

Spectrométrie de masse

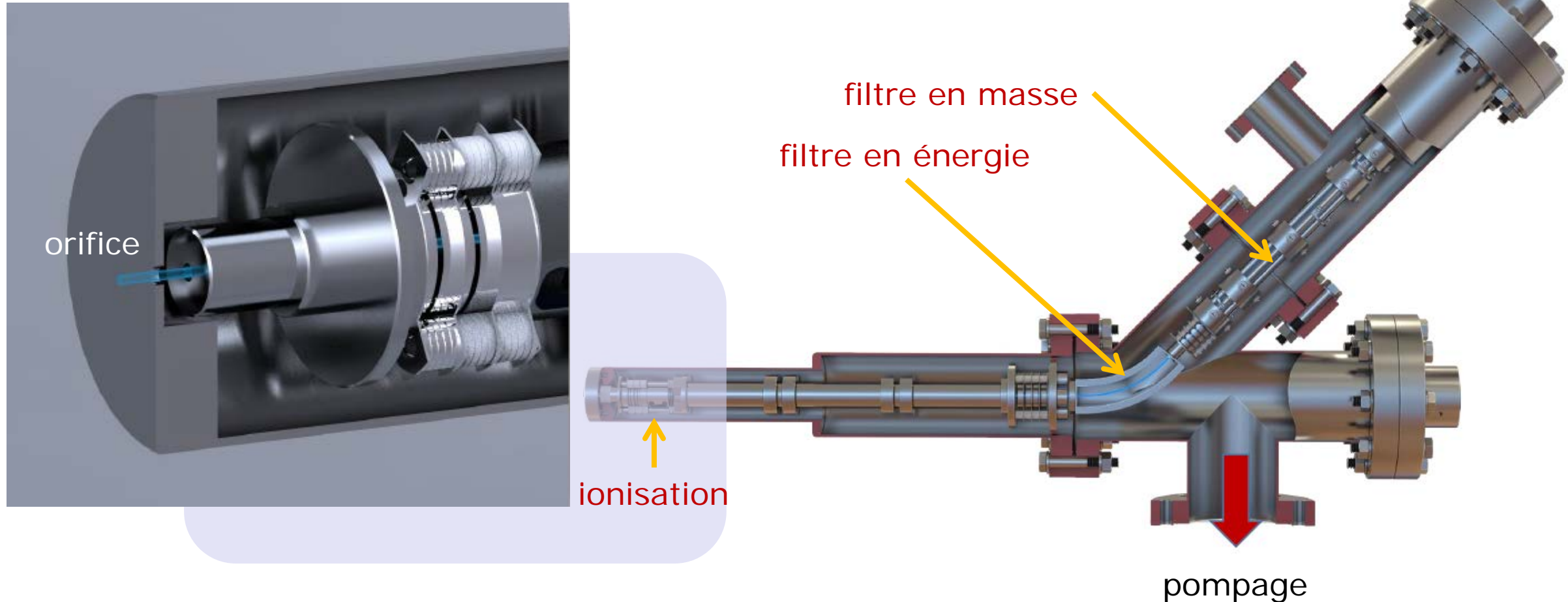
Que peut-on faire avec ?

La spectrométrie de masse comme diagnostic chimique des plasmas

- Introduction - Principe
- Exemples
 - Richesse et complexité des plasmas
 - Analyse des espèces neutres – analyse des radicaux
 - Identification de produits d'interaction plasma / surface
 - Distribution en énergie des ions
 - Corrélation avec d'autres diagnostics des plasmas
 - Corrélation avec la vitesse de gravure d'un matériau
 - Produits de gravure de composés complexes

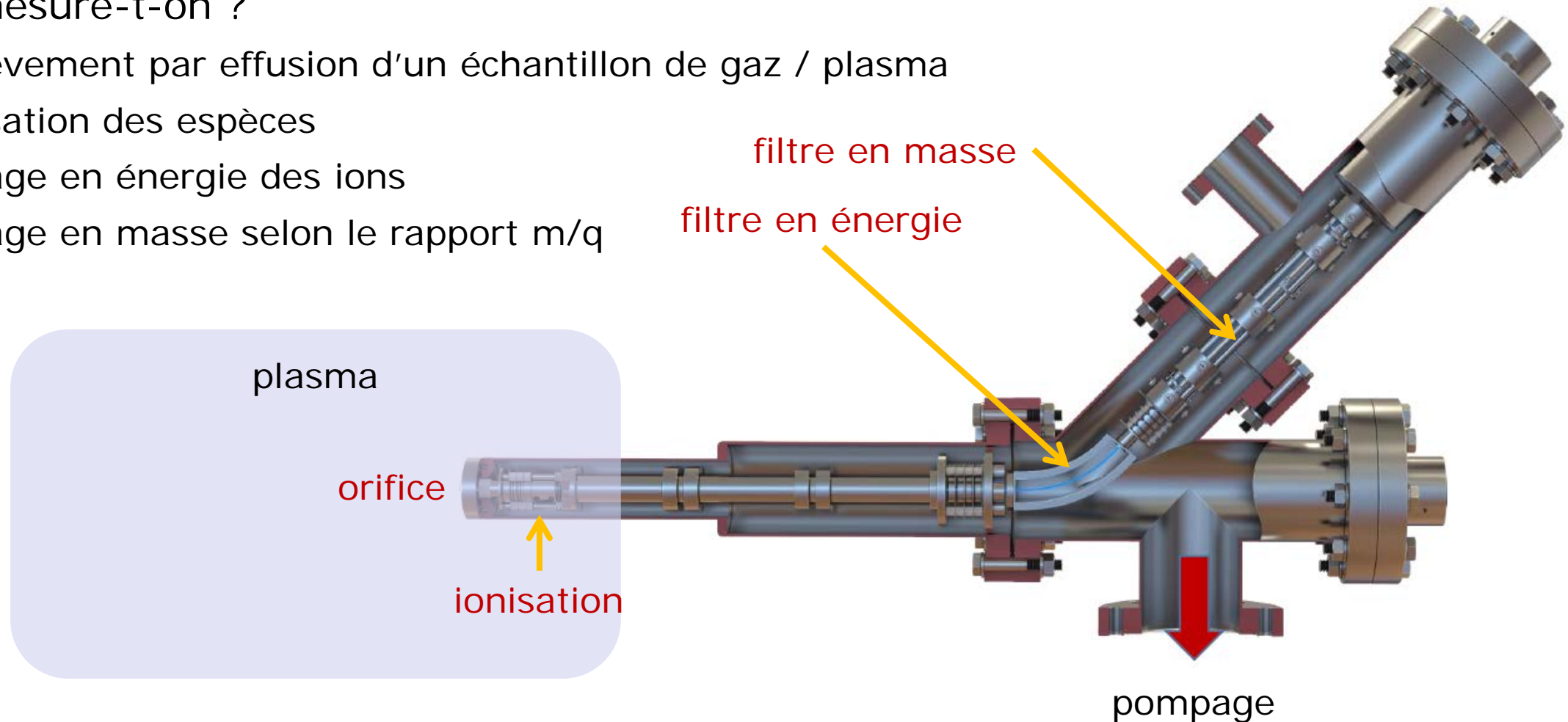
Spectrométrie de masse - Introduction

- Principe



Spectrométrie de masse - Introduction

- Que mesure-t-on ?
 - Prélèvement par effusion d'un échantillon de gaz / plasma
 - Ionisation des espèces
 - Filtrage en énergie des ions
 - Filtrage en masse selon le rapport m/q



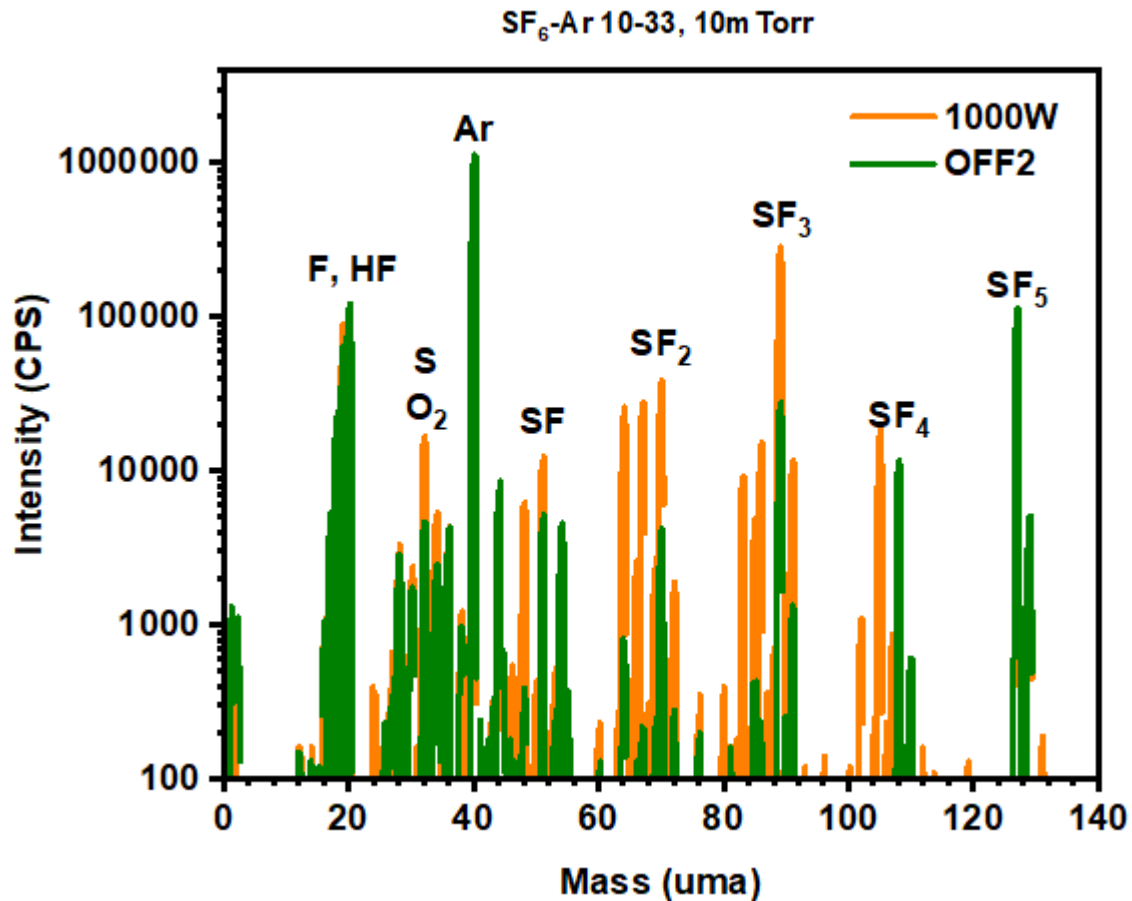
Spectrométrie de masse - Introduction

- Quelle information peut-on obtenir ?
 - Analyse des ions du plasma => source d'ionisation inactive
 - Spectre en masse des ions (à une énergie)
 - Distribution en énergie des ions (un spectre pour chaque masse)
 - Analyse des espèces neutres => source d'ionisation active
 - Molécules, radicaux, produits formés

Richesse & complexité des plasmas...

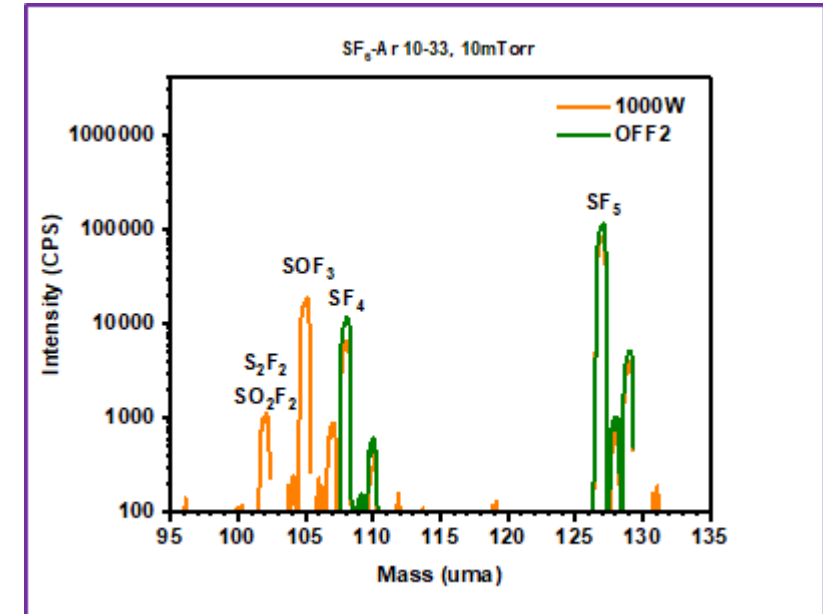
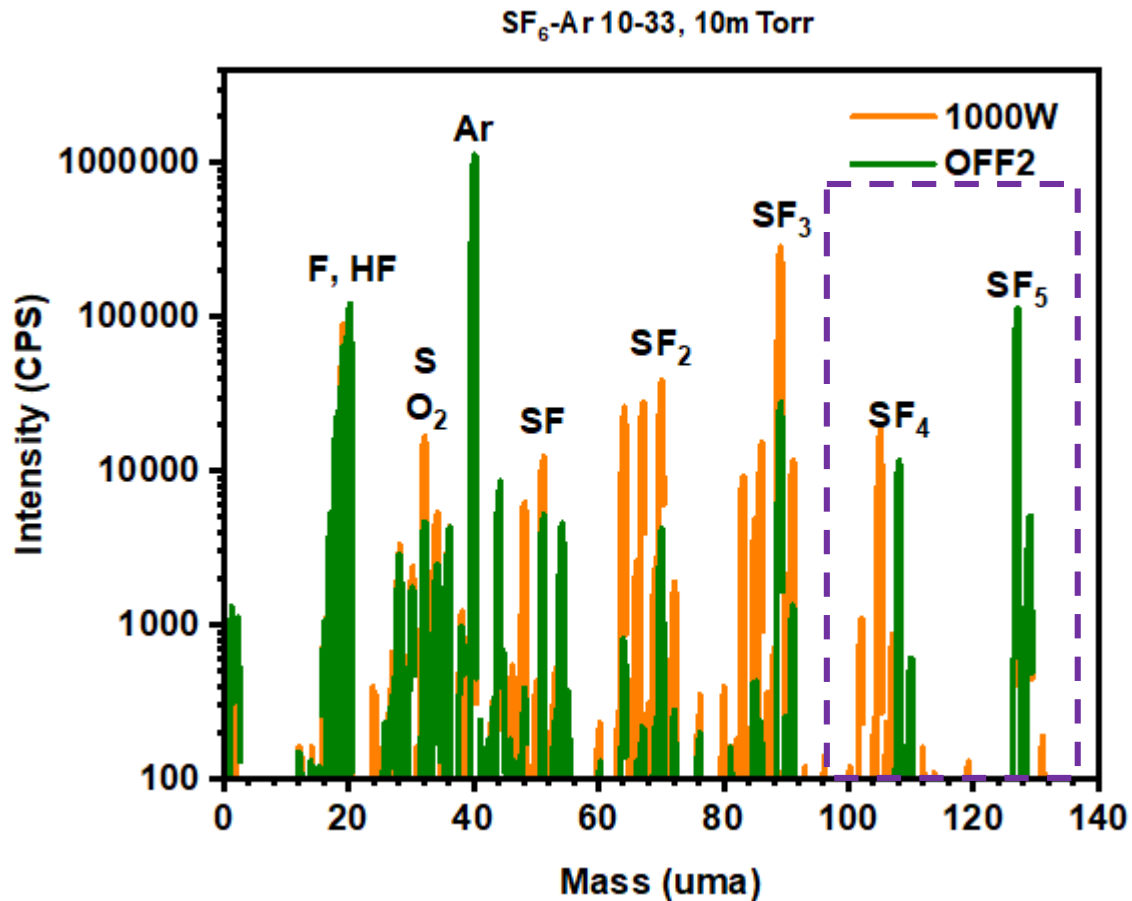
...et de la spectrométrie de masse

- Plasma SF₆-Ar (ICP) – signaux observés, analyse des neutres



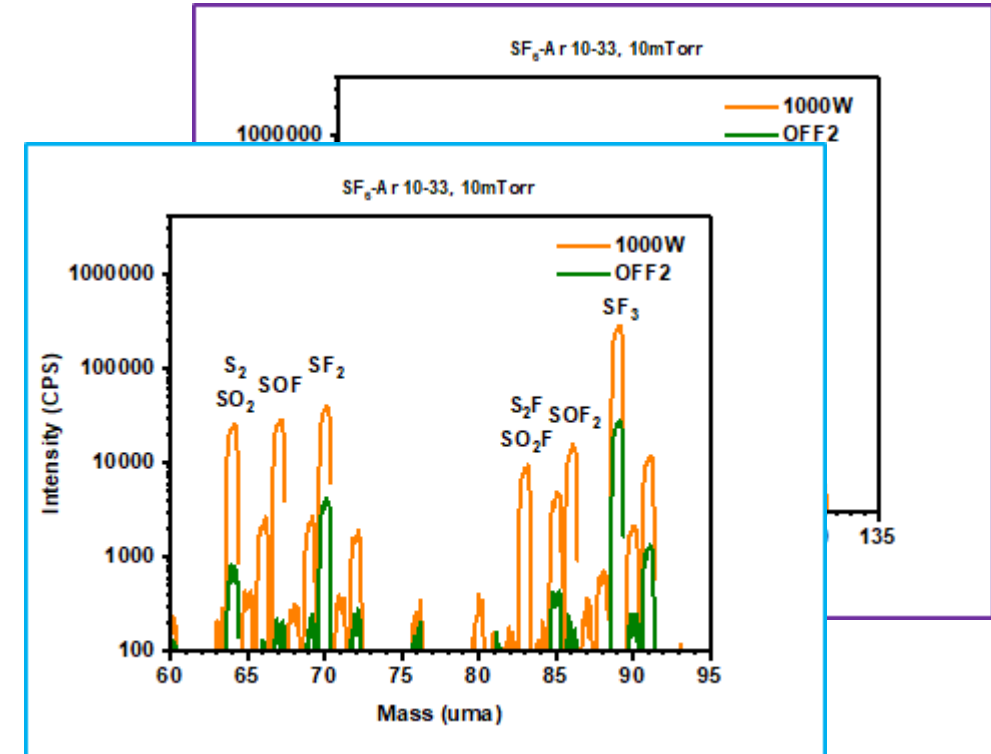
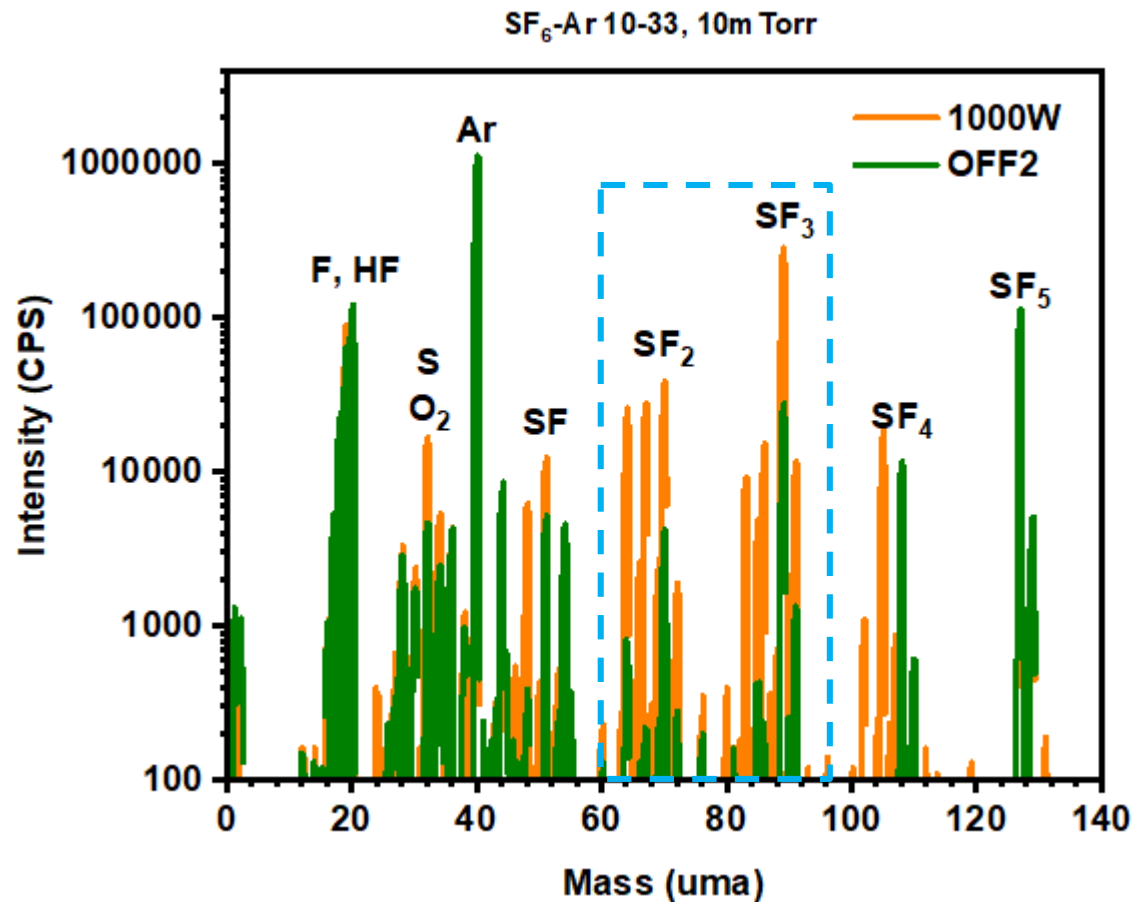
Richesse & complexité des plasmas... ...et de la spectrométrie de masse

- Plasma SF₆-Ar (ICP) – signaux observés, analyse des neutres



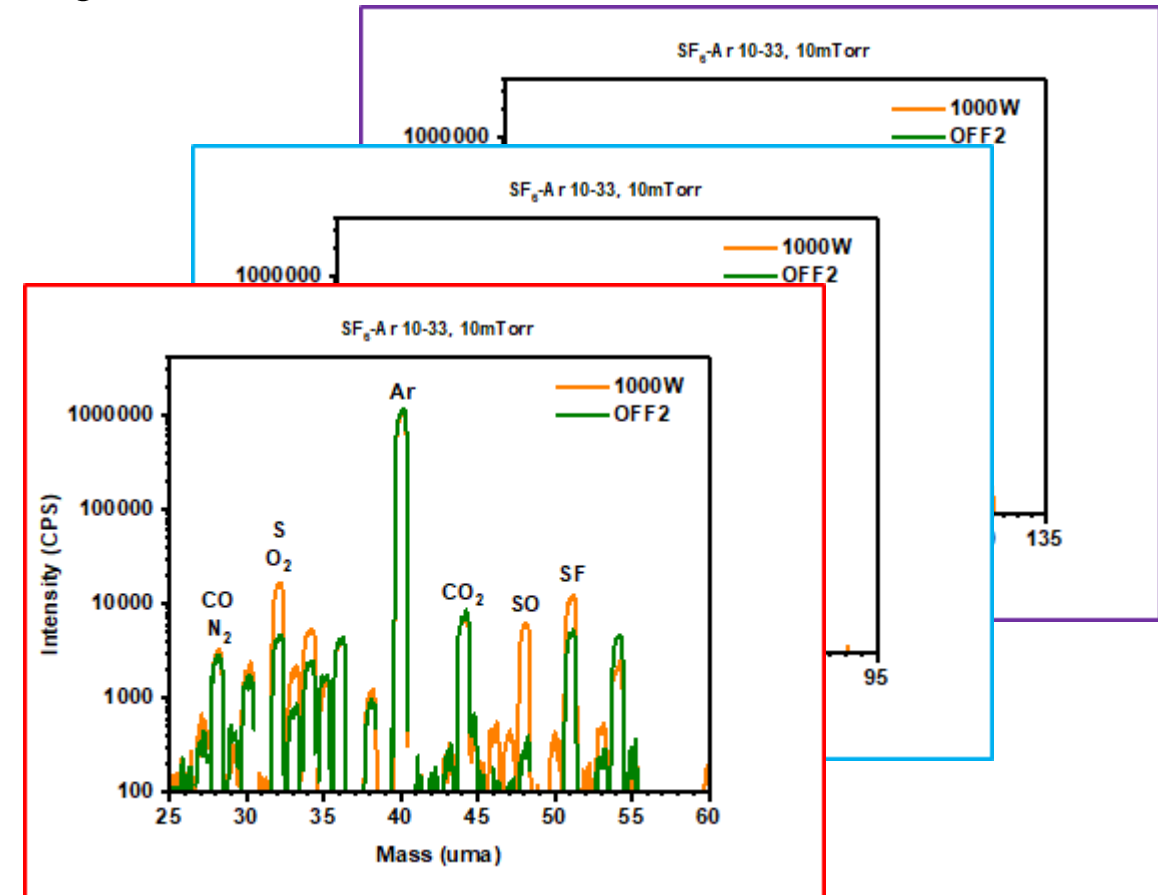
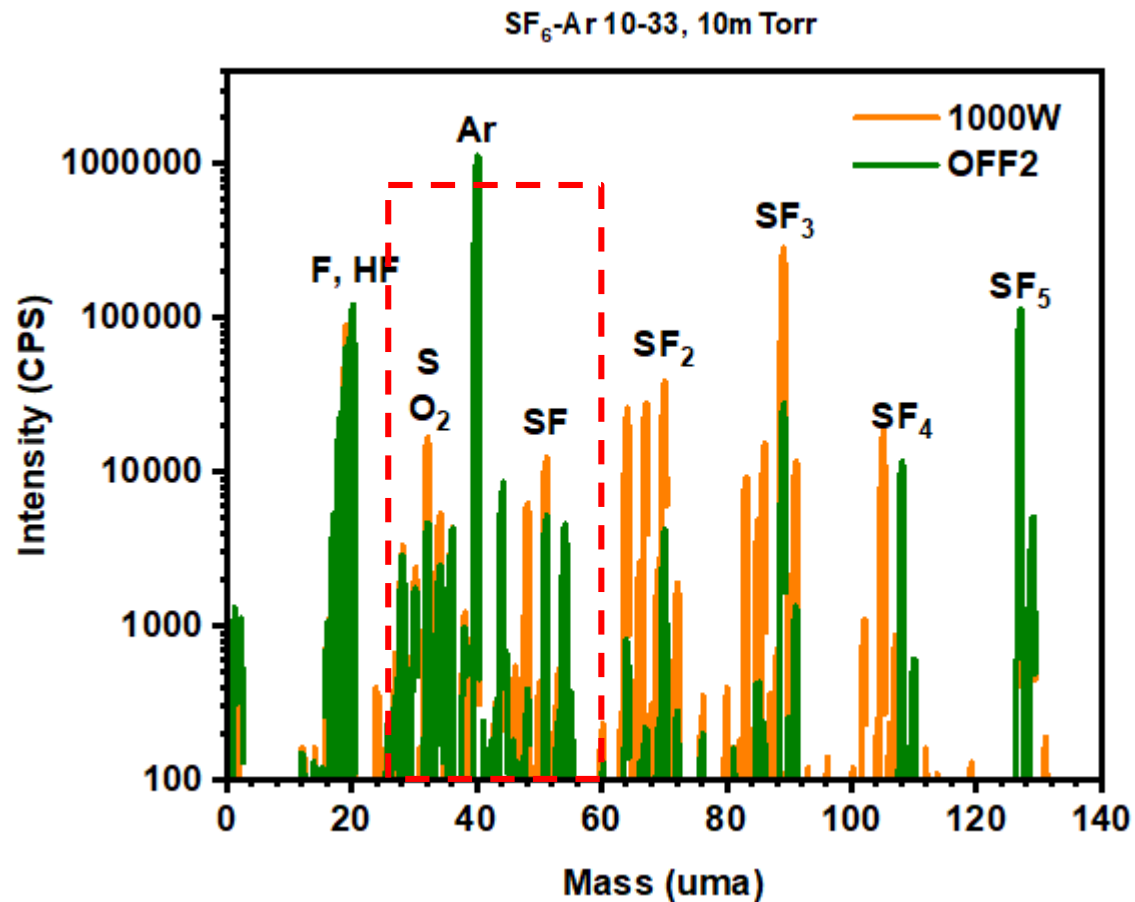
Richesse & complexité des plasmas... ...et de la spectrométrie de masse

- Plasma SF₆-Ar (ICP) – signaux observés, analyse des neutres



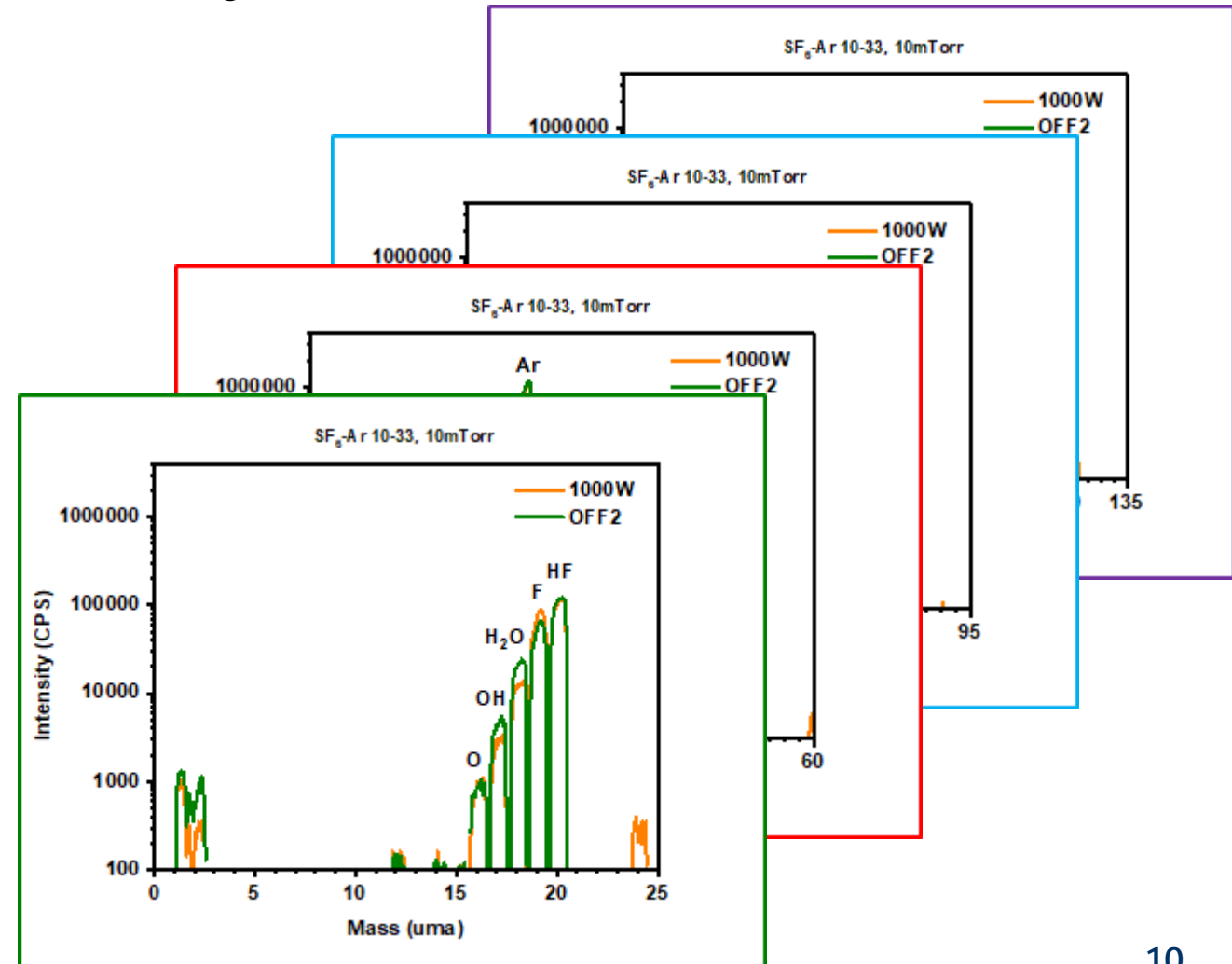
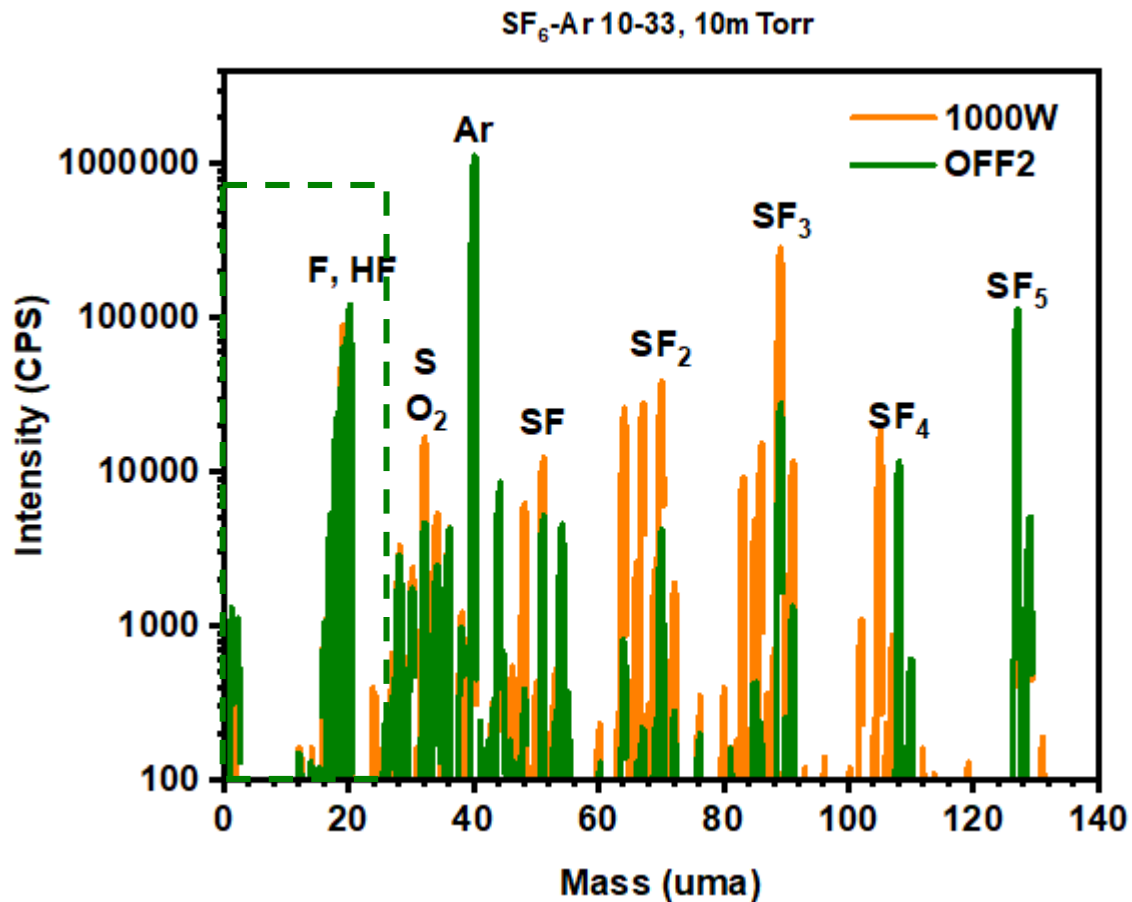
Richesse & complexité des plasmas... ...et de la spectrométrie de masse

- Plasma SF₆-Ar (ICP) – signaux observés, analyse des neutres



Richesse & complexité des plasmas... ...et de la spectrométrie de masse

- Plasma SF₆-Ar (ICP) – signaux observés, analyse des neutres



Analyse des espèces neutres

- Plasma SF₆-Ar (ICP)
 - Produits de fragmentation du gaz SF₆ dans le SM : SF_x
 - Produits dus à la dissociation de SF₆ dans le plasma : SF_x
 - Produits formés dans le plasma (et fragmentés dans le SM)

=> SOF_4 , S_2F_2 , SO_2F_2 , SOF_2

Une des bibles des spectres de fragmentation

A Cornu, R Massot *Compilation of mass spectral data*, Heyden & Son ed.

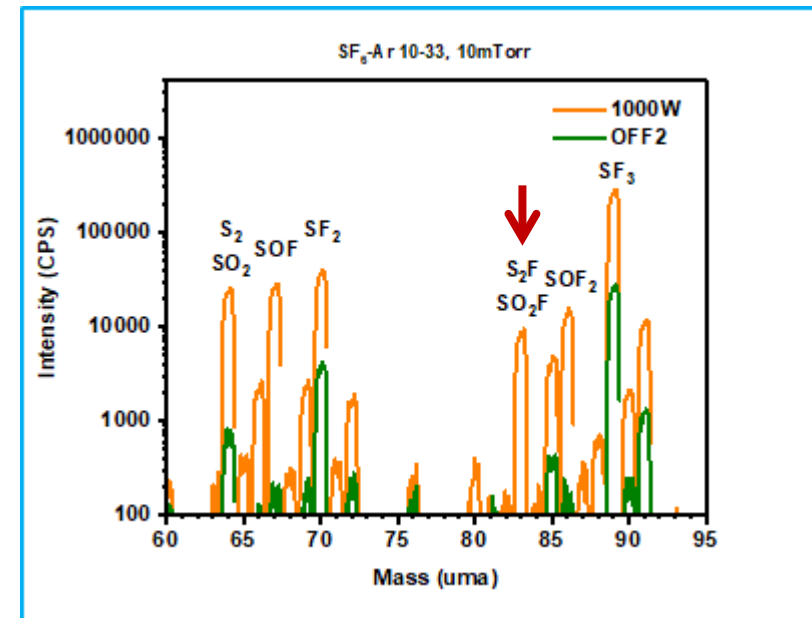
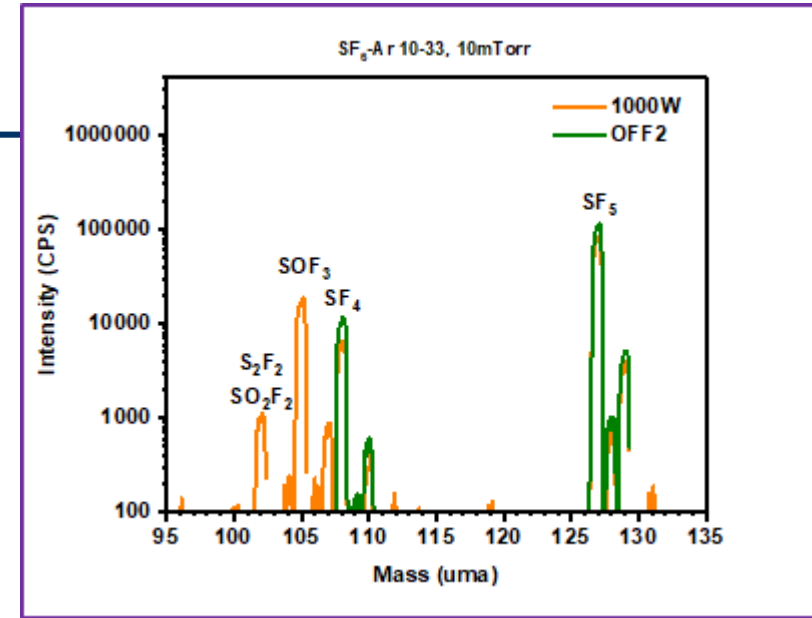
Ex. SO_2F_2

Ex. SO_2F_2

				SO_2F	SO_2F_2	SOF	S	SO	SO_2				
SULFURYL	FLUORIDE			83	102	67	32	48	64	85	104	16	51
N=	10BC2	M=102	B=0.43		742	290	126	79	76	50	38	35	28

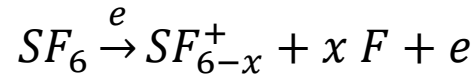
Peut-on discerner S_2F_2 de SO_2F_2 ?

=> Oui... si l'on a le spectre de fragmentation de S_2F_2 ...



Analyse des radicaux

- Plasma SF_6
 - Produits de fragmentation du gaz SF_6 dans le SM : SF_x



SF_6

SULFUR HEXAFLUORIDE
N= 36H 2 M=146

SF_5^+	SF_3^+	SF_4^+	SF^+	SF_4^{2+}	SF_2^+					
127	89	108	51	54	70	32	35	129	36	
263	89	76	74	53	51	46	45	20		

- Dissociation de SF_6 dans le plasma : SF_x



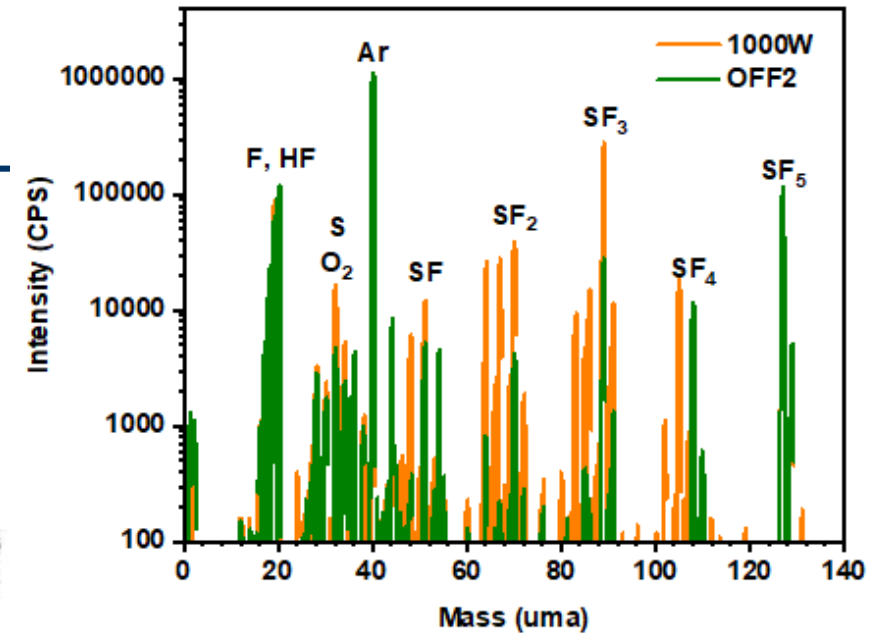
SF_4

SULFUR TETRAFLUORIDE
N= 12BC2 M=108 B=0.38

SF_3^+	SF_2^+	SF^+	SF_2^{2+}	F^+	S^+					
89	70	51	35	19	32	91	72	25*	44	
455	85	84	75	67	43	20	20	18		

=> Méthode de l'ionisation au voisinage du seuil

SF_6 -Ar 10-33, 10mTorr



T Mbouja Signe, thèse Nantes Université 2025

Analyse des radicaux au seuil d'ionisation

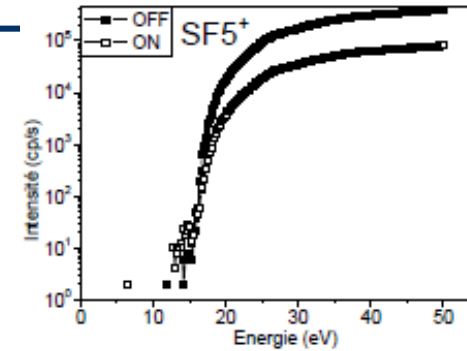
- Plasma SF_6

Seuils d'ionisation directe et dissociative des SF_x

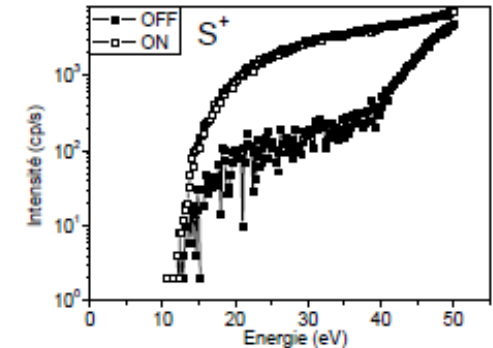
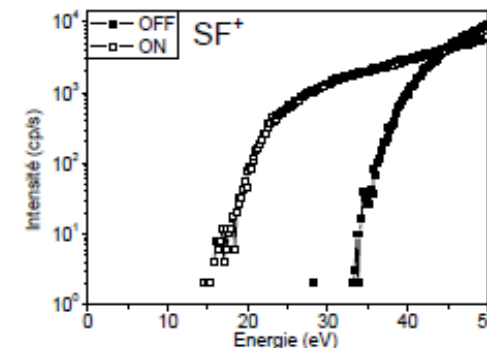
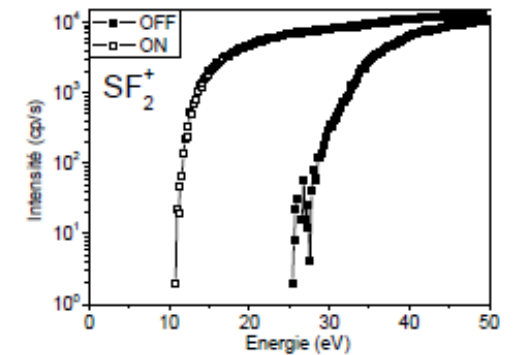
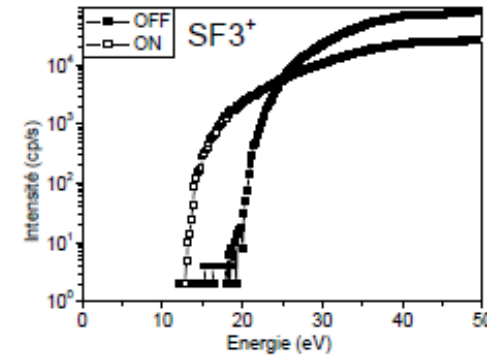
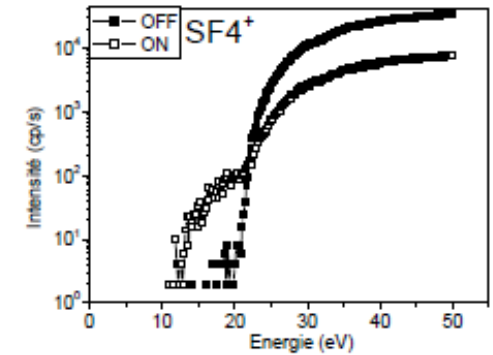
	SF_6	SF_5	SF_4	SF_3	SF_2	SF
SF_5^+	14.4	9.7				
SF_4^+	18.3	13.6	11.9			
SF_3^+	18.9	14.2	12.5	8.4		
SF_2^+	23.1	18.4	16.7	12.5	10.1	
SF^+	27.0	22.3	20.6	16.4	14.0	10.0

T Chevolleau, thèse Université de Nantes 1998

=> Présence de SF_6 , SF_4 , SF_2 dans le plasma

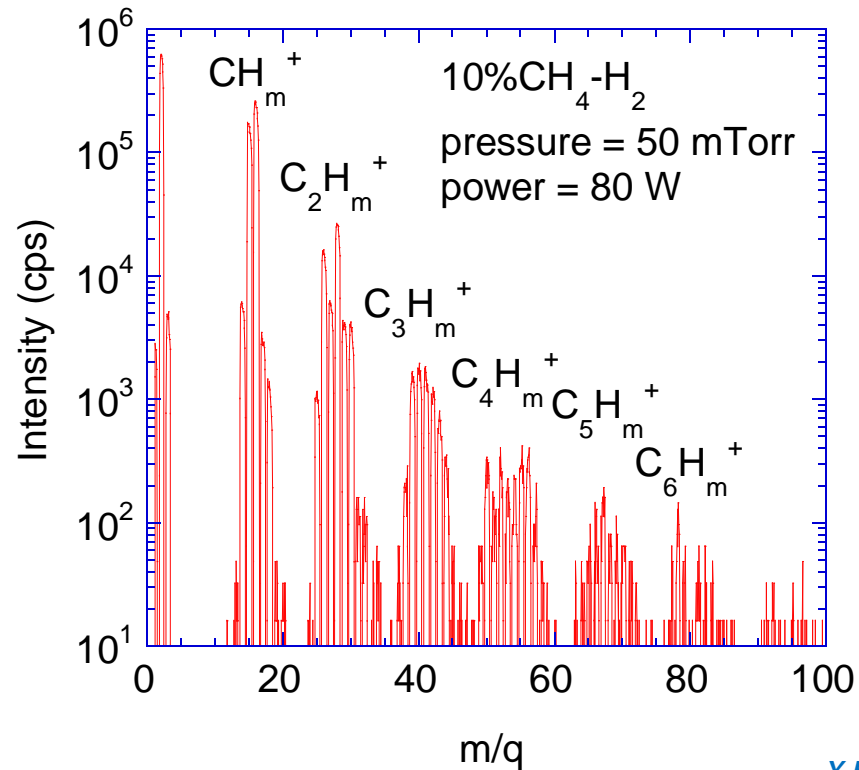


L Lallement, thèse Université de Nantes 2009

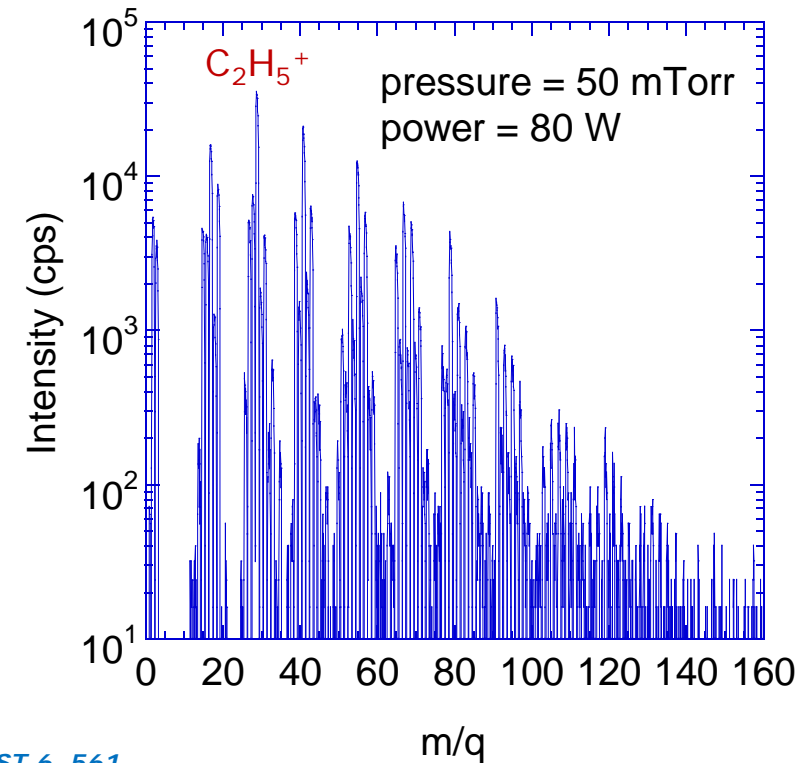


Richesse & complexité des plasmas... ...et de la spectrométrie de masse

- Plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$ – signaux observés, analyse des neutres et des ions



Y Feurprier et al. 1997 PSST 6, 561



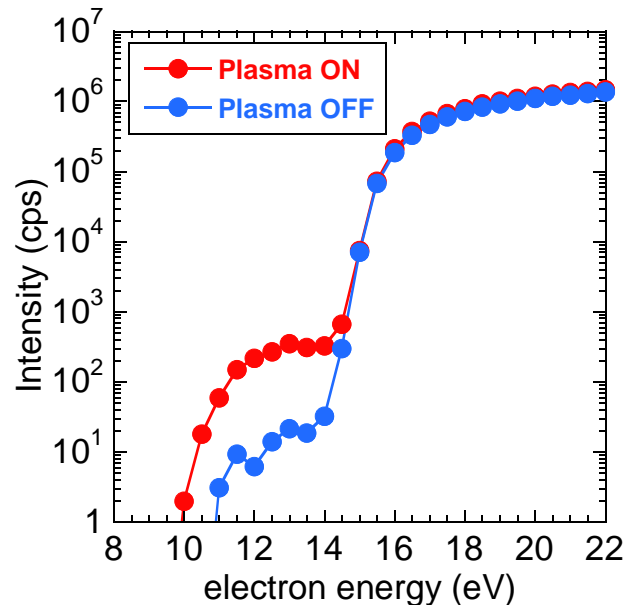
Détection de produits d'interaction plasma / surface

- Gravure de InP => Produits attendus : PH_3 ($T_{\text{eb}} = -87,7^\circ\text{C}$) et $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ($T_{\text{eb}} = 133,8^\circ\text{C}$)

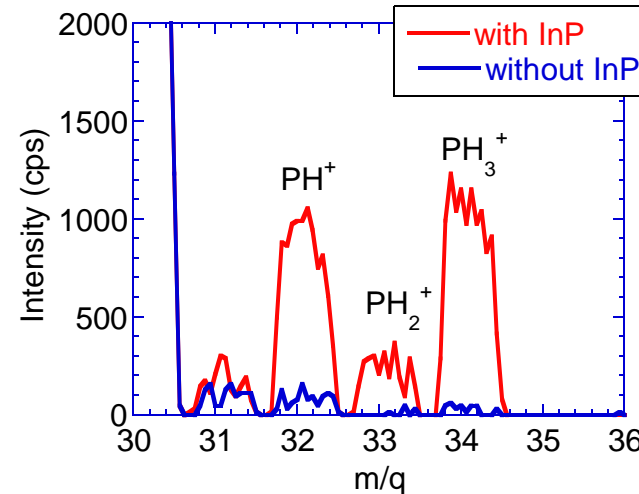
o Espèces neutres détectées

=> PH_3 , H_2PCH_3 , pas de méthyle-In

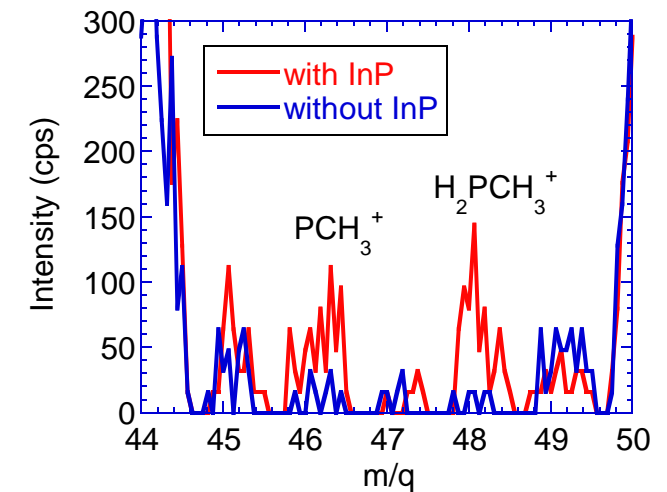
o Radical méthyle détecté



Y Feuprier et al. 1997 JVST B 15, 1733



Y Feuprier et al. 1997 PSST 6, 561



quantification

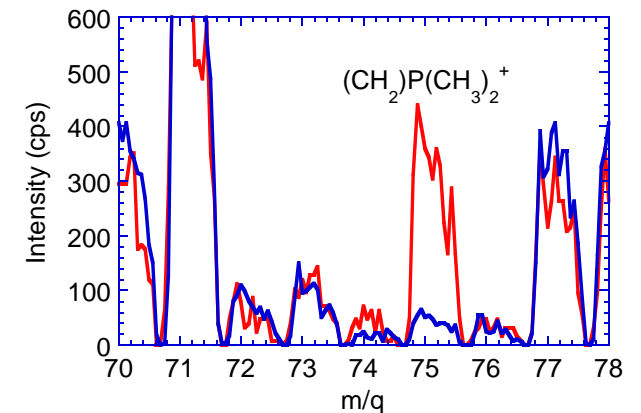
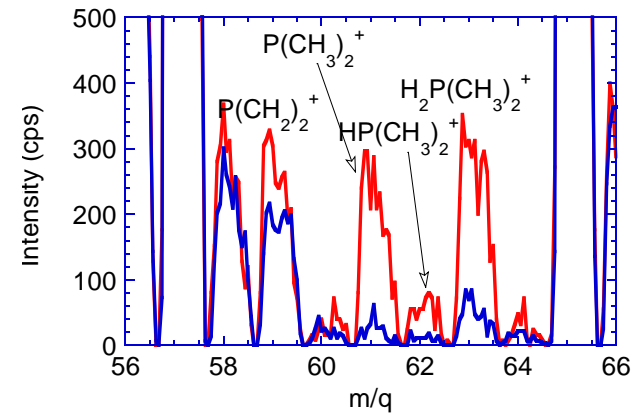
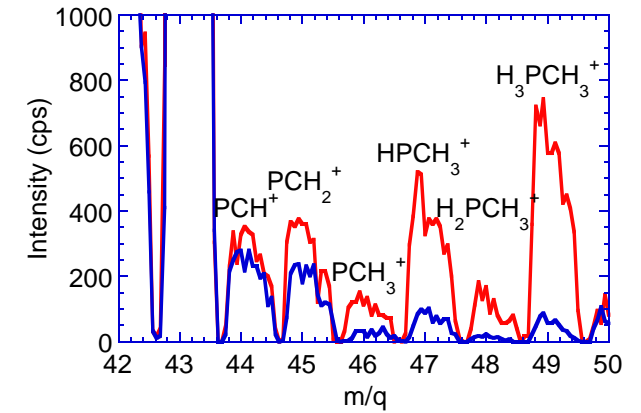
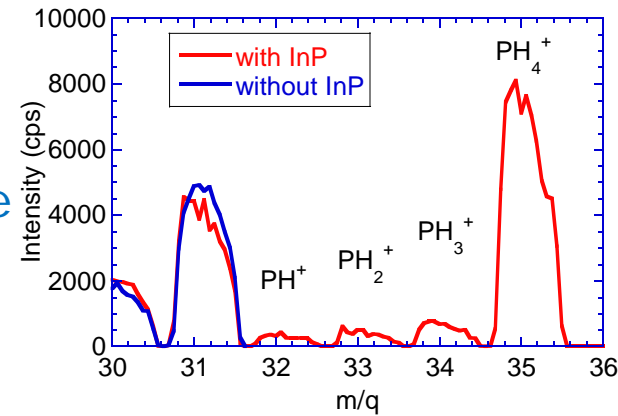
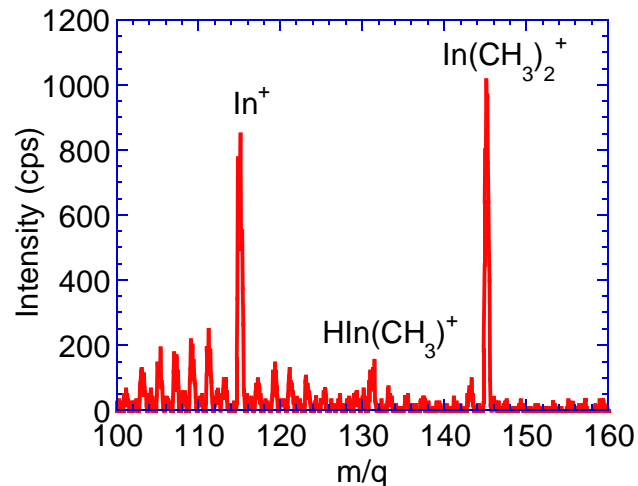
$$[\text{CH}_3] = \frac{\lambda_{\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+}}{\lambda_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+}} \frac{i_{\text{ON}}}{i_{\text{OFF}}} [\text{CH}_4]$$

↑
↑
↓

Rapport des pentes des sections efficaces
Rapport des pentes des signaux
Densité de méthane plasma OFF

Détection de produits d'interaction plasma / surface

- Gravure de InP en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$
 - Espèces ionisées détectées
- => hydrures, méthyl-hydrure de phosphore
In⁺, méthyl-hydrure d'indium



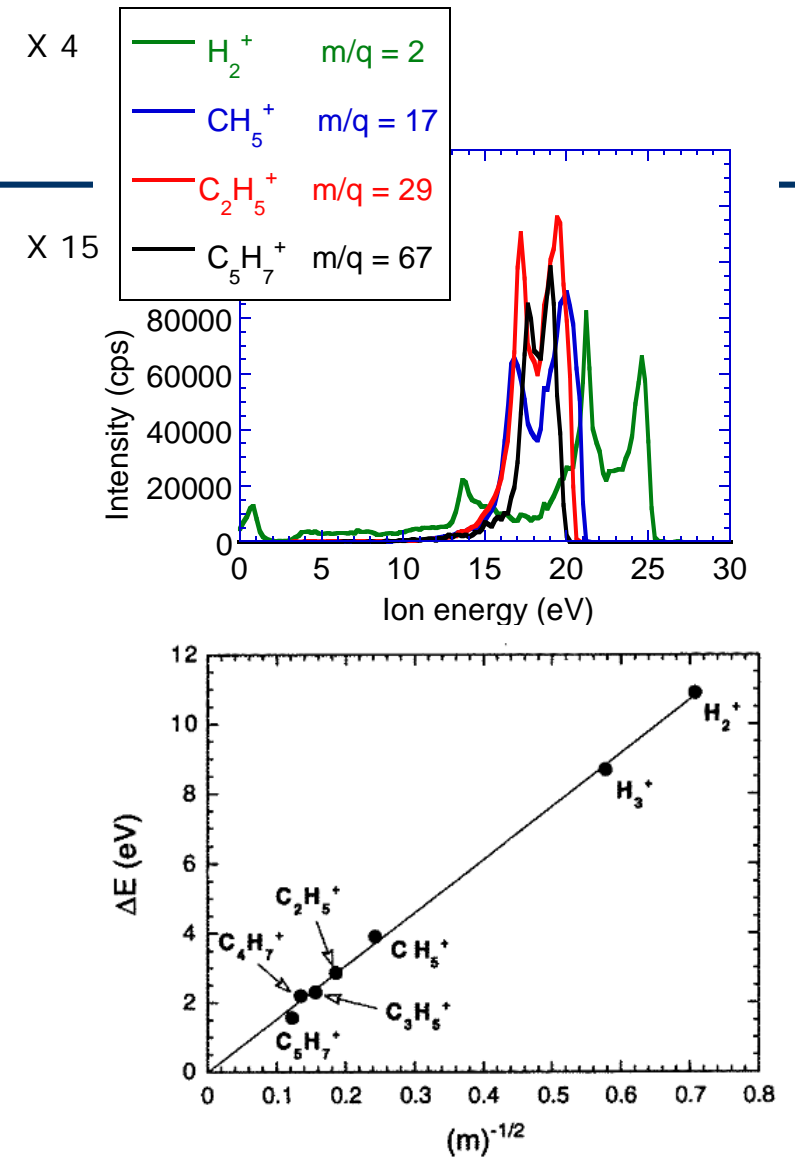
Y Feurprier et al. 1997 PSST 6, 561

Distribution en énergie des ions

- Plasma CH₄-H₂

- Modulation RF de la distribution : $\Delta E(J) = \frac{8e\lambda V_s}{3\omega l_s} \sqrt{\frac{2eV_s}{m_i}}$

P Benoit-Cattin et al. 1968 JAP 39, 5723



Y Feurprier et al. 1997 PSST 6 561

Distribution en énergie des ions

- Plasma CH₄-H₂

- Modulation RF de la distribution : $\Delta E(J) = \frac{8e\lambda V_s}{3\omega l_s} \sqrt{\frac{2eV_s}{m_i}}$

P Benoit-Cattin et al. 1968 JAP 39, 5723

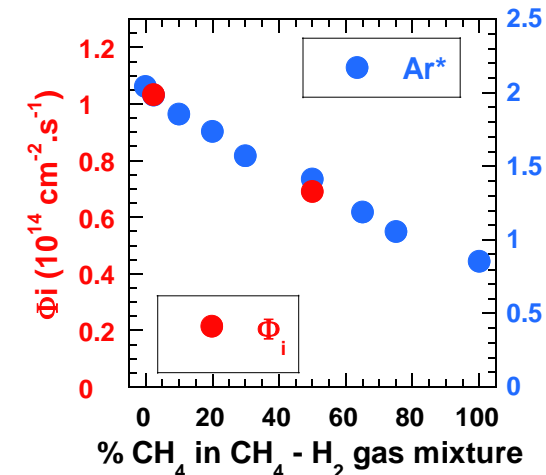
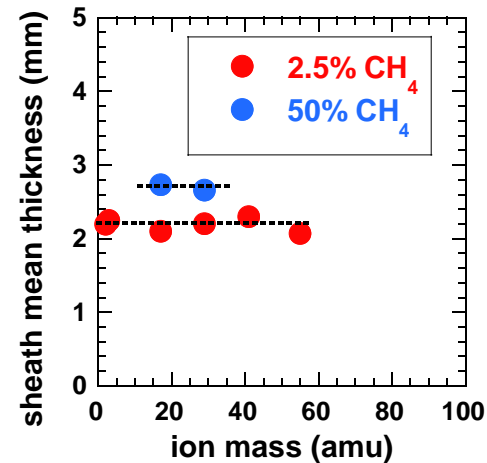
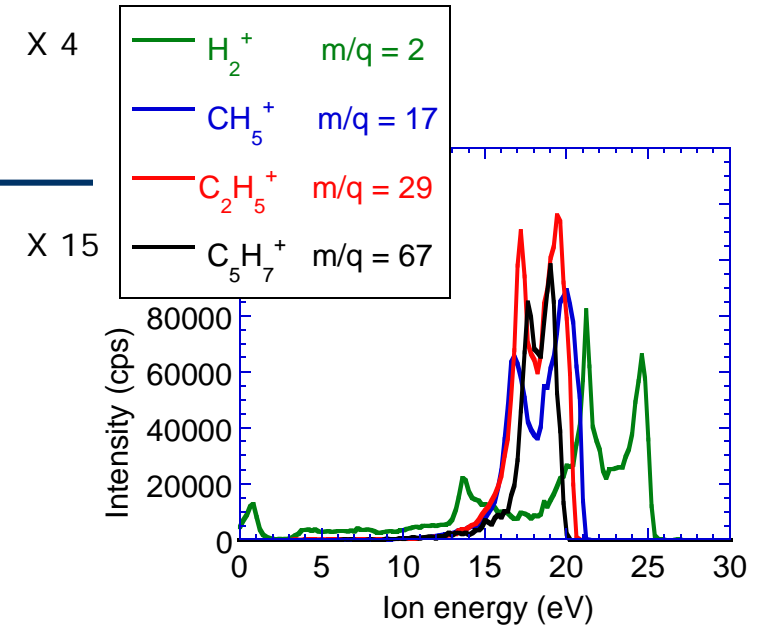
- Quantification du flux ionique

- Relative par intégration de chaque distribution et sommation

- « Absolue » par calcul avec Child Langmuir

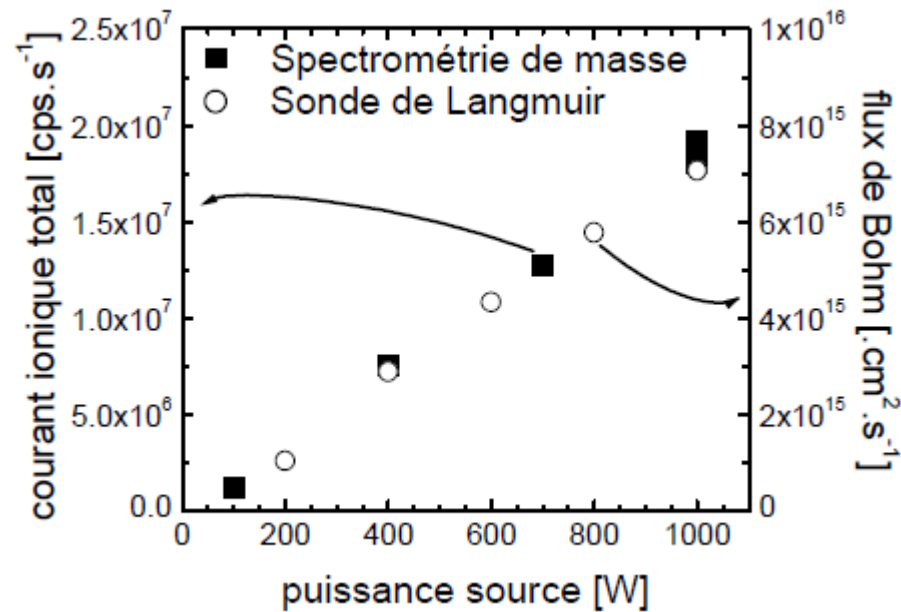
$$\varphi_i(\text{ions} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \sqrt{\frac{2}{em_i}} \frac{V_s^{3/2}}{l_s^2},$$

Y Feurprier et al. 1998 JVST A 16, 1552

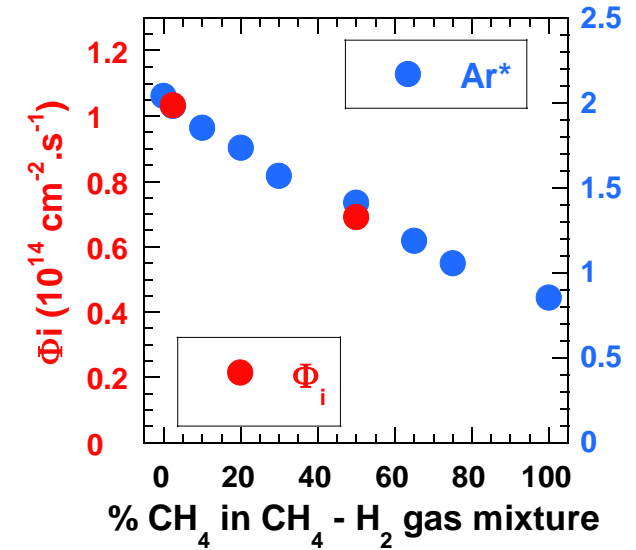


Corrélation avec d'autres diagnostics du plasma

- Spectroscopie d'émission optique
- Sonde de Langmuir

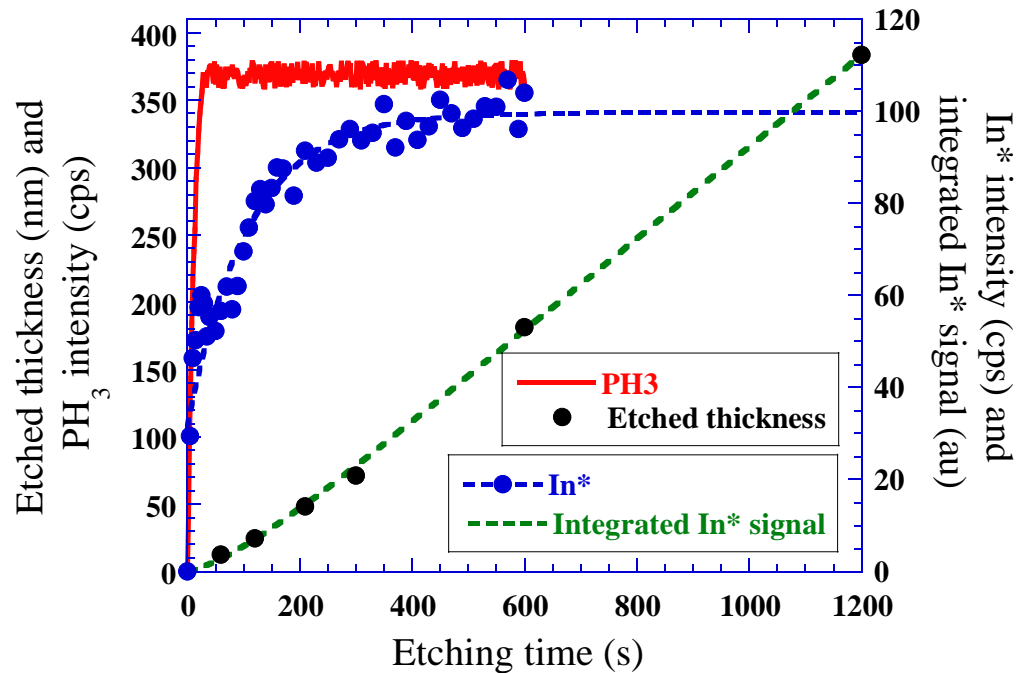


F Boulard, Thèse Université de Nantes 2009

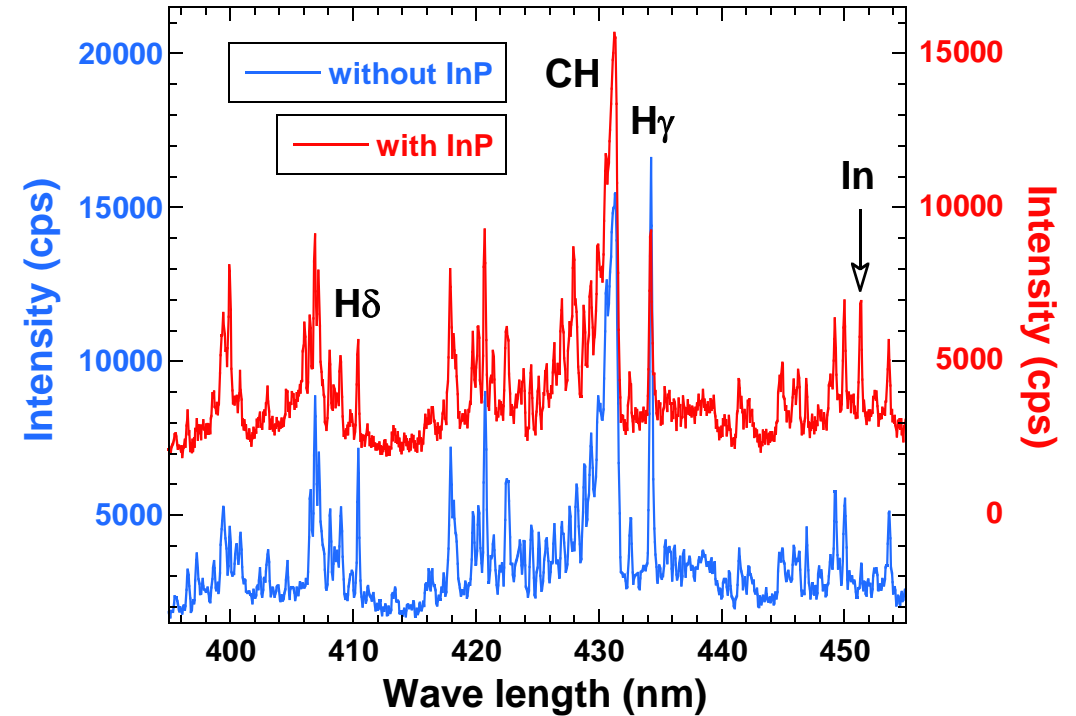


Corrélation avec la vitesse de gravure

- Gravure de InP en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$

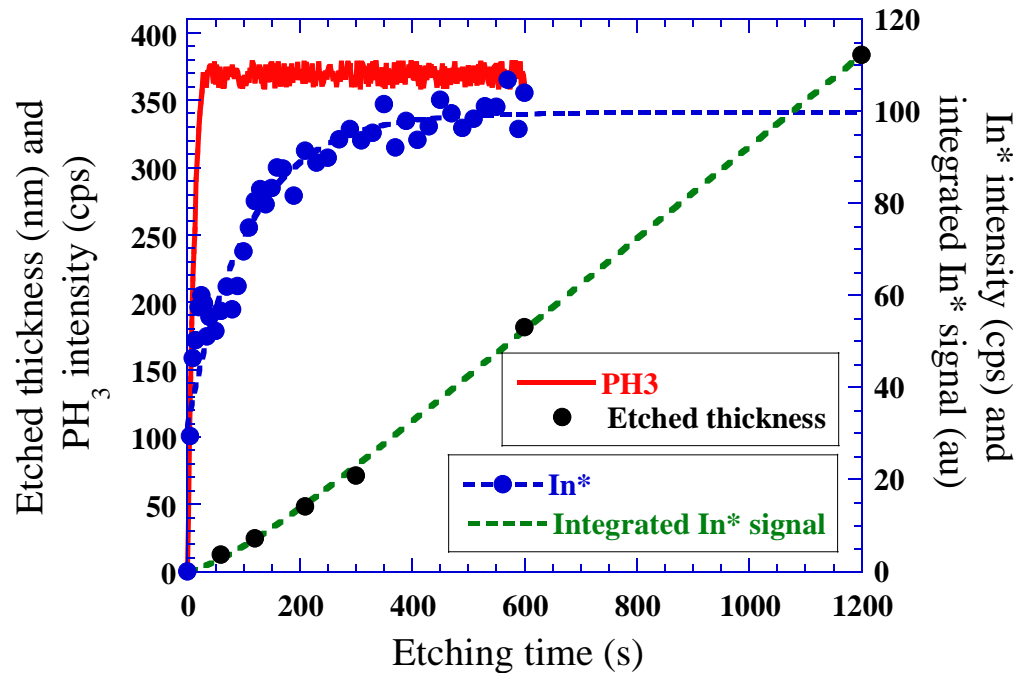


Y Feurprier et al. 1997 PSST 6, 334

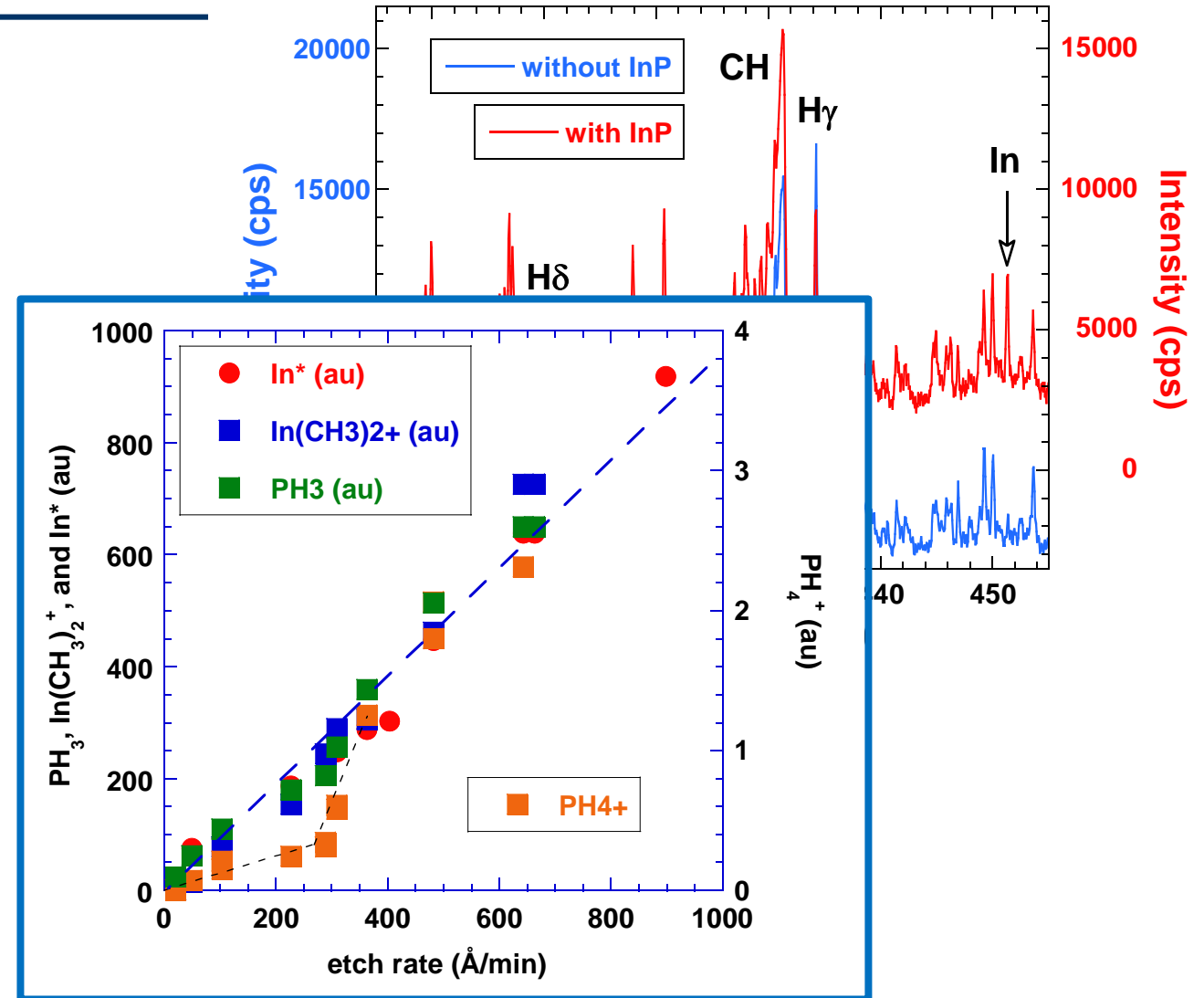


Corrélation avec la vitesse de gravure

- Gravure de InP en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$



Y Feurprier et al. 1997 PSST 6, 334

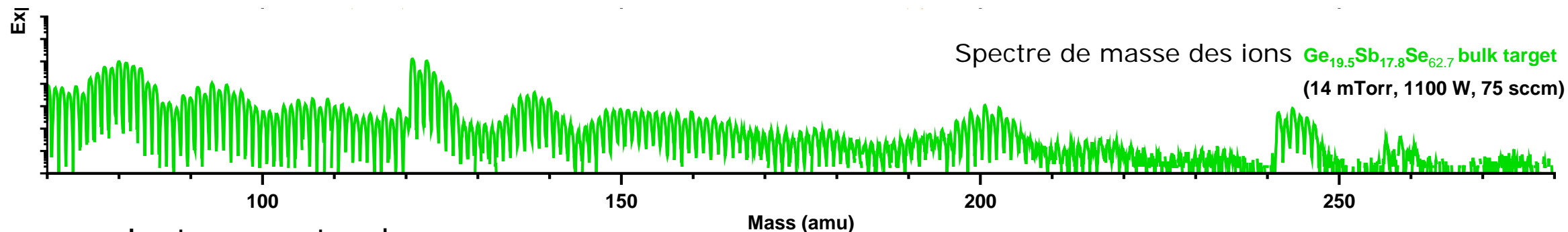


Y Feurprier et al. 1998 JVST A 16, 1552

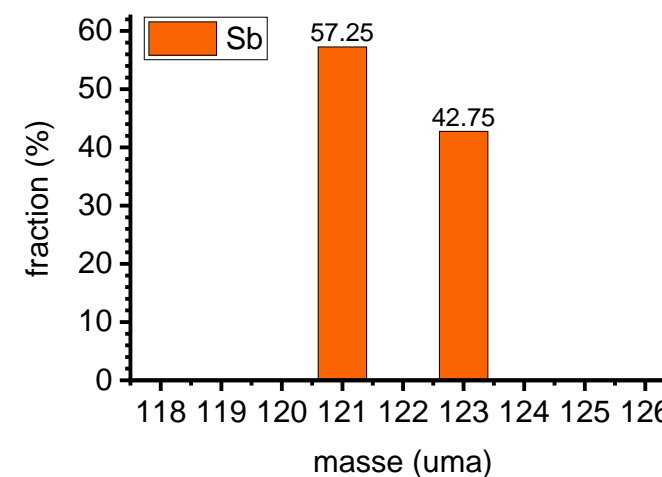
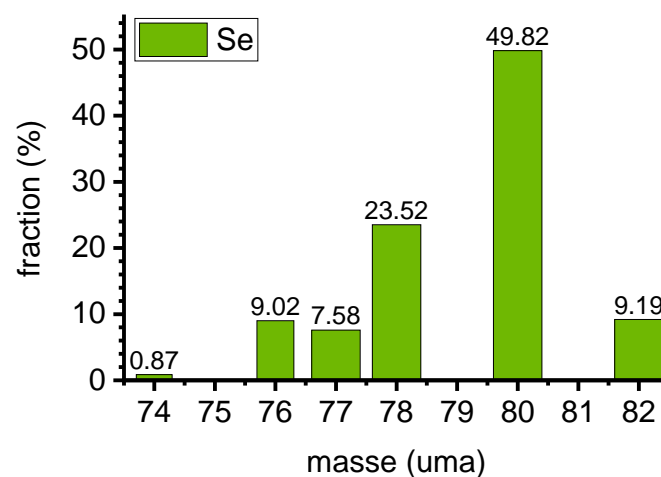
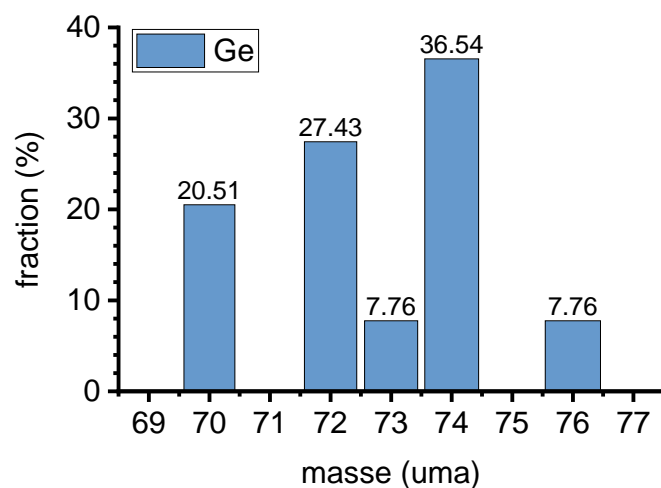
Produits de gravure de composés complexes

- Gravure de GeSbSe en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$

T Meyer et al. 2023 Proc ISPC25

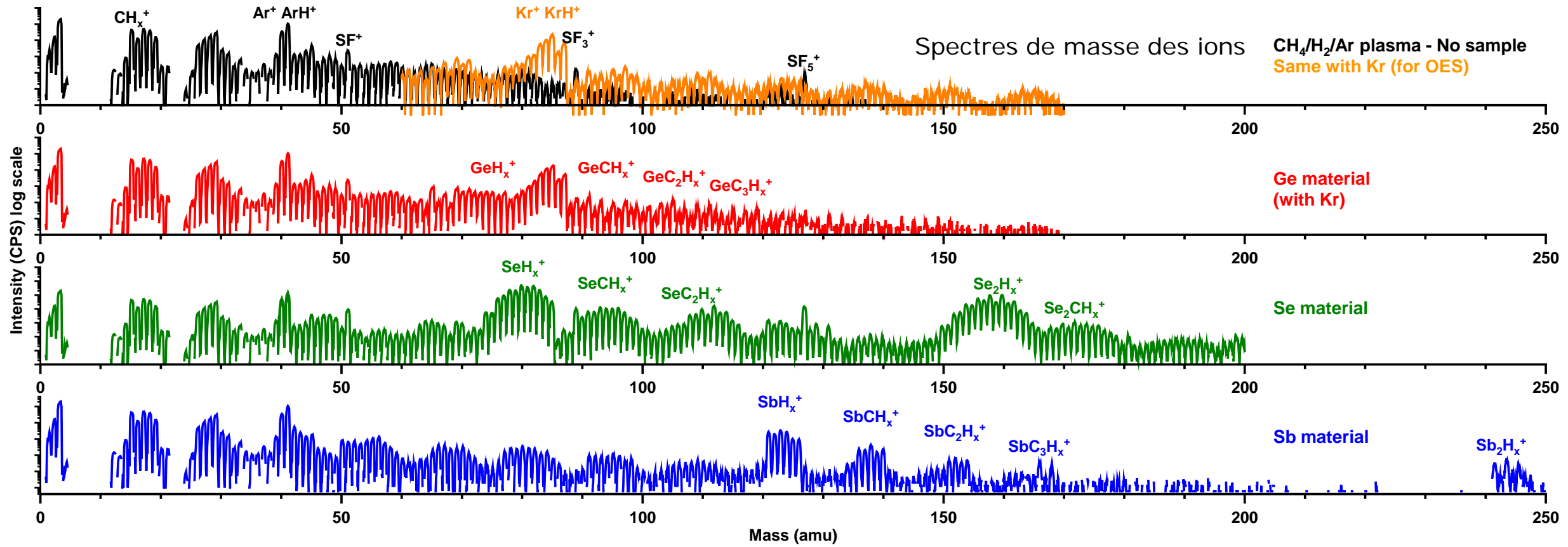


○ Isotopes naturels



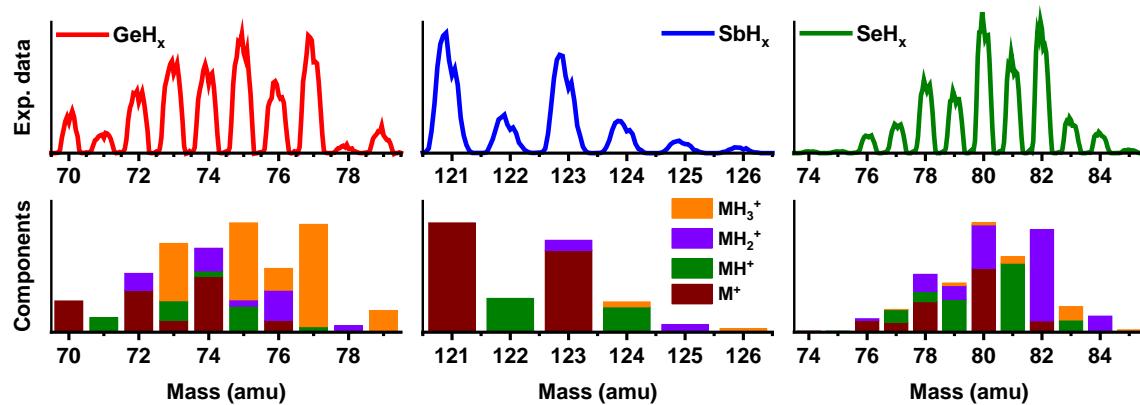
Produits de gravure de composés complexes

- Gravure des matériaux simples Ge, Sb, Se – plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$



Produits de gravure de composés complexes

- Gravure des matériaux simples Ge, Sb, Se – plasma H₂-Ar

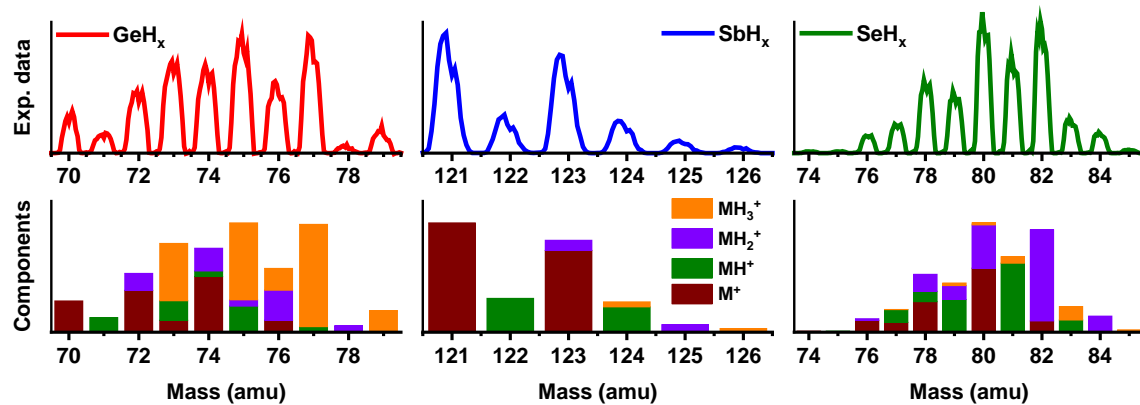


Metal hydride ions

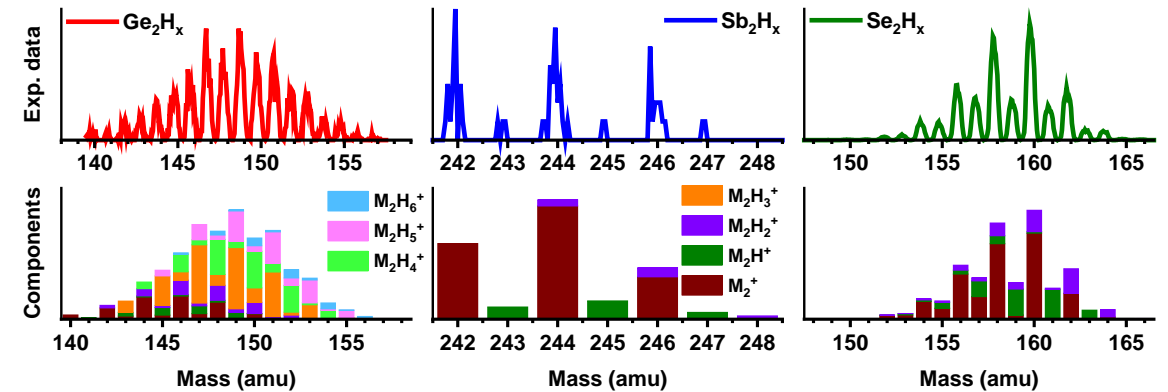
- Ions élémentaires: Ge⁺, Sb⁺, Se⁺ => **pulvérisation**
- Ions moléculaires: GeH₃⁺ (GeH₄), SeH₂⁺, SeH⁺ (SeH₂) => **gravure chimique de** Ge, Se

Produits de gravure de composés complexes

- Gravure des matériaux simples Ge, Sb, Se – plasma H₂-Ar



Metal hydride ions

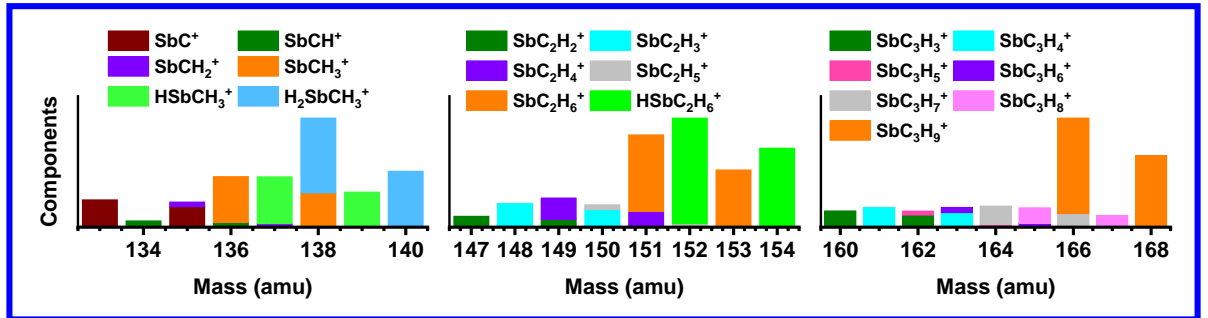
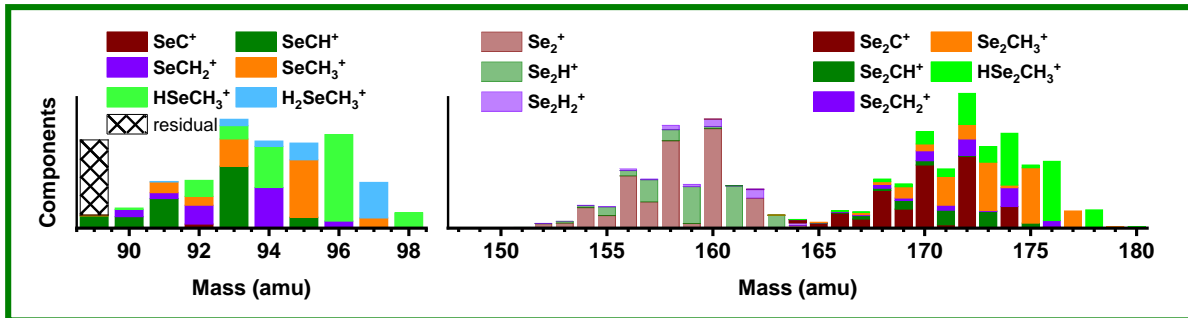
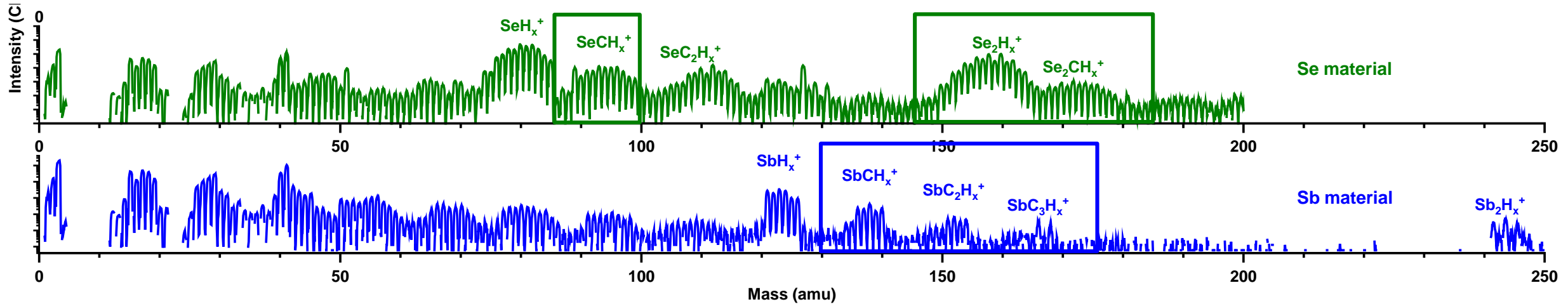


Di-metal hydride ions

- Ions élémentaires: Ge⁺, Sb⁺, Se⁺ => **pulvérisation**
- Ions moléculaires: GeH₃⁺ (GeH₄), SeH₂⁺, SeH⁺ (SeH₂) => **gravure chimique de Ge, Se**
- Ions binaires: Ge₂H₃⁺, Ge₂H₄⁺, Ge₂H₅⁺, Sb₂⁺, Sb₂H⁺, Se₂⁺, Se₂H⁺, Se₂H₂⁺
=> **recombinaison en phase plasma**

Produits de gravure de composés complexes

- Gravure des matériaux simples Ge, Sb, Se – plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$

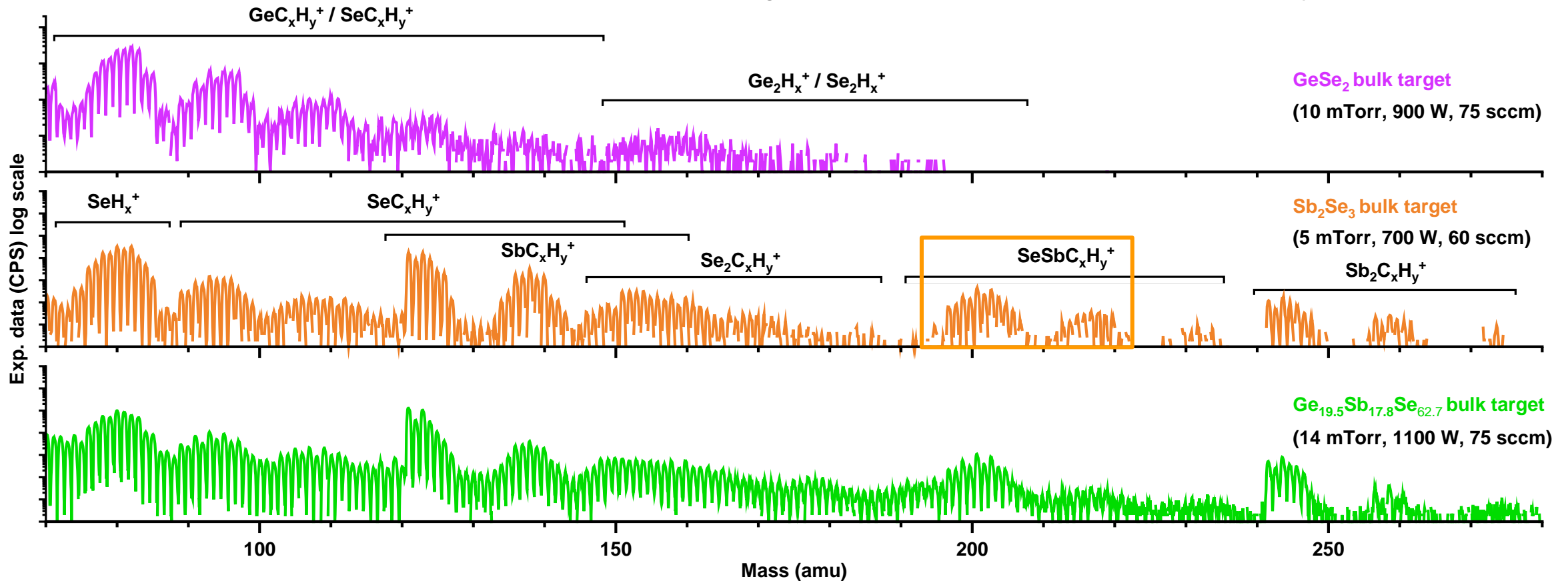


- Présence de di, tri, méthyl-Sb et -Se => **gravure chimique** de Se, Sb

- Présence d'ions binaires $\text{M}_2\text{-CH}_x$ => **Recombinaison**

Produits de gravure de matériaux complexes

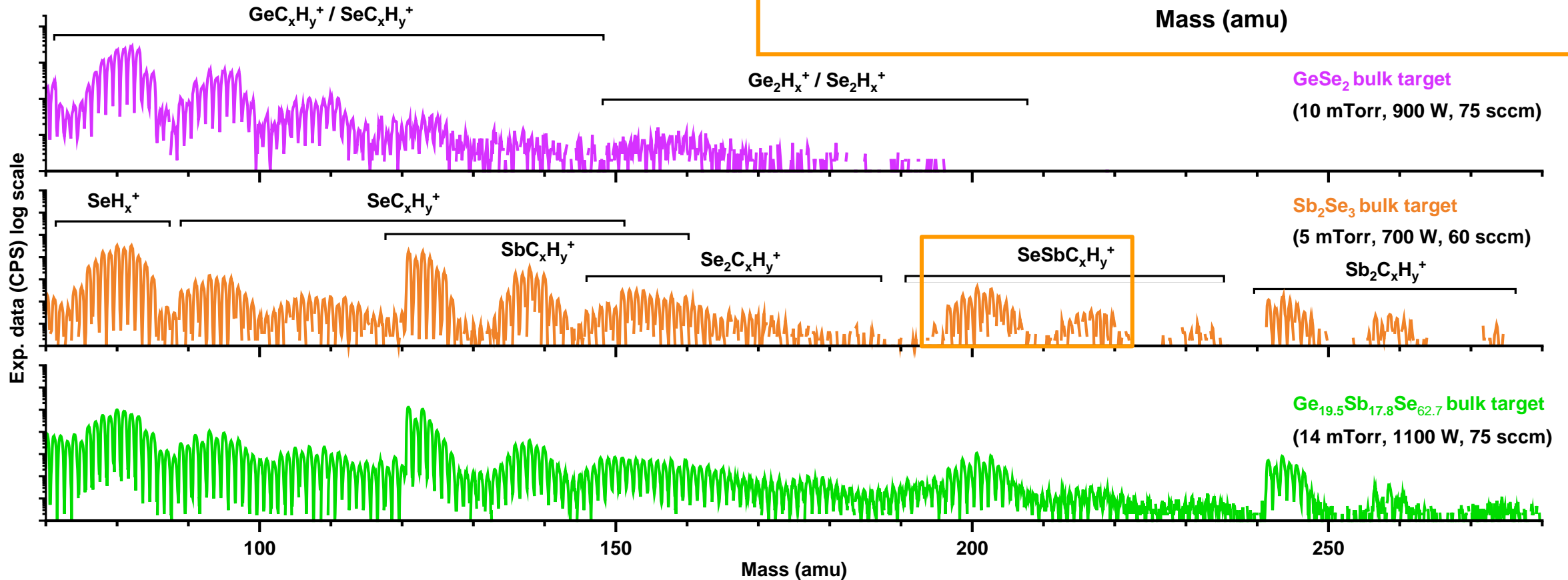
- Gravure des binaires GeSe_2 et Sb_2Se_3 et de GeSbSe en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$



○ M-hydrure et (di, tri)méthyl-M des éléments

Produits de gravure de maté

- Gravure des binaires GeSe_2 et Sb_2Se_3



- M-hydrure et (di, tri)méthyl-M des éléments
- Ions mixtes SbSeH_x et $\text{SbSeCH}_x \Rightarrow$ **gravure chimique**

Toujours enclin à faire de la spectrométrie de masse ?

J'espère que OUI !!!