui, par bombardement ionique important, détruit la surface de la cathode malgré le fait que les deux gaz utilisés seuls ne provoquent aucun dégât.

L'obtention de micro réacteurs robustes permet de s'intéresser plus amplement aux propriétés de la décharge et non plus seulement à son effet. L'étude du claquage, et plus précisément de la tension nécessaire pour initier le plasma, a démontré qu'il était possible de de retrouver des tendances similaires à celles données par la loi de Paschen notamment à haute pression. Cela a également permis de déterminer la position probable où le claquage s'effectue en fonction du gaz. Pour les basses pressions, une modification des courbes de Paschen en accord avec des études sur le même sujet a été repérée. Il a été montré que le claquage se fait le long d'une ligne de champ électrique dont la distance inter électrode correspond au minimum de la courbe de Paschen.

Des mesures de températures ont mis en évidence l'importance des matériaux utilisés pour l'élaboration des micro réacteurs. En effet, le silicium étant un bon conducteur thermique, cela permet d'obtenir un plasma ne dépassant pas les 350 K dans le cas de l'hélium pour des courant de l'ordre de 300 µA. Dans ce cas, le flux de chaleur peut être évacué par le silicium mais également la convection dans le gaz. Pour l'argon, au contraire, on observe une augmentation linaire de la température des neutres du gaz en fonction du courant. Ceci est lié à la moins bonne conductivité thermique de l'argon. De plus, la conductivité thermique du silicium diminue exponentiellement avec l'augmentation de la température. De ce fait, le plasma est d'autant plus chaud peut atteindre des valeurs supérieures à 800 K pour un courant de 300 µA dans l'argon.

Les simulations de la décharge en polarité directe dans l'hélium à pression atmosphérique ont permis de retrouver des tendances observables expérimentalement, mais aussi d'avoir une idée un peu plus précise de la répartition des densités de charges en fonction de la géométrie du réacteur. Cela avait également pour but de se donner une idée des optimisations possibles des micro réacteurs afin de limiter les phénomènes d'érosion et de pulvérisation.

La caractérisation de la décharge et de l'effet de plasma sur l'état général des micro réacteurs ont été réalisés dans des configurations de MHCD en mono cavité. Néanmoins, pour envisager certaines applications, il est nécessaire d'augmenter la surface active de plasma. Les

études suivantes ont donc été effectuées sur des matrices de microdécharges contenant jusqu'à 576 cavités sur un même dispositif. Les résultats ont montré qu'il était possible d'allumer facilement l'ensemble de la matrice à basse pression. Néanmoins, en augmentant la pression, le régime anormal étant plus difficile à atteindre pour chaque micro réacteur, beaucoup moins de décharges sont initiées. Par exemple pour un courant injecté de 4 mA, à 200 Torr dans l'hélium, l'ensemble des 576 micro réacteurs sont allumés. A 800 Torr, pour le même courant, seul 6 décharges sont initiées. La concentration du nombre de décharges sur une plus faible surface provoque également une moins bonne évacuation de la chaleur par le silicium. Des hystérèses dans les courbes de tension-courant en découlent. Cet effet thermique, accentué par rapport au cas mono cavité, peut donc engendrer une destruction prématurée des dispositifs.

Dans la perspective d'utiliser ces matrices de microdécharges, pour une application de traitement local par exemple, un boîtier portable permettant de s'affranchir de l'enceinte sous vide a été conçu. Le confinement des décharges dans un volume de gaz plus petit a engendré une modification des caractéristiques du plasma. Le chauffage plus important a notamment eu des effets destructeurs sur l'anode en surface du SiO_2. Néanmoins ce boîtier a permis de faire un pas de plus vers l'utilisation des micro réacteurs élaborés sur silicium pour des applications de traitement de surface ou de gaz.

Dans le même esprit, la deuxième partie du dernier chapitre s'intéresse aux perspectives des microdécharges sur silicium. Les possibilités d'optimisation en réalisant une microdécharge étendue (MSCD), en utilisant des gaz réactifs (configuration traversante) ou encore en réalisant un adressage pour allumer un grand nombre de décharge même à pression atmosphérique, offre une grande variété de débouchés quant à l'application de ces décharges. Néanmoins, des études approfondies de chaque système est nécessaire afin d'en tirer les avantages et les inconvénients.

Finalement, il est possible d'envisager après cette thèse la caractérisation des effets de ces microdécharges en courant continu pour le traitement localisé de surface ou encore pour la décomposition de gaz. Côté caractérisation, une étude par spectroscopie optique plus complète est envisagée pour accéder à des mesures de température résolues spatialement, mais également pour estimer expérimentalement les densités électroniques mises en jeux. Une investigation du rôle de l'humidité dans les décharges est également prévue pour notamment observer les modifications des caractéristiques de la décharge qui pourraient intervenir lors de traitements de liquides ou lors de l'utilisation des dispositifs dans l'air ambiant.

Références bibliographiques

[1] K. H. Schoenbach et K. Becker, « 20 years of microplasma research: a status report », *The European Physical Journal D*, vol. 70, n° 2, févr. 2016.
[2] I. Adamovich *et al.*, « The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, n° 32, p. 323001, août 2017.
[3] J. W. Frame, D. J. Wheeler, T. A. DeTemple, et J. G. Eden, « Microdischarge devices fabricated in silicon », *Applied Physics Letters*, vol. 71, n° 9, p. 1165, 1997.
[4] P. J. Lindner, E. Bender, et R. S. Besser, « Failure analysis of novel microhollow cathode discharge microplasma reactors », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n° 31, p. 18084-18091, oct. 2014.
[5] V. Felix *et al.*, « Origin of microplasma instabilities during DC operation of silicon based microhollow cathode devices », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 25, n° 2, p. 025021, avr. 2016.
[6] C. H. Sillerud, « Microdischarges utilized in portable gas sensing and their atmospheric contaminantes », New Mexico, 2017.
[7] Dufour T, « Etude expérimentale et simulation des micro-plasmas générés dans des micro-cathodes creuses. », Thèse, Université d'Orléans, 2009.
[8] M. K. Kulsreshath *et al.*, « Study of dc micro-discharge arrays made in silicon using CMOS compatible technology », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, n° 28, p. 285202, juill. 2012.
[9] L. Schwaederlé, M. K. Kulsreshath, L. J. Overzet, P. Lefaucheux, T. Tillocher, et R. Dussart, « Breakdown study of dc silicon micro-discharge devices », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, n° 6, p. 065201, févr. 2012.
[10] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, Second edition. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2005.
[11] Y. Fu et J. P. Verboncoeur, « On the Similarities of Low-Temperature Plasma Discharges », *IEEE Transactions on Plasma Science*, p. 1-10, 2018.
[12] A. M. Loveless et A. L. Garner, « Generalization of Microdischarge Scaling Laws for All Gases at Atmospheric Pressure », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 45, n° 4, p. 574-583, avr. 2017.
[13] T. Zhang, F. He, B. Li, Y. Zhang, R. Wang, et J. Ouyang, « Transition of predominant mechanism for the deviation of micro-gap dc gas breakdown character with electrode gap changing », *AIP Advances*, vol. 9, n° 2, p. 025006, févr. 2019.
[14] D. B. Go et A. Venkattraman, « Microscale gas breakdown: ion-enhanced field emission and the modified Paschen's curve », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 50, p. 503001, 2014.
[15] R. Foest, M. Schmidt, et K. Becker, « Microplasmas, an emerging field of low-temperature plasma science and technology », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 248, n° 3, p. 87-102, févr. 2006.
[16] K. H. Schoenbach, R. Verhappen, T. Tessnow, F. E. Peterkin, et W. W. Byszewski, « Microhollow cathode discharges », *Applied Physics Letters*, vol. 68, n° 1, p. 13-15, janv. 1996.
[17] Y. Fu, P. Zhang, et J. P. Verboncoeur, « Gas breakdown in atmospheric pressure microgaps with a surface protrusion on the cathode », *Applied Physics Letters*, vol. 112, n° 25, p. 254102, juin 2018.
[18] Y. Fu, P. Zhang, et J. P. Verboncoeur, « Paschen's curve in microgaps with an electrode surface protrusion », *Applied Physics Letters*, vol. 113, n° 5, p. 054102, juill. 2018.

[19] Y. Fu, J. Krek, P. Zhang, et J. P. Verboncoeur, « Gas Breakdown in Microgaps With a Surface Protrusion on the Electrode », *IEEE Transactions on Plasma Science*, p. 1-9, 2018.
[20] Y. Fu, P. Zhang, J. Krek, et J. P. Verboncoeur, « Gas breakdown and its scaling law in microgaps with multiple concentric cathode protrusions », *Applied Physics Letters*, vol. 114, n° 1, p. 014102, janv. 2019.
[21] J.-M. Torres et R. S. Dhariwal, « Electric field breakdown at micrometre separations in air and vacuum », *Microsystem Technologies*, vol. 6, n° 1, p. 6-10, nov. 1999.
[22] A. Venkattraman, « Electric field enhancement due to a saw-tooth asperity in a channel and implications on microscale gas breakdown », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 42, p. 425205, 2014.
[23] J. T. Gudmundsson et A. Hecimovic, « Foundations of DC plasma sources », *Plasma Sources Science and Technology*, 2017.
[24] F. Iza *et al.*, « Microplasmas: Sources, Particle Kinetics, and Biomedical Applications », *Plasma Processes Polym.*, vol. 5, n° 4, p. 322-344, juin 2008.
[25] R. Wang, Q. Ji, T. Zhang, Q. Xia, Y. Zhang, et J. Ouyang, « Discharge characteristics of a needle-to-plate electrode at a micro-scale gap », *Plasma Science and Technology*, vol. 20, n° 5, p. 054017, mai 2018.
[26] A. Astafiev, A. Kudryavtsev, O. Stepanova, V. Belyaev, R. Zamchy, et Z. Chen, « DC glow microdischarge with a self-determined length in helium and argon at atmospheric pressure », *Journal of Applied Physics*, vol. 123, n° 8, p. 083304, févr. 2018.
[27] K. Matra, H. Furuta, et A. Hatta, « DC Microplasma Jet for Local a:C-H Deposition Operated in SEM Chamber », *Micromachines*, vol. 8, n° 7, p. 211, juill. 2017.
[28] T. Yokoyama, S. Hamada, S. Ibuka, K. Yasuoka, et S. Ishii, « Atmospheric dc discharges with miniature gas flow as microplasma generation method », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, n° 11, p. 1684-1689, juin 2005.
[29] T. Dufour *et al.*, « Effect of limiting the cathode surface on direct current microhollow cathode discharge in helium », *Applied Physics Letters*, vol. 93, n° 7, p. 071508, août 2008.
[30] T. Dufour *et al.*, « Experimental study and simulation of a micro-discharge with limited cathode area », *The European Physical Journal D*, vol. 60, n° 3, p. 565-574, déc. 2010.
[31] C. Zhang, K. Liu, et J. Qiu, « Array Microhollow Cathode (MHC) Discharges With Pretrigger Device Triggered by Nanosecond Pulses at Atmospheric Pressure », *IEEE Transactions on Plasma Science*, p. 1-10, 2016.
[32] T. Ma, H.-X. Wang, Q. Shi, S.-N. Li, et A. (Tony) B. Murphy, « Breakdown and current-voltage characteristics of DC micro-slit discharges in carbon dioxide », *Plasma Sources Science and Technology*, juin 2018.
[33] H. Qiu, K. Martus, W. Y. Lee, et K. Becker, « Hydrogen generation in a microhollow cathode discharge in high-pressure ammonia–argon gas mixtures », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 233, n° 1-3, p. 19-24, avr. 2004.
[34] P. Kurunczi, J. Lopez, H. Shah, et K. Becker, « Excimer formation in high-pressure microhollow cathode discharge plasmas in helium initiated by low-energy electron collisions », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 205, n° 1, p. 277–283, 2001.
[35] T. Wang, M. S. Hu, B. Yang, X. L. Wang, et J.-Q. Liu, « A simple and flexible atmospheric microplasma generation device with patternable microfluidic channels », in *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2018 IEEE*, 2018, p. 1197–1200.
[36] S. Kasri *et al.*, « Experimental characterization of a ns-pulsed micro-hollow cathode discharge (MHCD) array in a N_2/Ar mixture », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 28, n° 3, p. 035003, mars 2019.
[37] C. L. S.-J. Park J. Chen et J. G. Eden, « Silicon microdischarge devices having inverted pyramidal cathodes: fabrication and performance of arrays », *Applied Physics Letters*, vol. 78, p. No. 4, 2001.

[38] S. J. Park, J. Chen, C. Liu, et J. G. Eden, « Arrays of microdischarge devices having 50-100µmm square pyramidal Si anodes and screen cathodes », *Electronics Letters*, vol. 37, nº 3, p. 1, 2001.
[39] C. J. W. S.-J. Park et J. G. Eden, « Performance of microdischarge devices and arrays with screen electrodes », *Photonics Technology Letters*, vol. 13, p. No. 1, 2001.
[40] C. H. Sillerud *et al.*, « Characterization of chemical contaminants and their spectral properties from an atmospheric pressure ns-pulsed microdischarge in neon », *Physics of Plasmas*, vol. 24, nº 3, p. 033502, 2017.
[41] S. Iseni, R. Michaud, P. Lefaucheux, G. B. Sretenović, V. Schulz-von der Gathen, et R. Dussart, « On the validity of neutral gas temperature by emission spectroscopy in micro-discharges close to atmospheric pressure », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 28, nº 6, p. 065003, mai 2019.
[42] P. J. Bruggeman, N. Sadeghi, D. C. Schram, et V. Linss, « Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 23, nº 2, p. 023001, avr. 2014.
[43] T. D. Nguyen et N. Sadeghi, « Rotational and vibrational distributions of N2(C 3Πu) excited by state-selected Ar(3P2) and Ar(3P0) metastable atoms », *Chemical Physics*, vol. 79, nº 1, p. 41-55, août 1983.
[44] Q. Wang, F. Doll, V. M. Donnelly, D. J. Economou, N. Sadeghi, et G. F. Franz, « Experimental and theoretical study of the effect of gas flow on gas temperature in an atmospheric pressure microplasma », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, nº 14, p. 4202-4211, juill. 2007.
[45] S. Djurović et N. Konjević, « On the use of non-hydrogenic spectral lines for low electron density and high pressure plasma diagnostics », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 18, nº 3, p. 035011, août 2009.
[46] A. V. Pipa, Yu. Z. Ionikh, V. M. Chekishev, M. Dünnbier, et S. Reuter, « Resonance broadening of argon lines in a micro-scaled atmospheric pressure plasma jet (argon µAPPJ) », *Applied Physics Letters*, vol. 106, nº 24, p. 244104, juin 2015.
[47] J. P. Boeuf et L. C. Pitchford, « Two-dimensional model of a capacitively coupled rf discharge and comparisons with experiments in the Gaseous Electronics Conference reference reactor », *Physical Review E*, vol. 51, nº 2, p. 1376, 1995.
[48] G. J. M. Hagelaar et L. C. Pitchford, « Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, nº 4, p. 722-733, nov. 2005.
[49] R. Michaud *et al.*, « Direct current microhollow cathode discharges on silicon devices operating in argon and helium », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, nº 2, p. 025005, 2018.
[50] D. Staack, B. Farouk, A. Gutsol, et A. Fridman, « DC normal glow discharges in atmospheric pressure atomic and molecular gases », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 17, nº 2, p. 025013, mai 2008.
[51] A. Mahfouf, « Calcul des coefficients de transport dans des plasmas hors de l'équilibre », p. 197.
[52] N. Laegreid et G. K. Wehner, « Sputtering Yields of Metals for Ar^+ and Ne^+ Ions with Energies from 50 to 600 ev », *Journal of Applied Physics*, vol. 32, nº 3, p. 365-369, mars 1961.
[53] X. Aubert, G. Bauville, J. Guillon, B. Lacour, V. Puech, et A. Rousseau, « Analysis of the self-pulsing operating mode of a microdischarge », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 16, nº 1, p. 23-32, févr. 2007.
[54] R. Mahamud et T. I. Farouk, « Ion kinetics and self pulsing in DC microplasma discharges at atmospheric and higher pressure », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, nº 14, p. 145202, avr. 2016.
[55] D. R. Bates, K. L. Bell, et A. E. Kingston, « Excited atoms in decaying optically thick plasmas », *Proc. Phys. Soc.*, vol. 91, nº 2, p. 288-299, juin 1967.
[56] K. L. Bell, A. Dalgarno, et A. E. Kingston, « Penning ionization by metastable helium atoms », *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, vol. 1, nº 1, p. 18-22, janv. 1968.

[57] F. Tuffin, G. L. Coz, et J. Peresse, « Penning ionization of argon by metastable helium atoms : a study of the energy and angular distributions of the ejected electrons », *J. Phyique Lett.*, vol. 40, nº 13, p. 271-275, juill. 1979.
[58] F. do Nascimento, S. Moshkalev, et M. Machida, « The role of vibrational temperature variations in a pulsed dielectric barrier discharge plasma device », *arXiv:1811.12934 [physics]*, nov. 2018.
[59] B. N. Sismanoglu, K. G. Grigorov, R. Caetano, M. V. O. Rezende, et Y. D. Hoyer, « Spectroscopic measurements and electrical diagnostics of microhollow cathode discharges in argon flow at atmospheric pressure », *Eur. Phys. J. D*, vol. 60, nº 3, p. 505-516, déc. 2010.
[60] S. G. Belostotskiy, T. Ouk, V. M. Donnelly, D. J. Economou, et N. Sadeghi, « Gas temperature and electron density profiles in an argon dc microdischarge measured by optical emission spectroscopy », *Journal of Applied Physics*, vol. 107, nº 5, p. 053305, mars 2010.
[61] W. M. Haynes, D. R. Lide, et T. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 97th Edition / Boca Raton. Florida : CRC Press, 2016.
[62] Ya. B. Magomedov et G. G. Gadjiev, « High-temperature thermal conductivity of silicon in the solid and liquid states », *High Temp*, vol. 46, nº 3, p. 422-424, juin 2008.
[63] J. Jonkers, M. van de Sande, A. Sola, A. Gamero, et J. van der Mullen, « On the differences between ionizing helium and argon plasmas at atmospheric pressure », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 12, nº 1, p. 30-38, févr. 2003.
[64] M. Moravej, X. Yang, G. R. Nowling, J. P. Chang, R. F. Hicks, et S. E. Babayan, « Physics of high-pressure helium and argon radio-frequency plasmas », *Journal of Applied Physics*, vol. 96, nº 12, p. 7011-7017, déc. 2004.
[65] R. H. Stark et K. H. Schoenbach, « Direct current glow discharges in atmospheric air », *Applied Physics Letters*, vol. 74, nº 25, p. 3770–3772, 1999.
[66] K. Makasheva, E. M. Serrano, G. Hagelaar, J.-P. Boeuf, et L. C. Pitchford, « A better understanding of microcathode sustained discharges », *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 49, nº 12B, p. B233–B238, nov. 2007.
[67] J. S. Sousa et V. Puech, « Pressure Effects in the Spatial Development of Microcathode Sustained Discharges in Rare-Gas Oxygen Mixtures », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 39, nº 11, p. 2680-2681, nov. 2011.
[68] Th. Callegari, X. Aubert, A. Rousseau, J. P. Boeuf, et L. C. Pitchford, « Microhollow cathode sustained discharges: comparative studies in micro- and equivalent macro-cell geometries », *Eur. Phys. J. D*, vol. 60, nº 3, p. 581-587, déc. 2010.
[69] S. He, P. Wang, J. Ha, B. Zhang, Z. Zhang, et Q. Li, « Effects of discharge parameters on the micro-hollow cathode sustained glow discharge », *Plasma Science and Technology*, vol. 20, nº 5, p. 054006, mai 2018.
[70] R. K. Das et J. Shin, « Simultaneous simulation of microhollow cathode discharge and its sustained discharge with split third electrodes », *Physics of Plasmas*, vol. 23, nº 11, p. 113506, nov. 2016.
[71] R. K. Das, B. Das, et S. R. Iftekher, « A simulation studies of direct current microhollow cathode sustained discharge and comparison with experimental investigation », in *Strategic Technology (IFOST), 2014 9th International Forum on*, 2014, p. 507–510.
[72] A. Barkhordari, A. Ganjovi, I. Mirzaei, et A. Falahat, « Study of the physical discharge properties of a Ar/O2 DC plasma jet », *Indian Journal of Physics*, mars 2018.
[73] X. Pei, J. Kredl, X. Lu, et J. F. Kolb, « Discharge modes of atmospheric pressure DC plasma jets operated with air or nitrogen », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, nº 38, p. 384001, sept. 2018.
[74] R. Dussart *et al.*, « 2008 French Patent », FR 2914782.
[75] T. Tillocher *et al.*, « Optimization of submicron deep trench profiles with the STiGer cryoetching process: reduction of defects », *J. Micromech. Microeng.*, vol. 21, nº 8, p. 085005, août 2011.

Communications

Publications dans des revues internationales à comité de relecture

Direct current microhollow cathode discharges on silicon devices operating in argon and helium
R Michaud, V Felix, A Stolz, O Aubry, P Lefaucheux, S Dzikowski, V Schulz-von der Gathen, L J Overzet and R Dussart
*Plasma Sources Science and Technology **27** 025005*
Published 6 February 2018
https://doi.org/10.1088/1361-6595/aaa870

On the validity of neutral gas temperature by emission spectroscopy in micro-discharges close to atmospheric pressure
S. Iseni, R. Michaud, P. Lefaucheux, G.B. Sretenović, V. Schulz-von der Gathen, R. Dussart
*Plasma Sources Science and Technology **28** 065003*
Published 29 May 2019
https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab1dfb

Présentation dans une conférence internationale

9th International Workshop on Microplasmas (ORAL)
Stability enhancement of DC silicon-based microhollow cathode discharges
R Michaud, S Dzikowski, A Stolz, O Aubry, P Lechaufeux, V Schulz-von der Gathen, L J Overzet and R Dussart
IWM9, Garmish-Partenkirchen, Allemagne, 6-9/06/2017

4th International Workshop on Plasma Science and Entrepreneurship (POSTER)
Study of DC microdischarges integrated on silicon: limitations and improvements
R Michaud, V Felix, A Stolz, O Aubry, P Lechaufeux, S Dzikowski, V Schulz-von der Gathen, L J Overzet and R Dussart
Orléans, France, 30/11-1/12/2017

Workshop of the Nanotechnologies and Nanosystems Laboratory (LN2, Sherbrooke, Canada) (POSTER)
Optimization and packaging of microplasmas on silicon
R Michaud, A Stolz, S Iseni, O Aubry, P Lechaufeux,and R Dussart
Autrans, France, 8-11/07/2018

71st Annual Gaseous Electronics Conference (ORAL)
Study of long lifetime DC microdischarges on silicon elaborated by MEMS fabrication techniques
R Michaud, A Stolz, S Iséni, O Aubry, P Lefaucheux, S Dzikowski, V Schulz-von der Gathen, L Pitchford and R Dussart
Portland (OR), USA, 5-9/11/2018

10th International Workshop on Microplasmas (ORAL)
Si-based Micro Hollow Cathode Discharges: from Fabrication to Application
R Michaud, A Stolz, S Iséni, O Aubry, P Lechaufeux and R Dussart
IWM10, Kyoto, Japon, 20-24/05/2019

Présentation dans une conférence nationale

Journées Nationales sur les Technologies Emergentes (POSTER)
Development of microdischarges integrated on silicon
R Michaud, V Felix, A Stolz, O Aubry, P Lechaufeux, S Dzikowski, V Schulz-von der Gathen, L J Overzet and R Dussart
JNTE, Orléans, France, 20-22/11//2017

1ère Journée Jeunes Chercheurs (POSTER et Organisation)
Development of MHCD in different gases
R Michaud, V Felix, A Stolz, O Aubry, P Lechaufeux, S Dzikowski, V Schulz-von der Gathen, L J Overzet and R Dussart
J^2C, Orléans, France, 20/04/2018

Journées Nationales sur les Technologies Emergentes (POSTER)
Robust atmospheric pressure plasma source fabricated by microfabrication techniques
R Michaud, A Stolz, S Iséni, O Aubry, P Lechaufeux and R Dussart
JNTE, Grenoble, France, 25-27/11/2019

Travaux présentés dans une conférence

9th International Workshop on Microplasmas (ORAL)
Time resolved investigation of rotational temperature of molecular nitrogen in micro-plasma arrays
S Dzikowski, M Sifft R Michaud, R Dussart and V Schulz-von der Gathen
IWM9, Garmish-Partenkirchen, Allemagne, 6-9/06/2017

21st International Colloquium on Plasma Processes (POSTER)
Fabrication and characterization of microdischarge arrays on silicon
R Dussart, R Michaud, V Felix, A Stolz, O Aubry, P Lechaufeux, S Dzikowski, V Schulz-von der Gathen, L J Overzet
CIP2017, Nice, France, 26-30/06/2017

33rd International Conference on Phenomena in Ionized Gases (INVITED SPEAKER)
Microhollow cathode discharges on silicon devices
R Dussart, R Michaud, V Felix, A Stolz, O Aubry, P Lechaufeux, S Dzikowski, V Schulz-von der Gathen, L J Overzet
ICPIG33, Lisbonne, Portugal, 10-14/07/2017

30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (INVITED SPEAKER)
Ignition and operation of microdischarge arrays on silicon wafers
R Dussart, R Michaud, V Felix, A Stolz, O Aubry, P Lechaufeux, S Dzikowski, V Schulz-von der Gathen, L J Overzet
IVNC30, Regensburg, Allemagne, 10-14/07/2017

JAPAN-RUB Workshop on Plasma Science (ORAL)
Pulsed plasma interaction with catalytic surfaces within micro cavity plasma array devices
V Schulz-von der Gathen, S Dzikowski, M Leimkühler, M Böke R Michaud, S Iseni, R Dussart
Bochum, Allemagne, 04-07/07/2018

45th Conference on Plasma Physics (INVITED SPEAKER)
DC microplasma arrays on silicon wafers
R Dussart, R Michaud, S Iseni, A Stolz, O Aubry, S Dzikowski, V Schulz-von der Gathen, L J Overzet, L Pitchford
EPS2018, Prague, République Tchèque, 2-6/07/2018

71st Annual Gaseous Electronics Conference (ORAL)
Plasma properties of DC silicon based micro hollow cavity discharge (MHCD) operating in various gases - a spectroscopic study
S Iséni, R Michaud, C Lazzaroni, P Lefaucheux, V Schulz-von der Gathen, G Sretenovic, R Dussart
Portland (OR), USA, 5-9/11/2018

14ème Journées du Réseau Plasmas Froids (POSTER)
Étude par spectroscopie d'émission de la température du gaz à l'intérieur et au voisinage d'une micro-cavité plasma (MHCD)
S Iséni, R Michaud, P Lefaucheux, G Sretenovic, V Schulz-von der Gathen, R Dussart
La Rochelle, France, 15-18/10/2018

13th Frontiers in Low-Temperature Plasma Diagnostics (POSTER)
Spectroscopic study of the neutral gas temperature of silicon based DC MHCD in various gases close to atmospheric pressure
S Iséni, R Michaud, P Lefaucheux, V Schulz-von der Gathen, G Sretenovic, R Dussart
Bad Honnef, Allemagne, 13-16/05/2019

10th International Workshop on Microplasmas (POSTER)
Neutral gas temperature in silicon based DC MHCD operated in various gases near atmospheric pressure
S Iséni, R Michaud, P Lefaucheux, G Sretenovic, V Schulz-von der Gathen, R Dussart
IWM10, Kyoto, Japon, 20-24/05/2019

10th International Workshop on Microplasmas (ORAL)
Micro cavity plasma array devices: From first ignition to continuous operation
V Schulz-von der Gathen, S Dzikowski, M Böke, R Michaud, S Iséni, R Dussart
IWM10, Kyoto, Japon, 20-24/05/2019

1ère Rencontres Scientifiques Plasmas Froids et Lasers (ORAL)
Intérêt des transitions résonnantes en spectroscopie pour les plasmas froids à haute pression: diagnostic des ondes dionisations et de micro-cavités
S Iséni, C Pichard, R Michaud, R Dussart, A Khacef
Toulouse, France, 25-27/11/2019

Annexe : Motifs des micro dispositifs

Cette annexe a pour but de présenter les différents motifs des micro dispositifs qui sont présents sur les masques de photolithographie. La Figure A.16 détaille les différentes grandeurs utilisées pour caractériser les micro dispositifs. La Figure A.16. Légende des dimensions caractéristiques des micro dispositifs

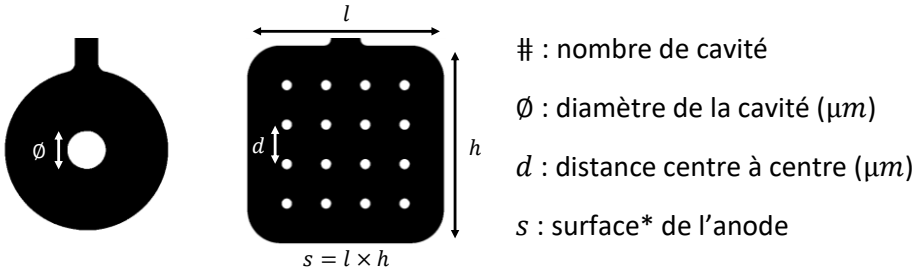


Figure A.16. Légende des dimensions caractéristiques des micro dispositifs

*La piste pour la connexion électrique n'est pas comprise dans la surface de l'anode

Motif	#	Ø μm	d μm	s mm^2
	1	100	/	1
	1	150	/	1
	1	100	/	4
	1	150	/	4
	1	100	/	9
	1	150	/	9

Motif	#	Ø μm	d μm	s mm^2
	1	100	/	0,5
	1	100	/	0,4
	1	100	/	0,2
	1	100	/	0,1
	1	150	/	0.8
	1	150	/	0,5

Motif	#	Ø µm	d µm	s mm^2
	1	150	/	0,3
	1	150	/	0,15
	3	50	1000	9
	5	50	500	9
	9	50	250	9
	14	50	150	9
	3	100	1000	9
	5	100	500	9
	9	100	250	9
	14	100	150	9
	32	100	150	9

Motif	#	Ø µm	d µm	s mm^2
	49	100	150	9
	17	150	400	9
	9	100	400	9
	16	100	400	4
	17	150	450	4
	38	100	300	4
	39	150	450	9
	76	100	300	9
	576	100	200	36
	439	100	/	121
	1813	100	/	289

Ronan MICHAUD

Développement et caractérisation de micro réacteurs plasma à base de silicium élaborés par micro-nanotechnologies

Cette thèse a pour objectif de développer des micro réacteurs plasma élaborés sur support en silicium et d'étudier les phénomènes physiques apparaissant lors de leur fonctionnement en courant continu (DC). Les dispositifs ont été réalisés en salle blanche à l'aide des technologies de micro et nano fabrications utilisées couramment pour les MEMS (MicroElectroMechanical Systems) et la microélectronique. Des plaquettes de silicium de 100 mm de diamètre sont structurées afin d'obtenir une géométrie composée de deux électrodes conductrices séparées par un diélectrique. Afin de fonctionner en DC, au moins une des électrodes, ainsi que le diélectrique doivent être percés pour former une microcathode creuse. La deuxième électrode peut être laissée en configuration plane ou alors être gravée de façon isotrope pour faire place à une configuration de type « cavité ». Afin de réaliser des décharges à pression atmosphérique, les dimensions typiques des micro réacteurs retenues sont les suivantes : une électrode de 1 µm d'épaisseur, un diélectrique de 8 µm d'épaisseur, un diamètre d'ouverture compris entre 100 et 150 µm et une cavité allant de 8 à 75 µm de profondeur. L'endommagement des dispositifs présentant une cathode en silicium a été publiée par plusieurs équipes. Le mécanisme de destruction a été étudié de manière approfondie dans le cadre de cette thèse. Un nouveau processus de fabrication a été mis en place pour s'affranchir des instabilités à l'origine de leur destruction. De nouveaux réacteurs avec cathode en nickel ont été réalisés. Les microdécharges ont été caractérisées par diagnostics électrique et optique afin d'accéder à certaines propriétés du plasma telles que le seuil de claquage, le régime de décharge, la stabilité, la température du gaz pour déterminer les mécanismes à l'origine de la défaillance de micro dispositifs. Les micro réacteurs fonctionnant en DC dans l'hélium et dans l'argon présentent des durées de vie supérieure à 24h en continu pour des pressions couvrant la gamme 100 - 1000 torr. Des matrices de microplasmas contenant jusqu'à 576 cavités sur une même puce ont été étudiés. Elles présentent des différences avec les systèmes en configuration mono trou. Le mécanisme d'allumage en fonction de la pression a notamment été étudié. Enfin, un boîtier portable a été conçu dans la perspective d'utiliser ces matrices de microdécharges sur différents systèmes sans la nécessité d'utiliser une enceinte sous vide.

Mots clés : microdécharge, plasma à pression atmosphérique, salle blanche, micro-nano technologies, MEMS

Development and characterization of silicon-based plasma micro reactors elaborated by micro-nanotechnologies

The objective of this thesis is to develop silicon-based plasma micro reactors and to study the physical phenomena appearing during their operation in direct current (DC). The devices were made in a clean room using the micro and nano fabrications technologies commonly used for MEMS (MicroElectroMechanical Systems) and microelectronics. Silicon wafers with a diameter of 100 mm are structured to obtain a geometry composed of two conductive electrodes separated by a dielectric. In order to operate in DC, at least one of the electrodes, as well as the dielectric, must be drilled to form a micro hollow cathode. The second electrode can be in planar configuration or can be etched isotropically to make a "cavity" configuration. In order to ignite discharges at atmospheric pressure, the typical dimensions of our micro reactors are the following: a 1-µm electrode thickness, a 8-µm dielectric thickness, an opening diameter between 100 and 150 µm and a cavity depth from 8 to 75 µm. The destruction of the devices operating with a silicon cathode has been published by several teams. The destruction mechanism has been extensively studied in this thesis. A new fabrication process has been develop to avoid the instabilities that led to their destruction. New reactors with nickel cathode have been elaborated. Microdischarges have been characterized by electrical and optical diagnostics in order to access the properties of the plasma such as the breakdown threshold, the discharge regime, the stability, the temperature of the gas to determine the failure mechanisms of the devices. Micro-reactors operating in DC in helium or argon present lifetimes greater than 24 hours for a pressure range between 100 and 1000 torr. Microplasma array containing up to 576 cavities on one chip were studied. They present differences with systems in single hole configuration. In particular, the ignition mechanism as a function of pressure has been studied. Finally, a portable packaging has been designed in the perspective of using these arrays of microdischarges on different systems without the need to use a vacuum chamber.

Keywords : microdischarge, atmospheric pressure plasma, clean room, micro-nano technologies, MEMS

Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés
14 rue d'Issoudun BP 6744 45067 Orléans Cedex 2