

Université de Montréal

**Analyse des processus de dérive lors de la gravure
profonde du silicium dans des plasmas SF₆ et C₄F₈**

par

Mathieu Fradet

Département de physique

Faculté des arts et sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

Août, 2014

© Mathieu Fradet, 2014

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :

Analyse des processus de dérive lors de la gravure profonde du silicium dans des plasmas SF₆
et C₄F₈

Présenté par :
Mathieu Fradet

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Joëlle Margot, présidente-rapporteuse
Luc Stafford, directrice de recherche
Cédrik Coïa, co-directeur
Ludvik Martinu, membre du jury

Résumé

L'objectif de ce mémoire de maîtrise est de développer des outils de diagnostics non-invasifs et de caractériser in-situ les dérives de procédé dans un réacteur industriel utilisé en production pour la gravure profonde du silicium par le procédé Bosch. Ce dernier repose sur l'alternance d'un plasma de SF_6 pour la gravure isotrope du Si et d'un plasma de C_4F_8 pour la passivation des parois dans l'optique d'obtenir des tranchées profondes et étroites. Dans un premier temps, nous avons installé une sonde courant-tension sur la ligne de transmission du signal rf au porte-substrat pour l'étude de son impédance caractéristique et un spectromètre optique pour l'étude de l'émission optique du plasma. Nos travaux ont montré que l'évolution temporelle de l'impédance constitue un excellent moyen pour identifier des changements dans la dynamique du procédé, notamment une gravure complète de la photorésine. De plus, à partir des spectres d'émission, nous avons pu montrer que des produits carbonés sont libérés du substrat et des parois lors de l'alternance passivation/gravure et que ceux-ci modifient considérablement la concentration de fluor atomique dans le plasma.

Dans un second temps, nous avons développé un réacteur à « substrat-tournant » pour l'analyse in-situ des interactions plasma-parois dans le procédé Bosch. Nos travaux sur ce réacteur visaient à caractériser par spectrométrie de masse l'évolution temporelle des populations de neutres réactifs et d'ions positifs. Dans les conditions opératoires étudiées, le SF_6 se dissocie à près de 45% alors que le degré de dissociation du C_4F_8 atteint 70%. Le SF_6 est avant tout dissocié en F et SF_3 et l'ion dominant est le SF_3^+ alors que le C_4F_8 est fragmenté en CF, CF_3 et CF_4 et nous mesurons plusieurs ions significatifs. Dans les deux cas, la chaîne de dissociation demeure loin d'être complète. Nous avons noté une désorption importante des parois de CF_4 lors du passage du cycle de passivation au cycle de gravure. Un modèle d'interactions plasmas-parois est proposé pour expliquer cette observation.

Mots-clés : gravure par plasma, procédé Bosch, plasma SF_6 , plasma C_4F_8 , dérives de procédé, plasma de haute densité, diagnostics des plasmas, silicium, substrat-tournant

Abstract

The purpose of this master thesis is to develop non-invasive diagnostic tools for in-situ characterization of process drifts in an industrial reactor used in production for deep silicon etching by the Bosch process. This process alternates between a SF₆ plasma for isotropic Si etching and a C₄F₈ plasma for sidewall passivation to achieve deep and narrow trenches. In this context, a current-voltage probe was installed on the rf transmission line to the substrate holder for impedance studies and an optical spectrometer for plasma optical emission spectroscopy. We have shown that the time evolution of the impedance represents an excellent tool for monitoring changes in the process dynamics, including the complete removal of the photoresist due to process drifts. In addition, based on emission spectroscopy, we have demonstrated that carbon products are released from the substrate and reactor walls during etching.

A « spinning-wall » reactor was also developed for in-situ analysis of plasma-wall interactions. The main objective of our work on this reactor was to characterize the time evolution of the population of reactive neutrals and positive ions by plasma sampling mass spectrometry. Over the range of experimental conditions investigated, the percent dissociation of SF₆ was 45%, while the one of C₄F₈ was 70%. SF₆ was mostly dissociated in F and SF₃, with SF₃⁺ as the dominant ion. C₄F₈ is essentially fragmented in CF, CF₃ and CF₄ with many significant ions. In both cases, the dissociation chain remained incomplete. An important desorption of CF₄ from the reactor walls was observed when going from passivation to etching cycles. A plasma-wall interaction model was proposed to explain such observation.

Keywords : plasma etching, Bosch process, SF₆ plasma, C₄F₈ plasma, process drifts, high-density plasmas, plasma diagnostics, silicon, spinning-wall

Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre 1	5
1.1 Principes généraux de microfabrication	5
1.1.1 Lithographie	5
1.1.2 Dépôt de couches minces	6
1.1.3 Gravure.....	8
1.2 Gravure profonde du silicium.....	11
1.2.1 Mécanismes de gravure dans les plasmas fluorés	11
1.2.2 Gravure avec passivation des parois	16
1.3 Propriétés physico-chimiques des plasmas de SF₆-C₄F₈.....	18
1.3.1 Plasmas de SF ₆	19
1.3.2 Plasmas de C ₄ F ₈	24
1.4 Conclusion	27
Chapitre 2	28
Montage expérimental	28
2.1 Introduction.....	28
2.2 Réacteur à gravure par plasma à couplage inductif.....	28
2.2.1 Sonde d'impédance	32
2.2.2 Rapport de raies	34
2.3 Montage substrat-tournant	35
2.4 Conclusion	39
Chapitre 3	40
Caractérisation électrique et spectroscopique.....	40
3.1 Introduction.....	40
3.2 Description générale des signaux électrique et optique.....	40
3.2.1 Signal électrique.....	40
3.2.2 Signal optique	44
3.3 Analyses électrique et optique en cours de gravure.....	47
3.3.1 Étude d'un cycle de gravure	47

3.3.2 Étude de la gravure d'un échantillon complet	50
3.4 Dérives de procédés.....	56
3.4.1 Mise en évidence des phénomènes de dérive de la gravure.....	57
3.5 Conclusion	62
Chapitre 4	64
Caractérisation par spectroscopie de masse.....	64
4.1 Introduction.....	64
4.2 Analyse des neutres et des ions positifs.....	64
4.2.1 Analyse du plasma de SF ₆	66
4.2.2 Analyse du plasma de C ₄ F ₈	71
4.2.3 Analyse des espèces neutres dans le procédé Bosch	75
4.3 Conclusion	80
Conclusion et perspectives	81
Bibliographie	83
Annexe 1 – Réactions de dissociations et ionisations.....	i

Liste des tableaux

Tableau 1 – Conditions expérimentales des cycles de gravures et dépôts utilisés pour la gravure du silicium.	31
Tableau 2 – Longueurs d’ondes prépondérantes dans le plasma de SF ₆ associées aux transitions de certaines molécules. Ces données sont obtenues durant la gravure d’un substrat par le procédé Bosch.	46
Tableau 3 – Réactions de dissociations et d’ionisations par impact électronique des molécules SF _{x, x=1-6} et leurs seuils théoriques.....	i
Tableau 4 – Réactions de dissociations, d’ionisations et de recombinaisons par impact électronique et moléculaire des molécules C _x F _y avec leur énergie seuil ou coefficient de réaction.....	ii

Liste des figures

Figure 1 – Illustration de la loi de Moore. Évolution du nombre de transistors par circuit intégré de 1970 à aujourd’hui. (Tiré de [4])	2
Figure 2 - Schéma d’un processus de microfabrication : (a) une couche mince est déposée sur un substrat, puis la photorésine y est déposée avant d’être exposée à un rayonnement UV dont les endroits exposés sont définis grâce à un masque; (b) la photorésine est développée; (c) la couche mince est gravée puis la photorésine est enlevée. (Adapté de [13]).....	6
Figure 3 – Schéma d’un processus de dépôt par « lift-off » : (a) dépôt d’une résine sur un substrat, exposition et développement; (b) dépôt d’une couche mince; (c) enlèvement de la résine.	7
Figure 4 - Schéma des réactions à la surface lors du CVD menant à l’adsorption et la désorption de précurseurs et la nucléation et croissance d’une couche mince. (Traduit de [3]).....	7
Figure 5 - Schéma de la gravure isotrope liquide (gauche) et sèche à l’aide d’un plasma (droite) isotrope ou anisotrope. (Traduit de [23])	9
Figure 6 - Schéma de la formation de la tension d’autopolarisation lors de l’application d’une tension alternative (généralement RF) sur une surface diélectrique. (a) tension d’autopolarisation nulle résultant en un excès de courant électronique dû à la grande mobilité des électrons. (b) Courant net nul et formation d’une tension d’autopolarisation pour compenser la différence de mobilité entre les électrons et les ions. (Traduit de [24])	10
Figure 7 – Vitesse de gravure du silicium en présence de XeF ₂ , de XeF ₂ et un faisceau d’ions Ar ⁺ et un faisceau d’ions Ar ⁺ seul. (Tiré de [25]).....	11
Figure 8 – Pression de vapeur du SiH ₄ et du SiF ₄ en fonction de la température. (Traduit de [34]).....	12
Figure 9 – (a) Rapports d’intensités de la raie de fluor (703.7 nm) relativement à la raie d’argon (750.4 nm) mesurées par spectroscopie d’émission optique en fonction de la pression dans le réacteur (■). Ces données sont superposées aux mesures de densité de	

courant ionique en fonction de la pression (\square). (b) Vitesse de gravure du silicium en fonction de la pression. (Tirés de [35], [36])	13
Figure 10 – Évolution du rendement de gravure, Y_{grav} , normalisé par le flux d'ions positifs, $J+$, en fonction du rapport du flux d'ions positifs sur flux de neutres réactifs, JF . (Tracé à partir des données expérimentales publiées dans [35], [36]).....	14
Figure 11 – Images obtenues par microscopie électronique à balayage d'une gravure du silicium dans un plasma de SF_6/O_2 pour (a) un porte substrat à $-5^\circ C$, (b) $-80^\circ C$ et (c) $-90^\circ C$. (Tiré de [40])	15
Figure 12 - Exemple de gravure du silicium via le procédé cryogénique à $-110^\circ C$. (Tiré de [41]).....	16
Figure 13 – Schéma des étapes du procédé Bosch menant à la gravure profonde du silicium. Le bombardement ionique permettant l'enlèvement du polymère y est également représenté. (Adapté de [46])	17
Figure 14 - Schématisation du procédé Bosch avec une sous-polymérisation (a), une polymérisation adéquate (b) et une sur-polymérisation (c). (Tirés de [51] et [53])	18
Figure 15 – Illustration de la formation des produits de réactions du SF_6 par impact électronique et des sous-produits en résultant. (Tiré de [64]).....	19
Figure 16 – Spectre de masse des espèces neutres du plasma pour une décharge d' Ar/SF_6 à 5mTorr et une puissance de 500W. Le spectre correspond à la différence entre le spectre à plasma allumé et plasma éteint. (Tiré de [67]).....	20
Figure 17 – Degré de dissociation du SF_6 dans un plasma Ar/SF_6 en fonction de la puissance (\bullet) et de la pression (\circ) (a). Ratios SF_x+SF_{5-x} ($x=0-4$) pour un plasma Ar/SF_6 à une puissance appliquée de 500W pour 2 (\blacklozenge, \lozenge), 5 (\bullet, \circ) et 10mTorr (\blacktriangle). Les symboles ouverts sont de [67] alors que les fermés de [68]. (Tirés de [67]).....	21
Figure 18 – Spectre de masse des ions positifs dans un plasma Ar/SF_6 à 5mTorr et 500W (a). Spectre de masse des ions positifs dans un plasma 50% $Ar/50\% SF_6$ à 10mTorr et 200W du modèle de Rauf et al.[64] superposé aux données obtenues par Goyette et al.[65] (b). (Tirés de [64], [67]).....	22
Figure 19 – Spectre optique typique d'un plasma de SF_6/Ar dans lequel les raies de F (703.7nm) et d'Ar (750.4nm) sont mises en évidence. (Tiré de [71]).....	23

Figure 20 – Influence de la puissance injectée dans le réacteur hélicon sur la densité de fluor, [F], et sur la vitesse de gravure du silicium. (Tiré de [72])	23
Figure 21 – Structure chimique de l’octafluorocyclobutane (C_4F_8) et du schéma de dissociation par impact électronique. (Tirés de [81], [82]).....	24
Figure 22 – (a) Spectre de masse des ions positifs d’une décharge de C_4F_8 de faible puissance et (b) influence de la densité électronique sur les densités de neutres dans le plasma de C_4F_8 (\blacktriangle), CF_3 (\diamond), CF_2 (\bullet), CF (\blacksquare) et F (\blacktriangledown). (Tiré de [83] et [84])	25
Figure 23 – Spectres d’émission optique d’un plasma à couplage inductif de C_4F_8 à (a) basse pression, haute puissance et (b) haute pression, basse puissance. À haute pression et basse puissance, les produits de dissociation primaires ou secondaires (i.e. CF_2) sont favorisés alors qu’à basse pression et haute puissance, le plasma est hautement dissocié (i.e. C_2 , C_3). Contrairement aux attentes, l’analyse XPS de la couche déposée montre que les plasmas riches en CF_2 produisent des couches pauvres en CF_2 alors qu’un plasma hautement fragmenté produit une couche riche en CF_2 (c). (Tirés de [85])	26
Figure 24 – Schéma du réacteur ICP Pegasus de SPTS. Le plasma est généré par couplage inductif en appliquant un champ RF entre deux bobines concentriques à basse pression. Le substrat se lève jusqu’à l’entonnoir, de sorte que la distance entre la fenêtre pour la spectroscopie et le substrat est de 35 cm. Le volume du plasma est de 66000 cm^3	29
Figure 25 – (a) Diagramme du circuit équivalent pour l’autopolarisation d’un substrat, incluant la sonde de courant-tension [92]. L_{in} est l’inductance associée à la sonde, Z_0 et T l’impédance caractéristique et la longueur électrique de la ligne de transmission, L_{out} l’inductance à la sortie de la ligne de transmission et $C_{porte-substrat}$ la capacitance du porte-substrat. (b) Diagramme du circuit équivalent pour la portion plasma avec une densité uniforme de charges ainsi que les gaines sur le port-substrat et les parois du réacteur [93]. C_a et C_b représentent la capacitance pour les gaines autour du substrat et des parois, D le courant de déplacement dans les gaines, C_0 la capacitance du gaz, R_p et L_p la résistance et l’inductance du plasma respectivement. La résistance des gaines est quant à elle représentée par R_a et R_b	33
Figure 26 – Exemple de mesures temporelles d’impédance pour trois cycles de gravure (cycles 10 à 12) et deux cycles de dépôt (cycles 10 et 11). Les conditions opératoires telles que présentées au Tableau I.	34

Figure 27 – Schéma du réacteur TCP de Plasmionique avec le module substrat-tournant. Le plasma est produit par couplage inductif avec une bobine planaire et les trois chambres pompées de manière distinctes permettent un système de pression différentielle. Aucun porte-substrat n'est inséré dans le réacteur et la température des parois n'est pas contrôlée. Le volume du plasma est de 15700 cm^3 37

Figure 28 – Schéma du spectromètre de masse EQP commercialisé par Hiden Analytical montrant les 4 composantes importantes du spectromètre; l'ioniseur, le filtre en énergie, le filtre en masse et le détecteur. (Tiré de [102]) 38

Figure 29 - (a) Courbe d'impédance obtenue lors du 10^{ème} cycle de gravure d'un échantillon de silicium. Le cycle a une durée de 10s dans un plasma de SF₆/Ar à 60mTorr, un débit total de 400sccm, une puissance appliquée aux bobines de 3500W et au porte-substrat de 150W. (b) Courbe d'impédance décomposée en ses parties réelle (résistance, ○) et imaginaire (réactance, ▲)..... 41

Figure 30 – Courbe d'impédance (■) obtenu pour le 10^{ème} cycle de gravure et de dépôt superposé à l'évolution de sa composante réactive (▲). Tel que décrit au chapitre 2, le cycle de dépôt a une durée de 4 secondes dans un plasma C₄F₈/Ar à 20mTorr, un débit total de 200sccm, une puissance appliquée aux bobines de 2500W et au porte-substrat de 10W durant 2 secondes. 42

Figure 31 – (a) Courbes d'impédances (■) et réactances obtenues (Δ) lors de la gravure complète d'un échantillon. La valeur moyenne de l'impédance lors de chaque cycle de gravure est superposée à la valeur moyenne de la réactance. (b) Ceci est également effectué pour chacun des cycles de dépôt de polymère. 43

Figure 32 – Exemple de spectre d'émission optique d'un plasma de SF₆ durant un cycle de gravure d'un échantillon de silicium par le procédé Bosch (a). Évolution temporelle de l'émission optique lors d'un cycle de gravure du procédé Bosch pour les longueurs d'ondes de 250nm à 650nm (b). 44

Figure 33 – Exemple de spectre d'émission optique d'un plasma de C₄F₈ durant un cycle de passivation du procédé Bosch. 47

Figure 34 – Évolution de l'impédance (■) et du rapport de l'intensité de la raie 703.7nm de F sur la raie 750.4nm d'Ar (○). Ceci est obtenu pour le 20^{ème} cycle de gravure durant la gravure d'un échantillon par le procédé Bosch..... 48

- Figure 35 – Schéma des processus de libération du CO et du C₂ lors d'un cycle de gravure du procédé Bosch. (a) En tout début de cycle, la désorption des produits carbonés provient, avant tout, des interactions entre les ions et les parois et la surface de l'échantillon. (b) La couche fluorocarbonée est gravée beaucoup plus lentement au fond de la tranchée qu'en surface et le temps de transport des espèces issues du fond de la tranchée vers le plasma fait en sorte que l'émission des espèces carbonées liées à la gravure de la couche fluorocarbonée apparaît beaucoup plus tard que celle des parois, soit autour de 7 secondes. (c) Une fois la couche fluorocarbonée complètement gravée dans le fond de la tranchée il y aura gravure du silicium..... 49
- Figure 36 – Évolution de l'intensité de la raie d'argon à 750.4nm (■) et des rapports de raies pour l'émission de CO⁺ (257.8nm, ▲) et du C₂ (516.4nm, ○) relativement à l'argon..... 50
- Figure 37 – Évolution de l'impédance (■) et du rapport d'intensité des raies de fluor 703.7nm relativement à l'argon 750.4nm (○) moyenné sur chaque cycle de gravure. Données récoltées lors de la gravure d'un échantillon de silicium avec une résine développée contenant plusieurs motifs. 52
- Figure 38 – Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) pour notre échantillon gravé avec une ouverture initiale de 100µm et 270µm finale (a) et pour un échantillon ayant une résine hautement sélective à la gravure avec une ouverture initiale et finale de 100µm (b)..... 52
- Figure 39 – Évolution de l'impédance moyenne par cycle de gravure lors de la gravure par procédé Bosch d'un échantillon de silicium avec une résine faiblement sélective à la gravure (□) et hautement sélective à la gravure (■)..... 53
- Figure 40 - Schématisation de l'attaque des parois causée par la dégradation de la résine sur un échantillon de silicium. (a) L'alternance entre les cycles de gravures et dépôts induit un profil de gravure anisotrope. (b) Le bombardement ionique lors des différents cycles de gravure provoque une dégradation de la résine, exposant ainsi le silicium. Le silicium n'étant plus protégé par le masque est gravé, provoquant un élargissement de la tranchée. La dégradation du masque induit une plus grande ouverture des motifs. (c) Une gravure complète de la photorésine aura pour conséquence la gravure de la surface entière du substrat. Tout ceci résulte en une ouverture des motifs et une profondeur de gravure plus faible que celle attendue. En noir est la partie du silicium initialement protégée par la

photorésine se retrouvant gravée. La différence entre un profil de gravure où le masque résiste et ne résiste pas à la gravure est ainsi schématisée.....	54
Figure 41 – Évolution de la bande d'émission de SF _x (283.9nm, ■), de la raie d'émission du CO ⁺ (257.8nm, ○) et C ₂ (516.4nm, ▲) relativement à la raie d'argon (750.4nm) moyennées sur les différents cycles de gravure pour un échantillon complet.....	56
Figure 42 – (a) Évolution de l'impédance moyenne et (b) du rapport d'intensité moyen de la raie de F (703.7nm) relativement à l'argon (750.4nm) par cycle de gravure sur un échantillon complet. Ces données sont obtenues pour 5 échantillons gravés l'un à la suite de l'autre dont la gravure initiale fut effectuée après le nettoyage du réacteur.	57
Figure 43 – L'impédance des cycles de gravure moyennée sur la gravure d'un substrat entier (■) est comparée au rapport d'intensité du F 703.7nm relativement à l'Ar 750.4nm pour les cycles de gravure également moyenné sur un substrat entier (▲) et la profondeur totale obtenue pour les tranchées d'une largeur initiale de 100µm (○). L'échantillon 1 est gravé dans un réacteur venant d'être nettoyé, suivie des échantillons 2 à 5.....	59
Figure 44 – Évolution de l'impédance moyenne d'une gravure entière pour des échantillons gravés avant et après conditionnement. Ceci est présenté pour l'impédance moyenne avant perte de la résine (●) et après perte de la résine (○).....	60
Figure 45 – Effet du premier échantillon sur l'impédance moyenne d'une gravure entière en fonction de la condition du réacteur.....	61
Figure 46 – Spectres des espèces neutres pour un gaz de SF ₆ avec (a) le plasma éteint ou (b) allumé (puissance de 600 W) obtenus par spectrométrie de masse avec les électrons de l'ioniseur à 70 eV.....	67
Figure 47 - Évolution du rapport des neutres dans un plasma de SF ₆ relativement au SF ₅ pour des puissances appliquées allant de 0 W à 600 W.....	68
Figure 48 - Degré de dissociation du SF ₆ en fonction de la puissance obtenu par spectrométrie de masse (■). Densité de fluor de ce même plasma mesurée par actinométrie (○) et calculée dans le cas d'une chaîne de dissociation complète (●).....	69
Figure 49 – Intensité du signal mesurée pour Ar et F ₂ à plasma allumé (on) et éteint (off) en fonction de l'énergie des électrons de l'ioniseur. Les mesures obtenues à plasma allumé ont été prises dans les mêmes conditions que précédemment avec une puissance appliquée de 600 W.	70

Figure 50 – Spectre des ions positifs dans un plasma de SF₆ avec une puissance appliquée de 600W obtenu par spectrométrie de masse à l'énergie dominante de 17eV. 71

Figure 51 - Spectres des espèces neutres pour un gaz de C₄F₈ avec le plasma éteint (a) ou allumé (puissance de 600W) (b) obtenus par spectrométrie de masse avec les électrons de l'ioniseur à 70eV. Les produits avec une masse supérieure à 140uma (C₃F₆, C₄F₆ et C₄F₇ à 150uma, 162uma et 181uma respectivement) ont pu être détectés, mais à des intensités tellement faibles (<1000 comptes/s) qu'il n'est pas possible de les observer à l'échelle utilisée. 72

Figure 52 - Évolution du rapport des neutres dans un plasma de C₄F₈ relativement au C₃F₅ pour des puissances appliquées allant de 0 W à 600 W. 73

Figure 53 - Degré de dissociation du plasma de C₄F₈ en fonction de la puissance appliquée obtenu par spectrométrie de masse via le signal lié au C₃F₅⁺ (▲) et au C₂F₄⁺(●)..... 74

Figure 54 - Spectre des ions dans un plasma de C₄F₈ avec une puissance appliquée de 600W obtenu par spectrométrie de masse à l'énergie dominante de 5eV. 75

Figure 55 - Évolution temporelle des principales espèces neutres du plasma de SF₆ lors de 9 cycles du procédé Bosch pour une puissance de 600W. Les données ont été corrigées pour la variation de la température du gaz dans le réacteur au fil du temps (cette correction est liée au rapport plasma allumé sur plasma éteint de l'argon). Les données associées aux cycles de gravure sont encadrées. 76

Figure 56 - Évolution temporelle des principales espèces neutres du plasma de C₄F₈ lors de 9 cycles du procédé Bosch pour une puissance de 600W. À nouveau, les données ont été corrigées pour la variation de la température du gaz dans le réacteur au fil du temps. (a) Les données associées aux cycles de dépôts sont encadrées. (b) Présentation d'un seul cycle de dépôt, le 5^{ème}, suivie d'un cycle de gravure..... 77

Figure 57 - Évolution temporelle du SF₅, SF₃ et CF₃ lors de 9 cycles du procédé Bosch pour une puissance de 600W. Les données sont corrigées pour la variation de la température du gaz dans le réacteur au fil du temps. Les données associées aux cycles de dépôts sont encadrées. 78

Figure 58 – Schématisation des interactions plasma-parois se produisant dans un plasma de C₄F₈ (gauche) où il y a dépôt d'une couche fluorocarbonée suivie par un plasma SF₆ (droite) où il y a libération de produits fluorocarbonés, en particulier le CF₄. 79

Liste des notations et symboles

Acronymes

ASE	<i>Advanced Silicon Etch</i>
CD	<i>Critical Dimensions</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
EUV	Extrême Ultraviolet
FDEE	Fonction de Distribution en Énergie des Électrons
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MEMS	<i>MicroElectroMechanical Systems</i>
OES	<i>Optical Emission Spectroscopy</i>
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
QMS	<i>Quadrupole Mass Spectrometer</i>
RF	Radiofréquence
RGA	<i>Residual Gas Analysis</i>
RPM	Rotation Par Minute
SCCM	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
SOI	<i>Silicon on Insulator</i>
TCP	<i>Transformer Coupled Plasma</i>
UV	Ultraviolet
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

Symboles latins

B_{ji}	Facteur d'embranchement de la raie du niveau j vers i
c	Constante d'actinométrie
C	Capacitance
C	Comptes du détecteur à plasma allumé
C_0	Comptes du détecteur à plasma éteint
d	Degré de dissociation
e	Charge élémentaire de l'électron (valeur absolue)
E_0	Énergie du niveau excité associé à la raie d'argon (Ar I 750.4nm)
E_1	Énergie du niveau excité associé à la raie CO^+ du premier système négatif (257.8nm)
E_{th}	Seuil de pulvérisation
I	Courant
I_{Ar}	Intensité de la raie d'argon (Ar I 750.4nm)
I_e	Courant d'émission électronique
I_F	Intensité de la raie de fluor (F I 703.7nm)
j_+	Densité de courant ionique
J_+	Flux d'ions positifs
J_X	Flux de neutres réactifs de l'espèce X
k_{Ar}	Taux de réaction d'excitation de l'argon
k_B	Constante de Boltzmann
$k_{e,X}$	Taux de réaction d'excitation de l'espèce X
k_X^{iz}	Taux de réaction d'ionisation de l'espèce X
L	Inductance
m_F	Masse du fluor
n_{Ar}	Densité d'argon neutre
n_e	Densité électronique
n_F	Densité de fluor atomique neutre
n_{Si}	Densité du silicium

n_X	Densité de l'espèce X
R	Résistance
R_D	Fonction de réponse du détecteur
S_{CF_2}	Probabilité de réaction chimique entre le CF_2 et la surface
S_X	Signal mesuré par spectrométrie de masse due à l'espèce X
T_e	Température électronique
v_B	Vitesse de Bohm
v_e	Vitesse des électrons
v_F	Vitesse du fluor atomique
v_g	Vitesse de gravure
V	Tension
V_{CC}	Tension d'auto-polarisation
X	Réactance
Y_{phys}	Rendement de pulvérisation
Y_{grav}	Rendement de gravure
Z	Impédance

Symboles grecs

α_X	Efficacité du détecteur à détecter l'espèce X
λ	longueur d'onde
η_+	Nombre de molécule éjectée par ion incident
θ	Phase entre le courant et la tension
θ_{CF_2}	Degré de recouvrement de la surface par le CF_2
σ_X	Section efficace pour l'ionisation par impact électronique
ω	Fréquence du courant

*À Patrick Rossé, sans qui je ne serais en
physique. À Sébastien Beaulieu, qui fut mon
mentor durant des années charnières de ma vie
personnelle.*

Remerciements

Je remercie le professeur Luc Stafford pour avoir d'abord su attiser mon intérêt en les plasmas puis offert ce projet de maîtrise des plus stimulant et enrichissant. Il a été capable de transmettre ses connaissances du sujet et sa faculté à trouver les liens entre les différentes expériences afin de constituer une histoire. Surtout, il a su être patient envers moi lors de certaines périodes difficiles, et pour cela je lui en suis reconnaissant.

Je remercie également Cédrik Coia de m'avoir pris sous son aile chez Teledyne DALSA. La possibilité d'avoir pu utiliser de telles infrastructures est inégalable et d'avoir pu apporter un point de vue différent que celui du monde académique m'a été très bénéfique dans ma formation. Sa rigueur scientifique et sa perpétuelle quête à connaître le fond des choses continueront de m'inspirer. À toute l'équipe de Teledyne DALSA; Richard, Marc-André, Xavier, Carole, Éric, Thierry pour avoir permis la prise de données et de m'avoir aidé à résoudre de nombreux problèmes et à Guy pour son ingéniosité technique. Il est parfois très difficile de trouver le positif d'un travail qui ne trouve pas les applications souhaitées, vous m'avez montré que c'est dans ces moments qu'on trouve des solutions et perspectives intéressantes.

Ce mémoire n'aurait jamais pu être possible sans le soutien (psychologique et financier) de mes parents, c'est grâce à eux si j'ai priorisé les études sur le hockey. Merci papa d'avoir pris le temps de lire et proposer des corrections à ce mémoire et d'être mon modèle scientifique. Je n'oublie pas mes sœurs Sarah et Gabrielle, et mon beau-frère Juan qui ont dû me supporter chez eux plusieurs mois. Merci pour toute cette nourriture et cette vaisselle que je n'ai pas assez fait. À deux morues : Mic et Momo. Par votre réussite académique et votre présence à mes côtés, vous avez grandement participé à ce mémoire.

Du groupe de recherche, je tiens à remercier Jason, Olivier, Julien, Sabrina, Vincent, George, Danielle et Richard pour leur aide et leurs bons conseils. Un merci spécial à Jean-Sébastien afin d'avoir réussi à fabriquer les pièces nécessaires au μm près.

Finalement, je remercie les professeurs Joëlle Margot et Ludvik Martinu d'avoir accepté d'être membres de mon jury.

Introduction

La croissance fulgurante observée au cours des dernières années dans l'industrie des semi-conducteurs peut être attribuée en grande partie à la miniaturisation rapide des dispositifs utilisés dans ce domaine. Leur impact sur notre vie fut telle que les technologies liées à ces dispositifs sont maintenant prises pour acquises, génèrent 1000 milliards de dollars U.S. par année et sont présentes dans tous les domaines d'activités économiques [1]. D'abord popularisée par les systèmes militaires et les projets spatiaux, cette industrie subit actuellement une grande pression pour des systèmes de plus en plus performants. Cette pression vient notamment de la volonté des acteurs de la microélectronique de continuer à satisfaire la célèbre loi de Moore (Figure 1). Celle-ci provient d'un énoncé de Gordon E. Moore (co-fondateur d'Intel) qui en 1965 fit remarquer que le nombre de transistors sur un circuit intégré double à tous les 12 à 18 mois [2]. L'évolution sans précédent dans le domaine de la microélectronique ne s'arrête néanmoins pas aux transistors. Les microsystèmes électromécaniques (MEMS) constituent un autre exemple. Comprenant un ou plusieurs éléments mécaniques et utilisant l'électricité comme source d'énergie, les MEMS peuvent être utilisés pour réaliser une fonction de capteur ou d'actionneur. On les retrouve maintenant, par exemple, dans les détecteurs à pression des pneus des véhicules, dans les accéléromètres pour le déclenchement de coussins gonflables et comme détecteurs de gaz.

Les MEMS sont, encore aujourd'hui, produits à partir d'un substrat de silicium, un matériau peu coûteux et fort abondant. Avec les efforts de miniaturisation et la diminution du niveau de tolérance sur les tailles désirées dans les MEMS, il est devenu primordial de parfaitement contrôler les procédés de microfabrication. Ceci inclut en particulier les procédés de gravure qui permettent l'enlèvement sélectif de matière par des processus physiques et/ou chimiques [3].

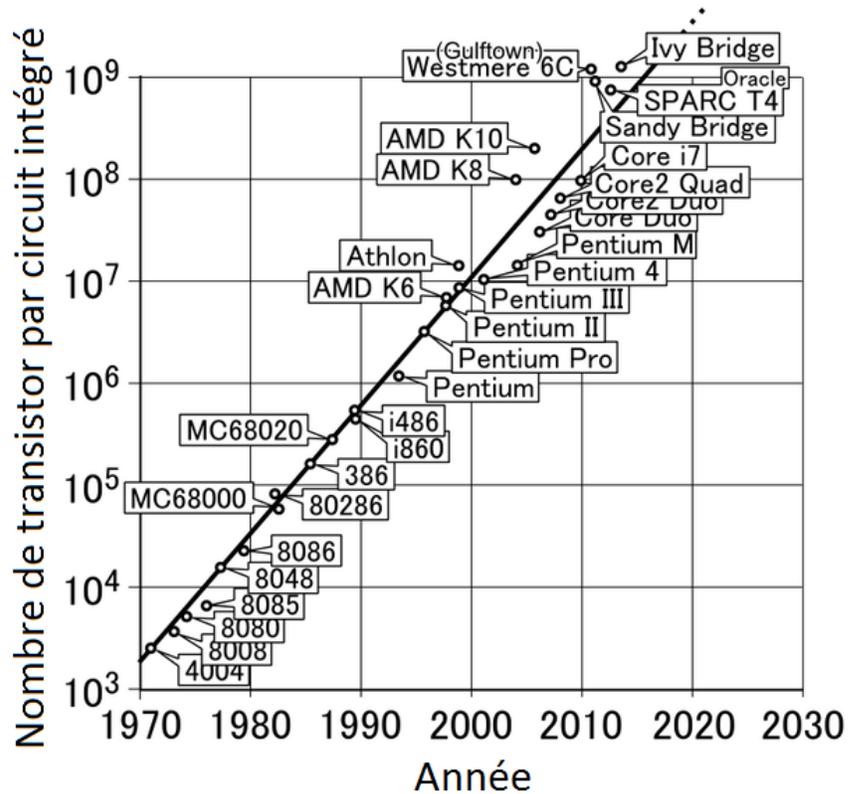


Figure 1 – Illustration de la loi de Moore. Évolution du nombre de transistors par circuit intégré de 1970 à aujourd’hui. (Tiré de [4])

Il existe plusieurs procédés de gravure disponibles selon la nature du matériau à graver, du profil désiré et de ses dimensions critiques (CD, de l’anglais *critical dimensions*). De manière générale, ils peuvent être classés en 2 catégories : gravure liquide (acides ou bases) et gravure sèche (lasers, faisceaux d’ions, plasmas). Au fil du temps, les procédés basés sur les plasmas se sont imposés dans la fabrication d’une grande variété de dispositifs électroniques, optiques, photoniques et microélectromécaniques. Ceci peut être attribué au fait que ces procédés sont rapides, produisent relativement peu de déchets et se prêtent bien à l’automatisation [5, 6]. Formés de particules chargées (électrons, ions positifs et négatifs), de neutres réactifs et de photons, les plasmas peuvent réagir de manière sélective avec la matière organique et inorganique. Lorsqu’opérés en présence de précurseurs chimiques (par exemple des composés fluorés, des molécules organiques), ils peuvent également être utilisés pour la

croissance de couches minces par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, de l'anglais *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

Pour certaines applications de la microélectronique, il est nécessaire de former par gravure des tranchées étroites et profondes dans le silicium. Par exemple, pour créer des vias servant à relier les transistors, des ratios profondeur sur largeur des motifs de l'ordre de 70:1 sont requis [7]. Pour la production de détecteurs de pression basés sur les MEMS, la gravure doit traverser tout le substrat, ce qui représente au moins 600 μm [8]. Pour réaliser ce type de gravure « extrême », certains auteurs ont proposé de combiner une gravure isotrope du silicium par le fluor dans un plasma de SF_6 et un dépôt de polymère par PECVD dans un plasma de C_4F_8 . Dans ce type de procédé de gravure, communément appelé procédé Bosch [9], le polymère sert à passiver les parois de la tranchée gravée pour prévenir la gravure latérale et ainsi assurer un haut niveau d'anisotropie.

À l'évidence, les plasmas de SF_6 et de C_4F_8 utilisés en alternance dans le procédé Bosch possèdent une physico-chimie hautement complexe. Ceci s'explique par la présence d'une grande variété d'espèces neutres et ioniques issues de la fragmentation des molécules mères, mais aussi par la libération de produits de réaction aux interfaces plasma-substrat et plasma-parois. Les interactions avec le substrat et les parois, en plus de l'injection en alternance du SF_6 et du C_4F_8 dans le plasma, fait en sorte que la nature des espèces actives participant à la gravure varie fortement dans le temps. Cette dépendance temporelle survient non seulement au cours d'un cycle et sur plusieurs cycles pour le même échantillon, mais également d'un échantillon à l'autre. Ce type de dérive de procédé possède évidemment des répercussions majeures sur la dynamique de gravure, ce qui comprend l'évolution temporelle de la vitesse mais aussi des profils. Au cours des dernières années, de nombreuses études paramétriques ont été effectuées dans le but de mieux comprendre l'influence des paramètres opératoires des plasmas de SF_6 et de C_4F_8 sur le résultat final de la gravure de Si, menant ainsi à des améliorations considérables [10, 11]. Cependant, très peu d'efforts ont été consacrés à l'étude des interactions plasma-parois qui jouent aussi un rôle crucial, particulièrement dans les réacteurs industriels utilisés en production. Ces aspects relèvent d'une importance de plus en plus critique avec la diminution des CD dans les circuits intégrés et les MEMS.

Dans ce mémoire de maîtrise, nous cherchons à mettre en place des outils de diagnostics électriques et spectroscopiques des plasmas de SF_6 et de C_4F_8 dans un réacteur industriel en production pour la gravure profonde du silicium par le procédé Bosch. Ce projet s'insère dans un partenariat universitaire-industriel entre l'Université de Montréal et la compagnie Teledyne DALSA ayant comme but de mieux comprendre la physique des interactions plasmas-parois dans ce type de procédés en combinant des mesures sur des réacteurs industriels de Teledyne DALSA avec d'autres travaux complémentaires sur les réacteurs de l'Université de Montréal, notamment celui dédié à l'étude de ces interactions en ayant recours à un module «substrat-tournant» [12].

Dans le chapitre 1, nous allons tout d'abord jeter les bases de la microfabrication et des différentes étapes intervenant dans le procédé Bosch. Nous présenterons également une revue complète de la littérature scientifique sur la physique des plasmas de SF_6 et de C_4F_8 intervenant dans ce type de procédés. Le chapitre 2 décrira les montages expérimentaux et les outils de diagnostics du plasma que nous avons mis au point et utilisés au cours de cette maîtrise. Ensuite, nous présenterons et discuterons les résultats que nous avons obtenus pour la caractérisation de la gravure par le procédé Bosch dans un réacteur industriel utilisé en production (Chapitre 3) et dans le réacteur possédant un module «substrat-tournant» (Chapitre 4). Finalement, nous conclurons et discuterons de quelques perspectives s'inscrivant dans la continuité de ce mémoire.

Chapitre 1

Principes généraux et revue de la littérature

1.1 Principes généraux de microfabrication

La microfabrication est le domaine de la science qui fabrique des objets de très petites dimensions, soit de l'ordre du micromètre ou moins. Ceci implique une compréhension totale de l'objet à fabriquer et des différentes techniques de microfabrication disponibles. Ce domaine a ses origines en microélectronique (transistors, capacitances et diodes par exemple), mais aujourd'hui il s'agit d'un domaine beaucoup plus large comprenant autant les circuits intégrés que les MEMS. Par soucis d'intégration, les matériaux servants de substrat de base pour ces applications n'ont que très peu changé au cours des dernières décennies, étant pour la plupart du silicium ou son oxyde le SiO_2 . En revanche, les divers procédés et techniques de microfabrication sont en constante évolution. On peut les regrouper en trois catégories : la lithographie, le dépôt de couches minces et la gravure (Figure 2).

1.1.1 Lithographie

La lithographie représente l'étape limitant les dimensions minimales des motifs atteignables. Ceci dépend donc de la résolution (dimension minimale qui peut être définie) de la technique utilisée. Lors de la fabrication de MEMS, il est souvent question de dimensions de l'ordre de quelques μm . Une des techniques est alors d'utiliser un masque placé à proximité du substrat sur lequel une résine sensible au rayonnement ultraviolet (UV) est déposée [3]. Dans le cas d'une résine positive par exemple (voir Figure 2), l'exposition de certaines régions de la résine aux photons UV brise ses liens chimiques de sorte que ces régions exposées peuvent être facilement dissoutes par la suite dans un liquide (étape de développement).

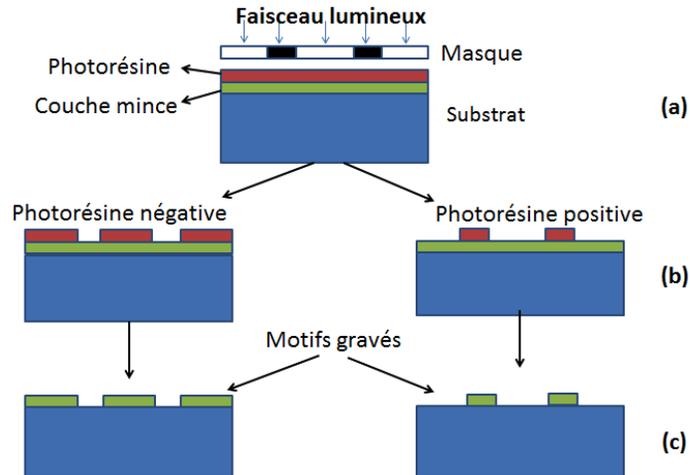


Figure 2 - Schéma d'un processus de microfabrication : (a) une couche mince est déposée sur un substrat, puis la photorésine y est déposée avant d'être exposée à un rayonnement UV dont les endroits exposés sont définis grâce à un masque; (b) la photorésine est développée; (c) la couche mince est gravée puis la photorésine est enlevée. (Adapté de [13])

1.1.2 Dépôt de couches minces

Les matériaux utilisés dans les circuits intégrés et les MEMS ont grandement évolué, mais de par son faible coût, son abondance et sa facilité d'intégration avec les technologies de micro et nanofabrication, le substrat de base demeure le silicium. À ce substrat, d'innombrables matériaux peuvent être ajoutés sous forme de couches minces. Le processus de dépôt peut survenir soit avant la lithographie (tel qu'illustré à la Figure 2) ou après (appelé dépôt par «lift-off», Figure 3). Les méthodes de dépôt d'un matériau sont très nombreuses et dépendent de la couche désirée, mais celles sous formes vapeur (par opposition à celles sous formes de liquides) peuvent être regroupées en deux catégories : dépôt physique en phase vapeur (PVD, de l'anglais *Physical Vapor Deposition*) ou dépôt chimique en phase vapeur (CVD, de l'anglais *Chemical Vapor Deposition*).

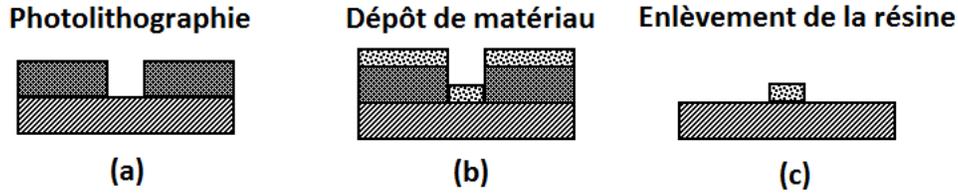


Figure 3 – Schéma d'un processus de dépôt par « lift-off » : (a) dépôt d'une résine sur un substrat, exposition et développement; (b) dépôt d'une couche mince; (c) enlèvement de la résine.

Les méthodes physiques utilisent une cible qui est évaporée ou pulvérisée de sorte que les particules libérées vont se déposer sur le substrat. Le tout se déroule dans des systèmes à vide afin de minimiser les collisions en phase gazeuse lors du transport de la cible vers le substrat et d'obtenir des couches libres de contaminants [14].

Tel qu'illustré à la Figure 4, le dépôt chimique en phase vapeur consiste à faire croître une couche d'un ou de composés provenant d'une phase gazeuse sur un substrat. Un composé solide ou liquide peut être volatilisé et le transport vers le substrat se fait soit à l'aide d'un système de pression différentielle, soit via un gaz porteur [15]. Dans plusieurs cas, le CVD est couplé à un apport d'énergie issu d'un plasma, donnant lieu au PECVD. Le plasma est surtout impliqué dans la fragmentation des précurseurs mais peut aussi participer aux réactions de surface (diffusion de surface, désorption de produits de réaction, voir Figure 4).

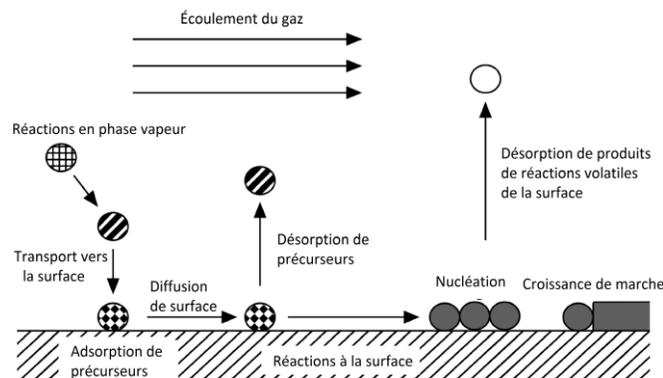


Figure 4 - Schéma des réactions à la surface lors du CVD menant à l'adsorption et la désorption de précurseurs et la nucléation et croissance d'une couche mince. (Traduit de [3])

Par exemple, pour le dépôt de couches fluorocarbonées [16]–[18], le précurseur C_4F_8 peut être dissocié par collisions avec les électrons énergétiques du plasma selon [19] :



Le CF_2 ainsi formé peut ensuite s'adsorber sur la surface du substrat pour former un plasma-polymère (par exemple du téflon : $nCF_2 \rightarrow (CF_2)_n$). Dans le cadre de ce modèle hautement simplifié, l'évolution temporelle du degré de recouvrement de la surface par le CF_2 , θ_{CF_2} , peut généralement s'exprimer sous la forme d'une cinétique de Langmuir [20], [21] :

$$\frac{d\theta_{CF_2}}{dt} = S_{CF_2} J_{CF_2} (1 - \theta_{CF_2}) - \eta_+ J_+ \theta_{CF_2} \quad (2)$$

où S_{CF_2} est la probabilité de collage du CF_2 , J_{CF_2} est le flux de CF_2 et $(1 - \theta_{CF_2})$ représente la portion des sites disponibles à la surface pour l'adsorption, c'est-à-dire non-recouvert par le CF_2 . Le terme de droite représente les pertes de CF_2 issue de la gravure par bombardement ionique (J_+ étant le flux d'ions positifs au voisinage du substrat et η_+ étant le nombre de CF_2 éjecté par ion incident). Si les gains dominant par rapport aux pertes, $\frac{d\theta_{CF_2}}{dt} > 0$ de sorte qu'il y a croissance d'une couche mince. Au contraire, si les pertes dominant les gains, $\frac{d\theta_{CF_2}}{dt} < 0$ de sorte qu'il y a gravure de la couche mince. Tel que décrit par l'équation (2), ce contrôle s'effectue selon un choix judicieux des flux de neutres J_{CF_2} et d'ions positifs J_+ . Comme nous le verrons plus loin, ce modèle est grandement incomplet puisque plusieurs autres espèces neutres et ioniques sont impliquées dans le dépôt et la gravure de couches fluorocarbonées dans les plasmas de C_4F_8 .

1.1.3 Gravure

Le dernier grand domaine de la microfabrication consiste en l'enlèvement de matière par gravure liquide ou sèche. Dans la gravure liquide, une solution contenant un réactif (acide ou base) est utilisée afin de graver chimiquement un substrat. Cette gravure peut être soit isotrope (dans toutes les directions) ou anisotrope (selon une direction privilégiée) en fonction de la solution et du matériau à graver comme l'illustre la Figure 5. La gravure isotrope est surtout utilisée afin de préparer les substrats en enlevant une couche d'oxyde natif pouvant

s'être formée ou encore pour aplanir des surfaces [22]. En ce qui concerne la gravure liquide anisotrope, celle-ci va suivre des plans cristallins du substrat bien précis. Cette technique est donc utilisée afin de fabriquer des motifs de relativement grandes dimensions et il faut choisir l'orientation cristalline du substrat en fonction de l'angle des parois de la gravure souhaitée [3] (Figure 5). Bien qu'il existe une multitude de solutions pouvant graver ces motifs de la manière souhaitée, il faut prendre en considération les risques sécuritaires dans la manutention de tels produits et leur compatibilité avec l'ensemble des composants des circuits intégrés. Avec les progrès de la science et de la technologie dans ce domaine, d'autres techniques ont pu être développées afin de poursuivre la miniaturisation et de s'affranchir de certaines limitations de la gravure liquide, en particulier celles basées sur les plasmas (gravure sèche).

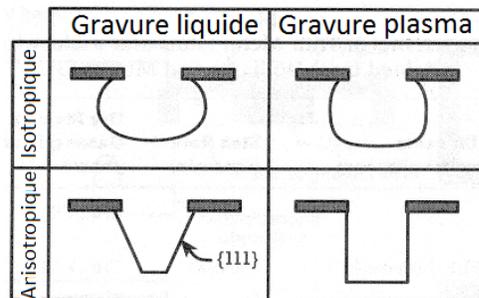


Figure 5 - Schéma de la gravure isotrope liquide (gauche) et sèche à l'aide d'un plasma (droite) isotrope ou anisotrope. (Traduit de [23])

La gravure sèche consiste quant à elle en l'ensemble des méthodes utilisant un gaz ou un plasma afin de graver un matériau physiquement (bombardement ionique), chimiquement (réactions chimiques à la surface) ou une combinaison de ces deux méthodes. La gravure sèche physique se déroule de manière analogue à la pulvérisation physique utilisée pour le dépôt de couches minces. Le substrat est maintenu à un potentiel négatif par rapport au plasma afin d'accélérer les ions positifs pour leur fournir une énergie cinétique suffisante pour engendrer la gravure. Ceci s'effectue avec une tension continue si la cible est conductrice. Si la cible est isolante, une tension alternative est nécessaire pour entrainer une tension d'auto-polarisation (V_{cc}) due à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, tel qu'illustré à

la Figure 6. Comme les ions arrivent principalement de manière perpendiculaire à la surface, le procédé est hautement anisotrope.

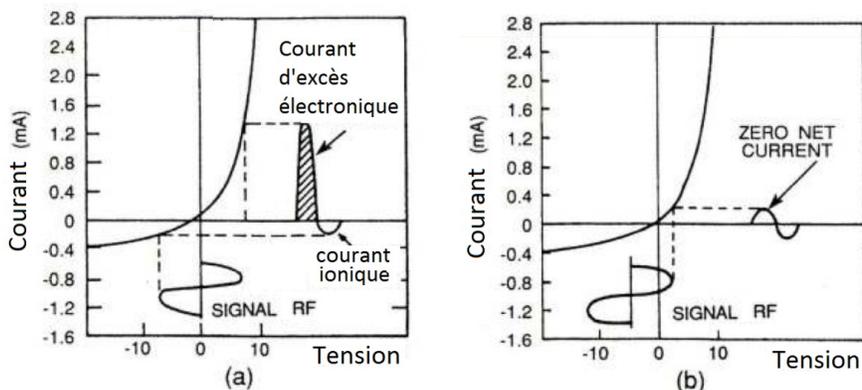


Figure 6 - Schéma de la formation de la tension d'autopolarisation lors de l'application d'une tension alternative (généralement RF) sur une surface diélectrique. (a) tension d'autopolarisation nulle résultant en un excès de courant électronique dû à la grande mobilité des électrons. (b) Courant net nul et formation d'une tension d'autopolarisation pour compenser la différence de mobilité entre les électrons et les ions. (Traduit de [24])

La gravure sèche chimique se produit quant à elle grâce aux réactions chimiques entre des neutres réactifs produits dans le plasma et le substrat afin d'induire la formation de produits de réaction volatils, comme lors de la gravure liquide. Cette réaction peut être assistée par un apport d'énergie externe issu d'un bombardement ionique, donnant lieu à la gravure chimique assistée par les ions. La première démonstration expérimentale du rôle des ions a été réalisée par Coburn *and* Winters en 1979 [25]. Dans ce contexte, un échantillon de silicium a été exposé au dimère XeF_2 pour induire la gravure chimique, puis au XeF_2 couplé à un faisceau d'ions Ar^+ pour la gravure assistée par les ions et finalement à un faisceau d' Ar^+ seul pour la pulvérisation physique. Tel qu'illustré à la Figure 7, la vitesse de gravure augmente d'un ordre de grandeur pour la gravure chimique assistée par ions par rapport aux deux phénomènes physique et chimique isolés. Beaucoup plus tard, cet effet de synergie ion-neutre a pu être attribué à une désorption de produits de réaction non volatils [26], [27] ainsi qu'au mixage ionique favorisant la production de produits volatils [27]–[29]. Un modèle de gravure permettant de décrire ces phénomènes ainsi que leurs rôles sur la vitesse de gravure chimique

assistée par les ions a été proposé par Stafford et *al.* [30], [31]. Ce modèle permet notamment de décrire la dépendance simultanée de la vitesse de gravure sur les flux de neutres réactifs, le flux et l'énergie des ions positifs.

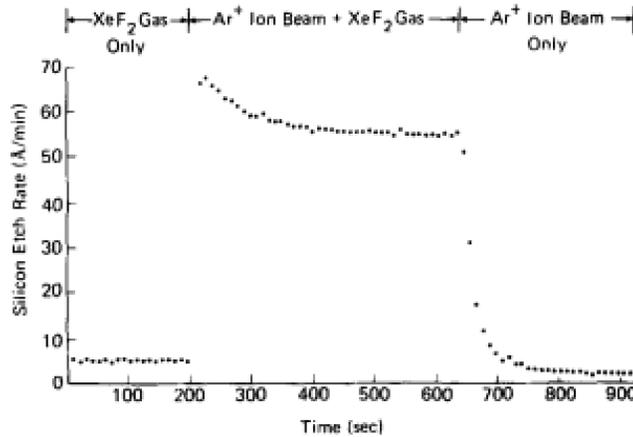


Figure 7 – Vitesse de gravure du silicium en présence de XeF_2 , de XeF_2 et un faisceau d'ions Ar^+ et un faisceau d'ions Ar^+ seul. (Tiré de [25])

1.2 Gravure profonde du silicium

1.2.1 Mécanismes de gravure dans les plasmas fluorés

La gravure profonde du silicium dans la conception des circuits intégrés et des MEMS constitue une étape cruciale qui déterminera les facteurs d'aspects atteignables pour la confection de ces dispositifs [32], [33]. Cette gravure est généralement réalisée à partir du fluor conduisant à la formation du produit de réaction volatil SiF_4 . Il est important de préciser que même si le SiH_4 est plus volatile que le SiF_4 comme le montre la Figure 8, le produit de réaction n'est pas stable pour des conditions de pressions et de températures de gravure habituelles. En effet, on obtient $Si+4H \rightarrow Si+2H_2$ alors que pour le fluor, la réaction favorisée est $Si+4F \rightarrow SiF_4$.

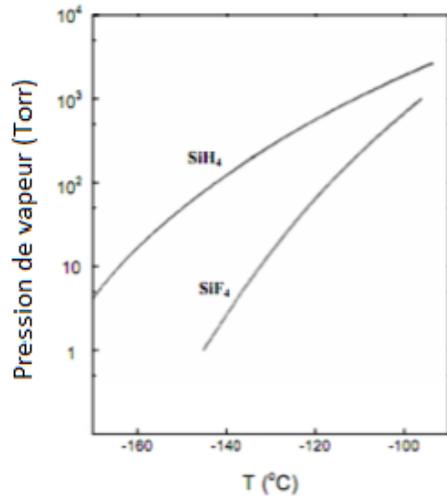


Figure 8 – Pression de vapeur du SiH₄ et du SiF₄ en fonction de la température. (Traduit de [34])

Tel que discuté précédemment, la gravure dans un plasma est nécessairement une gravure chimique assistée par ions due à la présence simultanée de neutres réactifs et d'ions positifs. De manière générale, la vitesse de gravure est donc une fonction de ces deux quantités. Cependant, très peu d'articles publiés dans la littérature présente l'ensemble des données expérimentales nécessaires pour établir une corrélation entre les propriétés physico-chimiques du plasma et la cinétique de gravure. Dans ce contexte, nous avons utilisé les données expérimentales de Bounasri et *al.* [35], [36]. À partir de ces travaux, on peut montrer que la densité de fluor dans un plasma de SF₆ augmente quasi-linéairement avec la pression d'opération entre 0.1 et 5mTorr alors que la densité de courant ionique au voisinage du substrat passe par un maximum autour de 0.5mTorr et tend à se stabiliser pour des pressions supérieures à environ 3mTorr (Figure 9 (a)). Dans ces conditions opératoires, la vitesse de gravure du silicium semble suivre deux régimes distincts (Figure 9 (b)).

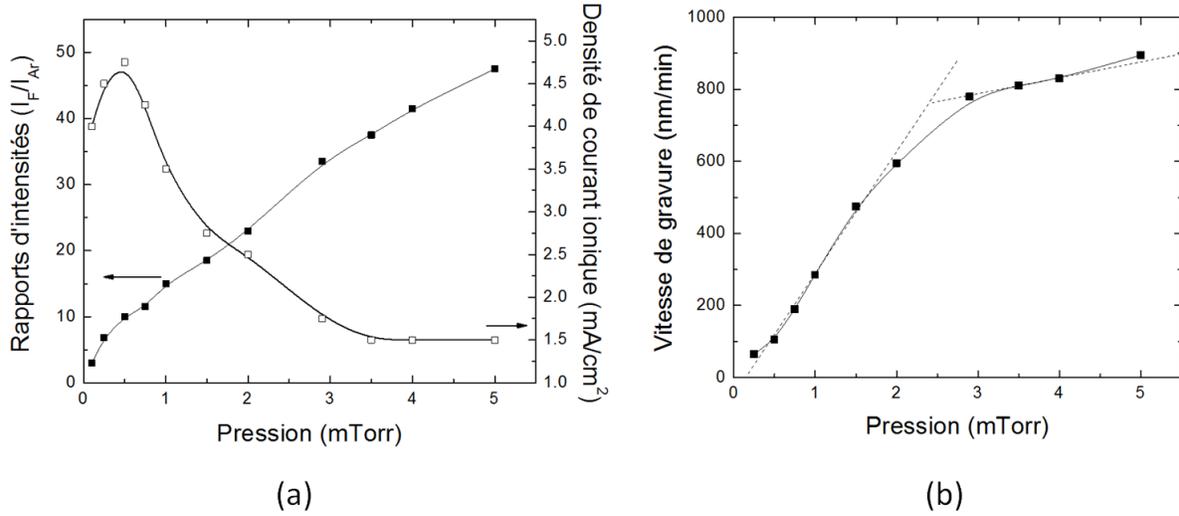


Figure 9 – (a) Rapports d'intensités de la raie de fluor (703.7 nm) relativement à la raie d'argon (750.4 nm) mesurées par spectroscopie d'émission optique en fonction de la pression dans le réacteur (■). Ces données sont superposées aux mesures de densité de courant ionique en fonction de la pression (□). (b) Vitesse de gravure du silicium en fonction de la pression. (Tirés de [35], [36])

Pour mieux décrire les phénomènes mis en jeu, le flux d'ions incidents à la surface, J_+ , peut être calculée de la densité de courant ionique mesuré, j_+ , selon :

$$J_+ = j_+ / e \text{ (atomes/cm}^2\text{s)} \quad (3)$$

où $e = 1.602 \times 10^{-19}$ A.s. De même, connaissant la densité de fluor, n_F (obtenue à l'aide de la Figure 9 (a)), il est possible de se définir un flux de fluor atomique incident à la surface du silicium, J_F , comme étant :

$$J_F = \frac{1}{4} n_F v_F \quad (4)$$

où $v_F = \sqrt{8k_B T / \pi m_F}$, avec T la température des espèces neutres et m_F la masse des atomes de fluor. À partir de ces informations, on peut tracer le rendement de gravure, $Y_{\text{grav}} = v_g \times n_{\text{Si}} \left(\frac{\text{atome}}{\text{ion}} \right)$, où n_{Si} est la densité d'un substrat de silicium ($\sim 5 \times 10^{22}$ atomes/cm³ [37]), relativement au flux d'ions positifs en fonction du rapport entre le flux d'ions positifs et le flux de neutres réactifs. Les données sont reportées à la Figure 10.

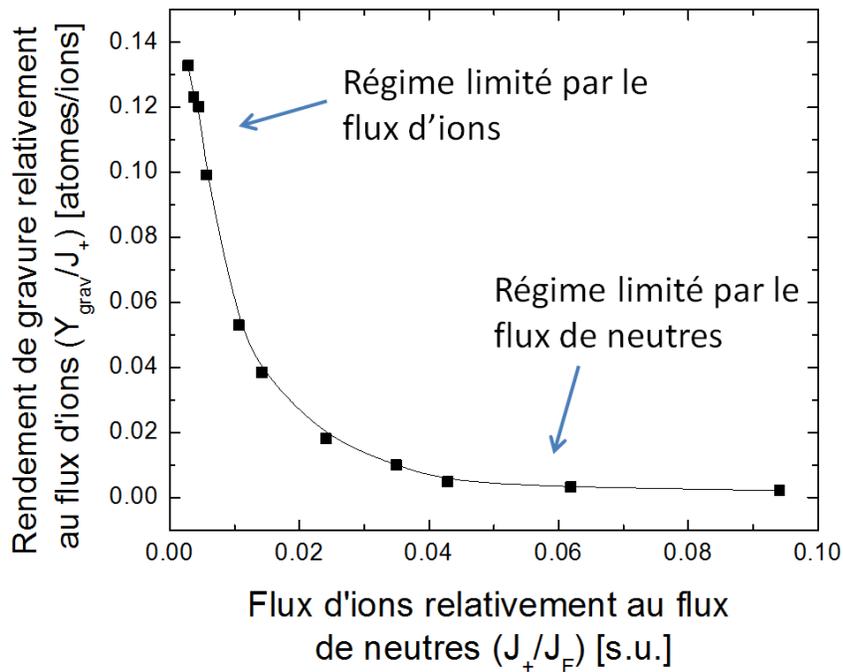


Figure 10 – Évolution du rendement de gravure, Y_{grav} , normalisé par le flux d'ions positifs, J_+ , en fonction du rapport du flux d'ions positifs sur flux de neutres réactifs, J_F . (Tracé à partir des données expérimentales publiées dans [35], [36])

Tel que prédit plus haut, deux régimes distincts peuvent être déduits des données publiées par Bounasri et *al.*. Pour de faibles rapports de flux d'ions sur flux de neutres, c'est-à-dire pour des pressions opératoires suffisamment grandes, la surface est saturée en espèces neutres réactives, corroborant ainsi les données de Boer et *al.*[38]. Dans ce régime, la vitesse de gravure du silicium devient limitée par la désorption des produits de réaction liés aux phénomènes de mixage ionique et de pulvérisation de produits non volatils, et par conséquent, par le flux d'ions positifs. À l'inverse, à plus haut rapport de flux, c'est-à-dire lorsque la surface n'est plus saturée en neutres réactifs, la vitesse de gravure varie linéairement avec la densité de F (Figure 9 (b)), et ce, peu importe la valeur du flux d'ions positifs dans ce régime. Ceci n'indique pas que le bombardement ionique n'intervient pas dans la dynamique de gravure mais plutôt que ces interactions ne sont pas celles qui limitent la vitesse, telles qu'obtenues par Durandet et *al.*[39].

Comme ce sont les atomes de F non directionnels qui contrôlent la gravure du silicium dans les plasmas fluorés, les profils de gravure sont généralement non verticaux (gravure isotrope) comme le montre la Figure 11 (a). Malgré le fait que le bombardement ionique introduit une légère tendance verticale au profil, pour obtenir des tranchées profondes (de 10µm à 500µm) dans le Si, il faut absolument réduire la gravure latérale. Pour atteindre cet objectif, certains auteurs ont proposé de réduire la température du substrat pour « geler » la chimie de surface (les processus chimiques étant en effet activés thermiquement et donc très sensibles à la température). Tel qu'illustré à la Figure 11, cette approche produit en effet une nette amélioration de l'anisotropie des parois.

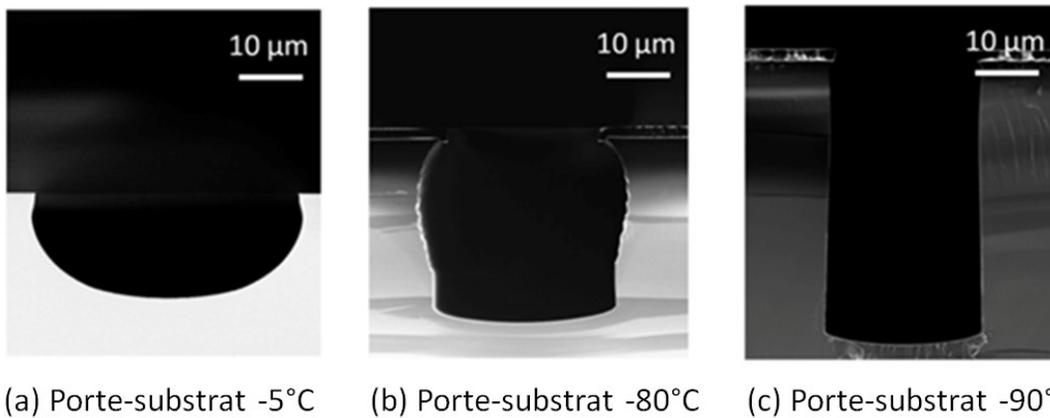


Figure 11 – Images obtenues par microscopie électronique à balayage d'une gravure du silicium dans un plasma de SF_6/O_2 pour (a) un porte substrat à $-5^\circ C$, (b) $-80^\circ C$ et (c) $-90^\circ C$. (Tiré de [40])

Cependant, les réactions de surface étant limitées, la vitesse de gravure diminue grandement, rendant ainsi le procédé trop lent pour la gravure efficace sur plusieurs centaines de micromètres de profondeur. Pour pallier ces limitations, d'autres auteurs ont examiné la possibilité de passiver les parois pour prévenir la gravure latérale. Cette passivation peut avoir lieu soit simultanément à la gravure dans des plasmas SF_6/O_2 (procédé cryogénique) ou en alternance dans des plasmas de SF_6 et de C_4F_8 (procédé Bosch). En pratique, la protection latérale des parois simultanément à la gravure n'est pas parfaite, il faut tout de même refroidir le substrat pour « geler » la chimie, d'où l'appellation procédé cryogénique. Comme le montre

la Figure 12, les parois obtenues sont lisses et un facteur d'aspect élevé peut être obtenu pour une température du substrat de -110°C .

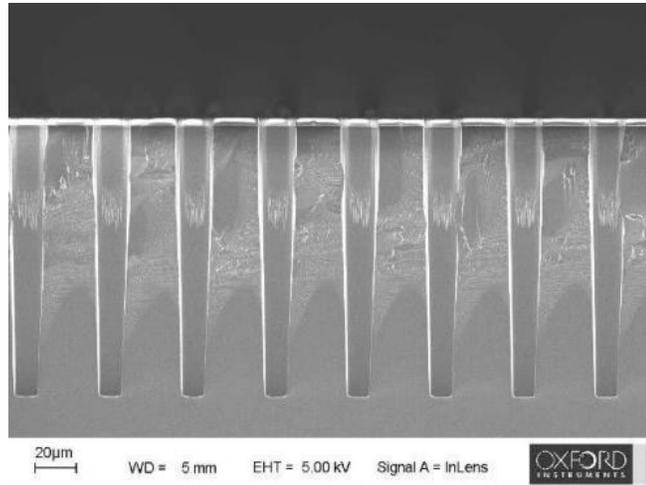


Figure 12 - Exemple de gravure du silicium via le procédé cryogénique à -110°C . (Tiré de [41])

1.2.2 Gravure avec passivation des parois

Tel que mentionné plus haut, l'une des approches pour la gravure avec passivation des parois consiste à avoir recours à un seul plasma dans lequel le silicium est gravé par le fluor et une couche protectrice se dépose sur les parois par formation d'un oxyde. Ceci peut être réalisé dans un mélange de SF_6 et d' O_2 , ce qui permet la présence de F pour la gravure et la formation d'une couche de SiO_xF_y (10 à 20nm) sur les parois [45], [48]–[50]. Le bombardement ionique empêchant la formation de cette couche protectrice dans le fond de la tranchée, la gravure peut procéder de manière relativement efficace comme le montre la Figure 12. Bien que le contrôle de la température possède un effet direct sur le profil obtenu, il n'est néanmoins pas possible de descendre le substrat sous les -130°C (autrement il y a condensation du SF_6). La température est ainsi souvent fixée et c'est la concentration en oxygène qui est ajustée afin d'obtenir le profil désiré [44]. Cependant, comme les risques de fissures du substrat dû au refroidissement sont élevés et que la température doit être constante au fil des échantillons gravés, l'automatisation d'un tel procédé est à l'évidence difficile.

Une technique alternative plus couramment utilisée pour la gravure profonde du silicium est le procédé Bosch (parfois appelé *Advanced Silicon Etch (ASE™)*). Développée par Lärmer *et al.* [9], [45], la gravure et la passivation des parois s’effectuent via deux étapes distinctes dans le procédé Bosch. Dans un premier temps, un plasma de SF₆ permet la création d’atomes de F pour la gravure isotrope du silicium alors qu’un plasma de C₄F₈ engendre la passivation des parois par le dépôt d’un plasma-polymère fluorocarbonné C_xF_y. Utilisés en alternance, ces deux plasmas rendent possibles une gravure profonde du silicium de manière anisotrope comme le montre la Figure 13. La couche de passivation est retirée par le bombardement ionique vertical à la surface, exposant ainsi le silicium se trouvant au fond de la tranchée. Comme la gravure s’effectue à température ambiante, le procédé Bosch offre des vitesses de gravure très élevées (supérieures à 5 μm/minute), ce qui constitue un aspect crucial pour les applications. Cependant, le dépôt s’effectue sur l’ensemble des surfaces exposées au plasma (substrat et parois), ce qui nécessite un nettoyage plus fréquent pour éviter les dérives de procédés. Nous reviendrons sur ces aspects plus loin.

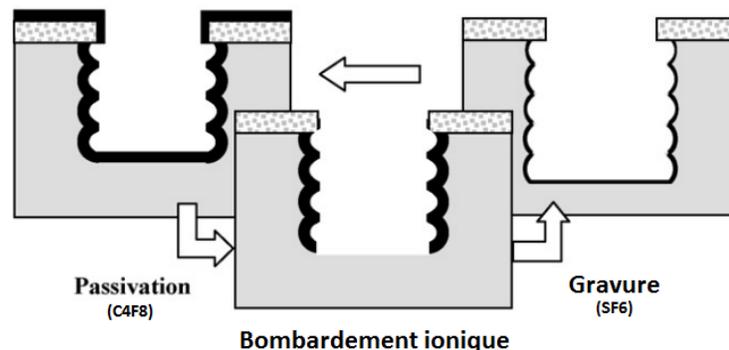


Figure 13 – Schéma des étapes du procédé Bosch menant à la gravure profonde du silicium. Le bombardement ionique permettant l’enlèvement du polymère y est également représenté. (Adapté de [46])

La gravure du silicium par les atomes de fluor étant isotrope à température ambiante et la passivation se faisant dans une étape bien distincte, les parois de la tranchée gravée possèdent généralement une certaine rugosité, où chaque ondulation représente un cycle de

gravure. Cette rugosité peut être contrôlée par le temps du cycle de gravure par rapport au temps de passivation [38], [47]–[50]. Par exemple, dans le cas d’une sous-polymérisation, la gravure sera principalement isotrope, ce qui donne lieu aux profils illustrés à la Figure 14 (a). Au contraire, dans le cas d’une sur-polymérisation, en plus de diminuer la vitesse de gravure puisque l’enlèvement du polymère au bas de la tranche par les ions sera plus long, le polymère s’accumulera de cycle en cycle. Ceci diminuera la largeur du profil gravé, conduisant ainsi à la formation de profils en « V » [51], [52].

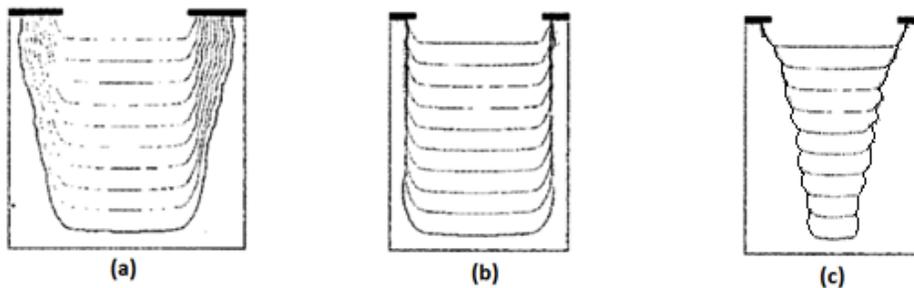


Figure 14 - Schématisation du procédé Bosch avec une sous-polymérisation (a), une polymérisation adéquate (b) et une sur-polymérisation (c). (Tirés de [51] et [53])

1.3 Propriétés physico-chimiques des plasmas de SF_6 - C_4F_8

Tel que mentionné précédemment, le procédé Bosch permet la gravure profonde du silicium en utilisant en alternance deux plasmas aux propriétés bien distinctes avec des buts opposés. Il est donc important de bien connaître les propriétés de chacun des plasmas de SF_6 et de C_4F_8 dans le but de mieux comprendre la dynamique de gravure et de passivation des parois, et par conséquent, l’évolution des profils. De la dynamique temporelle bien particulière de ce procédé faisant en plus intervenir un cycle de dépôt, les interactions plasma-parois jouent un rôle crucial puisque la composition chimique des parois est en constante évolution.

1.3.1 Plasmas de SF₆

Le SF₆ est une molécule fabriquée par l'homme à partir du S₈(s) et du F₂(g) et qui trouve un champ d'applications très large [54]–[58] : d'isolant électrique, d'absorbeur de radiation infrarouge pour chauffer une maison « verte », des pneus d'avions, des machines à rayons-X mais également comme donneur de fluor. Cette dernière propriété est largement utilisée par l'industrie de la microélectronique afin de graver le silicium. De par leur utilisation très diversifiée, les plasmas de SF₆ ont été largement étudiés [6], [59]–[62]. Tel qu'illustré à la Figure 15, la chaîne de dissociation du SF₆ donne lieu à une grande variété de neutres réactifs, d'ions positifs et négatifs. Christophorou et Olthoff [63] ont revu en détail les interactions des électrons avec le SF₆, permettant ainsi de bien connaître les énergies seuils de dissociation et d'ionisation par impact électronique (voir annexe 1). La chaîne de dissociation est évidemment très importante puisque c'est celle-ci qui va régir la production des atomes de fluor atomique ainsi que des diverses espèces d'ions positifs impliqués dans la gravure.

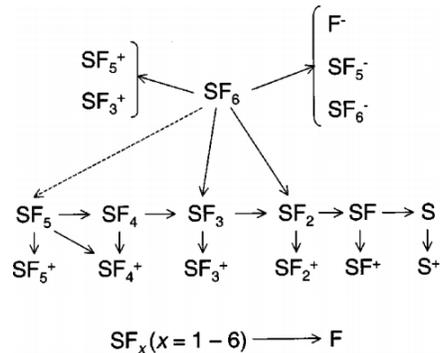


Figure 15 – Illustration de la formation des produits de réactions du SF₆ par impact électronique et des sous-produits en résultant. (Tiré de [64])

Plusieurs groupes de recherche à travers le monde se sont intéressés à l'étude de cette chaîne de dissociation grâce à des mesures de spectrométrie de masse [64]–[67]. Dans ce type d'expériences, des électrons émis d'un filament sont accélérés vers les neutres entrant dans le spectromètre de masse pour engendrer leur ionisation. Les ions positifs ainsi générés peuvent ensuite être transportés puis analysés selon leur masse et leur énergie, par exemple au moyen de filtres électrostatiques et d'un système de tiges quadripolaires. La Figure 16 présente un

exemple de spectre de masse pour un plasma à couplage inductif 50% Ar - 50% SF₆ [67]. Les auteurs ont analysé les espèces neutres dissociées dans le plasma en soustrayant le spectre de masse du gaz sans plasma au spectre obtenu avec plasma (Figure 16).

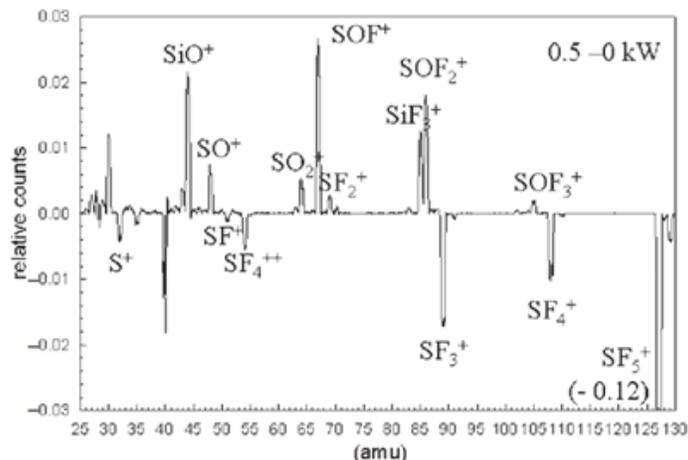


Figure 16 – Spectre de masse des espèces neutres du plasma pour une décharge d’Ar/SF₆ à 5mTorr et une puissance de 500W. Le spectre correspond à la différence entre le spectre à plasma allumé et plasma éteint. (Tiré de [67])

La présence de Si et d’O dans le spectre de masse provient des fenêtres de quartz dans les plasmas à couplage inductif alors que les pics à 28, 30 et 44 amu proviennent d’impuretés comme le CO⁺, NO⁺ et CO₂⁺ respectivement. Les autres espèces proviennent de la dissociation du SF₆ en fragments plus légers. Puisque le signal du SF₅⁺ à 127amu résulte essentiellement de la molécule mère SF₆ via la réaction SF₆+e⁻ → SF₅⁺+F+2e⁻, la forte décroissance observée à la Figure 16 indique une forte dissociation dans le plasma. Cette dissociation induit également une réduction dans les comptes de SF_x⁺ (x=0-4). De ces données, le degré de dissociation du SF₆ peut être calculé par [68] :

$$d = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (5)$$

où C et C₀ sont les comptes du SF₅⁺ avec le plasma allumé et éteint respectivement. Alors que le degré de dissociation augmente fortement avec la puissance injectée, le SF₆ se dissocie de moins en moins en augmentant la pression (Figure 17 (a)). En évaluant le ratio SF_x⁺/SF₅⁺ (x=0-4) et son évolution en fonction de la pression et de la puissance, les auteurs ont pu déterminer

la nature des espèces issues de la dissociation du SF₆. Comme l'illustre la Figure 17 (b), le ratio SF₄⁺/SF₅⁺ ne varie pas, tandis que ceux du S⁺, SF₂⁺, SF₃⁺ et SF⁺ augmentent lorsque la pression diminue. Ceci laisse présager que le SF₆ et ses fragments se dissocient principalement en S, F et SF₃ en accord avec les valeurs de section efficace [63], [69].

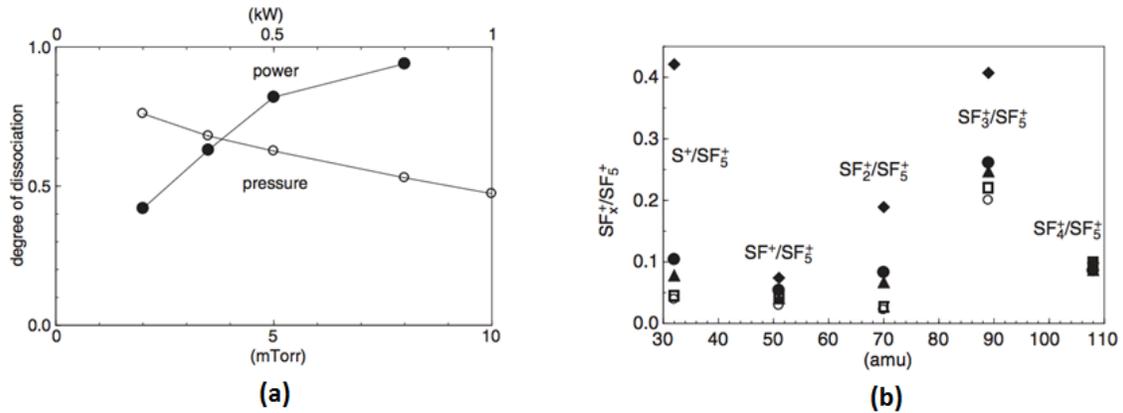


Figure 17 – Degré de dissociation du SF₆ dans un plasma Ar/SF₆ en fonction de la puissance (●) et de la pression (○) (a). Ratios SF_x⁺/SF₅⁺ (x=0-4) pour un plasma Ar/SF₆ à une puissance appliquée de 500W pour 2 (◆,◇), 5 (●,○) et 10mTorr (▲). Les symboles ouverts sont de [67] alors que les fermés de [68]. (Tirés de [67])

De toute évidence, la composition en neutres du plasma influence fortement la composition en ions positifs. Par des mesures de spectrométrie de masse sur les ions positifs, Tuszewski *and* White [67] ont trouvé le SF₃⁺ comme ion dominant devant le SF₅⁺ (Figure 18 (a)) pour les mêmes conditions opératoires que précédemment. Quant à Rauf *et al.*[64], ils ont développé un modèle numérique et trouvé des valeurs semblables, corroborant les mesures obtenus par le groupe de Goyette [65], présentée à la Figure 18 (b). La différence des résultats obtenus par Tuszewski et Goyette peut être expliquée par une configuration de réacteur et des conditions opératoires légèrement différentes.

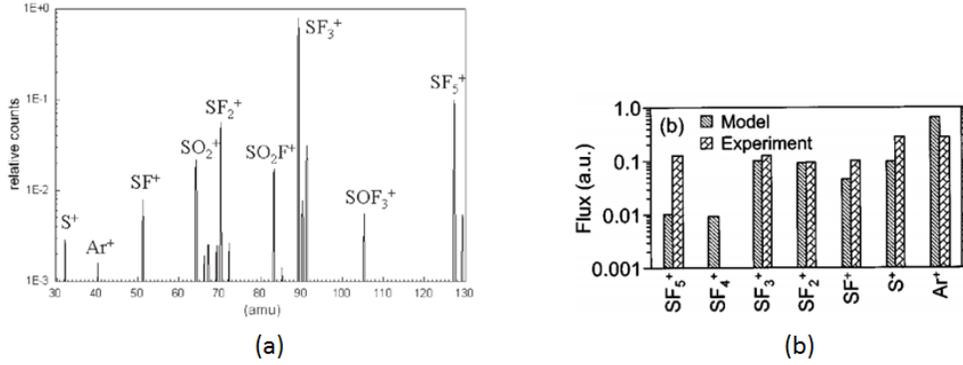


Figure 18 – Spectre de masse des ions positifs dans un plasma Ar/SF₆ à 5mTorr et 500W (a). Spectre de masse des ions positifs dans un plasma 50% Ar/50% SF₆ à 10mTorr et 200W du modèle de Rauf et al.[64] superposé aux données obtenues par Goyette et al.[65] (b). (Tirés de [64], [67])

Comme l’analyse des spectres de masse des espèces neutres s’avère plutôt difficile, la spectroscopie optique est généralement utilisée pour obtenir directement la densité de F. Cette technique, l’actinométrie, consiste à suivre la raie 703.7nm du fluor comparativement à celle d’un actinomètre (par exemple la 750.4nm de l’argon). Sous certaines hypothèses, la densité de fluor, n_F , peut être obtenue du rapport de raies et de la densité d’argon, n_{Ar} , selon [70] :

$$n_F = c n_{Ar} \frac{I_F(703.7nm)}{I_{Ar}(750.4nm)} \quad (6)$$

avec $c \approx 2.84$ selon Donnelly [70]. La Figure 19 présente un exemple de spectre optique d’un plasma SF₆/Ar illustrant les deux raies de F et d’Ar.

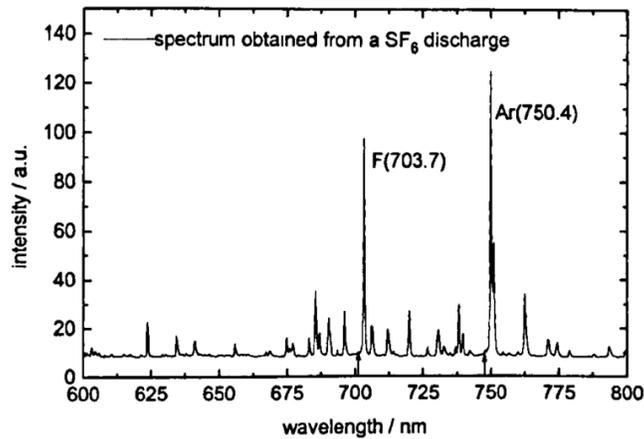


Figure 19 – Spectre optique typique d'un plasma de SF₆/Ar dans lequel les raies de F (703.7nm) et d'Ar (750.4nm) sont mises en évidence. (Tiré de [71])

À partir de mesures d'actinométrie, Herrick et *al.*[72] ont pu étudier l'évolution de la population du fluor en fonction de la puissance injectée dans un réacteur hélicon [73]. De manière similaire à l'étude par spectrométrie de masse décrite plus haut, la densité de fluor atomique augmente avec la puissance, ce qui indique une augmentation du degré de dissociation du SF₆ (Figure 20). Sur cette même plage de conditions opératoires, la vitesse de gravure augmente de manière similaire, en accord avec les conclusions de Durandet et *al.* [39] stipulant que la vitesse de gravure est dans bien des cas limitée par le flux de neutres réactifs.

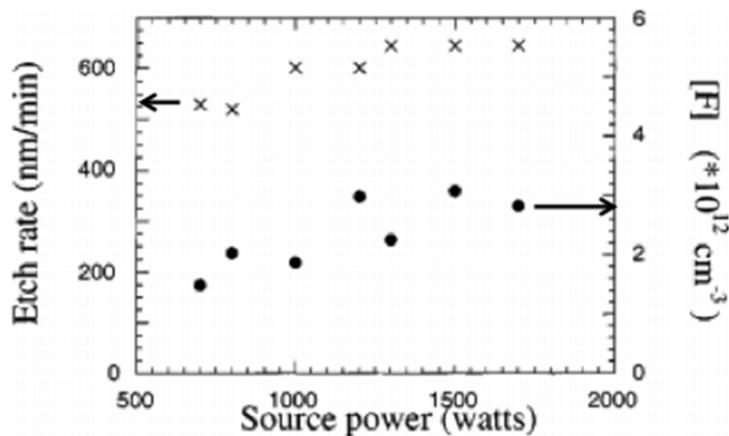


Figure 20 – Influence de la puissance injectée dans le réacteur hélicon sur la densité de fluor, [F], et sur la vitesse de gravure du silicium. (Tiré de [72])

1.3.2 Plasmas de C_4F_8

L'octofluorocyclobutane (C_4F_8) est principalement connu pour des raisons environnementales puisqu'il s'agit d'un gaz à effet de serre important [74]. Au cours des dernières décennies, il a beaucoup été étudié pour ses applications en gravure, notamment dans le procédé Bosch [75]–[79]. Comme l'illustre la Figure 21, la chaîne de dissociation du C_4F_8 dans les plasmas est très incomplète. Christophorou et Olthoff [80] ont recensé divers processus de dissociation et d'ionisation du C_4F_8 par impact électronique avec leurs sections efficaces correspondantes (voir annexe 1). Ce sont ces espèces qui vont gouverner la dynamique de passivation des parois latérales des profils dans le procédé Bosch.

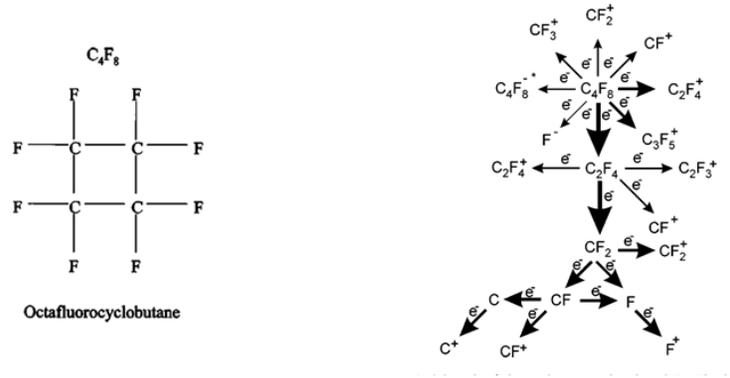


Figure 21 – Structure chimique de l'octofluorocyclobutane (C_4F_8) et du schéma de dissociation par impact électronique. (Tirés de [81], [82])

La Figure 22 (a) montre un exemple de spectre de masse des ions positifs dans un plasma à couplage inductif de faible puissance destiné à la croissance de couches fluorocarbonées dans un plasma de C_4F_8 . La phase gazeuse est ici dominée par l'ion CF^+ . Quant à l'analyse des neutres (Figure 22 (b)), on remarque que malgré le haut degré de dissociation du C_4F_8 , la chaîne de dissociation ne s'effectue quasiment pas dans son ensemble, produisant très peu de fluor atomique par rapport aux divers molécules C_xF_y . Dans de telles conditions, le silicium est tel qu'attendu, très peu gravé.

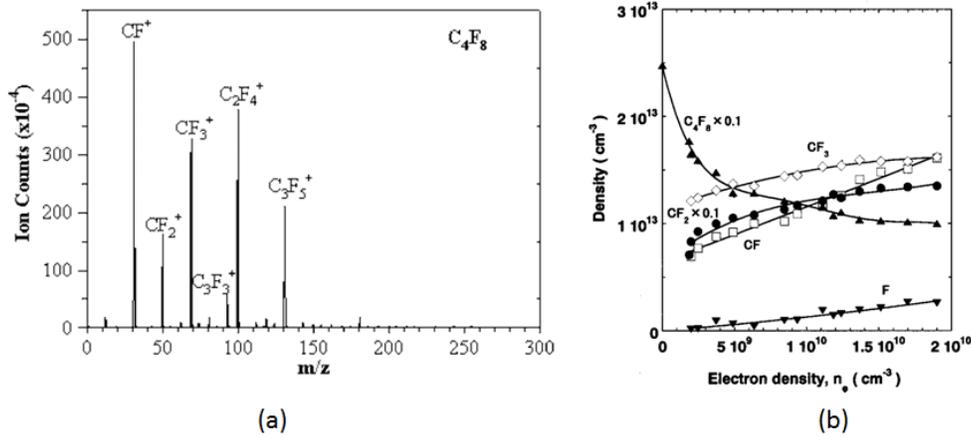


Figure 22 – (a) Spectre de masse des ions positifs d’une décharge de C_4F_8 de faible puissance et (b) influence de la densité électronique sur les densités de neutres dans le plasma de C_4F_8 (\blacktriangle), CF_3 (\diamond), CF_2 (\bullet), CF (\blacksquare) et F (\blacktriangledown). (Tiré de [83] et [84])

L’analyse du spectre d’émission des plasmas de C_4F_8 en corrélation avec les propriétés chimiques de la couche obtenues par XPS (spectrométrie de photoélectrons induits par rayons-X) est présentée à la Figure 23 (d’après Labelle *et al.* [85]). On remarque la formation de deux régimes bien distincts : basse pression/haute puissance et haute pression/basse puissance. Dans le premier régime, on se trouve dans un plasma hautement dissocié avec une forte émission de produits carbonés (i.e. C_2 et C_3) alors que dans le second les produits de dissociation primaires sont majoritaires (i.e. CF_2). En analysant la couche déposée par XPS, on remarque que le plasma faiblement dissocié produit des couches faibles en CF_2 alors qu’un plasma hautement dissocié produit des couches riches en CF_2 (Figure 23 (c)). Ce phénomène peut être expliqué par un mécanisme de dépôt en deux étapes. Une première où le dépôt sera une couche riche en carbone suivie par une fluorination de cette couche. Ce mécanisme est en accord avec le fait qu’un précurseur comme le CF possède un coefficient de collage beaucoup plus grand que le CF_2 [86]–[88] et que les espèces à haute proportion de F (i.e. CF_4 , C_2F_6) sont stables et donc moins susceptibles de se lier aux atomes de la surface du substrat. À cela vient s’ajouter l’augmentation de la densité de F libres dans un plasma avec l’augmentation de la dissociation, Figure 22 (b), et l’effet du bombardement ionique qui favorise la formation de CF_2 grâce à l’apport d’énergie supplémentaire à la surface.

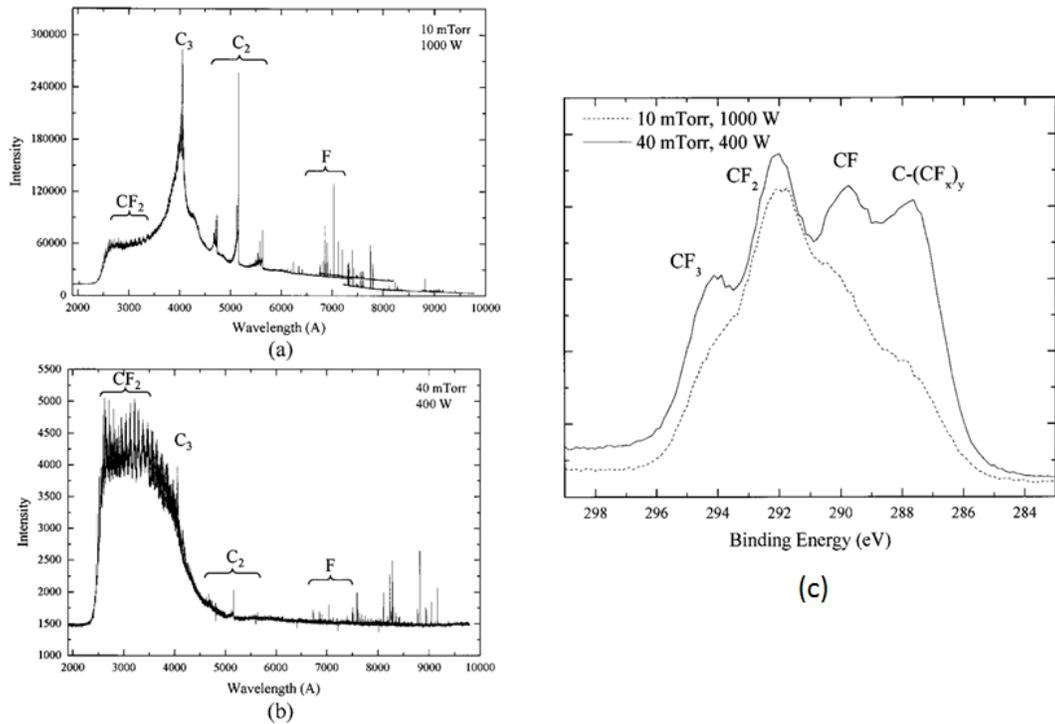


Figure 23 – Spectres d’émission optique d’un plasma à couplage inductif de C_4F_8 à (a) basse pression, haute puissance et (b) haute pression, basse puissance. À haute pression et basse puissance, les produits de dissociation primaires ou secondaires (i.e. CF_2) sont favorisés alors qu’à basse pression et haute puissance, le plasma est hautement dissocié (i.e. C_2 , C_3). Contrairement aux attentes, l’analyse XPS de la couche déposée montre que les plasmas riches en CF_2 produisent des couches pauvres en CF_2 alors qu’un plasma hautement fragmenté produit une couche riche en CF_2 (c). (Tirés de [85])

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les principes généraux de la microfabrication dans le but de comprendre les processus de fabrication des MEMS. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'importance de la synergie ion-neutre lors de la gravure chimique assistée par les ions du silicium. La compréhension des mécanismes de gravure a conduit au développement de divers procédés afin de réussir la gravure profonde du silicium à ratios d'aspects élevés. Le procédé le plus couramment utilisé est le procédé Bosch où les caractéristiques des deux plasmas le composant, SF_6 et C_4F_8 , ont été revues. L'importance du contrôle du procédé, en particulier des diverses espèces neutres réactives et des ions positifs, dans le but d'obtenir les cinétiques de gravure, de dépôt et donc les profils de gravure désirés, a été exposée. Dans les chapitres suivants, nous allons présenter les détails expérimentaux permettant l'analyse de la dynamique de gravure du silicium lors du procédé Bosch ainsi que les résultats de notre caractérisation des plasmas de SF_6 et de C_4F_8 .

Chapitre 2

Montage expérimental

2.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description des deux montages expérimentaux permettant de produire des plasmas à couplage inductif à basse pression destinés à la gravure du silicium. Le premier est situé chez Teledyne DALSA sur une chaîne de production alors que le second est localisé à l'Université de Montréal pour des études fondamentales des interactions plasma-parois. Les diagnostics électriques et spectroscopiques utilisés sur ces réacteurs sont également présentés.

2.2 Réacteur à gravure par plasma à couplage inductif

La Figure 24 présente un schéma du montage expérimental utilisé dans une ligne de production industrielle de Teledyne DALSA sur lequel plusieurs expériences ont été effectuées. Le système est maintenu à basse pression grâce à un système de pompes turbomoléculaire et mécanique en séries et les parois sont en alumine (Al_2O_3). La partie du réacteur servant à créer le plasma comporte :

- Un générateur de puissance radiofréquence (rf) à 13.56MHz relié aux bobines d'induction via une boîte d'accord qui permet d'adapter l'impédance de la ligne de transmission à celle du plasma afin de minimiser la puissance réfléchie et donc d'optimiser le transfert de puissance vers le plasma.
- Deux bobines concentriques servant d'éléments inductifs.
- Interfaces entre la chambre du réacteur et des bobines en céramique.
- Les bombonnes de gaz du SF_6 , C_4F_8 et Ar reliées aux entrées des gaz dont le débit est contrôlé par un débitmètre massique.

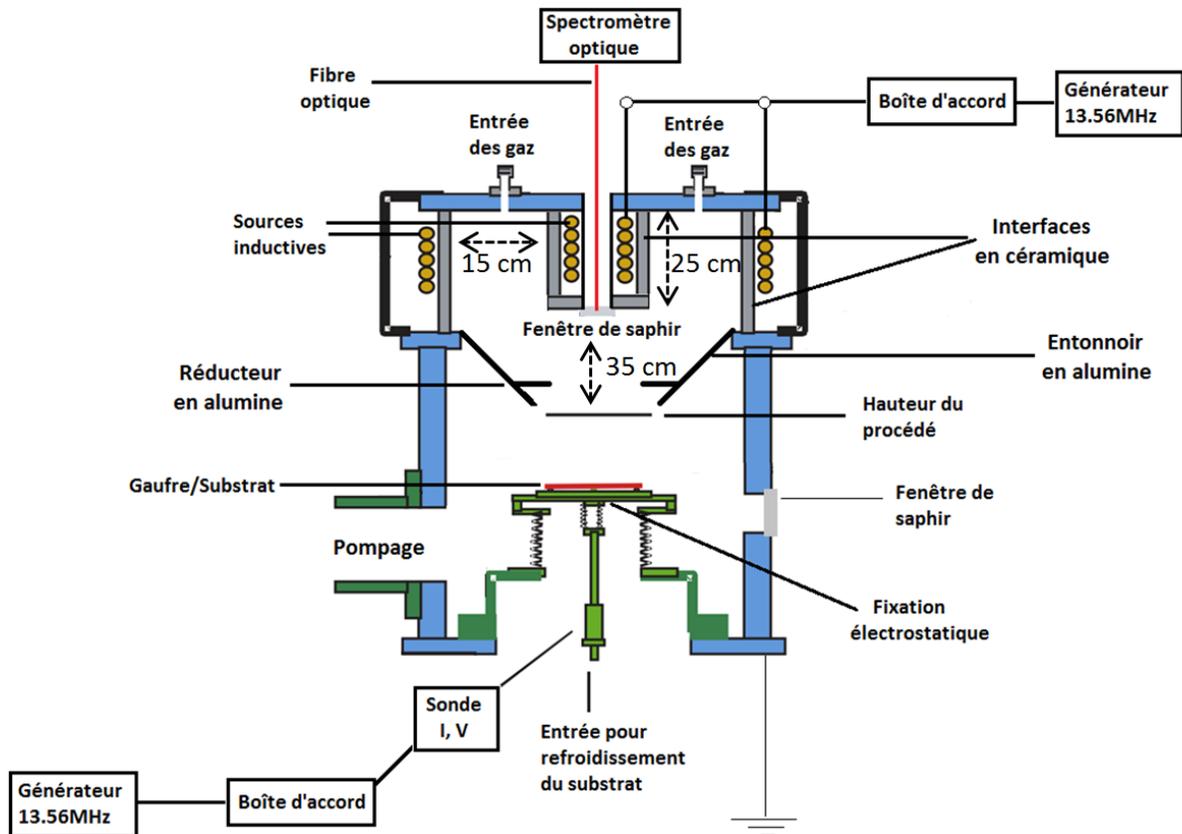


Figure 24 – Schéma du réacteur ICP Pegasus de SPTS. Le plasma est généré par couplage inductif en appliquant un champ RF entre deux bobines concentriques à basse pression. Le substrat se lève jusqu'à l'entonnoir, de sorte que la distance entre la fenêtre pour la spectroscopie et le substrat est de 35 cm. Le volume du plasma est de 66000 cm^3 .

Pour l'ensemble des mesures reportées dans ce mémoire, les parois en alumine du réacteur ont été maintenues à une température de 140°C afin de minimiser la formation de dépôt sur celles-ci [89], [90]. L'entonnoir et le réducteur sont en revanche à des températures moindres car ces pièces ne sont chauffées que par contact avec les parois (en plus du plasma). Ces deux derniers éléments du réacteur servent à concentrer le plasma au-dessus du substrat afin de minimiser les effets de bord. Le porte-substrat est contrôlé indépendamment de la source et est constitué de :

- Un générateur de puissance rf à 13.56MHz relié au substrat via une boîte d'accord qui permet l'adaptation d'impédance.

- Une entrée d'hélium est utilisée afin de refroidir le porte-substrat et le maintenir à la température désirée (de -20 °C à 70 °C) et est aussi introduit entre l'électrode refroidie et le substrat pour établir un bon contact thermique.
- Un système de fixation électrostatique du substrat.
- Un porte-substrat à hauteur ajustable afin que la gaufre de silicium soit gravée plus près de la source.

Le générateur permet une auto-polarisation du substrat à des tensions négatives pour engendrer un bombardement ionique. C'est d'ailleurs l'un des principaux avantages d'un tel système, soit de contrôler l'énergie des ions indépendamment de leur densité..

À ce réacteur nous avons ajouté deux outils de caractérisation qui se doivent d'être non-intrusifs afin de ne pas perturber la gravure lorsque le montage est utilisé en mode production. Une sonde d'impédance commercialisée par Advanced Energy fut installée sur la ligne de transmission du signal rf au porte-substrat, après la boîte d'accord. Cette sonde permet de mesurer l'amplitude du courant et de la tension ainsi que la phase entre ces derniers. Le second outil permet l'étude de l'émission optique du plasma. Il s'agit de deux spectromètres Avantes couvrant la plage spectrale de 200nm à 700nm pour l'un et 700nm à 900nm pour l'autre. Ceci est effectué grâce à une fibre optique double installée sur la fenêtre de saphir au-dessus du substrat. La résolution spectrale (largeur à mi-hauteur) du premier spectromètre est de 0.4 nm tandis que celle du second est de 0.2 nm. Les spectres bruts présentés dans ce mémoire n'ont pas été corrigés pour la réponse spectrale des monochromateurs et des détecteurs. Cependant, ces corrections ont été réalisées dans le cas des analyses quantitatives des spectres, en particulier pour l'actinométrie (voir plus bas).

L'architecture d'une recette de procédé Bosch dans le réacteur décrit plus haut dépend du produit désiré et de ses applications, les conditions expérimentales variant évidemment d'un dispositif à l'autre. Afin d'étudier l'évolution des propriétés physico-chimiques du plasma dans le temps et les dérives de procédés, une recette possédant des paramètres dédiés à des études fondamentales a été mise au point (Tableau I). En particulier, 5% d'argon du débit total dans chacun des cycles de gravure et de dépôt a été ajouté. Les mesures d'actinométrie (rapport de raies) sont effectuées avec un substrat de silicium sur lequel une photorésine est déposée et des motifs de grandeurs différentes (de quelques μm à 100 μm d'ouverture) sont développés. Le fait d'appliquer une faible puissance au porte-substrat lors du cycle de dépôt

permet de recueillir un signal d'impédance en tout temps sans toutefois induire un bombardement ionique trop important (faible tension d'auto-polarisation, environ -3 V pour une puissance de 10 W). Alors que la puissance aux bobines, la puissance au substrat, la pression et les débits de gaz sont inspirés des conditions habituelles pour la plupart des produits gravés chez Teledyne DALSA, les temps de chaque cycle (dépôt et gravure) ont été choisis afin de s'assurer d'obtenir un plasma stable sur une période assez longue pour l'obtention de données électriques et spectroscopiques satisfaisantes.

Tableau I – Conditions expérimentales des cycles de gravures et dépôts utilisés pour la gravure du silicium par le procédé Bosch.

	Gravure	Dépôt
Puissance aux bobines [W]	3500	2500
Puissance au porte-substrat [W]	150	10
Temps du cycle [s]	10	4
Pression [mTorr]	60	20
Débit SF₆ [sccm]	380	-
Débit C₄F₈ [sccm]	-	190
Débit Ar [sccm]	20	10
Température du substrat [°C]	5	5

L'étude de la gravure et du plasma a d'abord été effectuée pour un seul cycle de gravure et de dépôt, puis un échantillon complet et finalement pour plusieurs échantillons. Puisque le dépôt de polymère se fait sur le substrat mais aussi sur toutes les parois du réacteur, un plasma dit « clean » doit être produit afin de ramener les parois à des conditions semblables au début de la gravure d'un échantillon, sans quoi la gravure reproductible de plusieurs échantillons ne serait pas possible. Tel que montré par Cunge et *al.*[91], un plasma de SF₆-C₄F₈ a pour conséquence de créer une couche de polymère riche en carbone. C'est pourquoi un plasma d'oxygène (O₂) est utilisé afin de nettoyer le réacteur entre les gravures (les atomes d'oxygène réagissent avec les atomes de carbone pour former le produit volatil CO₂).

2.2.1 Sonde d'impédance

La sonde d'impédance est couramment utilisée comme diagnostic des plasmas produits par des champs rf. L'installation est simple, ne perturbe pas le plasma et permet d'analyser l'interaction entre le plasma et le substrat. La sonde de courant-tension (I-V) permet également de mesurer la phase entre ces derniers, θ , et est installée après la boîte d'accord sur la ligne de transmission au porte-substrat. Le circuit électrique équivalent (avant l'allumage du plasma) est présenté à la Figure 25 (a). Avec le plasma allumé, le circuit équivalent devient beaucoup plus complexe comme le montre l'exemple de la Figure 25 (b) pour un plasma de densité de charges uniforme. Dans ce cas, la portion plasma du circuit fait notamment intervenir des capacités pour les gaines autour du substrat et des parois (C_a et C_b), des diodes pour le courant de déplacement dans les gaines (D), une capacité pour le gaz (C_θ), une résistance du plasma (R_p) pour le chauffage Ohmique, une inductance du plasma (L_p) dû au mouvement oscillatoire des électrons (associé à la fréquence plasma électronique), ainsi que les résistances des gaines associées au chauffage stochastique (R_a et R_b). Dans ce travail, vu la complexité de la configuration géométrique du réacteur et donc des caractéristiques du plasma correspondantes, nous n'avons pas tenté de modéliser le plasma au moyen d'un circuit équivalent. Nous ne sommes donc contents de mesurer l'impédance globale de la ligne transmission (partie réelle et imaginaire, voir plus bas) qui tient compte de manière macroscopique de l'ensemble de ces éléments microscopiques du circuit équivalent.

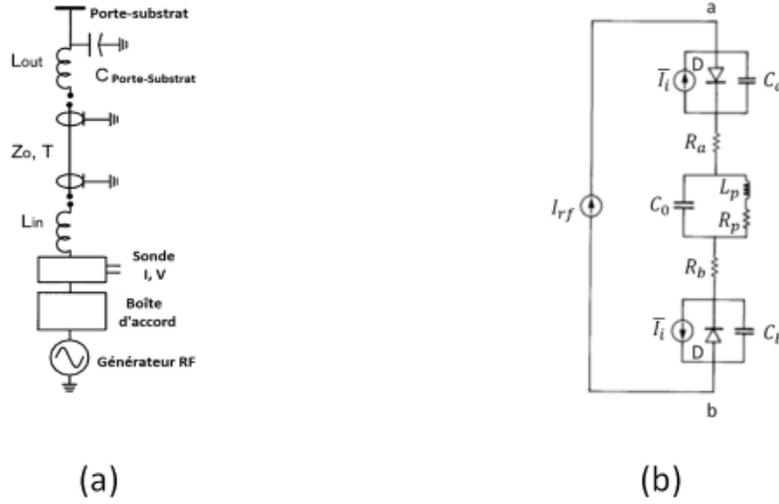


Figure 25 – (a) Diagramme du circuit équivalent pour l'autopolarisation d'un substrat, incluant la sonde de courant-tension [92]. L_{in} est l'inductance associée à la sonde, Z_0 et T l'impédance caractéristique et la longueur électrique de la ligne de transmission, L_{out} l'inductance à la sortie de la ligne de transmission et $C_{porte-substrat}$ la capacitance du porte-substrat. (b) Diagramme du circuit équivalent pour la portion plasma avec une densité uniforme de charges ainsi que les gaines sur le port-substrat et les parois du réacteur [93]. C_a et C_b représentent la capacitance pour les gaines autour du substrat et des parois, D le courant de déplacement dans les gaines, C_0 la capacitance du gaz, R_p et L_p la résistance et l'inductance du plasma respectivement. La résistance des gaines est quant à elle représentée par R_a et R_b .

Un exemple de signal brut d'impédance est présenté à la Figure 26 pour des cycles de gravure et de dépôt. De manière générale, l'impédance (Z) mesurée est constituée d'une partie résistive, réelle (R), et réactive, imaginaire (X). Cette dernière partie est une superposition d'une composante inductive (L) et capacitive (C).

$$|Z| = \left| \frac{V}{I} \right| = |R + X| = \left| R + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) \right| \quad (7)$$

Puisque la sonde mesure également θ , l'obtention des parties résistives et réactives se fait en projetant Z sur le plan réel ou imaginaire tel que présenté à l'équation (8) :

$$R = \frac{V}{I} * \cos(\theta); X = \frac{V}{I} * \sin(\theta) \quad (8)$$

Le signal peut ainsi être analysé en fonction de ses différentes parties, réelle et imaginaire, pour connaître le facteur (résistance, capacitance, inductance) prépondérant influençant l'impédance.

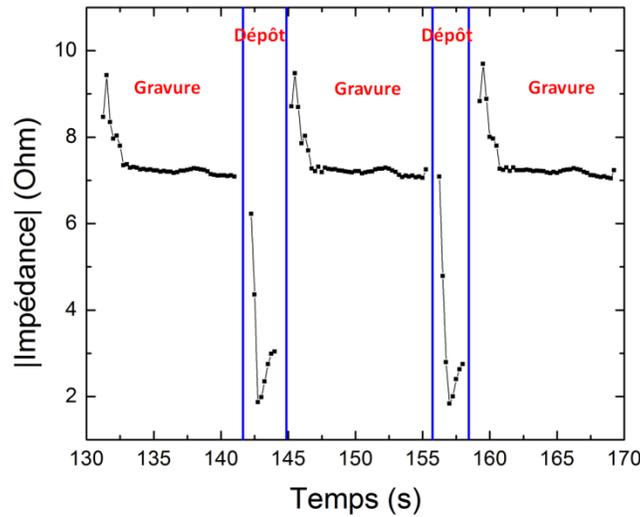


Figure 26 – Exemple de mesures temporelles d'impédance pour trois cycles de gravure (cycles 10 à 12) et deux cycles de dépôt (cycles 10 et 11). Les conditions opératoires telles que présentées au Tableau I.

2.2.2 Rapport de raies

La spectroscopie d'émission optique est un outil puissant pour l'étude des plasmas dont les paramètres varient rapidement dans le temps comme dans le procédé Bosch. Pour une espèce en particulier, X, l'intensité de l'émission dépendra du nombre d'espèces dans le niveau excité j. Dans le cas où le niveau excité est créé par impact électronique sur le niveau fondamental de l'atome et perdu par désexcitation radiative seulement (milieu optiquement mince), l'intensité à la longueur d'onde λ est donnée par [94] :

$$I(\lambda) = R_D(\lambda)B_{ji}k_{e,X}n_e n_X \quad (9)$$

où $R_D(\lambda)$ est la fonction de réponse du détecteur à la longueur d'onde λ , B_{ji} est le facteur d'embranchement de la raie du niveau j vers le niveau i, n_e est la densité électronique, n_X la densité du niveau fondamental de l'atome X et $k_{e,X}$ est le taux de réaction pour l'excitation.

$k_{e,X}$ est étroitement lié à la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) et donc à la température électronique dans le cas d'une distribution maxwellienne.

Afin d'obtenir des informations quantitatives quant aux concentrations d'espèces dans leur niveau fondamental, on utilise un actinomètre pour calculer un rapport de raie. Introduite simultanément par Coburn et Chen [95] et D'Agostino et *al.* [96], cette technique d'actinométrie consiste à introduire une espèce inerte possédant des états excités aux énergies de seuil et forme de section efficace pour l'excitation par impact électronique similaires aux espèces à l'étude. Cette dernière condition permet de s'affranchir de la dépendance sur la FDEE du rapport de taux de réaction (voir équation (11)).

Dans ce travail, nous désirons déterminer l'évolution de la concentration de fluor dans les plasmas de SF₆ et de C₄F₈. Pour ce faire, on utilise la raie à 703.7nm du fluor (de l'état 3p ²P⁰ à 14.7eV à l'état 3s ²P) que l'on compare à la raie d'argon à 750.4nm (de l'état 4p ²P⁰_{1/2} à 13.5eV à l'état 4s ²P⁰_{1/2}). Le rapport de ces deux raies peut donc s'écrire :

$$\frac{I_F(703.7nm)}{I_{Ar}(750.4nm)} = \frac{R_D(703.7nm)}{R_D(750.4nm)} \frac{B_{ji-F}}{B_{ji-Ar}} \frac{k_{e,F} n_e n_F}{k_{e,Ar} n_e n_{Ar}} \quad (10)$$

Ici, comme les énergies de seuil et les sections efficaces d'excitation sont similaires, le rapport de taux de réaction peut être considéré comme une constante. Pour des spectres corrigés pour la réponse spectrale de l'appareil de mesure, l'équation précédente se résume alors à:

$$\frac{I_F(703.7nm)}{I_{Ar}(750.4nm)} = C \frac{n_F}{n_{Ar}} \rightarrow n_F = c n_{Ar} \frac{I_F(703.7nm)}{I_{Ar}(750.4nm)} \quad (11)$$

Plusieurs estimations de c peuvent être trouvées dans la littérature [70], [97], [98]. Pour nos expériences, la valeur considérée fut celle obtenue par Donnelly et *al.*[70] : 2.84.

2.3 Montage substrat-tournant

Les interactions plasma-parois et plasma-substrat jouent un rôle primordial dans la gravure de matériaux, d'où l'importance de développer des techniques permettant des études détaillées des divers phénomènes mis en jeu. Pour isoler les aspects reliés aux parois du réacteur dans les plasmas de SF₆ et de C₄F₈, nous avons effectué des mesures sans substrat de Si (et donc sans gravure) dans un réacteur offrant plus de souplesse au niveau des diagnostics

que celui du réacteur industriel localisé chez Teledyne DALSA. La Figure 27 montre le schéma d'un réacteur commercialisé par Plasmionique localisé dans les laboratoires de l'Université de Montréal. Inspiré par les travaux du groupe du professeur Donnelly à l'Université de Houston [12], [99], [100], ce réacteur est muni d'un module « substrat-tournant » dédié à des études fondamentales des interactions plasmas-parois. Le module est placé près des parois de la chambre principale (dans laquelle le plasma est créé) et relié à une chambre d'analyse à ultra haut-vide par pompage différentiel (2 étages avec écumoirs avec un gap de 100 μ m). Un tel système permet d'obtenir une chute de pression d'environ 4-5 ordres de grandeur entre la chambre principale et la chambre d'analyse. Cette dernière peut recevoir un spectromètre des électrons Auger pour la caractérisation de la chimie de surface du substrat-tournant ou un spectromètre de masse pour l'étude des produits de désorption du substrat-tournant. Plus précisément, le substrat-tournant est un cylindre en acier inoxydable (de même nature que les parois du réacteur) posé sur un moteur de marque Koford conçu pour des conditions à ultra haut vide. Les modèles 9999 et 2668 utilisés peuvent atteindre des vitesses de rotation maximales de 120000 rpm et 64000 rpm respectivement.

Dans ce travail, nous nous sommes restreints à la caractérisation du plasma dans la chambre principale, sans vraiment avoir recours au module substrat-tournant et la chambre d'analyse. Cependant, pour éviter un traitement sélectif d'une portion de la surface du substrat-tournant, nous avons maintenu une fréquence de rotation constante de 2000 rpm. Plus précisément, la partie du réacteur servant à créer le plasma comporte :

- Un générateur rf à 13.56MHz relié à la source inductive via une boîte d'accord qui permet l'adaptation d'impédance.
- Une bobine planaire comme source dispositif de couplage.
- Une fenêtre de quartz comme interface entre le plasma et la source inductive.
- Les bombonnes de gaz du SF₆, C₄F₈ et Ar reliées aux entrées des gaz dont le débit est contrôlé par un débitmètre massique.

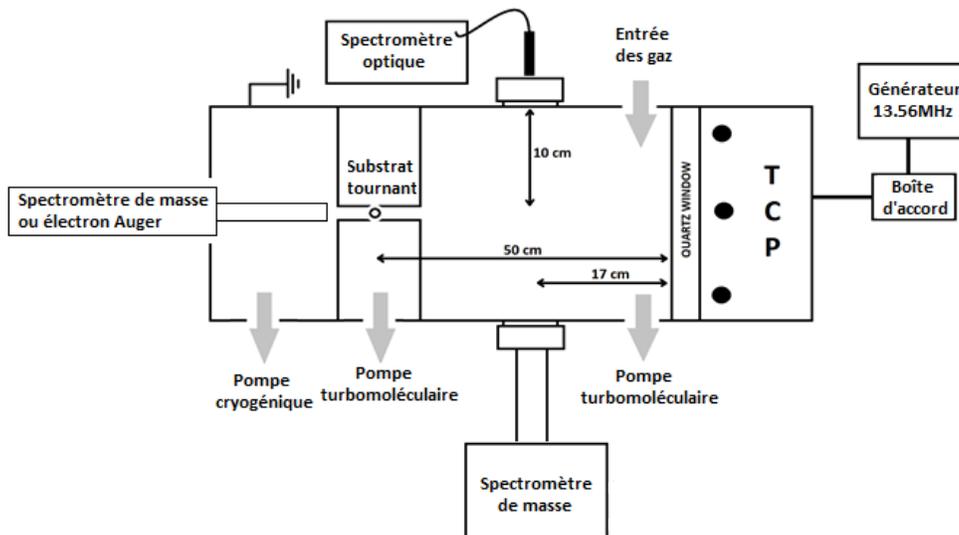


Figure 27 – Schéma du réacteur TCP de Plasmionique avec le module substrat-tournant. Le plasma est produit par couplage inductif avec une bobine planaire et les trois chambres pompées de manière distinctes permettent un système de pression différentielle. Aucun porte-substrat n'est inséré dans le réacteur et la température des parois n'est pas contrôlée. Le volume du plasma est de 15700 cm^3 .

Comme le montre le schéma de la Figure 27, ce réacteur a été conçu de manière à pouvoir utiliser plusieurs outils de caractérisation du plasma. Comme précédemment, il peut être étudié par spectroscopie optique, grâce à une fibre optique double située sur une fenêtre de la chambre et reliée aux spectromètres AVANTES décrits plus haut. Nous avons également eu recours à un spectromètre de masse commercialisé par Hiden Analytical (Figure 28). Ce système utilise un secteur électrostatique comme filtre en énergie et un système à tiges quadripolaires comme filtre en masse. Il permet l'analyse des neutres et des ions (positifs et négatifs) dans le plasma. Dans ce travail, les ions négatifs n'ont cependant pas été mesurés puisqu'ils n'interviennent pas directement dans la gravure du silicium.

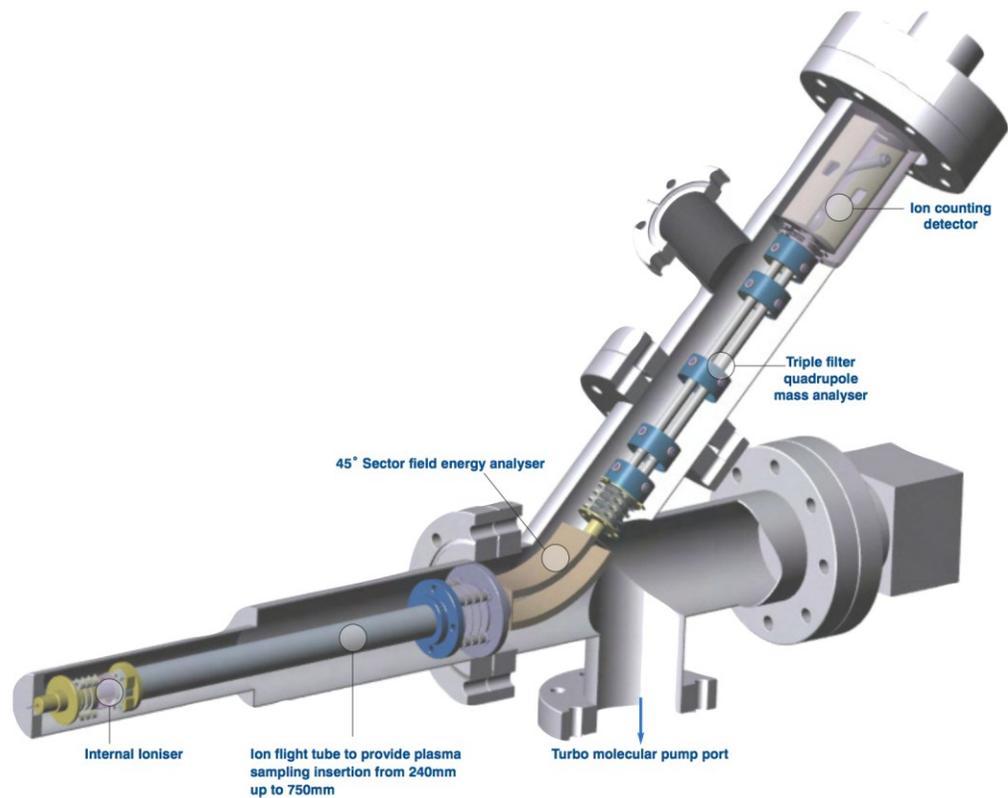


Figure 28 – Schéma du spectromètre de masse EQP commercialisé par Hiden Analytical montrant les 4 composantes importantes du spectromètre; l'ioniseur, le filtre en énergie, le filtre en masse et le détecteur. (Tiré de [101])

Pour nos mesures sur ce réacteur, nous avons utilisé des temps de cycle de 30s pour le SF₆ et 10s pour le C₄F₈. Afin de voir l'interaction entre chacun des cycles, le plasma de SF₆ est maintenu à 30mT pour un débit de 13sccm de SF₆ et 5sccm d'Ar et une puissance fournie de 600W. Le plasma de C₄F₈ est maintenu à 15mT pour un débit de C₄F₈ de 8sccm et 5sccm d'Ar toujours à 600W transmis par le générateur. Le tout est répertorié au Tableau II.

Tableau II - Conditions expérimentales des cycles de gravures et dépôts utilisés pour l'étude du réacteur substrat-tournant.

		Gravure	Dépôt
Puissance aux bobines	[W]	100-600	100-600
Temps du cycle	[s]	30	10
Pression	[mTorr]	30	15
Débit SF₆	[sccm]	13	-
Débit C₄F₈	[sccm]	-	8
Débit Ar	[sccm]	5	5

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents montages expérimentaux utilisés pour l'analyse du procédé Bosch destiné à la gravure profonde du silicium. Les outils de diagnostics du plasma et de l'interaction plasma-surface ont été élaborés. Dans les chapitres suivants, nous exposerons les résultats de notre caractérisation temporelle d'un réacteur industriel lors de la gravure profonde du silicium afin de mieux comprendre les dérives de procédé. À cela s'ajoute la caractérisation par spectrométrie de masse des plasmas utilisés dans le procédé Bosch pour de futures études fondamentales des interactions plasmas-parois à l'aide d'un module substrat-tournant.

Chapitre 3

Caractérisation électrique et spectroscopique

3.1 Introduction

Nous avons décrit au chapitre 1 les mécanismes de gravure profonde du silicium dans les plasmas de SF_6 et de C_4F_8 (procédé Bosch). En particulier, le silicium est gravé chimiquement par le fluor atomique dans un plasma de SF_6 alors que la passivation des parois s'effectue par le dépôt d'un polymère fluorocarboné dans un plasma de C_4F_8 . Dans les deux cas, les ions positifs jouent un rôle important, notamment pour la désorption du polymère au bas de la tranchée et comme apport d'énergie externe au cours de la formation de la couche fluorocarbonée. Dans ce chapitre, nous effectuons une analyse temporelle de la gravure d'un substrat de silicium dans le réacteur à couplage inductif de Teledyne DALSA décrit au chapitre 2. Nous présentons d'abord un exemple de signal électrique obtenu pour un seul cycle de gravure et pour la gravure d'un échantillon complet. Par la suite, en combinant la caractérisation électrique avec la spectroscopie d'émission optique, il est possible de mettre en évidence des phénomènes provenant des interactions plasma-parois et plasma-substrat. Ceci est également effectué sur plusieurs substrats dans le but de mieux comprendre certains mécanismes menant aux dérives de procédés. Finalement, l'impact du conditionnement des principales pièces du réacteur sur le signal d'impédance est étudié.

3.2 Description générale des signaux électrique et optique

3.2.1 Signal électrique

Nous avons mentionné à la section 2.2.1 qu'une sonde d'impédance fut installée sur la ligne de transmission rf au porte-substrat, après la boîte d'accord. Ce système nous permet de mesurer le courant, la tension et la différence de phase entre ces derniers. Ce signal peut ainsi être analysé en fonction de ses composantes réelle (résistive) et imaginaire (réactive). Un exemple de courbe d'impédance pour un seul cycle de gravure dans le plasma de SF_6 , le 10^{ème}, dans les conditions expérimentales présentées au Tableau I, est présentée à la Figure 29 (a).

L'impédance varie rapidement lors de la première seconde avant de se stabiliser autour de quelques ohms. On note néanmoins une légère « anomalie », soit un léger maximum, autour de 7 secondes; nous reviendrons sur ce point un peu plus tard.

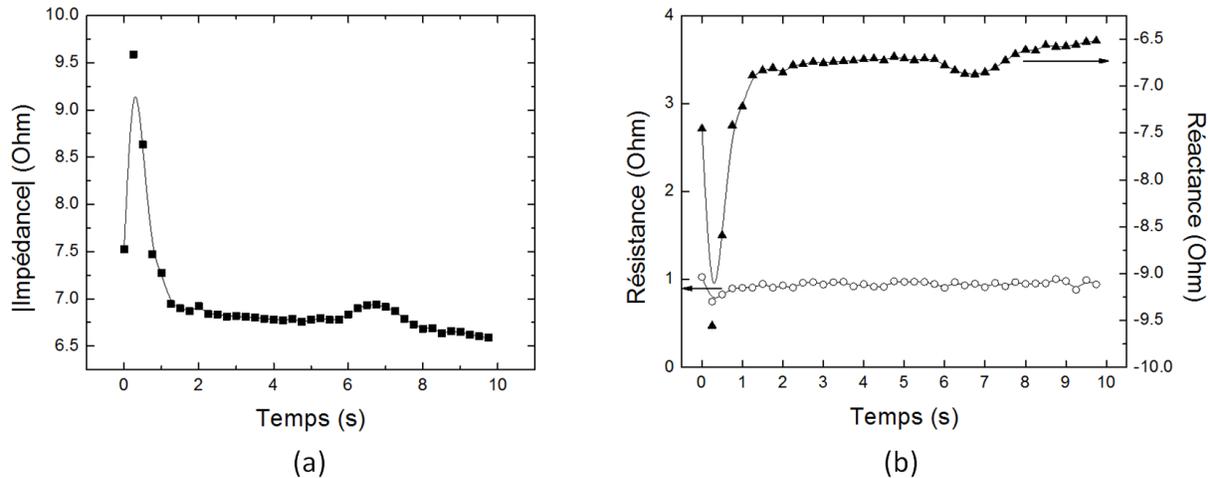


Figure 29 - (a) Courbe d'impédance obtenue lors du 10^{ème} cycle de gravure d'un échantillon de silicium. Le cycle a une durée de 10s dans un plasma de SF₆/Ar à 60mTorr, un débit total de 400sccm, une puissance appliquée aux bobines de 3500W et au porte-substrat de 150W. (b) Courbe d'impédance décomposée en ses parties réelle (résistance, ○) et imaginaire (réactance, ▲).

Dans le but d'obtenir une meilleure compréhension du signal électrique et des phénomènes physiques sous-jacents, nous avons décomposé l'impédance mesurée en ses parties réelle et imaginaire. Les données sont portées à la Figure 29 (b). On remarque que la partie résistive est comme attendue dans les plasmas rf très faible et peut être considérée comme constante au cours du cycle. En revanche, la réactance varie fortement dans le temps et suit une tendance similaire à celle de l'impédance. Sur l'ensemble du cycle de gravure présenté, les valeurs de réactance sont négatives. Ceci nous indique que la partie capacitive ($\frac{1}{\omega C}$) domine la partie inductive (ωL) (voir équation (7)). La valeur de ω étant constante, ce ne sont que les valeurs de L et de C qui affectent X et donc Z . En se référant au diagramme du circuit équivalent de la ligne de transmission pour l'auto-polarisation avec et sans plasma (Figure 25), la partie la plus susceptible de varier dans le temps au cours de la gravure dans le

plasma de SF₆ est justement la capacitance au voisinage du porte-substrat. Comme le substrat de silicium est conducteur et que la résine et le polymère fluorocarbonné sont diélectriques, toute modification du polymère et/ou de la résine devrait se manifester sur la capacitance globale du circuit équivalent, et par conséquent, sur le signal de réactance.

Ces aspects sont confirmés par l'évolution du signal électrique dans un cycle de dépôt dans le plasma de C₄F₈ immédiatement après le cycle de gravure dans le plasma de SF₆ comme l'illustre, à titre d'exemple, la Figure 30. En particulier, la réactance décroît avec le temps de dépôt, ce qui cohérent avec un changement de capacitance résultant du dépôt d'une couche de polymère fluorocarbonnée sur le substrat ainsi que sur les parois du réacteur. Bien que la résistance demeure à nouveau constante et faible sur tout le cycle de dépôt, la norme de l'impédance ne semble pas a priori suivre le comportement de la réactance. Ceci s'explique toutefois par un changement de signe de la réactance, passant du positif ($\frac{1}{\omega C} > \omega L$, milieu inductif) au négatif ($\frac{1}{\omega C} < \omega L$, milieu capacitif) au milieu du cycle de dépôt. De plus, on note que le signal n'est enregistré que pendant deux secondes sur les quatre secondes du cycle de dépôt afin de bien séparer le signal d'un cycle de gravure de celui d'un cycle de dépôt.

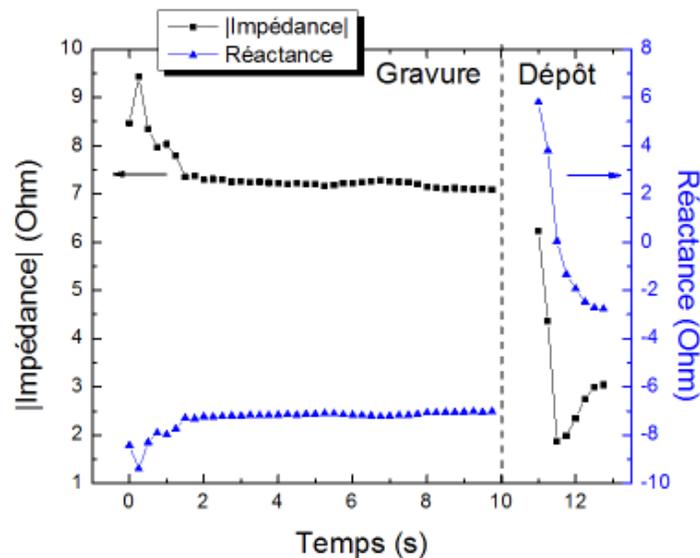


Figure 30 – Courbe d'impédance (■) obtenu pour le 10^{ème} cycle de gravure et de dépôt superposé à l'évolution de sa composante réactive (▲). Tel que décrit au chapitre 2, le cycle de dépôt a une durée de 4 secondes dans un plasma C₄F₈/Ar à 20mTorr, un débit total de 200sccm, une puissance appliquée aux bobines de 2500W et au porte-substrat de 10W durant 2 secondes.

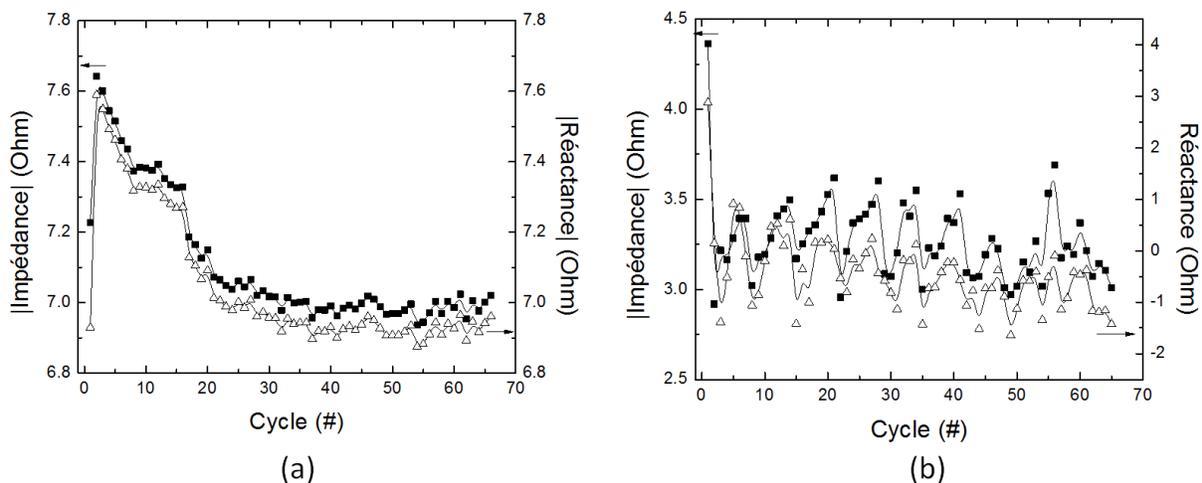


Figure 31 – (a) Courbes d'impédances (■) et réactances obtenues (Δ) lors de la gravure complète d'un échantillon. La valeur moyenne de l'impédance lors de chaque cycle de gravure est superposée à la valeur moyenne de la réactance. (b) Ceci est également effectué pour chacun des cycles de dépôt de polymère.

La Figure 31 présente l'évolution de la valeur moyenne de l'impédance et de la réactance au cours de l'ensemble des cycles de gravure (a) et de dépôt (b), et ce, pour les 66 cycles gravure-dépôt d'un échantillon de silicium. On note que la valeur moyenne de l'impédance (et donc de la réactance) décroît rapidement lors du premier tiers du procédé puis se stabilise jusqu'à la fin. Quant au cycle de dépôt, l'impédance varie fortement d'un cycle à l'autre sans réelle tendance. Puisque la puissance rf fournie au porte-substrat pendant le dépôt est faible, les signaux mesurés (V et I) le sont également, d'où les plus fortes variations. Dans ce contexte, nous avons décidé pour la suite de nos travaux de concentrer nos efforts sur la signature électrique des cycles de gravure dans le plasma de SF₆.

3.2.2 Signal optique

La sonde d'impédance ne permettant pas d'analyser directement ni les propriétés physico-chimiques du plasma, ni celles des interactions plasma-substrat et plasma-parois, nous avons décidé de la combiner à des mesures de l'émission optique au-dessus du substrat tel que décrit sur le schéma du réacteur présenté au chapitre 2. Autant dans le cycle de gravure dans le plasma de SF_6 que dans le cycle de dépôt dans le plasma de C_4F_8 , le temps d'intégration du détecteur du spectromètre (~ 10 ms) était beaucoup plus faible que le temps de gravure (10 s) et de dépôt (4 s), offrant ainsi la possibilité de résoudre temporellement l'évolution des spectres optiques au cours des cycles de gravure et de dépôt. La Figure 32 présente un exemple de spectre au cours du procédé Bosch pour un cycle de gravure dans un plasma de SF_6 . Les principales raies et bandes d'émission observées sont reportées au Tableau III.

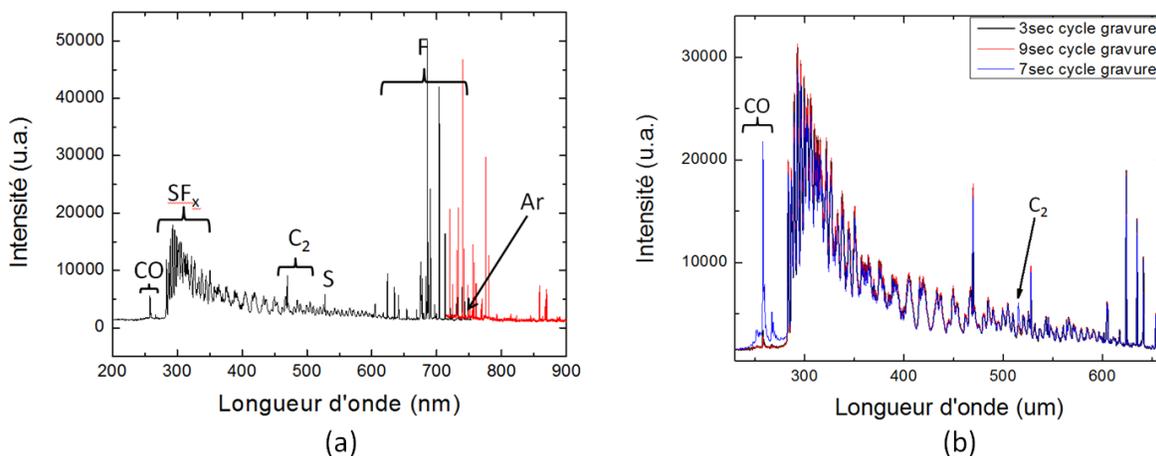


Figure 32 – Exemple de spectre d'émission optique d'un plasma de SF_6 durant un cycle de gravure d'un échantillon de silicium par le procédé Bosch (a). Évolution temporelle de l'émission optique lors d'un cycle de gravure du procédé Bosch pour les longueurs d'ondes de 250nm à 650nm (b).

Comme le montre la Figure 32, les raies d'émissions du fluor sont importantes en intensité résultant des fortes probabilités d'émission spontanée de ces niveaux ainsi que du fort degré de dissociation atteint dans les plasmas à couplage inductif de haute densité de puissance (53 mW/cm^3). Tel que discuté au chapitre 2, nous avons utilisé la raie du fluor à

703.7nm ainsi que celle de l'argon à 750.4nm pour la détermination de la densité d'atomes de fluor. Pour les conditions opératoires du spectre présenté à la Figure 32, cette densité de F est $\sim 2.4 \times 10^{15}$ atomes/cm³, soit $\sim 30\%$ du fluor total disponible. Ainsi, même si le SF₆ est fortement dissocié dans les conditions de haute densité de puissance étudiées, la chaîne de dissociation du SF₆ demeure loin d'être complète. Nous reviendrons sur ce point avec nos mesures de spectrométrie de masse au chapitre 4.

Comme les mesures de spectroscopie sont réalisées en présence d'un substrat de silicium, on pourrait s'attendre à observer l'émission de produits de réaction comme le SiF_x dans le bleu et l'UV. Cependant, le spectre est dominé par l'émission des produits de dissociation du SF₆, SF_x, $x=1-5$, comme le montre la Figure 32. En effet, puisque la chaîne de dissociation du SF₆ n'est pas complète (voir plus haut), un ensemble de bandes rapprochées (ou continuum) d'émission lié aux produits fluorosulfurés apparaît dans l'UV avec un maximum à 283.9nm [102], [103]. Les bandes d'émission liées au C₂, 516.5nm entre autres, sont aussi observables. Celles-ci peuvent être attribuées à la désorption de la couche de passivation fluorocarbonée. Comme les parois sont formées d'alumine, la phase gazeuse comporte inévitablement une contamination en atomes d'oxygène due au bombardement ionique des parois. Par conséquent, le CO, 251.1nm et 266.5nm, et CO⁺, 257.8nm, sont également identifiables sur le spectre de la Figure 32. Ces émissions du C₂, CO et CO⁺ sont très intéressantes puisque, comme le montre la Figure 32 (b), elles évoluent de manière particulière durant un cycle de gravure. Nous reviendrons sur ces aspects plus loin.

Tableau III – Longueurs d’ondes prépondérantes dans le plasma de SF₆ associées aux transitions de certaines espèces (atomes et molécules). (Tirés de [102]–[106])

Transition	Molécule	Longueur d’onde (nm)	Notes
3p ⁴ S ⁰ → 3s ⁴ P	F	624	
3p ⁴ S ⁰ → 3s ⁴ P	F	634.9	
3p ⁴ D ⁰ → 3s ⁴ P	F	685.6	
3p ⁴ D ⁰ → 3s ⁴ P	F	690.2	
3p²P⁰ → 3s²P	F	703.7	
3p ⁴ P ⁰ → 3s ⁴ P	F	739.9	
3p ² D ⁰ → 3s ² P	F	775.5	
3p ² D ⁰ → 3s ² P	F	780	
Différentes bandes	SFx	283.9	Début de l’émission
4p²P⁰_{1/2} → 4s²P⁰_{1/2}	Ar	750.4	
4p ² P ⁰ _{3/2} → 4s ² P ⁰ _{3/2}	Ar	751.5	
5p ³ P → 4s ³ S ⁰	S	527.9	
A ³ Π _g - X ¹ Π _u	C ₂	473.7	Système moléculaire Swan
A ³ Π _g - X ¹ Π _u	C ₂	516.5	Système moléculaire Swan
A ³ Π _g - X ¹ Π _u	C ₂	563.5	Système moléculaire Swan
a ³ Π - X ¹ Σ	CO	251.1	Bande de Cameron
b ³ Σ - a ³ Π	CO	266.5	Bande 5B
B ² Σ - X ² Σ	CO+	257.8	1er système négatif

Un exemple de spectre d’émission optique du plasma de C₄F₈ est présenté à la Figure 33. Pour ce type de plasma, l’émission est dominée par le C₃ à 405nm et le système Swan du C₂ avec un maximum d’intensité à 516.5nm [104]. L’émission du fluor atomique est aisément observable tout comme les bandes liées au CF₂. D’après les travaux de Labelle *et al.* [85] discutés précédemment, ce type de spectres est caractéristique d’un plasma de C₄F₈ fortement dissocié, dans lequel les produits de dissociations primaires (CF₂) sont minoritaires. Dans ces conditions, la couche de polymère déposée sera riche en CF₂ (rappelons que le dépôt s’effectue par un mécanisme en deux étapes, impliquant une première adsorption du CF puis une adsorption subséquente de F). Quant à la densité de F, nous l’avons estimée par actinométrie à $\sim 1.5 \times 10^{14}$ atomes/cm³, soit $\sim 13\%$ du F présent dans le C₄F₈. Considérant la chaîne de dissociation de cette molécule et des coefficients de réaction menant à la libération de F (voir Tableau V), une telle présence de F est en accord avec les conclusions de Labelle *et al.* [85]. Ce sont en effet ces conditions opératoires qui sont propices au procédé Bosch pour obtenir un plasma-polymère riche en CF₂ pouvant être gravé rapidement par bombardement ionique lors du passage du plasma de C₄F₈ au plasma de SF₆ [107].

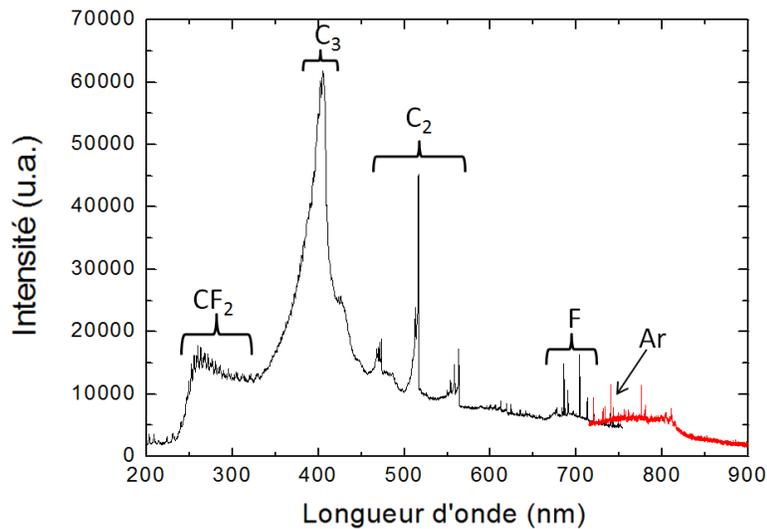


Figure 33 – Exemple de spectre d'émission optique d'un plasma de C_4F_8 durant un cycle de passivation du procédé Bosch.

3.3 Analyses électrique et optique en cours de gravure

Une fois les diagnostics établis, nous avons procédé à l'analyse de l'évolution temporelle du procédé Bosch. Pour ce faire, les données obtenues par la sonde d'impédance ont été corrélées aux données récoltées par spectroscopie d'émission optique pour l'étude d'un cycle de gravure puis celle de la gravure d'un échantillon complet.

3.3.1 Étude d'un cycle de gravure

La Figure 34 présente l'évolution de la densité de fluor atomique dans le plasma de SF_6 lors d'un cycle de gravure. Ces mesures sont comparées à l'impédance qui, comme nous l'avons vu précédemment, est guidée par l'évolution de la réactance. Nous avons retenu comme exemple celles du 20^{ème} cycle, soit juste avant la zone d'impédance stable (voir Figure 31). L'alternance entre les cycles de gravure et de dépôt nécessite un ajustement « rapide » de la boîte d'accord de la ligne de transmission vers le porte-substrat, d'où les variations rapides de Z au début de chaque cycle de gravure. Par la suite, Z demeure constant avant de fluctuer légèrement autour de 7 secondes. Cette fluctuation correspond à l'anomalie notée un peu plus

haut. Quant au fluor, il est constant en début de gravure avant de diminuer considérablement au début de la variation de l'impédance en fin de cycle.

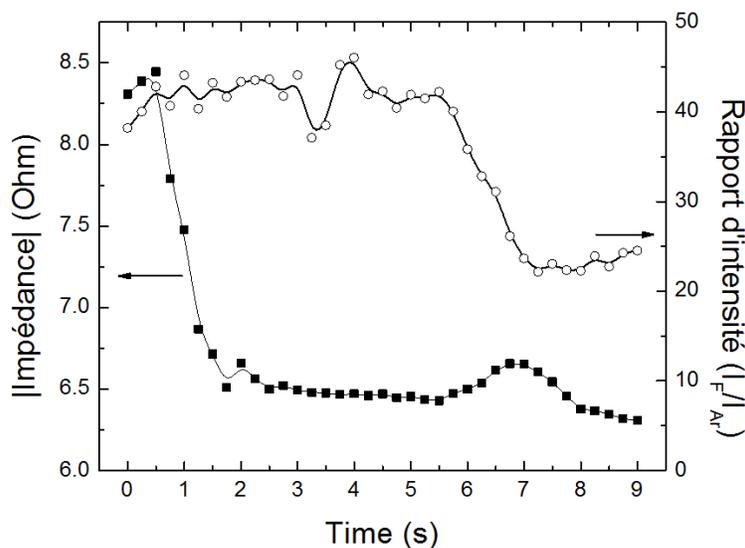


Figure 34 – Évolution de l'impédance (■) et du rapport de l'intensité de la raie 703.7nm de F sur la raie 750.4nm d'Ar (○). Ceci est obtenu pour le 20^{ème} cycle de gravure durant la gravure d'un échantillon par le procédé Bosch.

Pour mieux comprendre l'origine de ces comportements, nous les avons comparés à ceux de l'intensité des têtes de bandes du C₂ (516.4nm) et du CO⁺ (257.8nm). Les données sont présentées à la Figure 36 sous la forme d'un rapport d'intensité par rapport à la raie de l'argon à 750.4 nm. On constate que l'émission du CO⁺ et du C₂ diminue en début de cycle et passe par un léger maximum autour de 7 secondes, de manière similaire à l'impédance. Ce comportement du signal électrique semble donc associé à la désorption de produits de réaction carbonés du substrat mais aussi des parois. Plus particulièrement, la désorption semble résulter en début de cycle de réactions à la surface de la résine et aux parois, puis autour de 7 secondes de celles au fond de la tranchée. Cette interprétation est présentée de manière schématique à la Figure 35.

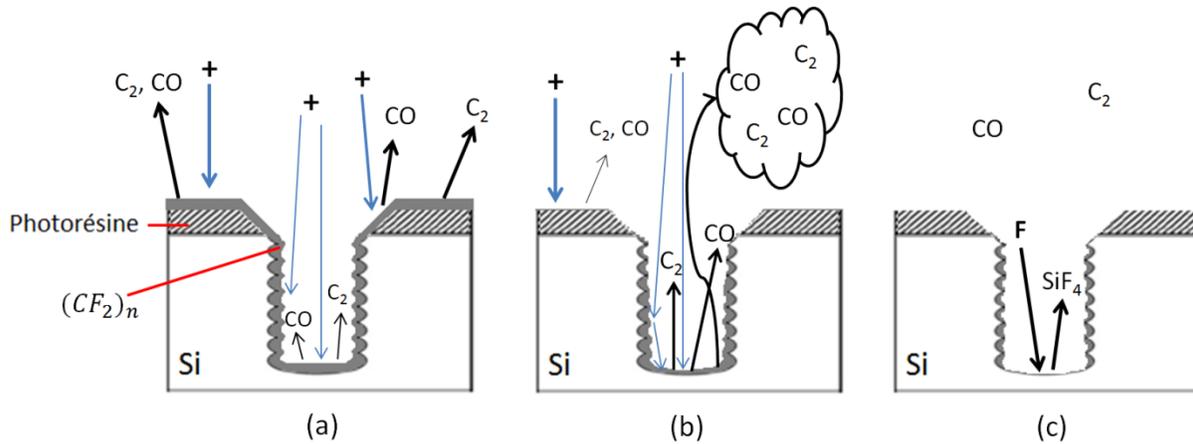


Figure 35 – Schéma des processus de libération du CO et du C_2 lors d'un cycle de gravure du procédé Bosch. (a) En tout début de cycle, la désorption des produits carbonés provient, avant tout, des interactions entre les ions et les parois et la surface de l'échantillon. (b) La couche fluorocarbonée est gravée beaucoup plus lentement au fond de la tranchée qu'en surface et le temps de transport des espèces issues du fond de la tranchée vers le plasma fait en sorte que l'émission des espèces carbonées liées à la gravure de la couche fluorocarbonée apparaît beaucoup plus tard que celle des parois, soit autour de 7 secondes. (c) Une fois la couche fluorocarbonée complètement gravée dans le fond de la tranchée il y aura gravure du silicium.

Le schéma des processus de libération du CO et du C_2 de la Figure 35 est cohérent avec la plus grande surface des parois et de la portion du substrat recouverte de photorésine par rapport à celle du substrat non recouverte de photorésine. En effet, plus la surface exposée au plasma est importante, plus la quantité de matière désorbée de celle-ci est significative et donc plus les variations en intensité du C_2 et du CO^+ sont prononcées. Ceci explique donc les variations importantes en début de cycle et plus faibles autour de 7 s. De plus, comme le flux d'ions positifs responsables de la désorption des produits carbonés est vraisemblablement plus faible au bas de la tranchée qu'à la surface du substrat et qu'un certain temps est requis pour le transport des produits de réaction du bas de la tranchée vers le plasma, il semble tout à fait logique de mesurer un décalage temporel entre la désorption des parois et de la surface supérieure du substrat par rapport à celle issue du bas de la tranchée. Ainsi, pour les conditions opératoires étudiées, le silicium au bas de la tranchée deviendrait exposé au plasma après enlèvement par bombardement ionique de la couche fluorocarbonée uniquement autour de 7

secondes, d'où la plus forte consommation de F à ce moment, menant alors à une diminution du F disponible dans le plasma (décroissance $\sim 66\%$, de 4.5×10^{15} atomes/cm³ à 1.5×10^{15} atomes/cm³). Il a toutefois été impossible de pousser plus loin (c'est-à-dire de manière quantitative) l'analyse de ces rapports d'intensité d'émission du C₂ et du CO puisque ces derniers sont fonctions, en plus des rapports de densité de chacune des espèces, de la température des électrons. Or, cette dernière n'a pas pu être déterminée dans nos travaux.

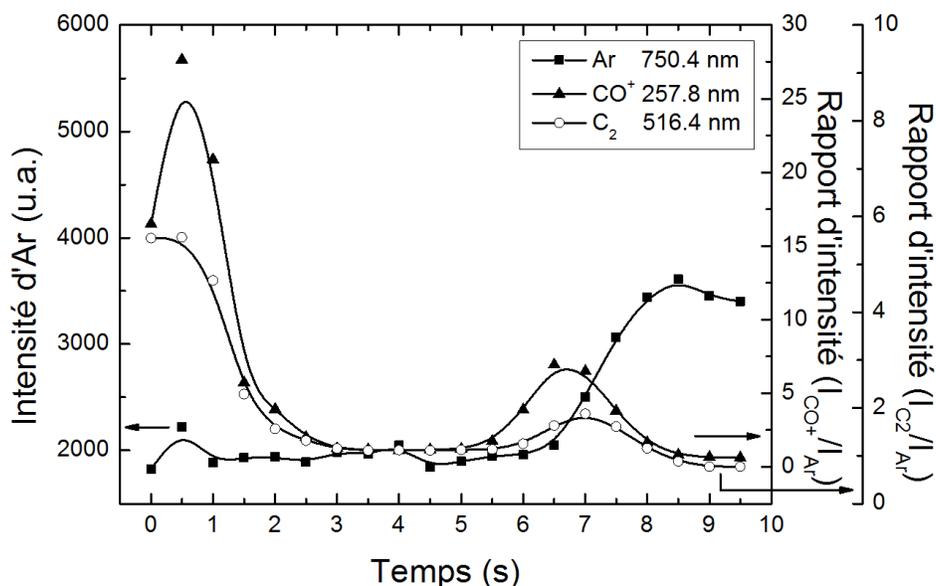


Figure 36 – Évolution de l'intensité de la raie d'argon à 750.4nm (■) et des rapports de raies pour l'émission de CO⁺ (257.8nm, ▲) et du C₂ (516.4nm, ○) relativement à l'argon.

3.3.2 Étude de la gravure d'un échantillon complet

Une fois l'étude d'un cycle de gravure dans le plasma de SF₆ réalisée, nous avons tenté d'établir des corrélations entre les mesures d'impédance et de spectroscopie au cours de la gravure d'un échantillon complet (plusieurs cycles de gravure dans le plasma de SF₆ et de dépôt dans le plasma de C₄F₈). Dans ce contexte, nous avons moyenné les valeurs d'impédance et d'intensités d'émission optique mesurées pour chaque cycle de gravure dans le plasma de SF₆. Les données correspondantes sont présentées à la Figure 37 pour un nombre

total de 66 cycles. Il est important de préciser qu'un cycle complet correspond à 10 s de gravure dans le plasma de SF₄ et 4 s de dépôt dans un plasma de C₄F₈ mais que seules les données du plasma de SF₆ sont prises en comptes dans le calcul des valeurs moyennes.

Comme le montre la Figure 37, l'impédance moyenne par cycle de gravure dans le plasma de SF₆ décroît en début de gravure de l'échantillon avant de se stabiliser vers le tiers du procédé étudié (total 66 cycles). L'émission relative du fluor suit une tendance semblable, étant très variable en début de procédé avec une décroissance plus importante autour du 15^e cycle. Cette diminution de la concentration de fluor dans le plasma peut a priori résulter soit d'une plus grande consommation de fluor, soit d'une décroissance du degré de fragmentation dans le plasma de SF₆ (due à un changement de densité ou de température des électrons). Or, une augmentation des produits de gravure est difficile à mettre en évidence par spectroscopie puisque l'émission de SiF_x n'a pas pu être observée dans nos conditions opératoires. Des mesures de spectroscopie résolues spatialement auraient pu nous renseigner sur le sujet mais un seul port avec une ligne de visée vers le substrat est disponible sur le réacteur de Teledyne DALSA. Afin de mieux comprendre l'origine physique de nos résultats expérimentaux, nous avons donc opté pour une analyse des profils de gravure par microscopie électronique à balayage (MEB). L'image obtenue est présentée à la Figure 38 (a).

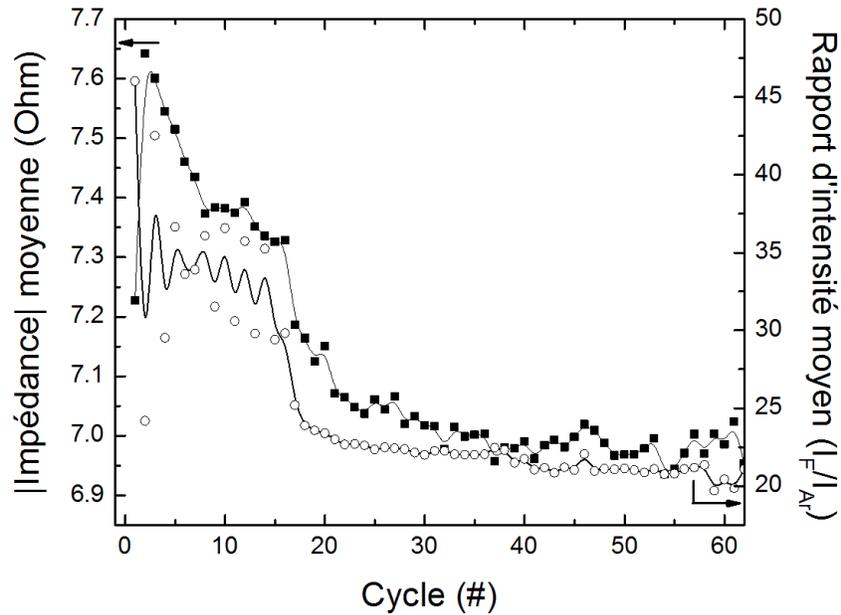


Figure 37 – Évolution de l'impédance (■) et du rapport d'intensité des raies de fluor 703.7nm relativement à l'argon 750.4nm (○) moyenné sur chaque cycle de gravure. Données récoltées lors de la gravure d'un échantillon de silicium avec une résine développée contenant plusieurs motifs.

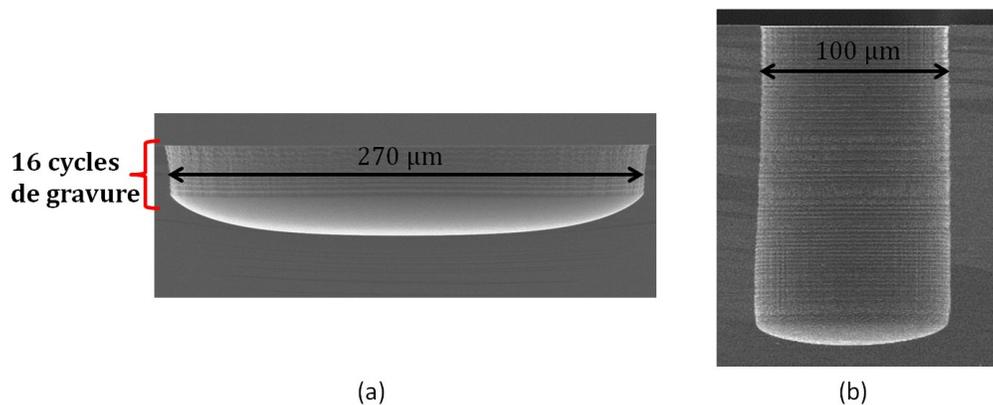


Figure 38 – Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) pour notre échantillon gravé avec une ouverture initiale de 100μm et 270μm finale (a) et pour un échantillon ayant une résine hautement sélective à la gravure avec une ouverture initiale et finale de 100μm (b).

Les images MEB indiquent que l'ouverture des profils après gravure est de 270μm alors que les plus grandes ouvertures obtenues lors du développement de la photorésine étaient de 100μm (voir Figure 38 (b)). Au cours de la gravure du silicium par le procédé Bosch,

l'alternance entre une gravure isotrope du silicium dans le plasma de SF₆ et la passivation des parois dans le plasma de C₄F₈ entraîne une ondulation dans les profils des parois (voir chapitre 1). Ceci nous permet ainsi de compter le nombre exact de cycles effectués. Or, alors qu'on s'attendait à obtenir 66 cycles de gravure (voir Figure 37), la Figure 38 (b) n'en montre que 16. Ce résultat indique que la photorésine a été attaquée en surface par la gravure de sorte que la surface de silicium originellement masquée est devenue exposée au plasma, donnant alors lieu à des motifs de gravure élargis (270µm au lieu de 100 µm) et une profondeur de tranchée moindre. Nous avons confirmé cette hypothèse en réalisant une seconde gravure dans les mêmes conditions expérimentales mais avec des résines offrant une meilleure sélectivité. Les résultats sont portés à la Figure 39.

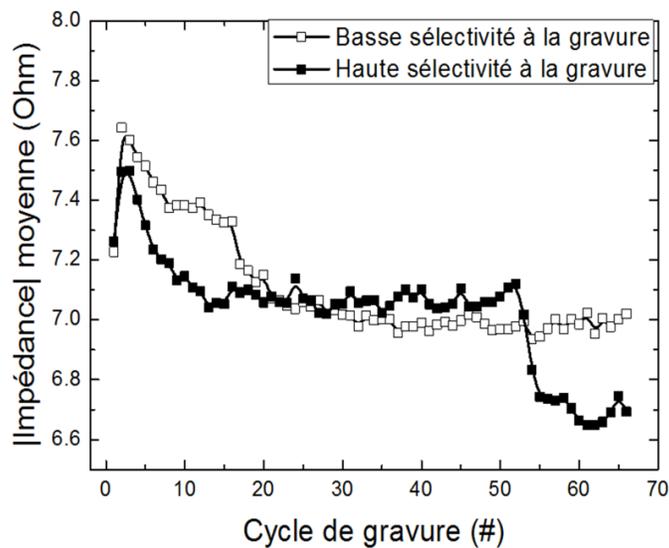


Figure 39 – Évolution de l'impédance moyenne par cycle de gravure lors de la gravure par procédé Bosch d'un échantillon de silicium avec une résine faiblement sélective à la gravure (□) et hautement sélective à la gravure (■).

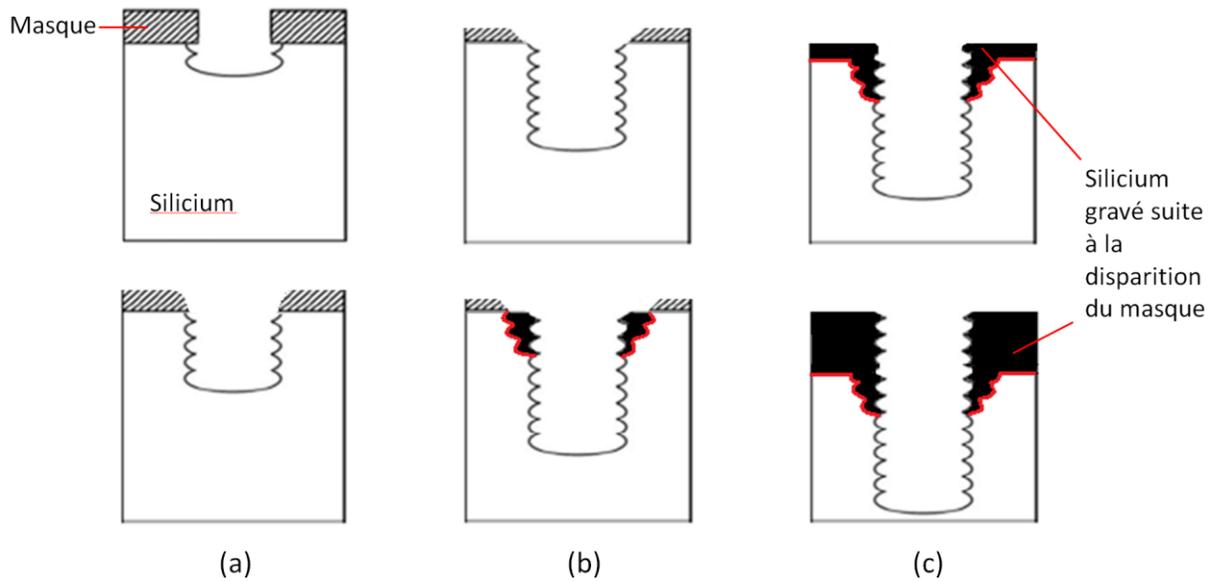


Figure 40 - Schématisation de l'attaque des parois causée par la dégradation de la résine sur un échantillon de silicium. (a) L'alternance entre les cycles de gravures et dépôts induit un profil de gravure anisotrope. (b) Le bombardement ionique lors des différents cycles de gravure provoque une dégradation de la résine, exposant ainsi le silicium. Le silicium n'étant plus protégé par le masque est gravé, provoquant un élargissement de la tranchée. La dégradation du masque induit une plus grande ouverture des motifs. (c) Une gravure complète de la photorésine aura pour conséquence la gravure de la surface entière du substrat. Tout ceci résulte en une ouverture des motifs et une profondeur de gravure plus faible que celle attendue. En noir est la partie du silicium initialement protégée par la photorésine se retrouvant gravée. La différence entre un profil de gravure où le masque résiste et ne résiste pas à la gravure est ainsi schématisée.

Alors que la décroissance rapide de l'impédance se produit vers le 16^{ème} cycle de gravure pour notre échantillon « standard », celle-ci arrive beaucoup plus tardivement (50^{ème} cycle) pour celui avec une résine plus sélective. Comme l'illustre la Figure 40, en admettant que la résine autour de l'ouverture créant le motif est affectée avant les parties se trouvant loin d'une tranchée, le profil s'élargit jusqu'au moment où le substrat entier devient exposé au plasma. Lorsque ceci se produit, la tranchée gravée ne peut plus s'élargir. En plus, la profondeur du motif ne peut plus augmenter puisque tant la surface de l'échantillon que le fond de la tranchée devient alors gravés au même rythme. La sonde courant-tension que nous

avons installée sur la ligne du porte-substrat du réacteur à gravure de Teledyne DALSA nous permet donc de détecter en cours de gravure une telle variation à la surface du substrat. En sachant que la résine peut devenir complètement gravée, il est en effet normal que la capacitance équivalente du circuit (et par conséquent la réactance et l'impédance) varie de manière significative.

Tel que mentionné plus haut, le changement de densité de fluor atomique au cours de la gravure par presque un facteur 2 (de $\sim 4.5 \times 10^{15}$ atomes/cm³ à $\sim 2.9 \times 10^{15}$ atomes/cm³ entre le début et la fin du procédé, voir Figure 37) peut a priori résulter soit d'une plus grande consommation de fluor une fois la surface de silicium complètement exposée, soit d'une décroissance du degré de fragmentation dans le plasma de SF₆ due à changement important de la chimie du plasma (augmentation des produits de désorption). Comme le montre la Figure 41, les rapports d'intensité du C₂ et du CO⁺ par rapport à l'argon varient très peu (moins d'un facteur 2) au cours du procédé, du moins beaucoup moins qu'au cours d'un cycle (variation de presque un facteur 10). Quant à la bande de SF_x, elle suit une tendance inverse à l'émission de F. On peut donc conclure que l'évolution de la population de F résulte non seulement d'une plus grande consommation par le silicium, mais aussi d'une diminution du degré de dissociation du plasma de SF₆ en présence de ce nombre plus élevé de produits de réaction.

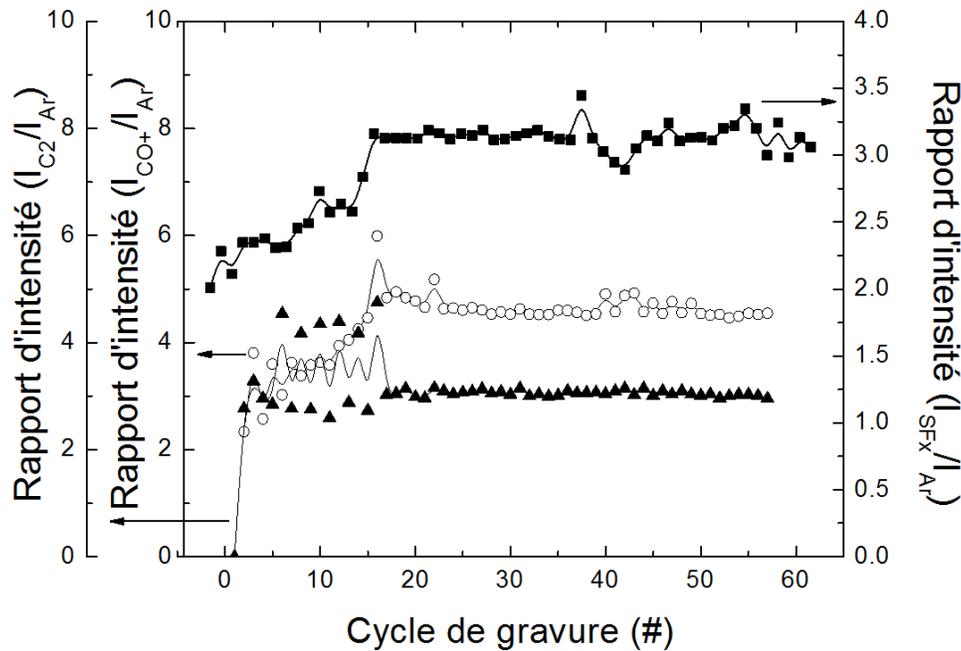


Figure 41 – Évolution de la bande d'émission de SF_x (283.9nm, ■), de la raie d'émission du CO^+ (257.8nm, ○) et C_2 (516.4nm, ▲) relativement à la raie d'argon (750.4nm) moyennées sur les différents cycles de gravure pour un échantillon complet.

3.4 Dérives de procédés

Une des grandes problématiques de l'industrie de la microfabrication est la variation dans les procédés de gravure par plasma d'un échantillon à l'autre. Ces dérives de procédés sont généralement associées aux variations des interactions plasma-parois qui perturbent la cinétique de recombinaison hétérogène des atomes et des molécules [12]. Le recours à des outils permettant de contrôler en cours de procédés ces phénomènes de dérive est ainsi devenu, au fil du temps, un incontournable. En capitalisant sur nos travaux décrits à la section précédente, nous avons examiné les signatures électrique et spectroscopique du plasma de SF_6 au cours de la gravure dans le procédé Bosch de plusieurs échantillons pour examiner ces effets. Puis, nous avons réalisé une étude plus technique du conditionnement des principales pièces du réacteur pour examiner laquelle ou lesquelles dominent les phénomènes de dérive.

3.4.1 Mise en évidence des phénomènes de dérive de la gravure

Pour mettre en évidence et étudier les phénomènes de dérive de la gravure, nous nous sommes d'abord placé dans un état favorisant l'évolution rapide des conditions des parois, soit un réacteur venant tout juste d'être nettoyé avec l'entonnoir et le réducteur (cf. montage) changés. Cinq échantillons ont ainsi été gravés l'un à la suite de l'autre en utilisant toujours les mêmes conditions opératoires. Tel que discuté dans le chapitre 2, un plasma d' O_2 est produit entre les échantillons afin d'éviter que le dépôt sur les parois du réacteur ne s'accumule de manière trop drastique, faisant alors vieillir la chambre beaucoup trop rapidement. Ce plasma dit « clean » est le même que celui utilisé en production. Les mesures d'impédance et d'émission optique du fluor sont présentées à la Figure 42.

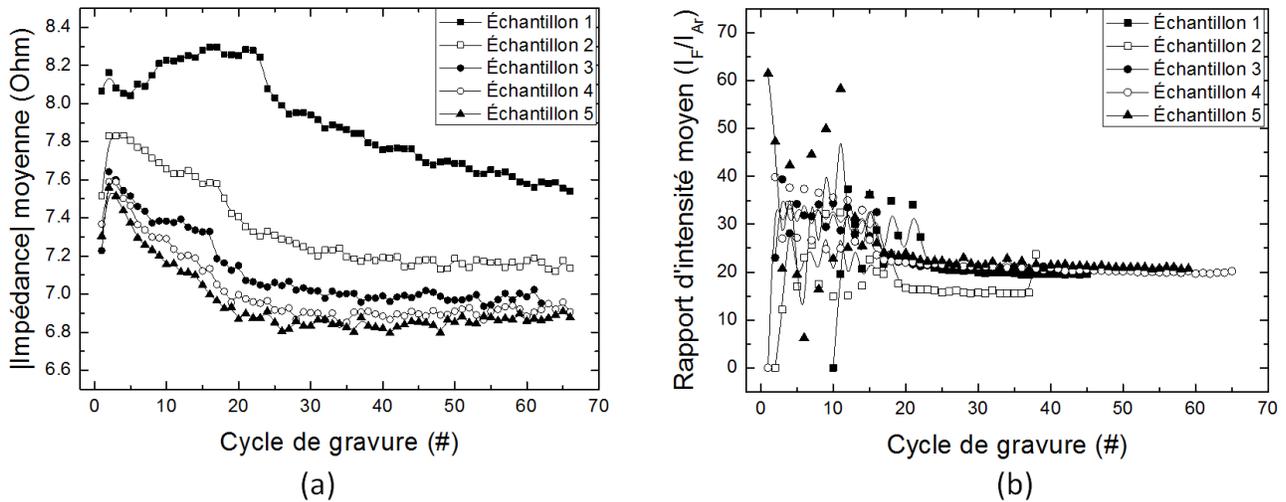


Figure 42 – (a) Évolution de l'impédance moyenne et (b) du rapport d'intensité moyen de la raie de F (703.7nm) relativement à l'argon (750.4nm) par cycle de gravure sur un échantillon complet. Ces données sont obtenues pour 5 échantillons gravés l'un à la suite de l'autre dont la gravure initiale fut effectuée après le nettoyage du réacteur.

À l'évidence, la variation de l'état des parois du réacteur se répercute directement sur les mesures d'impédance. En effet, lorsque de la transition de parois propres (alumine) à des parois recouvertes de produits de réaction de gravure et de dépôt, échantillon 1, l'impédance ne se stabilise pas en cours de procédé, signifiant que les interactions plasma-substrat et

plasma-parois sont en constante évolution. Le signal tend toutefois à se stabiliser d'échantillons en échantillons (échantillons 4 et 5), retournant progressivement aux conditions décrites à la section précédente. Un autre élément qui varie en fonction de l'état des parois est le numéro de cycle auquel l'impédance chute abruptement, point auquel la résine devient complètement gravée. Quant à la densité de fluor dans le plasma, à chaque échantillon il y a une phase où le fluor varie de cycles en cycles avant de se stabiliser vers un plateau qui semble être le même peu importe l'échantillon étudié. Ces éléments sont mis de l'avant à la Figure 43 où l'impédance moyennée sur tous les cycles de gravure est comparée à l'évolution de la profondeur de la tranchée déterminée par MEB et la densité de fluor des cycles de gravure moyennée sur chacun des échantillons. Alors que la tendance du signal d'impédance est très bien corrélée à la profondeur de la tranchée obtenue à la fin du procédé, la densité de fluor atomique moyennée n'évolue presque pas en fonction des conditions des parois. Or, comme nous l'avons démontré à la Figure 38, la profondeur de la tranchée dans les conditions étudiées dépend du moment auquel la photorésine devient complètement gravée au point de ne plus protéger efficacement le substrat de silicium. Puisque la gravure du silicium dépend de la densité de F dans le plasma et que cette dernière n'évolue pas de manière à affecter la vitesse de gravure, on conclut que c'est plutôt la sélectivité à la résine qui varie grandement avec le conditionnement des parois. Ceci est probablement lié à des changements au niveau des populations d'ions positifs généralement responsables de l'érosion des photorésines. Cependant, l'étude ces populations nécessite le recours à des diagnostics intrusifs comme la spectrométrie de masse, difficiles, voire impossibles, à mettre en place dans un réacteur industriel utilisé en mode production.

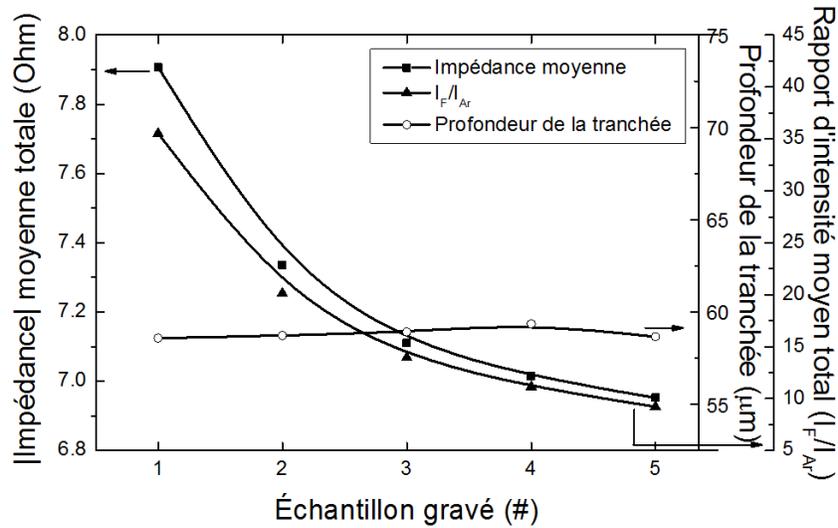


Figure 43 – L'impédance des cycles de gravure moyennée sur la gravure d'un substrat entier (■) est comparée au rapport d'intensité du F 703.7nm relativement à l'Ar 750.4nm pour les cycles de gravure également moyenné sur un substrat entier (▲) et la profondeur totale obtenue pour les tranchées d'une largeur initiale de 100 μm (○). L'échantillon 1 est gravé dans un réacteur venant d'être nettoyé, suivie des échantillons 2 à 5.

Dans le but d'approfondir l'étude sur la sélectivité à la résine en fonction des conditions des parois, des mesures d'impédance ont été prises avant (chambre du réacteur qui vient d'être nettoyée) et après conditionnement (après une étape de conditionnement du réacteur tel qu'effectué par Teledyne DALSA lors de la mise en production). En séparant les mesures d'impédances pour un échantillon entier moyenné sur les cycles avant et après la gravure de la photorésine, on obtient la Figure 44.

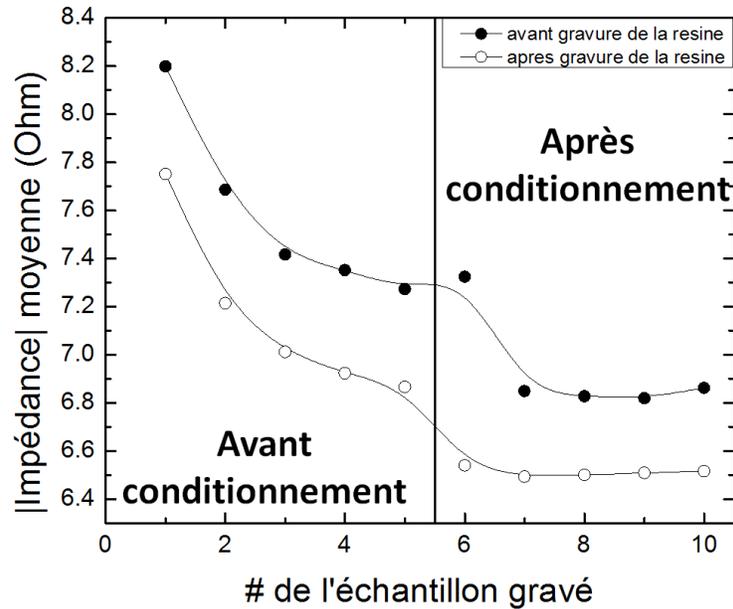


Figure 44 – Évolution de l'impédance moyenne d'une gravure entière pour des échantillons gravés avant et après conditionnement. Ceci est présenté pour l'impédance moyenne avant perte de la résine (●) et après perte de la résine (○).

Une fois le conditionnement effectué, l'impédance après gravure de la résine se stabilise et ne varie pas d'un échantillon à l'autre. En revanche, on remarque un effet important avant la gravure de la résine qui est une variation dans le signal d'impédance entre le 1^{er} échantillon et les autres malgré le conditionnement du réacteur. Ceci se nomme l'effet de la 1^{ère} tranche et est bien connu en industrie. Cet effet est perceptible par la sonde d'impédance et affecte la sélectivité à la résine. Cependant, tel que décrit au chapitre 1.3, si les espèces du plasma impliquées dans les processus de dépôt et de gravure évoluent en plus de la sélectivité à la résine, les profils de gravure seront aussi modifiés. Les échantillons 7 à 10 sont très stables du point de vue électrique. C'est ce genre de conditions que l'on souhaite obtenir en production puisque cela indique un contrôle des interactions plasma-substrats et plasma-parois, rendant ainsi le procédé de gravure reproductible d'un échantillon à l'autre.

L'effet du premier échantillon a pu également être suivi lors d'un cycle de vie complet du réacteur en étudiant l'évolution de la différence de l'impédance moyenne du premier échantillon relativement aux quatre suivants comme le montre la Figure 45. En effectuant ces gravures à quatre moments différents de la vie du réacteur, cela a permis de comprendre que plus le réacteur est exposé aux produits de gravure, moins les conditions des parois seront affectées par la gravure d'un nouvel échantillon. En revanche, dans notre cas, cet effet de 1^{ère} tranche ne disparaît jamais complètement, et ce même en fin de vie (c'est-à-dire le moment nécessitant une ouverture de la chambre et un nettoyage complet de l'ensemble des surfaces exposées au plasma).

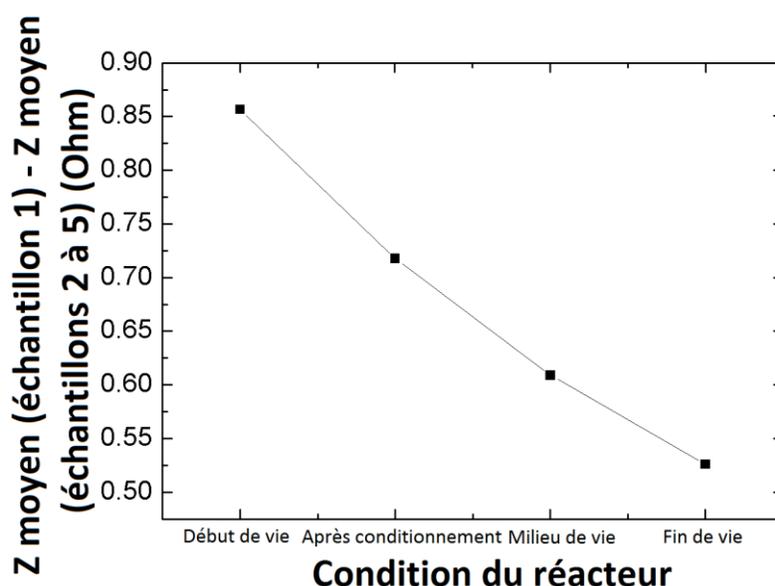


Figure 45 – Effet du premier échantillon sur l'impédance moyenne d'une gravure entière en fonction de la condition du réacteur.

Peu importe le moment de la vie du réacteur, les parois doivent être amenées dans un état contrôlé et reproductible sans quoi le résultat de la gravure par le procédé Bosch peut varier entre les différents échantillons. Dans les grandes entreprises de microfabrication où un petit nombre de produits sont fabriqués à très grande échelle (Intel ou IBM par exemple), cet effet n'est pas réellement important puisqu'un réacteur est souvent affecté à un seul produit.

En revanche, pour une plus petite entreprise comme Teledyne DALSA où un réacteur est utilisé pour une multitude de gravures différentes, des moyens doivent être mis en place afin d'éviter que cette dérive ne se produise. La sonde d'impédance que nous avons mise au point permet donc de connaître les procédés qui pourront être affectés par la gravure de divers produits dès la création d'une nouvelle recette. Ceci permettra de développer un conditionnement propice afin de ne pas obtenir des profils différents entre le premier substrat gravé et les subséquents. En revanche, la fin de vie du réacteur nécessitant un arrêt complet de la production pour le nettoyage de l'ensemble des pièces exposées au plasma est difficilement observable, contrairement au conditionnement initial où les conditions des parois varient de manière importante.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la caractérisation temporelle de la gravure du silicium par le procédé Bosch dans un réacteur à couplage inductif industriel localisé chez Teledyne DALSA. Dans un premier temps, nous avons montré que la sonde d'impédance permet de mesurer la variation de la réactance du signal, associée aux interactions plasma-substrat, autant pour un seul cycle de gravure que pour un échantillon complet. En revanche, dû à la faible intensité de la puissance appliquée durant les cycles de dépôts, les données variaient beaucoup trop d'un cycle à l'autre afin de pouvoir être traitées. Nous avons montré que la signature temporelle de l'impédance peut être corrélée aux propriétés du plasma par spectroscopie d'émission optique. Ces spectres nous indiquent que les plasmas de SF_6 et de C_4F_8 sont hautement dissociés. Dans notre cas, la couche fluorocarbonée déposée sera riche en CF_2 . En corrélant ces deux outils de diagnostics non-invasifs, la désorption de produits carbonés (CO et C_2) du substrat et des parois du réacteur durant un cycle de gravure peut être observée. L'attaque de la résine durant la gravure d'un échantillon complet peut également être détectée par la variation de Z ou l'augmentation de la consommation de produits fluorés. Dans notre cas, la variation d'échantillons en échantillons occasionnée par les effets de conditionnement des parois durant la gravure peut être attribuée à des changements au niveau de la sélectivité à la résine, concordant ainsi les images obtenues

par MEB. En effet, la densité de fluor moyenne sur un échantillon complet ne varie presque pas d'un échantillon à l'autre. De plus, l'effet de 1^{ère} tranche a pu être mis de l'avant et montré que cette dérive peut survenir en tout temps de la vie du réacteur. En ayant recours à un outil de diagnostic tel que la sonde d'impédance, il devient ainsi possible de mieux contrôler les recettes les plus sensibles à ces phénomènes dès le développement d'un nouveau produit dans le but d'en diminuer les répercussions sur la production (et les pertes pouvant être occasionnées).

Chapitre 4

Caractérisation par spectroscopie de masse

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons caractérisé électriquement et optiquement l'évolution d'un réacteur à plasma à couplage inductif lors de la gravure du silicium par le procédé Bosch. Comme ce réacteur est utilisé pour la production, il est impossible d'utiliser des diagnostics intrusifs comme les sondes de Langmuir pour déterminer l'évolution des populations ioniques et électroniques ainsi que la température des électrons, ou encore la spectrométrie de masse pour l'étude des compositions en ions positifs et en neutres réactifs. De manière complémentaire aux résultats obtenus chez Teledyne DALSA, nous avons donc également réalisé des mesures sur un réacteur à substrat-tournant destiné à des études fondamentales des interactions plasmas-parois. Dans ce réacteur, il n'y a pas de substrat de Si (et donc pas de gravure), de sorte que seuls les effets des parois sur les parois peuvent être étudiés. Dans ce contexte, nous présentons dans ce chapitre la caractérisation des plasmas de SF₆ et de C₄F₈ utilisés dans le procédé Bosch par spectrométrie de masse. L'analyse des neutres est d'abord effectuée et nous renseigne sur la chaîne de dissociation de ces deux molécules mères. Puis, la caractérisation des ions positifs présents dans chacun des plasmas est réalisée afin de connaître la nature des espèces ioniques impliquées, en particulier au niveau de l'érosion du polymère passivant.

4.2 Analyse des neutres et des ions positifs

Nous avons mentionné à la section 2.3 que le spectromètre de masse peut être utilisé pour l'analyse des ions positifs du plasma (SIMS+, de l'anglais *Secondary Ion Mass Spectrometry*) et des neutres (RGA, de l'anglais *Residual Gas Analysis*) grâce à l'incorporation d'un ioniseur à l'entrée de l'appareil, prêt du plasma.

De manière générale, en mode RGA, l'intensité du signal associé à une espèce X, S_X (comptes/s), dépend de l'efficacité de transmission et de détection du spectromètre à la masse de l'espèce X, α_X , et de la densité d'atomes de l'espèce X, n_X :

$$S_X \propto \alpha_X \left(\frac{dn_X}{dt} \right), \text{ avec } \frac{dn_X}{dt} = k_X^{iz} n_e n_X \quad (12)$$

où n_e est la densité d'électrons provenant du filament et k_X^{iz} le taux de réaction de la réaction d'ionisation par impact électronique dans le spectromètre de masse. Pour des électrons monoénergétiques, $k_X^{iz} = \sigma_X(v_e)v_e$, où v_e est la vitesse des électrons du filament (les électrons étant peu énergétiques après leur éjection du filament par émission thermo-ionique, ils sont accélérés par une tension pour atteindre les énergies cinétiques nécessaires aux processus d'ionisation) et σ_X est la section efficace pour le processus d'ionisation de l'espèce X par impact électronique (une fonction de l'énergie des électrons). $n_e v_e$ représente le flux électronique (lié au courant d'émission du filament I_e) de sorte que l'équation (12) devient :

$$S_X \propto \alpha_X I_e \sigma_X n_X \quad (13)$$

En effectuant un rapport entre deux signaux de spectrométrie de masse, on obtient alors une quantité proportionnelle à un rapport de densité d'espèces. Dans le cas d'un plasma de SF_6 , par exemple, le SF_5^+ ne peut provenir que de l'ionisation par impact électronique du SF_6 (l'ionisation directe du SF_5 vers le SF_5^+ est négligeable [63]). Ainsi, en mesurant un rapport de signaux du SF_5^+ à plasma allumé relativement à plasma éteint, il est possible de déterminer le degré de fragmentation du SF_6 dans le plasma :

$$\frac{S_{SF_5}^{on}}{S_{SF_5}^{off}} \approx \frac{\alpha_{SF_5} \sigma_{SF_6} n_{SF_6}^{on}}{\alpha_{SF_5} \sigma_{SF_6} n_{SF_6}^{off}} = \frac{n_{SF_6}^{on}}{n_{SF_6}^{off}} \rightarrow d = 1 - \frac{S_{SF_5}^{on}}{S_{SF_5}^{off}} \quad (14)$$

Dans le mode SIMS+, le signal renvoyé par le détecteur est beaucoup plus simple à analyser du fait que les ions émanant du plasma sont naturellement accélérés dans la gaine ionique au voisinage du spectromètre de sorte :

$$S_X \propto \alpha_X n_X u_X \quad (15)$$

avec u_X la vitesse de Bohm de l'espèce X. On peut alors déterminer la concentration relative de chaque espèce chargée selon l'équation:

$$\frac{S_X}{\sum_Y S_Y} = \frac{\alpha_X u_X n_X}{\sum_Y \alpha_Y u_Y n_Y} \quad (16)$$

4.2.1 Analyse du plasma de SF₆

Pour nos analyses des neutres dans le mode RGA, nous avons fixé l'énergie des électrons à 70 eV, ce qui correspond dans bien des cas au maximum des sections efficaces pour l'ionisation par impact électronique. La Figure 46 présente un exemple de spectre de masse sans plasma puis avec un plasma de 600W (voir détails des conditions opératoires au Tableau II). Sans plasma, on remarque que l'espèce principale produite par l'ioniseur (outre l'argon) est le SF₅⁺ qui, tel que mentionné précédemment, provient essentiellement de l'ionisation du SF₆ via la réaction SF₆+e⁻→SF₅⁺+F+2e [64], [109], [110]. L'ionisation du SF₆ produit également du F⁺ (et HF⁺), S⁺, SF⁺, SF₂⁺, SF₃⁺ et SF₄⁺ mais dans des proportions moindres. Lorsque le plasma est allumé, les signaux des fragments augmentent par rapport au SF₅⁺, un effet pouvant être attribué aux réactions de dissociation dans le plasma. On note néanmoins que les signaux de SF_x n'ont pas complètement disparus; ceci indique que la chaîne de dissociation du SF₆ n'est pas complète, c'est-à-dire que ce ne sont pas toutes les molécules de SF₆ qui ont été converties en atomes de soufre et de fluor (SF₆+e⁻→6F+S+e⁻).

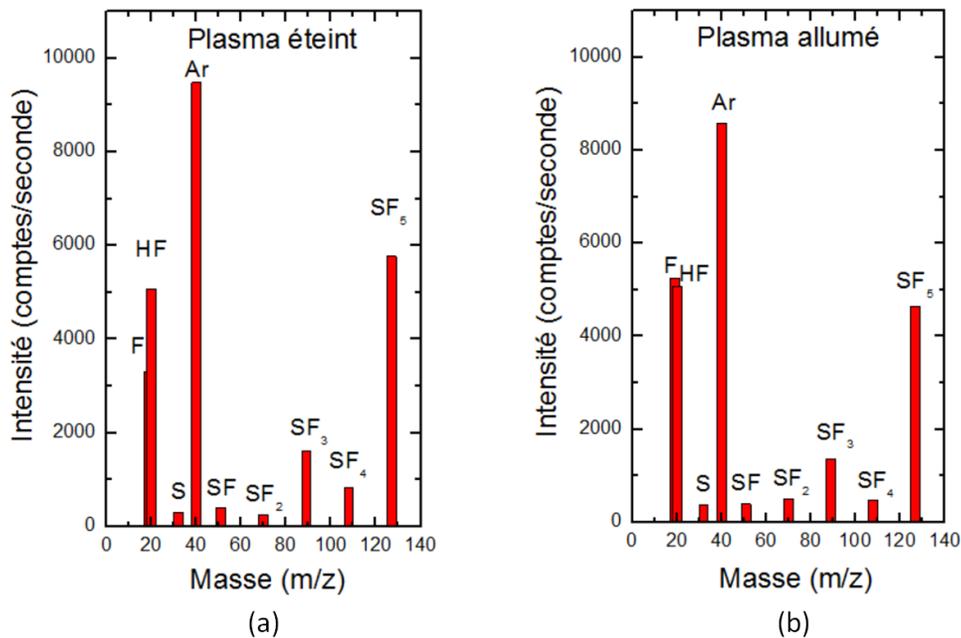


Figure 46 – Spectres des espèces neutres pour un gaz de SF₆ avec (a) le plasma éteint ou (b) allumé (puissance de 600 W) obtenus par spectrométrie de masse avec les électrons de l'ioniseur à 70 eV.

Dans le but de mieux comprendre l'évolution de la chaîne de dissociation du SF₆, nous avons étudié les concentrations relatives des espèces neutres principales en fonction de la puissance (de 100W à 600W). Les données sont tracées à la Figure 47 sous la forme d'un ratio par rapport au signal du SF₅⁺. Tel qu'attendu, en augmentant la puissance, la production de F augmente, tout comme celle de SF₃ mais dans une moindre mesure. La formation de S et SF₂ ne varie que très peu alors que le SF₄ reste constant relativement au SF₅. Ceci est en accord avec les sections efficaces de dissociations du SF₆ [63], [69] et les données expérimentales obtenues par Tuszewski & White [67] présentées au chapitre 1. En effet, les auteurs ont noté qu'en augmentant la puissance injectée dans le plasma, la production de fluor atomique est favorisée mais la chaîne de dissociation demeure incomplète.

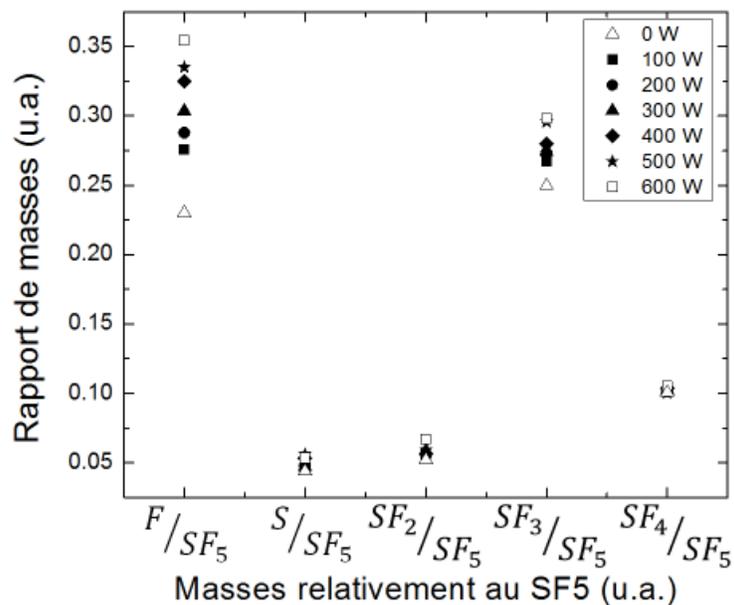


Figure 47 - Évolution du rapport des neutres dans un plasma de SF₆ relativement au SF₅ pour des puissances appliquées allant de 0 W à 600 W.

Bien qu'on puisse conclure que la dissociation du SF₆ dans les conditions opératoires étudiées soit incomplète, il est toutefois difficile de pousser l'analyse de l'ensemble des fragments beaucoup plus loin puisque la majorité des sections efficaces pour l'ionisation de ces fragments ne sont pas connues. Celles du F, du S et du SF₆ sont bien documentées mais pas celles du SF, SF₂, SF₃, SF₄ et SF₅. Nous avons donc décidé de restreindre notre étude au degré de dissociation du SF₆, équation (14), puis de la combiner à des mesures d'actinométrie pour obtenir la densité de fluor. Ces données sont présentées à la Figure 48 pour des puissances variant de 100W à 600W. Tel qu'attendu, le degré de dissociation du SF₆ augmente de 20% à 100W à 45% à 600W. De ce résultat, nous avons estimé une densité de fluor dans le cas extrême où les molécules de SF₆ dissociées conduiraient entièrement à 1 atome de S et 6 atomes de F (dissociation complète). On note que la densité de fluor maximale pouvant être obtenue de tels degrés de dissociation varie de 8.4×10^{14} atomes/cm³ à 1.8×10^{15} atomes/cm³ entre 100 et 600 W. Quant aux mesures obtenues par spectroscopie optique d'émission, elle révèle une augmentation de la densité de fluor de 2.1×10^{13} atomes/cm³ à 100 W à 3.5×10^{13} atomes/cm³ à 600 W. Ainsi, seulement ~2% du fluor total disponible par la

dissociation du SF₆ se retrouve sous forme atomique, ce qui confirme que la chaîne de dissociation est très incomplète.

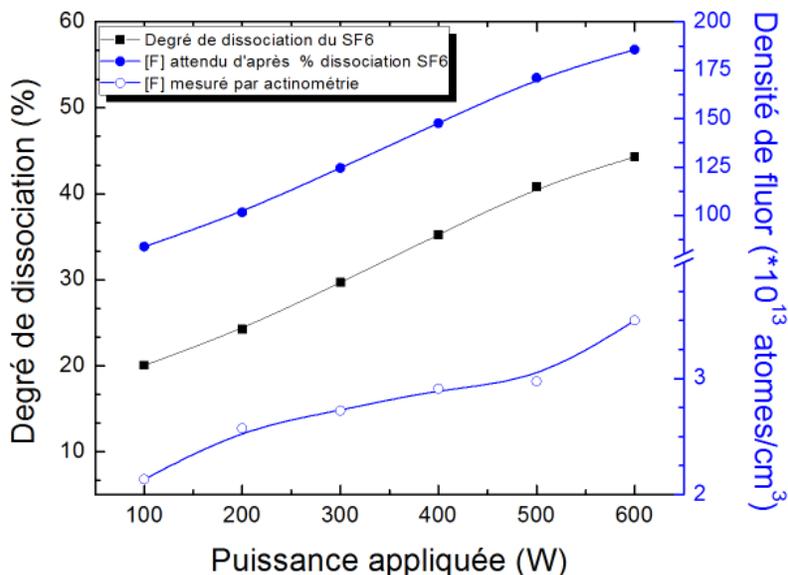


Figure 48 - Degré de dissociation du SF₆ en fonction de la puissance obtenu par spectrométrie de masse (■). Densité de fluor de ce même plasma mesurée par actinométrie (○) et calculée dans le cas d'une chaîne de dissociation complète (●).

Nous avons mentionné précédemment que la dissociation du SF₆ produit non seulement des fragments atomiques mais aussi des composés SF_x (x=1 à 5), en particulier du SF₃ (Figure 47). Une grande quantité de du fluor injectée est donc retenu sous cette forme. À cela il faut également ajouter la formation de F₂ et de S₂. Quoique trop faible pour apparaître à la Figure 46 (le signal associé au F₂ représente un peu moins de 10% de l'intensité du signal du F à plasma allumé), il est tout de même possible que le F₂ joue un rôle important au niveau des pertes de fluor. En effet, tel que montré à la Figure 49, le signal du F₂ double avec le plasma allumé comparativement au plasma éteint. La recombinaison de F dans le plasma et sur les parois du réacteur pourrait donc mener à la formation de F₂, de sorte qu'une partie du fluor injectée dans le plasma pourrait se trouver sous cette forme. Quoique non observée dans nos conditions, le soufre pourrait lui aussi se retrouver sous forme de S₂ dans le plasma. En effet, à partir de mesures de fluorescence induite par laser, certains auteurs ont noté une

concentration significative de S_2 issue de réactions de recombinaison en volume ainsi que sur les parois du réacteur ([111], [112]).

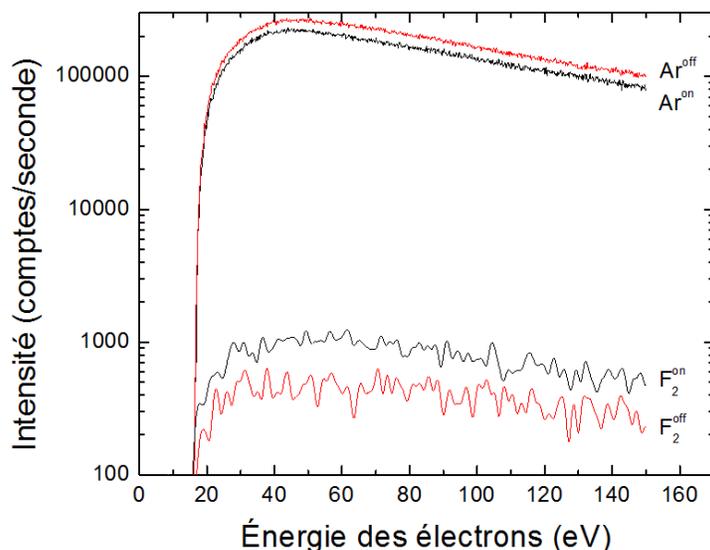


Figure 49 – Intensité du signal mesurée pour Ar et F_2 à plasma allumé (on) et éteint (off) en fonction de l'énergie des électrons de l'ioniseur. Les mesures obtenues à plasma allumé ont été prises dans les mêmes conditions que précédemment avec une puissance appliquée de 600 W.

Nous avons également étudié les populations d'ions positifs en mode SIMS+. La Figure 50 présente un exemple de spectre pour une puissance de 600W (mêmes conditions que la Figure 46). On note que près de 60% des ions proviennent du SF_3^+ alors que plus de 35% des ions sont dus à Ar^+ . Ceci signifie que pour le SF_6 , environ 95% des ions produits dans le plasma se retrouve sous forme de SF_3^+ . La dominance de cette espèce est en accord avec la faible valeur du seuil d'ionisation par impact électronique du SF_3 en SF_3^+ de 10.6eV [63] tandis que celui du SF_6 en SF_5^+ est de 15.5eV [113].

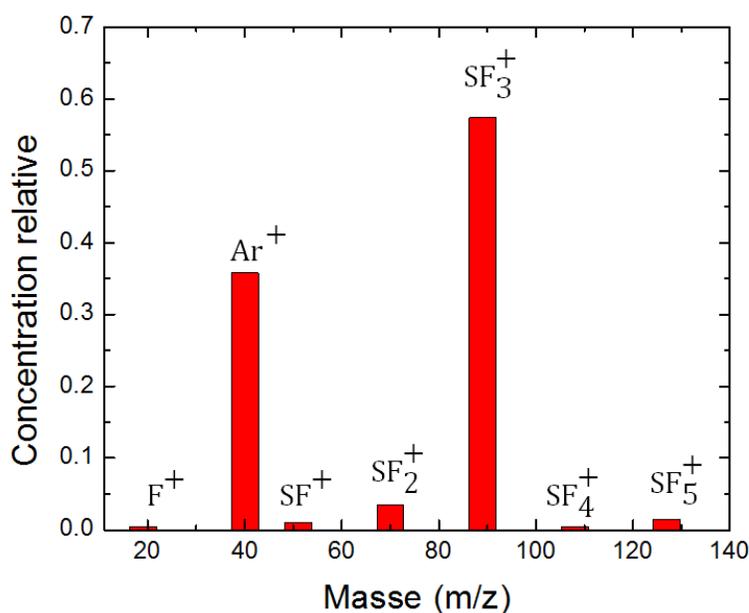


Figure 50 – Spectre des ions positifs dans un plasma de SF₆ avec une puissance appliquée de 600W obtenu par spectrométrie de masse à l'énergie dominante de 17eV.

4.2.2 Analyse du plasma de C₄F₈

Nous avons répété les analyses décrites plus haut pour le plasma de C₄F₈. Dans ce contexte, la Figure 51 présente les espèces neutres dominantes détectées avec une énergie des électrons de 70 eV sans et avec un plasma de 600 W. Pour le plasma éteint, on remarque que la plus grosse molécule détectée est le le C₃F₅⁺ alors que le plus important est le C₂F₄. Lorsque le plasma est allumé, outre l'argon, c'est le CF₃⁺ qui domine. On se retrouve donc dans des conditions expérimentales similaires à Labelle *et al.* [85] dans lesquelles les produits primaires (CF et CF₃) dominent la présence de produits secondaires (CF₂ qui provient de la dissociation du C₂F₄) menant à une couche fluorocarbonnée déposée riche en CF₂. De plus, il a été montré par Hayashi *et al.*[114] et corroboré par Radtke *et al.*[115] que les mesures de C₂F₄⁺ et C₃F₅⁺ proviennent de la dissociation ionisante du C₄F₈ alors que l'ionisation directe de ces molécules est négligeable. Ces espèces ioniques mesurées par spectrométrie de masse en mode RGA représentent donc deux bonnes candidates pour le calcul du degré de dissociation du C₄F₈.

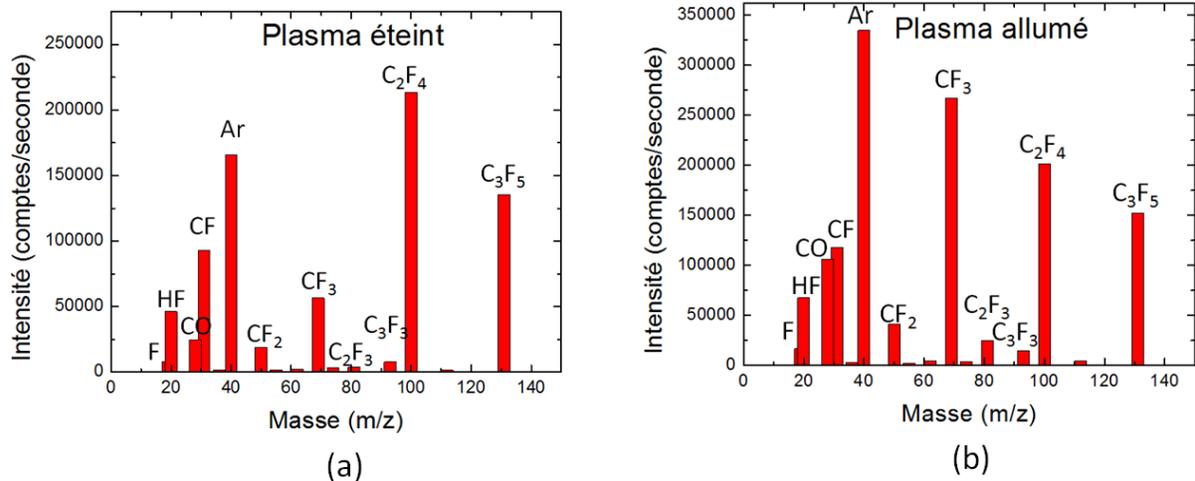


Figure 51 - Spectres des espèces neutres pour un gaz de C_4F_8 avec le plasma éteint (a) ou allumé (puissance de 600W) (b) obtenus par spectrométrie de masse avec les électrons de l'ioniseur à 70eV. Les produits avec une masse supérieure à 140uma (C_3F_6 , C_4F_6 et C_4F_7 à 150uma, 162uma et 181uma respectivement) ont pu être détectés, mais à des intensités tellement faibles (<1000 comptes/s) qu'il n'est pas possible de les observer à l'échelle utilisée.

La Figure 51 montre également une concentration importante de CO. Les atomes d'oxygène sont habituellement libérés des fenêtres (hublots pour la spectroscopie) et de la plaque diélectrique (quartz) séparant le plasma de la bobine planaire. Les atomes de carbone libres ont donc tendance à se lier avec ces atomes d'oxygène, d'où la présence de CO. Le même phénomène se produit dans le réacteur industriel de Teledyne DALSA, d'où la signature spectroscopique du CO et du CO^+ que nous avons observée au chapitre 3.

La Figure 52 présente l'influence de la puissance injectée dans le plasma de C_4F_8 sur les espèces neutres mesurées relativement au signal de C_2F_4 . En augmentant la puissance, on note la production de CF_3 , F et CF. Ces espèces constituent des produits primaires de la dissociation dans le plasma et participent à la formation de la couche fluorocarbonée dans le procédé Bosch (en particulier le CF dû à son fort coefficient de collage [86]–[88]). Ce n'est que dans une moindre mesure que le CF_2 est formé. En effet, cette molécule vient surtout d'un produit secondaire de la dissociation : $C_4F_8 + e^- \rightarrow 2C_2F_4 + e^-$; $C_2F_4 + e^- \rightarrow 2CF_2 + e^-$ plutôt que $C_4F_8 + e^- \rightarrow C_3F_6 + CF_2 + e^-$. Finalement, on observe une légère diminution du C_3F_5 avec la

puissance. Comme pour le SF₆, la chaîne de dissociation semble loin d'être complète de sorte que le plasma reste dominé par le C₃F₅, C₂F₄ et CF₃.

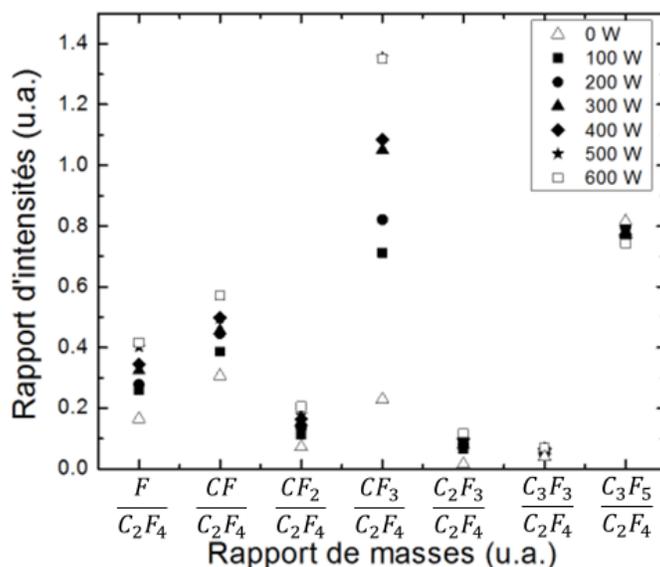


Figure 52 - Évolution du rapport des neutres dans un plasma de C₄F₈ relativement au C₃F₅ pour des puissances appliquées allant de 0 W à 600 W.

Nous avons également calculé le degré de dissociation du C₄F₈ en fonction de la puissance; les données sont présentées à la Figure 53. Dans ces calculs, nous avons utilisé les signaux du C₂F₄⁺ et du C₃F₅⁺ qui constituent des produits dominants de l'ionisation du C₄F₈ par impact électronique [114],[115]. Comme précédemment, le degré de dissociation croît de manière quasi-linéaire avec l'augmentation de la puissance, passant de 40% à 100W à 70% à 600 W. Pour un degré de dissociation de 70%, une dissociation complète mènerait à la production de 8 F, et donc à une densité de fluor maximale de 1.62×10¹⁵ atomes/cm³ dans les conditions opératoires étudiées. Or, dans ces mêmes conditions, nos mesures d'actinométrie révèlent une densité de 2.11×10¹³ atomes/cm³. Comme pour le SF₆, cette différence par plus de deux ordres de grandeur indique que la dissociation est loin d'être complète et/ou que les atomes de fluor produits sont perdus par des réactions de recombinaison en phase gaz et sur les parois du réacteur (comme pour les atomes de fluor et de soufre menant au F₂ et au S₂ dans le plasma de SF₆).

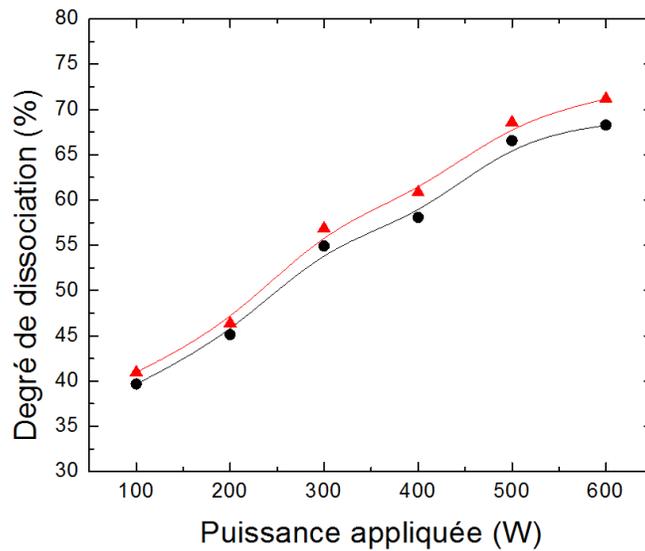


Figure 53 - Degré de dissociation du plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance appliquée obtenu par spectrométrie de masse via le signal lié au $C_3F_5^+$ (▲) et au $C_2F_4^+$ (●).

La composition en ions positifs du plasma de C_4F_8 obtenue dans le mode SIMS+ est présentée à la Figure 54. Contrairement au plasma de SF_6 , aucun ion n'est véritablement dominant. Le $C_2F_4^+$ compte pour près de 30% des ions totaux (~40% des ions induits par le C_4F_8) alors que le CF_2^+ , CF_3^+ et $C_3F_5^+$ représentent ~15% de la population totale d'ions positifs dans le plasma (~20% des ions induits par le C_4F_8). Au cours de nos analyses des espèces neutres, nous avons constaté que la production de CF_2 n'est pas favorisée dans de tels plasmas. En revanche, les réactions menant à l'ion CF_2^+ sont importantes dans notre réacteur. Puisque le seuil d'ionisation de cet ion directement à partir du C_4F_8 est légèrement plus élevé que pour la formation du CF^+ , Tableau V, les ions sont ainsi formés par des réactions secondaires que par impact électronique avec la molécule mère.

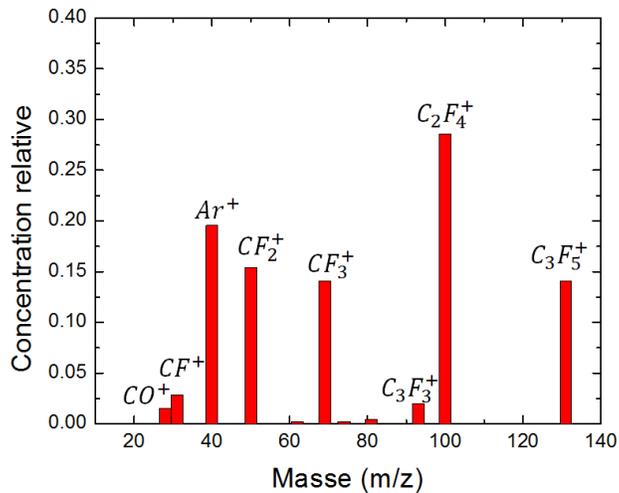


Figure 54 - Spectre des ions dans un plasma de C_4F_8 avec une puissance appliquée de 600W obtenue par spectrométrie de masse à l'énergie dominante de 5eV.

4.2.3 Analyse des espèces neutres dans le procédé Bosch

Après avoir caractérisé les plasmas de SF_6 et de C_4F_8 de manière isolée, nous avons étudié l'évolution des populations de neutres dans des conditions voisines du procédé Bosch, c'est-à-dire avec des cycles de gravure dans un plasma de SF_6 et de passivation dans un plasma de C_4F_8 . En particulier, notre objectif était d'établir à quel point un cycle du procédé peut « contaminer » et donc influencer les propriétés physico-chimiques du suivant. Dans ce contexte, nous avons tracé à la Figure 55 les espèces principales produites dans un plasma de SF_6 pour 9 cycles de gravures et de dépôts. Premièrement, on remarque que pour les cycles de gravure, les populations n'évoluent que très peu au cours des différents cycles. Le degré de dissociation du SF_6 varie tout de même légèrement, passant de 44% en début de procédé à 41% lors du 9^{ème} cycle. Deuxièmement, chaque cycle de gravure débute avec un pic d'intensité dans le signal du SF_3 et du SF_2 suivi d'une décroissance pour tendre à se stabiliser. Quant au SF_5 , il augmente rapidement au cours des premières secondes d'un cycle avant de se stabiliser. Tel qu'attendu, l'ensemble de ces signaux (à l'exception du fluor) diminue lors de l'évacuation de la molécule mère dans les cycles de dépôt.

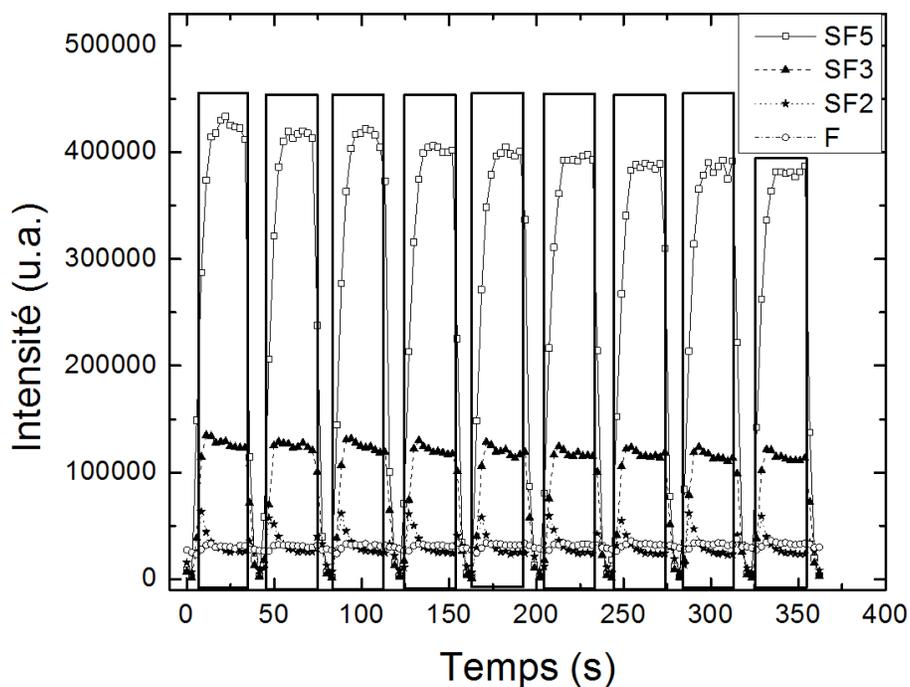


Figure 55 - Évolution temporelle des principales espèces neutres du plasma de SF_6 lors de 9 cycles du procédé Bosch pour une puissance de 600W. Les données ont été corrigées pour la variation de la température du gaz dans le réacteur au fil du temps (cette correction est liée au rapport plasma allumé sur plasma éteint de l'argon). Les données associées aux cycles de gravure sont encadrées.

Des comportements similaires peuvent être observés dans les cycles de dépôt dans le plasma de C_4F_8 comme l'illustre la Figure 56. Dans cette figure, nous avons décidé de tracer que quelques espèces pour des raisons de clarté. En particulier, l'évolution du fluor n'est pas présentée puisque celle-ci apparaît déjà à la Figure 55. Le C_3F_5 a aussi été omis en raison de son comportement identique à celui du C_2F_4 . Dans tous les cas, on note que les signaux des molécules fluorocarbonées croissent avec l'ajout de la molécule mère puis diminuent lors de la transition vers le plasma de SF_6 .

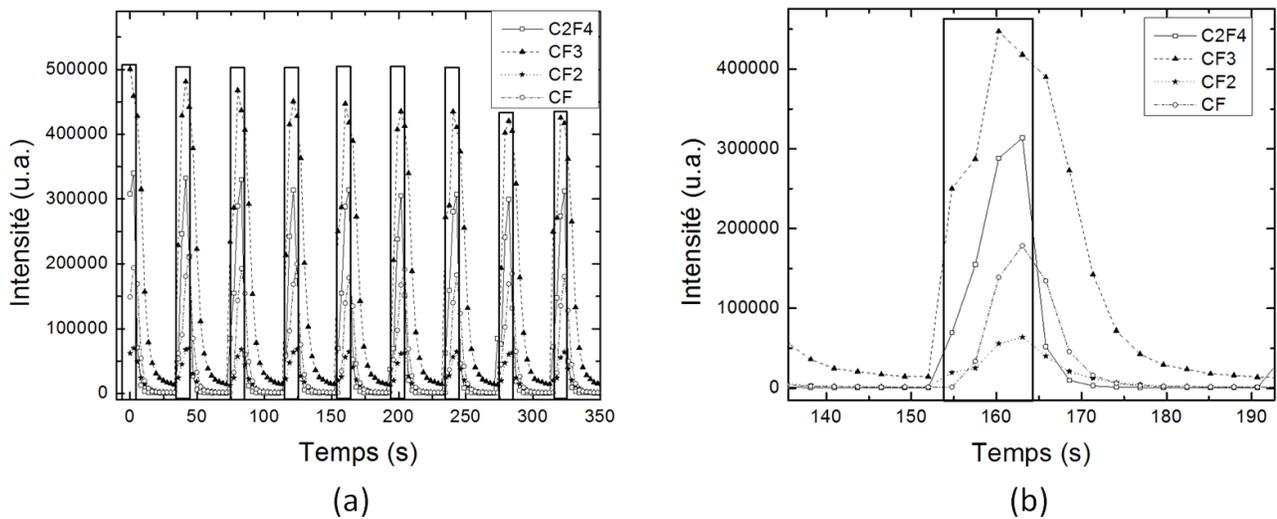


Figure 56 - Évolution temporelle des principales espèces neutres du plasma de C_4F_8 lors de 9 cycles du procédé Bosch pour une puissance de 600W. À nouveau, les données ont été corrigées pour la variation de la température du gaz dans le réacteur au fil du temps. (a) Les données associées aux cycles de dépôts sont encadrées. (b) Présentation d'un seul cycle de dépôt, le 5^{ème}, suivie d'un cycle de gravure

Dans les deux plasmas, SF_6 et C_4F_8 , on remarque que les espèces du plasma précédent demeurent assez longtemps dans la prochaine étape. Par exemple, la Figure 56 indique que les produits fluorocarbonés dans le plasma de passivation demeurent mesurables dans le plasma de SF_6 pour au moins une dizaine de secondes. Ceci s'explique par les faibles débits des gaz utilisés pour nos expériences qui induisent des temps de résidence des espèces dans le réacteur assez grands. Ceci n'était pas le cas dans le réacteur industriel de Teledyne DALSA. Comme les vitesses de pompage du réacteur de l'Université de Montréal étaient nettement plus petites que celles du réacteur de Teledyne DALSA, il était impossible de reproduire les mêmes débits de gaz, et donc les même temps de résidence.

Pour mieux isoler le rôle du dépôt de couches fluorocarbonées sur les parois du réacteur au cours du cycle de passivation sur la cinétique de dissociation du plasma de SF_6 , nous avons tracé le rapport plasma allumé sur plasma éteint des signaux en mode RGA du SF_5^+ (relié à la concentration de SF_6), de SF_3^+ (relié à la concentration de SF_3) ainsi que de CF_3^+ (relié à la concentration de CF_4). Les données sont portées à la Figure 57.

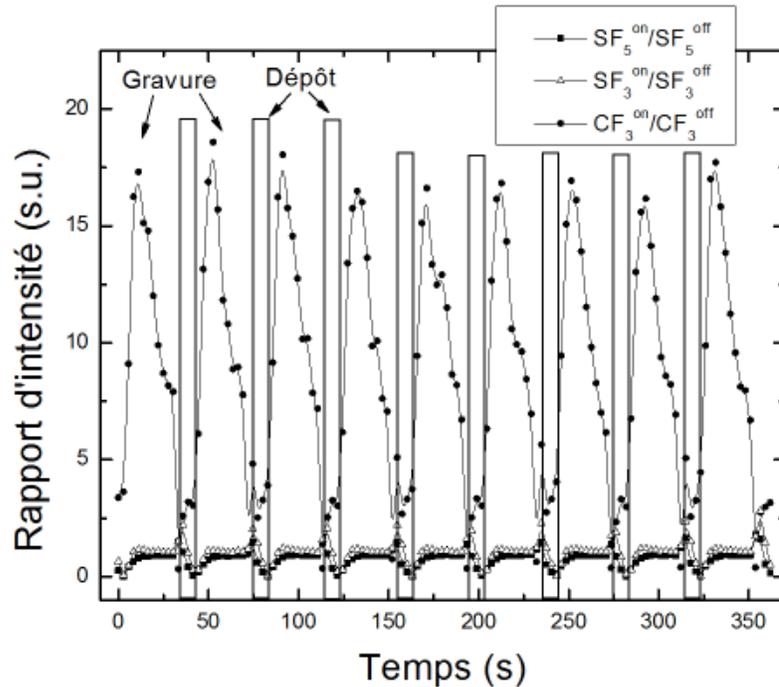


Figure 57 - Évolution temporelle du SF_5 , SF_3 et CF_3 lors de 9 cycles du procédé Bosch pour une puissance de 600W. Les données sont corrigées pour la variation de la température du gaz dans le réacteur au fil du temps. Les données associées aux cycles de dépôts sont encadrées.

Tel que mentionné précédemment, bien que le degré de fragmentation de la molécule mère de SF_6 demeure quasi-constant au cours du cycle de gravure, celui des fragments produits par la dissociation du SF_6 , par exemple les SF_x avec $x < 4$, est plus important en début de cycle (Figure 55). À partir de l'évolution du CF_3^+ , tout porte à croire que la dissociation de ces fragments s'estompe due à l'érosion de la couche fluorocarbonée sur les parois du réacteur, produisant une désorption importante de CF_4 au milieu du cycle de gravure. Aucun autre signal fluorocarboné ne possède ce genre de maximum au milieu du cycle de gravure, indiquant ainsi que le CF_4 est le principal produit de réaction des parois. À partir de ce résultat, nous pouvons donc proposer le schéma de réaction illustré à la Figure 58 pour l'interaction plasma-parois lors des transitions du plasma de SF_6 au plasma de C_4F_8 et vice versa. Selon Labelle et *al.* [85], dans les conditions opératoires étudiées, le dépôt de la couche fluorocarbonée riche en CF_2 sur les parois s'effectue par un mécanisme en deux étapes,

impliquant une première adsorption de CF, puis une seconde de F (le coefficient de collage du CF₂ est très faible). Par la suite, les ions du plasma de SF₆ (en particulier le SF₃⁺ selon les mesures SIMS+ présentées plus haut) contribuent à l'érosion de cette couche fluorocarbonée avec comme principal produit de réaction le CF₄. Il semble que ce dernier modifie considérablement la cinétique de dissociation du SF₆, en particulier celle des fragments SF_x avec x<4 en début de cycle de gravure. Il est important de préciser que dans les conditions opératoires étudiées sur le montage substrat-tournant, il n'y avait aucun substrat de silicium de sorte que les produits de réaction se limitent à ceux issus des parois. Au contraire, dans le réacteur industriel de Teledyne DALSA, il y avait en plus désorption de produits de réactions SiF_x, ce qui complexifie davantage l'étude de la phase gazeuse.

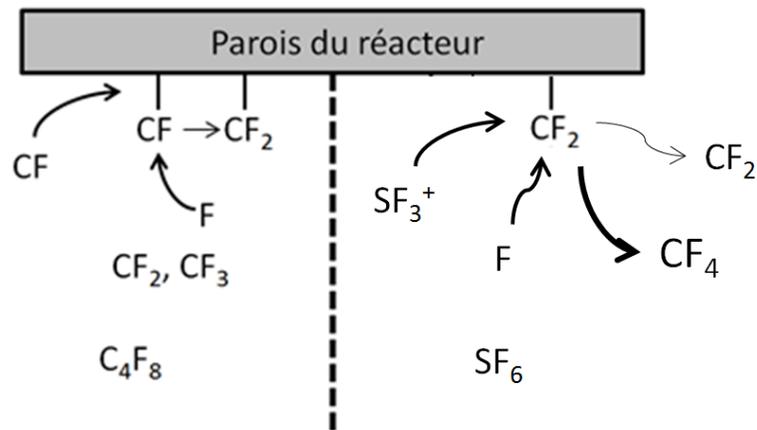


Figure 58 – Schématisation des interactions plasma-parois se produisant dans un plasma de C₄F₈ (gauche) où il y a dépôt d'une couche fluorocarbonée suivie par un plasma SF₆ (droite) où il y a libération de produits fluorocarbonés, en particulier le CF₄.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la caractérisation du montage substrat-tournant par spectrométrie de masse pour des plasmas de SF₆ et de C₄F₈. Dans un premier temps, nous avons montré que l'espèce dominante produite par l'ioniseur du spectromètre de masse est le SF₅ et qu'en augmentant la puissance, on favorise la production de fluor atomique et de SF₃. Ce dernier se trouve également sous forme d'ion, SF₃⁺, pouvant être considéré comme l'ion dominant issu de la molécule mère. De plus, nos travaux indiquent que la chaîne de dissociation du SF₆ est loin d'être complète, un réservoir important d'atomes de fluor demeure sous forme de fragments SF_x avec x<4 et possiblement aussi sous forme de F₂. Des conclusions similaires ont pu être déduites du plasma de C₄F₈. Finalement, en alternant entre les plasmas de SF₆ et de C₄F₈ avec des conditions similaires à celles du procédé Bosch utilisé en milieu industriel, nous avons noté une désorption importante de CF₄ des parois du réacteur au milieu du cycle de gravure. Celle-ci modifie considérablement la cinétique de dissociation des fragments SF_x avec x<4, mais pas vraiment celle de la molécule mère de SF₆.

Conclusion et perspectives

En somme, nous avons réalisé dans ce travail de maîtrise une étude fondamentale des plasmas de SF_6 et de C_4F_8 destinés à la gravure profonde du silicium par le procédé Bosch. Dans ce contexte, nous avons installé deux outils de diagnostics in-situ et non intrusifs sur un réacteur industriel localisé chez notre partenaire industriel Teledyne DALSA. Ces outils comprennent une sonde courant-tension sur la ligne de polarisation du porte-substrat permettant d'étudier l'évolution temporelle de l'impédance et un spectromètre optique pour analyser la dissociation des molécules mères et les produits de réaction. Notre principal objectif était de mettre en place de nouveaux diagnostics pour mieux comprendre les divers facteurs gouvernant les phénomènes de dérives des vitesses et profils de gravure au fil du temps et donc d'un échantillon à l'autre sur plusieurs heures d'opération. De manière complémentaire, nous avons aussi réalisé des mesures de spectrométrie de masse sur les neutres et les ions dans un réacteur « substrat-tournant » localisé à l'Université de Montréal et destiné à des études fondamentales des interactions plasmas-parois.

Dans le contexte de nos travaux sur le réacteur industriel de Teledyne DALSA, notre étude sur un seul cycle de gravure du silicium dans le plasma de SF_6 a permis de mettre en évidence la production de produits carbonés en début de cycle provenant des parois du réacteur et de la portion recouverte par la résine du substrat et au milieu du cycle issue de l'érosion de la couche fluorocarbonée au bas de la tranchée (portion non recouverte par la résine). Lors de la gravure d'un échantillon complet, nous avons pu suivre l'état de la photorésine et déterminer si la gravure affecte fortement celle-ci, notamment si elle devient complètement gravée. Dans de tels cas, nous avons noté une diminution de la concentration de fluor dans le plasma, un effet pouvant être attribué soit à une plus forte consommation de fluor par le substrat ou encore à un changement de la cinétique de dissociation du SF_6 due à une plus forte concentration de produit de réaction comme le SiF_4 . Au niveau de nos mesures de dérives de procédés suite à la gravure de plusieurs échantillons l'un à la suite de l'autre, nous avons remarqué que la densité de fluor reste plutôt constante de sorte que la vitesse de gravure du silicium n'est pas réellement modifiée. C'est plutôt la sélectivité à la résine qui varie grandement. Comme les ions jouent bien souvent un rôle important dans de tels phénomènes,

il est possible que ces phénomènes de dérive influencent majoritairement la composition en ions positifs du plasma. Cependant, ceux-ci n'ont pas pu être mesurés.

Notre étude par spectrométrie de masse des plasmas de SF₆ et de C₄F₈ sur le réacteur substrat-tournant nous a permis de faire plusieurs avancées sur la cinétique de dissociation des molécules mères. En particulier, nous avons noté que la chaîne de dissociation du SF₆ est loin d'être complète. Suivant la fragmentation de la molécule mère, une grande portion de fluor demeure sous forme de fragments SF_x avec x<4 et possiblement aussi sous forme de F₂. Même conclusion pour le plasma de C₄F₈ dans lequel une grande portion de fluor demeure sous forme de C_xF_y. Pour des plasmas de transition entre des cycles de gravure dans un plasma de SF₆ et de dépôt dans un plasma de C₄F₈, nous avons noté que le degré de dissociation du SF₆ demeure quasi-constant sur tout le cycle de gravure alors que celui des fragments SF_x avec x<4 est plus important en début de cycle. Nous avons pu attribuer ce changement à la désorption de CF₄ des parois du réacteur au milieu du cycle de gravure. À partir de ce résultat, nous avons pu proposer un modèle de l'interaction plasma parois permettant de décrire la formation de la couche fluorocarbonée dans le plasma de C₄F₈ et la désorption de celle-ci dans le plasma de SF₆.

Dans l'ensemble, nos mesures montrent très bien que les dérives de procédé au cours de la gravure du silicium par le procédé Bosch peuvent être mises en évidence et caractérisées par une sonde d'impédance combinée à des mesures de spectroscopie optique d'émission. De par sa facilité d'installation, la sonde d'impédance semble prometteuse comme outil de développement de recettes de gravure afin d'évaluer rapidement les actions à prendre lors de la mise en production d'un nouveau dispositif, autant pour effectuer un conditionnement rapide du réacteur pour les procédés sensibles ou encore pour corrélérer les profils obtenus en MEB avec le signal électrique afin de connaître les origines physiques d'un profil de gravure non désiré, par exemple, un enlèvement complet de la résine. Sur le réacteur industriel, plusieurs points mériteraient néanmoins d'être abordés avec plus de profondeur. Par exemple, il pourrait être judicieux d'ajouter un nouveau diagnostic pour l'étude des populations ioniques (sonde électrostatique ou spectromètre de masse). Il semble en effet que ce sont ces espèces qui jouent un rôle important sur les phénomènes de dérive observés, en particulier sur la sélectivité de la résine.

D'un point de vue fondamental, nous avons contribué à mettre en place le nouveau réacteur avec module « substrat-tournant » dans les laboratoires de l'Université de Montréal mais nous n'avons pas eu la chance d'en tirer profit pleinement. En particulier, il pourrait être intéressant de mesurer les produits de désorption du substrat-tournant directement dans une chambre d'analyse par spectrométrie de masse comme certains auteurs ont fait pour l'étude des interactions plasmas-parois dans des plasmas de chlore et d'oxygène [12]. L'analyse in-situ de la composition chimique du substrat-tournant par spectrométrie des électrons Auger pourrait aussi nous fournir de précieux renseignements sur l'évolution de la surface entre les cycles de dépôt et de gravure. Ces mesures pourraient venir corroborer le modèle d'interaction plasma-parois que nous avons proposé dans lequel nous identifions le CF_4 comme produit de désorption dominant lors de la transition du plasma de C_4F_8 au plasma de SF_6 . Finalement, des simulations hydrodynamiques prenant en compte la désorption de produits de réaction des parois et de la surface du substrat pourraient renforcer nos résultats expérimentaux sur l'influence de ces produits sur la cinétique de dissociation du SF_6 .

Bibliographie

- [1] C. A. Mack, “Fifty Years of Moore’s Law,” *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, vol. 24, no. 2, pp. 202–207, May 2011.
- [2] G. E. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits,” *Electronics*, vol. 38, no. 8, 1965.
- [3] M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization, Second Edition*. CRC Press, 2002, p. 723.
- [4] R. X. Cringely, “Breaking Moore’s Law,” *Beta News*, 2013. [Online]. Available: <http://betanews.com/2013/10/15/breaking-moores-law/>. [Accessed: 08-Aout-2014].
- [5] B. R. Rogers and T. S. Cale, “Plasma processes in microelectronic device manufacturing,” *Vacuum*, vol. 65, no. 3–4, pp. 267–279, May 2002.
- [6] L. Stafford, “Étude fondamentale des mécanismes de gravure par plasma de matériaux de pointe: application à la fabrication de dispositifs photoniques,” Université de Montréal, 2005.
- [7] X. Zhang, R. Khanna, and A. A. Ayo, “Anisotropic silicon trenches $300 \pm 500 \mu\text{m}$ deep employing time multiplexed deep etching (TMDE),” vol. 91, pp. 381–385, 2001.
- [8] J. Karttunen, S. Franssila, and J. Kiihama, “Etching through silicon wafer in inductively coupled plasma,” vol. 6, no. June 1999, pp. 141–144, 2000.
- [9] F. Laermer and A. Schilp, “The Bosch Process Patent,” 1999.
- [10] W. J. Park, J. H. Kim, S. M. Cho, S. G. Yoon, S. J. Suh, and D. H. Yoon, “High aspect ratio via etching conditions for deep trench of silicon,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 290–295, Jul. 2002.
- [11] A. A. Ayón, R. Braff, C. C. Lin, H. H. Sawin, and M. A. Schmidt, “Characterization of a Time Multiplexed Inductively Coupled Plasma Etcher,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 1, pp. 339–349, 1999.
- [12] V. M. Donnelly, J. Guha, and L. Stafford, “Critical review: Plasma-surface reactions and the spinning wall method,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 29, no. 1, p. 010801, 2011.

- [13] H. R. Khaleel, H. M. Al-rizzo, and A. I. Abbosh, "Design , Fabrication , and Testing of Flexible Antennas," in *Advancement in Microstrip Antennas with Recent Applications*, InTech Open Science, 2013, pp. 363–383.
- [14] I. Brodie and J. J. Muray, *The Physics of Microfabrication*. New-York: Plenum Press, 1989.
- [15] W. A. Bryant, "The Fundamentals of Chemical Vapour Deposition," *J. Mater. Sci.*, vol. 12, no. 7, p. 1285, 1977.
- [16] D. S. Bodas, a. B. Mandale, and S. a. Gangal, "Deposition of PTFE thin films by RF plasma sputtering on $\langle 100 \rangle$ silicon substrates," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 245, no. 1–4, pp. 202–207, May 2005.
- [17] A. Satyaprasad, S. K. Nema, N. K. Sinha, and B. Raj, "Deposition of thick and adherent Teflon-like coating on industrial scale stainless steel shell using pulsed dc and RF PECVD," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 13, pp. 4334–4338, Apr. 2010.
- [18] A. Satyaprasad, V. Jain, and S. K. Nema, "Deposition of superhydrophobic nanostructured Teflon-like coating using expanding plasma arc," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 12, pp. 5462–5466, Apr. 2007.
- [19] R. Nagarajan, K. Prasad, L. Ebin, and B. Narayanan, "Development of dual-etch via tapering process for through-silicon interconnection," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 139, no. 1–2, pp. 323–329, Sep. 2007.
- [20] L. Shen, Y. Liu, and E. Paul, "A simple geometric approach for simplification of Langmuir kinetics for adsorption," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 349, no. 1–3, pp. 78–82, Oct. 2009.
- [21] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, MICA and platinum," *J. Am. Chem. So.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [22] W. Kern and C. A. Deckert, "Chemical Etching," in *Thin Film Processes*, J. L. Vossen and W. Kern, Eds. Orlando: Academic Press, 1978.
- [23] N. Maluf and K. Williams, *An Introduction to Electromechanical Systems Engineering*, Second. Norwood, MA: Artech House, 2004, p. 284.
- [24] L. Stafford and F. Schiettekatte, "Interaction ions-matériaux - PHY6450," automne 2011.
- [25] J. W. Coburn and H. F. Winters, "Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry - An important effect in plasma etching," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 5, p. 3189, 1979.

- [26] C. B. Mullins and J. W. Coburn, "Ion-beam-assisted etching of Si with fluorine at low temperatures," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 11, p. 7562, 1994.
- [27] J. W. Coburn, "Role of ions in reactive ion etching," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 12, no. 4, p. 1417, Jul. 1994.
- [28] M. Nastasi, J. W. Mayer, and J. K. Hirvonen, *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*. Melbourne, Australia: Cambridge University Press, 1996, p. 541.
- [29] M. E. Barone and D. B. Graves, "Chemical and physical sputtering of fluorinated silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 3, p. 1263, 1995.
- [30] L. Stafford, M. Gaidi, M. Chaker, O. Langlois, J. Margot, F. Schiettekatte, and P. Wei, "Dependence of the sputter-etching characteristics of strontium–titanate–oxide thin films on their structural properties," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 14, p. 2500, 2004.
- [31] L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, and S. J. Pearton, "Energy dependence of ion-assisted chemical etch rates in reactive plasmas," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 7, p. 071502, 2005.
- [32] M. Mehregany and C. A Zorman, "SiC MEMS: opportunities and challenges for applications in harsh environments," *Thin Solid Films*, vol. 355–356, pp. 518–524, Nov. 1999.
- [33] L. Du, Z. Zhao, and C. Pang, "Design and Fabrication MEMS-Based Micro Solid State cantilever Wind Speed Sensor," *Proc. Int. Conf. Inf. Acquis.*, pp. 1–5, 2007.
- [34] J. Pelletier, "A model for the halogen-based plasma etching of silicon," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 20, pp. 858–869, 1987.
- [35] F. Bounasri, "Surface diffusion model accounting for the temperature dependence of tungsten etching characteristics in a SF₆ magnetoplasma," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 16, no. 3, p. 1068, May 1998.
- [36] F. Bounasri, M. Moisan, L. St-Onge, J. Margot, M. Chaker, J. Pelletier, M. a. El Khakani, and E. Gat, "Etching characteristics of thin films of tungsten, amorphous silicon carbide, and SAL-603 resist submitted to a surface-wave driven SF₆ magnetoplasma near electron cyclotron resonance conditions," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 8, p. 4030, 1995.
- [37] R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon*. London, UK: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 1999, p. 1016.
- [38] M. J. De Boer, J. G. E. H. Gardeniers, H. V Jansen, E. Smulders, M. Gilde, G. Roelofs, J. N. Sasserath, and M. Elwenspoek, "Guidelines for Etching Silicon MEMS Structures

- Using Fluorine High-Density Plasmas at Cryogenic Temperatures,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 11, no. 4, pp. 385–401, 2002.
- [39] A. Durandet, Y. Arnal, J. Pelletier, and C. Pomot, “Anisotropy and kinetics of the etching of tungsten in SF₆ multipolar microwave plasma,” *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 5, p. 2298, 1990.
- [40] F. Jiang, A. Keating, M. Martyniuk, K. Prasad, L. Faraone, and J. M. Dell, “Characterization of low-temperature bulk micromachining of silicon using an SF₆/O₂ inductively coupled plasma,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 22, no. 9, p. 095005, Sep. 2012.
- [41] Oxford Instruments Plasma Technology, “The Cryogenic Process for Etching Micro-Mechanical Systems (MEMS) - Principles, Advances and Applications,” *Azano.com, The A to Z of Nanotechnology*, 2013. [Online]. Available: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2739> [Accessed: 02-Aout-2014].
- [42] S. Aachboun, P. Ranson, C. Hilbert, and M. Boufnichel, “Cryogenic etching of deep narrow trenches in silicon,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 18, no. 4, p. 1848, 2000.
- [43] R. Dussart, M. Boufnichel, G. Marcos, P. Lefauchaux, A. Basillais, R. Benoit, T. Tillocher, X. Mellhaoui, H. Estrade-Szwarczkopf, and P. Ranson, “Passivation mechanisms in cryogenic SF₆/O₂ etching process,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 14, no. 2, pp. 190–196, Feb. 2004.
- [44] M. J. Walker, “Comparison of Bosch and cryogenic processes for patterning high aspect ratio features in silicon,” *Proceedings of SPIE*, vol. 4407 Apr. 2001.
- [45] F. Laermer and A. Schilp, “Method of Anisotropically Etching Silicon,” *United State Patent*, no. 5501893, 1996.
- [46] R. Abdolvand and F. Ayazi, “An advanced reactive ion etching process for very high aspect-ratio sub-micron wide trenches in silicon,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 144, no. 1, pp. 109–116, May 2008.
- [47] R. Charavel, J. Roig, E. Altamirano-sánchez, J. Van Aelst, K. Devriendt, K. Van Wichelen, P. Gassot, P. Coppens, and E. De Backer, “Wafer Bevel Protection During Deep Reactive Ion Etching,” *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 24, no. 2, pp. 358–365, 2011.
- [48] S.-B. Jo, M.-W. Lee, S.-G. Lee, E.-H. Lee, S.-G. Park, and B.-H. O, “Characterization of a modified Bosch-type process for silicon mold fabrication,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 23, no. 4, p. 905, 2005.

- [49] F. Marty, L. Rousseau, B. Saadany, B. Mercier, O. Français, Y. Mita, and T. Bourouina, "Advanced etching of silicon based on deep reactive ion etching for silicon high aspect ratio microstructures and three-dimensional micro- and nanostructures," *Microelectronics J.*, vol. 36, no. 7, pp. 673–677, Jul. 2005.
- [50] K. W. Kok, W. J. Yoo, K. Sooriakumar, J. S. Pan, and E. Y. Lee, "Investigation of in situ trench etching process and Bosch process for fabricating high-aspect-ratio beams for microelectromechanical systems," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 20, no. 5, p. 1878, 2002.
- [51] R. Zhou, H. Zhang, Y. Hao, D. Zhang, and Y. Wang, "Simulation of profile evolution in etching-polymerization alternation in DRIE of silicon with SF₆/C₄F₈," *IEEE*, pp. 161–164, 2003.
- [52] C. J. D. Craigie, T. Sheehan, V. N. Johnson, S. L. Burkett, A. J. Moll, and W. B. Knowlton, "Polymer thickness effects on Bosch etch profiles," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 20, no. 6, p. 2229, 2002.
- [53] M. A. Blauw, T. Zijlstra, and E. Van der Drift, "Balancing the etching and passivation in time-multiplexed deep dry etching of silicon," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 19, no. 6, p. 2930, 2001.
- [54] A. D. Richards, B. E. Thompson, and H. Sawin, "Continuum modeling of argon radio frequency glow discharges," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 50, p. 492, 1987.
- [55] L. Peccoud, P. Laporte, J. Arroyo, and B. Charlet, "New trends and limits in plasma etching," *J. Phys. D*, vol. 20, p. 851, 1987.
- [56] J. W. Coburn, "Plasma-assisted etching," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–41, 1982.
- [57] T. Sugano, *Application of Plasma Processes to VLSI Technology*. New-York: Wiley-Interscience, 1985.
- [58] I. A. Morgan, *Plasma Etching in Semiconductor Fabrication*. Amsterdam: Elsevier, 1985.
- [59] F. Becker, I. W. Rangelow, and R. Kassing, "Ion energy distributions in SF₆ plasmas at a radio-frequency powered electrode," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 1, p. 56, 1996.
- [60] W. W. Brandt and T. Honda, "Mass spectrometric transient study of dc plasma etching of Si in SF₆/O₂ mixtures," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 5, p. 1595, 1986.

- [61] A. Kono, M. Endo, K. Ohata, S. Kishimoto, and T. Goto, "Charged particle densities and kinetics in a radio-frequency SF₆ plasma," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 11, p. 7221, 1994.
- [62] Z. L. Petrović, F. Tochikubo, S. Kakuta, and T. Makabe, "Spatiotemporal optical emission spectroscopy of rf discharges in SF₆," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 5, p. 2163, 1993.
- [63] L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, "Electron Interactions With SF₆," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 28, no. 3, pp. 267–330, 2000.
- [64] S. Rauf, P. L. G. Ventzek, I. C. Abraham, G. A. Hebner, and J. R. Woodworth, "Charged species dynamics in an inductively coupled Ar/SF₆ plasma discharge," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 12, p. 6998, 2002.
- [65] A. N. Goyette, Y. Wang, and J. K. Olthoff, "Ion compositions and energies in inductively coupled plasmas containing SF₆," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 19, no. 4, p. 1294, 2001.
- [66] Y. Wang, R. J. Van Brunt, and J. K. Olthoff, "Mass spectrometric measurement of molecular dissociation in inductively coupled plasmas," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 2, p. 703, 1998.
- [67] M. Tuszewski and R. R. White, "Equilibrium properties of Ar/SF₆ inductive plasma discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.*, no. 11, pp. 338–350, 2002.
- [68] R. Foest, J. Olthoff, Van Brunt RJ, E. Benck, and J. Roberts, "Optical and mass spectrometric investigations of ions and neutral species in SF₆ radio-frequency discharges," *Phys. Rev. E. Stat. Phys. Plasmas. Fluids. Relat. Interdiscip. Topics*, vol. 54, no. 2, pp. 1876–1887, Aug. 1996.
- [69] M. Ito, M. Goto, H. Toyoda, and H. Sugai, "Relative Cross Sections for Electron-Impact Dissociation of SF₆ into SF_x (x=1-3) Neutral Radicals," *Contrib. Plasma Phys.*, vol. 35, no. 4, pp. 405–413, 1995.
- [70] M. J. Schabel, V. M. Donnelly, A. Kornblit, and W. W. Tai, "Determination of electron temperature, atomic fluorine concentration, and gas temperature in inductively coupled fluorocarbon/rare gas plasmas using optical emission spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 20, no. 2, p. 555, 2002.
- [71] V. Shogun, A. Tyablikov, M. Abachev, V. Pashkov, W. Scharff, and T. Wallendorf, "An emission actinometric method for measuring of plasmachemical reaction kinetic parameters with discharge power modulation by a series of short probing pulses," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 98, no. 1–3, pp. 1406–1410, Jan. 1998.

- [72] A. Herrick, A. J. Perry, and R. W. Boswell, "Etching silicon by SF₆ in a continuous and pulsed power helicon reactor," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, no. 4, p. 955, 2003.
- [73] R. W. Boswell, "Plasma Production Using a Standing Helicon Wave," *Phys. Lett. A*, vol. 33, no. 7, pp. 457–458, 1970.
- [74] K. Takahashi, A. Itoh, T. Nakamura, and K. Tachibana, "Radical kinetics for polymer film deposition in fluorocarbon (C₄F₈, C₃F₆ and C₅F₈) plasmas," *Thin Solid Films*, no. 374, pp. 303–310, 2000.
- [75] M. Sekine, "Dielectric film etching in semiconductor device manufacturing Development of SiO₂ etching and the next generation plasma reactor," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 192, pp. 270–298, 2002.
- [76] X. Li, L. Ling, X. Hua, and G. S. Oehrlein, "Properties of C₄F₈ inductively coupled plasmas. I. Studies of ArXc-C₄F₈ magnetically confined plasmas for etching of SiO₂," *J. Vac. Sci. Technol. A*, no. 22, p. 500, 2004.
- [77] K. Miyata, "CFX (X=1–3) radical densities during Si, SiO₂, and Si₃N₄ etching employing electron cyclotron resonance CHF₃ plasma," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 15, no. 3, p. 568, May 1997.
- [78] H. Song, X. Yu, and N. Zhao-Yuan, "Study of effect of H₂ addition on the production of fluorocarbon radicals in H₂/C₄F₈ inductively coupled plasma via optical emission spectroscopy actinometry," *Chin. Phys. Soc.*, vol. 14, no. 8, p. 1608, 2005.
- [79] M. J. Barela, H. M. Anderson, and G. S. Oehrlein, "Role of C₂F₄, CF₂, and ions in C₄F₈/Ar plasma discharges under active oxide etch conditions in an inductively coupled GEC cell reactor," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 23, no. 3, p. 408, 2005.
- [80] L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, "Electron Interactions With c-C₄F₈," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 30, no. 2, 2001.
- [81] X. Li, X. Hua, L. Ling, G. S. Oehrlein, M. Barela, and H. M. Anderson, "Fluorocarbon-based plasma etching of SiO₂: Comparison of C₄F₆/Ar and C₄F₈/Ar discharges," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 20, no. 6, p. 2052, 2002.
- [82] A. V. Vasenkov, X. Li, G. S. Oehrlein, and M. J. Kushner, "Properties of c-C₄F₈ inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of Ar/c-C₄F₈/O₂ discharges," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 22, no. 3, p. 511, 2004.

- [83] I. T. Martin, J. Zhou, and E. R. Fisher, "Correlating ion energies and CF₂ surface production during fluorocarbon plasma processing of silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 1, p. 013301, 2006.
- [84] H. Hayashi, S. Morishita, T. Tatsumi, Y. Hikosaka, S. Noda, H. Nakagawa, S. Kobayashi, M. Inoue, and T. Hoshino, "Mechanism of C₄F₈ dissociation in parallel-plate-type plasma," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 17, no. 5, p. 2557, 1999.
- [85] C. B. Labelle, V. M. Donnelly, G. R. Bogart, R. L. Opila, and A. Kornblit, "Investigation of fluorocarbon plasma deposition from c-C₄F₈ for use as passivation during deep silicon etching," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 22, no. 6, p. 2500, 2004.
- [86] S. J. Limb, D. J. Edell, E. F. Gleason, and K. K. Gleason, "Pulsed Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition from Hexafluoropropylene Oxide : Film Composition Study," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 67, pp. 1489–1502, 1998.
- [87] J. W. Butterbaugh, "Plasma–surface interactions in fluorocarbon etching of silicon dioxide," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 9, no. 3, p. 1461, May 1991.
- [88] D. C. Gray, "Redeposition kinetics in fluorocarbon plasma etching," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 12, no. 2, p. 354, Mar. 1994.
- [89] B. Zhou, E. a. Joseph, S. P. Sant, Y. Liu, A. Radhakrishnan, L. J. Overzet, and M. J. Goeckner, "Effect of surface temperature on plasma-surface interactions in an inductively coupled modified gaseous electronics conference reactor," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 23, no. 6, p. 1657, 2005.
- [90] M. Schaepkens, R. C. M. Bosch, T. E. F. M. Standaert, and G. S. Oehrlein, "Influence of reactor wall conditions on etch processes in inductively coupled fluorocarbon plasmas," pp. 2099–2107, 1998.
- [91] G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert, R. Ramos, and C. Maurice, "New chamber walls conditioning and cleaning strategies to improve the stability of plasma processes," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, no. 3, pp. 599–609, Aug. 2005.
- [92] I. C. Abraham, J. R. Woodworth, M. E. Riley, P. A. Miller, R. J. Shul, and C. G. Willison, "Electrical and plasma property measurements of a deep reactive ion etching Bosch process," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 21, no. 3, p. 1112, 2003.
- [93] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing." John Wiley & Sons, INC., New York, p. 572, 1994.

- [94] S. B. Radovanov, B. Tomčik, Z. L. Petrović, and B. M. Jelenković, “Optical emission spectroscopy of rf discharge in SF₆,” *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 1, p. 97, 1990.
- [95] J. W. Coburn and M. Chen, “Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 6, p. 3134, 1980.
- [96] R. D’Agostino, V. Colaprico, and F. Cramarossa, “The Use of ‘Actinometer’ Gases in Optical Diagnostics of Plasma Etching Mixtures: SF₆-O₂,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 1, no. 4, 1981.
- [97] J. Jenqt, J. Ding, J. W. Taylortsq, and N. Hershkowitzll, “Absolute fluorine atom concentrations in RIE and ECR CF₄ plasmas measured by actinometry,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, no. 3, pp. 154–161, 1994.
- [98] Y. Kawai, K. Sasaki, and K. Kadota, “Comparison of the Fluorine Atom Density Measured by Actinometry and Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 1261–1264, 1997.
- [99] L. Stafford, R. Khare, J. Guha, V. M. Donnelly, J.-S. Poirier, and J. Margot, “Recombination of chlorine atoms on plasma-conditioned stainless steel surfaces in the presence of adsorbed Cl₂,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 5, p. 055206, Mar. 2009.
- [100] J. Guha and V. M. Donnelly, “Auger electron spectroscopy study of reactor walls in transition from an O₂ to a Cl₂ plasma,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 27, no. 3, p. 515, 2009.
- [101] “Hiden EQP Systems,” Warrington, England, 2014.
- [102] Z. L. Petrović, F. Tochikubo, S. Kakuta, and T. Makabe, “Spatiotemporal optical emission spectroscopy of rf discharges in SF₆,” *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 5, p. 2163, 1993.
- [103] K. A. Blanks and K. Becker, “Optical emissions in the wavelength region 2000-6000 Å produced by electron impact dissociation of NF₃, CF₄ and SF₆,” *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, vol. 20, pp. 6157–6163, 1987.
- [104] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Fourth Edi. London: Chapman and Hall, 1976, p. 407.
- [105] National Institute of Standards and Technology, “Atomic Spectra Database Lines Data.” [Online]. Available: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html. [Accessed: 20-Aout-2014].

- [106] K. A. Blanks, A. E. Tabor, and K. Becker, "Absolute cross sections for fluorine 3p→3s line emissions following single electron impact on NF₃, CF₄, and SF₆," *J. Chem. Phys.*, vol. 86, no. 9, p. 4871, 1987.
- [107] H. Rhee, H. M. Lee, Y. M. Namkoug, C.-K. Kim, H. Chae, and Y. W. Kim, "Dependence of etch rates of silicon substrates on the use of C₄F₈ and C₄F₆ plasmas in the deposition step of the Bosch process," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 27, no. 1, p. 33, 2009.
- [108] J. Guha and V. M. Donnelly, "Auger electron spectroscopy study of reactor walls in transition from an O₂ to a Cl₂ plasma," *J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surf. and Films*, vol. 27, no. 3, pp. 515–520, 2009.
- [109] Y. Wang, R. J. Van Brunt, and J. K. Olthoff, "Mass spectrometric measurement of molecular dissociation in inductively coupled plasmas," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 2, p. 703, 1998.
- [110] A. Picard, G. Turban, and B. Grolleau, "Plasma diagnostics of SF₆, a radiofrequency discharge used for the etching of silicon," *J. Phys. D Appl. Phys.*, no. 19, pp. 991–1005, 1986.
- [111] L. St-Onge, N. Sadeghi, J. P. Booth, J. Margot, and C. Barbeau, "On the formation and loss of S₂ molecules in a reactive ion etching reactor operating with SF₆," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 12, p. 6957, 1995.
- [112] K. E. Greenberg and P. J. Hargis, "Detection of sulfur dimers in SF₆ and SF₆/O₂ plasma-etching discharges," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 14, p. 1374, 1989.
- [113] H. Straub, P. Renault, B. Lindsay, K. Smith, and R. Stebbings, "Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H₂, N₂, and O₂ from threshold to 1000 eV.," *Phys. Rev. A*, vol. 54, no. 3, pp. 2146–2153, Sep. 1996.
- [114] H. Hayashi, S. Morishita, T. Tatsumi, Y. Hikosaka, S. Noda, H. Nakagawa, S. Kobayashi, M. Inoue, and T. Hoshino, "Mechanism of C₄F₈ dissociation in parallel-plate-type plasma," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 17, no. 5, p. 2557, 1999.
- [115] M. T. Radtke, J. W. Coburn, and D. B. Graves, "C₄F₈ dissociation in an inductively coupled plasma," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, no. 4, p. 1038, 2003.

Annexe 1 – Réactions de dissociations et ionisations

Dissociation et ionisation par impact électronique du SF₆

Tableau IV – Réactions de dissociation et d’ionisation par impact électronique des molécules SF_x,
x=1-6 et leurs seuils théoriques. (D’après [63] et [69])

	Dissociation et ionisation par impact électronique	Seuil (eV)
D1	$SF_6 + e \rightarrow SF_5 + F + e$	9.6
D2	$SF_6 + e \rightarrow SF_4 + 2F + e$	12.1
D3	$SF_6 + e \rightarrow SF_4 + F_2 + e$	11.3
D4	$SF_6 + e \rightarrow SF_3 + 3F + e$	16.0
D5	$SF_6 + e \rightarrow SF_3 + F + F_2 + e$	15.2
D6	$SF_6 + e \rightarrow SF_2 + 4F + e$	18.6
D7	$SF_6 + e \rightarrow SF_2 + 2F + F_2 + e$	17.8
D8	$SF_6 + e \rightarrow SF + 5F + e$	22.7
D9	$SF_6 + e \rightarrow SF + 3F + SF_2 + e$	21.9
D10	$SF_6 + e \rightarrow SF + F + 2F_2 + e$	21.1
D11	$SF + e \rightarrow S + F + e$	29
I1	$SF_6 + e \rightarrow SF_5^+ + F + 2e$	15.5
I2	$SF_6 + e \rightarrow SF_4^+ + F_2 + 2e$	18.5
I3	$SF_6 + e \rightarrow SF_3^+ + F_2 + F + 2e$	20.0
I4	$SF_6 + e \rightarrow SF_2^+ + 2F_2 + 2e$	24.0
I5	$SF_6 + e \rightarrow SF^+ + 2F_2 + F + 2e$	30.0
I6	$SF_5 + e \rightarrow SF_5^+ + 2e$	11.7
I7	$SF_5 + e \rightarrow SF_4^+ + F + 2e$	15.5
I8	$SF_5 + e \rightarrow SF_3^+ + F_2 + 2e$	16.2
I9	$SF_5 + e \rightarrow SF_2^+ + F_2 + F + 2e$	21.0
I10	$SF_5 + e \rightarrow SF^+ + 2F_2 + 2e$	26.2
I11	$SF_4 + e \rightarrow SF_4^+ + 2e$	13.0
I12	$SF_4 + e \rightarrow SF_3^+ + F + 2e$	14.5
I13	$SF_4 + e \rightarrow SF_2^+ + F_2 + 2e$	18.5
I14	$SF_4 + e \rightarrow SF^+ + F_2 + F + 2e$	24.5
I15	$SF_3 + e \rightarrow SF_3^+ + 2e$	10.6
I16	$SF_3 + e \rightarrow SF_2^+ + F + 2e$	15.4
I17	$SF_3 + e \rightarrow SF^+ + F_2 + 2e$	20.6
I18	$SF_2 + e \rightarrow SF_2^+ + 2e$	12.8
I19	$SF_2 + e \rightarrow SF^+ + F + 2e$	18.8
I20	$SF + e \rightarrow SF^+ + 2e$	14.7
I21	$S + e \rightarrow S^+ + 2e$	37

Dissociation et ionisation par impact électronique du C_4F_8 et recombinaison moléculaire.

Tableau V – Réactions de dissociations, d’ionisations et de recombinaisons par impact électronique et moléculaire des molécules C_xF_y avec leur énergie seuil ou coefficient de réaction. (Inspiré de [80], [84])

	Dissociation et ionisation par impact électronique et moléculaire	Seuil (eV)	Coefficient de réaction ($cm^3 s^{-1}$)
I1	$C_4F_8 + e^- \rightarrow C_3F_5^+ + CF_3 + 2e^-$	12.1	
I2	$C_4F_8 + e^- \rightarrow C_2F_4^+ + C_2F_4 + 2e^-$	12.35	
I3	$C_4F_8 + e^- \rightarrow CF_3^+ + C_3F_5 + 2e^-$	18.1	
I4	$C_4F_8 + e^- \rightarrow CF_2^+ + C_3F_6 + 2e^-$	20.3	
I5	$C_4F_8 + e^- \rightarrow CF^+ + C_3F_7 + 2e^-$	19.2	
D1	$C_4F_8 + e^- \rightarrow 2C_2F_4 + e^-$		1.5×10^{-9}
D2	$C_2F_4 + e^- \rightarrow 2CF_2 + e^-$		3.3×10^{-10}
D3	$CF_2 + CF_2 \rightarrow C_2F_4$		5×10^{-14}
D4	$C_2F_4 + e^- \rightarrow C_2F_3 + F + e^-$		3.0×10^{-12}
D5	$C_2F_4 + F \rightarrow CF_2 + CF_3$		4×10^{-11}
D6	$CF_3 + e^- \rightarrow CF_2 + F + e^-$		2×10^{-10}
D7	$CF_2 + e^- \rightarrow CF + F + e^-$		2×10^{-10}
D8	$F + C_2F_4 \rightarrow CF_2 + CF_3$		4.8×10^{-11}
D9	$F + C_4F_7 \rightarrow C_2F_4 + C_2F_4$		1.0×10^{-11}
R1	$C_2F_4 + C_2F_4 \rightarrow C_4F_8$		3×10^{-13}
R3	$CF_2 + F \rightarrow CF_3$		8.7×10^{-15}
R4	$CF + F \rightarrow CF_2$		9.5×10^{-17}

