

Université de Montréal

Étude de la gravure physico-chimique du titanate de strontium dans un plasma fluoré

par  
Olivier Langlois

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

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

Juillet 2005

© Olivier Langlois, 2005



QC

3

U54

2005

v. 029

**Direction des bibliothèques**

**AVIS**

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

**NOTICE**

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :  
Étude de la gravure physico-chimique du titanate de strontium dans un plasma fluoré

présenté par:  
Olivier Langlois

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

|                      |                          |
|----------------------|--------------------------|
| M. Michel Moisan     | président du jury        |
| Mme Joëlle Margot    | directrice de recherche  |
| M. Mohamed Chaker    | codirecteur de recherche |
| M. Bernard Terreault | membre du jury           |

## Résumé

La conception de dispositifs complexes issus des dernières avancées des technologies de pointe nécessite un excellent contrôle des différentes étapes de micro- et nano-fabrication et plus spécifiquement de la gravure. Dans ce contexte, nous avons étudié la gravure du  $\text{SrTiO}_3$  dans un plasma Ar- $\text{SF}_6$ . En premier lieu, nous avons caractérisé le plasma pour des pressions variant de 0,1 à 10 mTorr, une concentration de  $\text{SF}_6$  variant de 0 à 98% et une puissance absorbée variant de 50 à 400 W. Nous avons ensuite mesuré la vitesse de gravure du  $\text{SrTiO}_3$  pour les mêmes paramètres. À partir de ces résultats, nous avons observé que dans nos conditions expérimentales, la gravure s'effectue par pulvérisation et que le fluor inhibe les mécanismes de gravure. Dans ces conditions, nous avons déterminé un rendement de pulvérisation expérimental que nous avons comparé à un modèle bien établi pour des cas simples de pulvérisation. Enfin, nous avons démontré que la gravure dépendait de la masse moyenne des ions du plasma.

Mots clés : pulvérisation, spectrométrie de masse, actinométrie,  $\text{SF}_6$ , fluor.

## **Abstract**

The conception of complex devices ensuing from advances in high technology requires an excellent control of the different steps of micro- and nanofabrication and, in particular of the etching processes. In this context, we have investigated the etching of SrTiO<sub>3</sub> in a Ar-SF<sub>6</sub> plasma. First, we have characterized the plasma for pressures values varying between 0,1 and 10 mTorr, SF<sub>6</sub> concentration values between 0 and 98% and absorbed power values between 50 and 400 W. We have also determined the SrTiO<sub>3</sub> etch rate for the same parameters. From those results, we observed that in our experimental conditions the etching is controlled by sputtering and that the presence of fluorine atoms impedes the etching mechanisms. In this sputtering regime, we have determined an experimental sputtering yield that was compared with a well-established model describing simple sputtering cases. Finally, we have shown that the average ion mass of the plasma is one of the parameters influencing the etching.

**Keywords:** sputtering, mass spectrometry, actinometry, SF<sub>6</sub>, fluorine.

## Table des matières

|  |    |
|--|----|
| 1 Introduction.....  | 1  |
| 2 Gravure de matériaux.....  | 3  |
| 2.1 Matériaux Optoélectroniques.....                                   | 3  |
| 2.2 La Gravure.....  | 4  |
| 2.2.1 Photolithographie.....   | 5  |
| 2.2.2 Caractérisation de la gravure.....                               | 6  |
| 2.2.3 Modèle de gravure.....   | 8  |
| 2.2.3.1 Pulvérisation.....   | 8  |
| 2.2.3.2 Gravure chimique.....  | 12 |
| 2.2.3.3 Gravure physico-chimique.....                                  | 13 |
| 2.3 Bibliographie du chapitre 2.....                                   | 16 |
| 3 Réacteur et Diagnostics.....   | 18 |
| 3.1 Réacteur et génération du plasma.....                              | 18 |
| 3.1.1 Onde de surface.....   | 18 |
| 3.1.2 Le réacteur RCE-4.....   | 19 |
| 3.1.3 Porte-échantillon et polarisation RF.....                        | 20 |
| 3.2 Sonde électrostatique.....   | 23 |
| 3.2.1 Montage expérimental.....  | 26 |
| 3.3 Spectrométrie de masse.....  | 28 |
| 3.3.1 Système optique.....   | 29 |
| 3.3.2 Séparation en énergie.....                                       | 30 |
| 3.3.3 Séparation en masse.....   | 31 |
| 3.3.4 Système de détection.....  | 33 |
| 3.3.5 Analyse des résultats.....                                       | 33 |
| 3.4 Actinométrie.....  | 38 |
| 3.5 Interférométrie laser.....   | 41 |
| 3.6 Bibliographie du chapitre 3.....                                   | 44 |
| 4 Caractérisation du plasma.....                                       | 46 |
| 4.1 Principales réactions chimiques.....                               | 47 |
| 4.2 Masse effective.....   | 48 |
| 4.3 Énergie des ions.....  | 50 |
| 4.4 Température électronique.....                                      | 53 |
| 4.5 Flux ionique.....  | 55 |
| 4.6 Densité ionique.....   | 57 |
| 4.7 Concentration des ions positifs.....                               | 61 |
| 4.8 Concentration des neutres.....                                     | 65 |
| 4.9 Conclusion.....  | 72 |
| 4.10 Bibliographie du chapitre 4.....                                  | 73 |
| 5 Caractérisation de la gravure.....                                   | 74 |
| 5.1 Vitesse de gravure en fonction des paramètres.....                 | 74 |
| 5.2 Vitesse de gravure en fonction des caractéristiques du plasma..... | 77 |
| 5.3 Rendement de pulvérisation.....                                    | 82 |
| 5.4 Bibliographie du chapitre 5.....                                   | 92 |
| 6 Conclusion.....  | 93 |

## Liste des tableaux

|   |    |
|---|----|
| 4.1 Principales réactions induites par impact électronique et leur seuil d'énergie correspondant.....                     | 48 |
| 4.2 Espèces ioniques positives et leur rapport m/Z.....   | 62 |
| 5.1 Produits solides et gazeux des réactions chimiques à la surface du STO pour différentes températures de substrat..... | 81 |

## Liste des figures

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.1  | Schéma de gravure physique (A), chimique (B), physico-chimique (C).....   | 5  |
| 2.2  | Degré d'anisotropie: gravure isotrope, directionnelle et verticale respectivement.....  | 7  |
| 2.3  | Résultats expérimentaux démontrant la dépendance en $\sqrt{E}$ du rendement de pulvérisation dans un régime de basse énergie pour des cas de a) auto-pulvérisation de métaux et b) pulvérisation de métaux par des ions $Ar^+$ .....                          | 10 |
| 2.4  | Démonstration expérimentale de la synergie entre les mécanismes physiques et chimiques lors de la gravure du Si dans un gaz de a) $XeF_2$ et Ar, b) Ar et $Cl_2$ .....  | 13 |
| 3.1  | Schéma du réacteur RCE-4.....   | 19 |
| 3.2  | Schéma du porte-échantillon.....  | 21 |
| 3.3  | Schéma du système de polarisation du porte-échantillon.....   | 22 |
| 3.4  | Réaction d'un matériau isolant à une impulsion négative.....  | 23 |
| 3.5  | A) Tension de forme carrée appliquée à une électrode B) Réponse d'une électrode diélectrique à l'application d'une tension de forme carrée .....  | 23 |
| 3.6  | Courbe de sonde typique.....  | 24 |
| 3.7  | Schéma du montage servant à effectuer des mesures par sonde électrostatique.....  | 26 |
| 3.8  | Schéma de la structure internes d'un spectromètre de masse.....   | 29 |
| 3.9  | Schéma d'un analyseur d'énergie CMA.....  | 30 |
| 3.10 | Schéma d'un système de filtrage quadripolaire électrique.....   | 31 |
| 3.11 | Diagramme de Mathieu pour la zone stabilité d'un filtre de masse quadripolaire.....   | 32 |
| 3.12 | Schéma d'un multiplicateur d'électrons.....   | 33 |
| 3.13 | Mesure du signal de $O^+$ avec et sans plasma et de $Ar^+$ sans plasma.....   | 37 |
| 3.14 | Mesure du signal du $SF_5$ avec un plasma et sans plasma (1 mTorr, 250 W, 98% $SF_6$ 2% Ar.....   | 38 |
| 3.15 | Variation de $n_F$ en fonction de $n_{Ar}(I_F/I_{Ar})$ .....  | 41 |
| 3.16 | Patron d'interférométrie laser obtenu lors de la gravure du BST dans l'argon  | 43 |
| 4.1  | Principales réactions induites par impact électronique pour le $SF_6$ .....   | 47 |
| 4.2  | Variation de la masse effective en fonction de a) la pression pour $C_{SF_6}=98\%$ et $P=250$ W, b) la concentration de $SF_6$ dans le mélange Ar- $SF_6$ pour $p=1$ mTorr et $P=250$ W et c) la puissance absorbée pour $p=1$ mTorr et $C_{SF_6}=98\%$ ..... | 49 |
| 4.3  | Variation du potentiel de la gaine en fonction de la pression pour $C_{SF_6}=98\%$ et $P=250$ W.....  | 51 |
| 4.4  | Variation du potentiel de la gaine en fonction de la concentration de $SF_6$ dans le mélange Ar- $SF_6$ pour $p=1$ mTorr et $P=250$ W.....  | 52 |
| 4.5  | Variation du potentiel de la gaine en fonction de la puissance absorbée par le plasma pour $p=1$ mTorr et $C_{SF_6}=98\%$ .....   | 52 |
| 4.6  | Variation de la température électronique en fonction de la pression pour $C_{SF_6}=98\%$ et $P=250$ W.....  | 54 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.7  | Variation de la température électronique en fonction de la concentration de SF <sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF <sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W.....   | 54 |
| 4.8  | Variation de la température électronique en fonction de la puissance absorbée par le plasma pour p=1 mTorr et C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98%.....   | 55 |
| 4.9  | Variation du flux ionique en fonction de la pression pour C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98% et P=250 W .....   | 56 |
| 4.10 | Variation du flux ionique en fonction de la concentration de SF <sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF <sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W.....  | 56 |
| 4.11 | Variation du flux ionique en fonction de la puissance absorbée par le plasma pour p=1 mTorr et C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98%.....  | 57 |
| 4.12 | Variation de la densité des ions positifs en fonction du champ magnétique à p=1 mTorr, C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98% et P=250 W.....   | 59 |
| 4.13 | Variation de la densité des ions positifs en fonction de la pression pour C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98% et P=250 W.....  | 60 |
| 4.14 | Variation de la densité des ions positifs en fonction de la concentration de SF <sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF <sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W.....  | 60 |
| 4.15 | Variation de la densité des ions positifs en fonction de puissance absorbée par le plasma pour p=1 mTorr et C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98%.....   | 61 |
| 4.16 | Variation de la concentration relative des ions positifs en fonction de la pression pour C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98% et P=250 W.....   | 63 |
| 4.17 | Variation de la concentration relative des ions positifs en fonction de la concentration de SF <sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF <sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W... ..  | 64 |
| 4.18 | Variation de la concentration des ions positifs en fonction de la puissance absorbée par le plasma pour p=1 mTorr et C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98%.....  | 65 |
| 4.19 | (a) Variation de la densité du SF <sub>6</sub> avec et sans plasma en fonction de la pression (b) variation du degré de dissociation de SF <sub>6</sub> en fonction de la pression pour C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98% et P=250 W.....  | 67 |
| 4.20 | (a) Variation de la densité du SF <sub>6</sub> avec et sans plasma en fonction de la concentration initiale de SF <sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF <sub>6</sub> (b) variation du degré de dissociation de SF <sub>6</sub> en fonction de la concentration de SF <sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W..... | 68 |
| 4.21 | (a) Variation de la densité du SF <sub>6</sub> avec et sans en fonction de la puissance absorbée par le plasma (b) variation degré de dissociation de SF <sub>6</sub> en fonction de la puissance absorbée par le plasma pour p=1 mTorr et C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98%.....                              | 69 |
| 4.22 | Variation de la densité du fluor en fonction de la pression pour C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98% et P=250 W.....   | 70 |
| 4.23 | Variation de la densité du fluor en fonction de la concentration de SF <sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF <sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W.....   | 71 |
| 4.24 | Variation de la densité du fluor en fonction de la puissance de génération pour p=1 mTorr et C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98%.....  | 72 |
| 5.1  | Variation de la vitesse de gravure en fonction de la pression pour C <sub>SF<sub>6</sub></sub> =98% et P=250 W.....   | 75 |
| 5.2  | Variation de la vitesse de gravure en fonction de la concentration de SF <sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF <sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W.....   | 76 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 5.3  | Variation de la vitesse de gravure en fonction de la puissance pour $p=1$ mTorr et $C_{SF_6}=98\%$ .....   | 76 |
| 5.4  | Variation de la vitesse de gravure en fonction de la densité de fluor atomique.....  | 78 |
| 5.5  | Variation de la vitesse de gravure en fonction du flux ionique: a) ensemble des résultats, b) agrandissement de a) pour les résultats obtenus en présence de fluor.....                  | 79 |
| 5.6  | Variation de la vitesse de gravure en fonction de la densité ionique: a) ensemble des résultats, b) agrandissement de a) pour les résultats obtenus en présence de fluor.....            | 80 |
| 5.7  | Vitesse de gravure normalisé du BST en fonction de la concentration de $Cl_2$ pour différentes températures du BST.....  | 82 |
| 5.8  | Variation du rendement de pulvérisation en fonction de la pression pour $C_{SF_6}=98\%$ et $P=250$ W.....  | 83 |
| 5.9  | Variation du rendement de pulvérisation en fonction de la concentration de $SF_6$ dans le mélange Ar- $SF_6$ pour $p=1$ mTorr et $P=250$ W.....  | 84 |
| 5.10 | Variation du rendement de pulvérisation en fonction de la puissance pour $p=1$ mTorr et $C_{SF_6}=98\%$ .....  | 84 |
| 5.11 | Dépendance du facteur $\alpha$ envers le rapport de masse matériau-ion. (—) Courbe théorique. (---) Interpolation à partir de rendements de pulvérisation obtenus expérimentalement..... | 87 |
| 5.12 | Dépendance théorique du rendement de pulvérisation en fonction du rapport de masse ion-matériau .....  | 88 |
| 5.13 | Rendement de pulvérisation expérimental en fonction de la masse ionique effective.....   | 89 |
| 5.14 | Rendement de pulvérisation mesuré en fonction du rapport de masse ion-matériau comparé à celui obtenu avec le modèle sans tenir compte de l'énergie de seuil.....                        | 90 |
| 5.15 | Rendement de pulvérisation mesuré en fonction du rapport de masse ion-matériau comparé au modèle en tenant compte de l'énergie de seuil.....   | 91 |

## Liste des sigles et symboles

### Sigles

|       |   |
|-------|---|
| APMS  | « appearance potential mass spectrometry » [en anglais]     |
| BST   | titanate de barium et strontium                             |
| CMA   | « cylindrical mirrors analyser » [en anglais]               |
| DRAM  | « dynamic random access memory » [en anglais]               |
| ESA   | « electrostatic sectors analyser » [en anglais]             |
| HF    | haute fréquence   |
| MIS   | métal-isolant-semi-conducteur                               |
| QMS   | « quadrupole mass spectrometry » [en anglais]               |
| RCE   | résonance cyclotronique électronique                        |
| RF    | « radio frequency » [en anglais]                            |
| STO   | titanate de strontium                                       |
| VAVUS | « vacuum ultraviolet absorption spectrometry » [en anglais] |

### Symboles

|                         |  |
|-------------------------|--|
| $A$                     | anisotropie  |
| $A^{x \rightarrow x^+}$ | penne de l'intensité du signal de spectrométrie de l'espèce $x$ en fonction de l'énergie des électrons |
| $C_m$                   | constante de fonction efficace   |
| $C_{SF_6}$              | concentration de $SF_6$ dans le plasma   |
| $d$                     | épaisseur de la couche mince   |
| $e$                     | charge de l'électron   |
| $E$                     | énergie des ions   |
| $E_d$                   | énergie d'ionisation dissociative  |
| $E_e$                   | énergie des électrons émis par le filament   |
| $E_i$                   | énergie d'ionisation   |
| $E_L$                   | épaisseur gravée latéralement  |

|          |   |
|----------|---|
| $E_L'$   | largeur d'écart du motif                                      |
| $E_r$    | champ électrique dans le CMA                                  |
| $E_s$    | énergie de seuil  |
| $E_V$    | épaisseur gravée verticalement                                |
| $f_e(v)$ | fonction de distribution en vitesse des électrons             |
| $F_D$    | énergie déposé par unité de longueur                          |
| $G$      | gain du multiplicateur d'électron                             |
| $I_e$    | courant électronique dans le filament                         |
| $I_x$    | intensité d'une raie de l'espèce x                            |
| $I_x^0$  | intensité d'une raie de l'espèce x à puissance nulle          |
| $J_+$    | flux ionique vers la surface                                  |
| $J_n$    | flux d'espèces réactives à la surface                         |
| $K$      | coefficient d'excitation électronique à l'état fondamental    |
| $K$      | fréquence de création   |
| $K_i$    | énergie cinétique d'un ion                                    |
| $m$      | paramètre de potentiel dépendant de l'énergie des ions        |
| $m'$     | ordre d'interférence  |
| $m_x$    | masse de l'espèce x   |
| $M_1$    | masse de l'ion  |
| $M_2$    | masse de la cible   |
| $M_+$    | masse effective des ions                                      |
| $n$      | indice de réfraction  |
| $n_+$    | densité des ions positifs                                     |
| $n_-$    | densité des ions négatifs                                     |
| $n_c$    | densité volumique de la cible                                 |
| $n_e$    | densité électronique  |
| $n_n$    | densité du gaz réactif  |
| $n_x$    | densité de l'espèce x dans le plasma                          |
| $n_x^0$  | densité de l'espèce x dans le plasma à puissance nulle        |
| $p$      | pression  |
| $p$      | probabilité d'émission d'électron par la première dynode      |
| $P$      | puissance absorbée  |
| $q$      | probabilité d'émission d'électron par les dynodes secondaires |

|           |   |
|-----------|---|
| $r$       | rayon de la trajectoire                                   |
| $RR$      | taux de redépôt   |
| $s$       | épaisseur de la gaine                                     |
| $S$       | sélectivité   |
| $S_0$     | probabilité de réaction d'un neutre sur une surface libre |
| $S_n$     | section efficace d'arrêt nucléaire                        |
| $S_x$     | signal du spectromètre de masse de l'espèce x             |
| $t$       | temps   |
| $T_e$     | température électronique                                  |
| $T_i$     | température ionique                                       |
| $V$       | volume du plasma  |
| $V_f$     | potentiel flottant  |
| $V_p$     | potentiel plasma  |
| $V$       | potentiel électrostatique                                 |
| $\bar{V}$ | vitesse de gravure moyenne                                |
| $V_0$     | différence de potentiel dans la gaine                     |
| $V_g$     | vitesse de gravure  |
| $V_L$     | vitesse de gravure latérale                               |
| $V_{max}$ | vitesse de gravure maximum                                |
| $V_{min}$ | vitesse de gravure minimum                                |
| $V_n$     | volume enlevé par neutre réactif                          |
| $V_V$     | vitesse de gravure verticale                              |
| $u$       | uniformité  |
| $u_B$     | vitesse de Bohm   |
| $u_n$     | vitesse de particules neutres                             |
| $u_x$     | vitesse de Bohm de l'espèce x                             |
| $U$       | potentiel électrostatique                                 |
| $U_0$     | énergie de liaison du matériau                            |
| $w$       | vitesse des électrons                                     |
| $Y$       | rendement de pulvérisation                                |
| $Ze$      | charge ionique  |

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| $\alpha$                      | facteur de correction   |
| $\alpha_s$                    | rapport entre la densité des ions négatifs et les électrons   |
| $\alpha_x$                    | paramètre du spectromètre pour l'espèce x   |
| $\gamma$                      | facteur de transfert d'énergie  |
| $\gamma_s$                    | rapport entre la température électronique et ionique  |
| $\Gamma_m$                    | fonction sans dimension de m  |
| $\delta$                      | différence de parcours optique  |
| $\epsilon_0$                  | permittivité diélectrique du vide   |
| $\theta$                      | puissance absorbée moyenne par électron   |
| $\theta$                      | angle d'incidence   |
| $\theta_g$                    | angle de gravure  |
| $\Theta$                      | taux de recouvrement de la surface pas les espèces réactives  |
| $\lambda$                     | longueur d'onde   |
| $\lambda^{x \rightarrow x^+}$ | pente de la section efficace d'ionisation de l'espèce x en fonction de l'énergie des électrons        |
| $\lambda_{De}$                | longueur de Debye pour les électrons  |
| $\Lambda$                     | facteur de matériau   |
| $\xi_i$                       | proportion d'ion  |
| $\sigma_x$                    | section efficace d'ionisation de l'espèce x   |
| $\sigma(\nu, x)$              | section efficace d'un électron de vitesse $\nu$ pour l'excitation de l'état fondamental de l'espèce x |
| $\tau$                        | degré de dissociation   |
| $\Phi_0$                      | potentiel de polarisation du quadripôle   |
| $\omega$                      | fréquence angulaire   |

## Remerciement

Je tiens d'abord à remercier Mme Joëlle Margot d'avoir accepté de diriger mon mémoire et pour ses judicieux conseils. Sa connaissance des plasmas et de leur diagnostic m'a été utile à maintes reprises. Je remercie aussi mon co-directeur M. Mohamed Chaker pour son apport dans ce mémoire.

Je remercie M. Michel Moisan pour sa vaste connaissance de la génération de plasma et des appareils de laboratoire qu'il a mis à notre disposition pour nous aider à régler quelques problèmes.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Bernard Terreault pour le temps qu'il a consacré à la lecture de ce mémoire ainsi que pour son excellent cours d'interaction des particules et des plasmas avec les matériaux.

Je veux aussi remercier Luc Stafford pour m'avoir initié à RCE-4, pour ses points de vue qui m'ont permis de mieux m'orienter, son expertise en gravure et en spectrométrie de masse, et son contagieux enthousiasme.

Je remercie mes collègues de bureau pour les intéressantes conversations que j'ai pu avoir avec eux et plus particulièrement Antoine et Jean-Sébastien pour m'avoir permis de garder un esprit vif.

Je remercie mes parents pour le soutien qu'ils m'ont apporté et l'indéfectible confiance qu'ils m'ont manifestée pendant mes études.

Je suis reconnaissant à M. Mounir Gaidi pour avoir fourni les échantillons de STO et je veux aussi souligner le soutien technique apporté par Robert Martel et Jean-Sébastien Mayer.

À mes parents

## 1 Introduction

La constante progression des sciences et des technologies de pointe (photonique, micro- et nano-électronique, technologies biomédicales) nécessite des matériaux de plus en plus complexes destinés à la fabrication d'appareils de plus en plus sophistiqués. L'utilisation de ces matériaux (par exemple les ferroélectriques, oxydes complexes, structures perovskites, généralement sous forme de couches minces) amène des difficultés. En plus de l'obtention des couches de matériaux de très haute qualité, on doit en caractériser les propriétés et s'assurer qu'elles sont reproductibles et compatibles avec les applications visées. Par ailleurs, il faut être capable d'intégrer ces couches dans des structures fonctionnelles. Ceci nécessite un excellent contrôle des différentes étapes de micro- ou nano-fabrication, en particulier de la gravure du matériau. C'est à cet aspect que nous allons nous intéresser dans ce travail.

La gravure est le procédé par lequel on enlève des parties d'une couche mince afin de lui donner la forme et la fonction désirées. Les mécanismes de gravure peuvent être physiques, chimiques ou une combinaison des deux et les moyens employés sont très nombreux: gravure mécanique, solutions réactives, faisceaux d'ions, lasers, etc. La méthode utilisée dépend du matériau à graver et du degré de précision désiré. Dans le cadre de notre travail, nous avons eu recours à des plasmas d'argon et d'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ). La présence d'ions et d'espèces réactives dans le plasma, principalement le fluor dû à la dissociation du  $\text{SF}_6$ , permet de conjuguer pulvérisation et gravure chimique.

Parmi les nombreux matériaux d'intérêt pour les hautes technologies, nous avons choisi d'étudier le titanate de strontium  $\text{SrTiO}_3$  (ou STO), un matériau présentant des propriétés optiques et électriques remarquables. Ces propriétés en font un matériau des plus intéressants pour des applications en photonique et en microélectronique. Dans ce contexte, le principal objectif de ce mémoire est de caractériser la gravure physico-chimique du titanate de strontium par un plasma d'argon et d'hexafluorure de soufre. Pour y parvenir, nous déterminerons en premier lieu les principales propriétés du plasma et en second lieu la vitesse de gravure pour ensuite effectuer une étude de corrélation entre les deux.

Le second chapitre sera consacré à un rappel sur ce qu'est la gravure de matériaux. Le troisième chapitre traitera de la génération du plasma. Nous y décrirons le réacteur RCE-4 avec lequel nous avons mené nos études ainsi que les différentes méthodes de diagnostic que nous avons utilisées. Dans le quatrième chapitre, il sera question de la caractérisation du plasma, plus précisément de l'énergie des ions, du flux ionique, de la densité ionique et de la concentration des espèces neutres et ioniques en fonction de la pression, de la concentration des gaz et de la puissance absorbée par le plasma. Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de la gravure en fonction des mêmes paramètres, à la corrélation entre la vitesse de gravure et les caractéristiques du plasma et à la détermination des rendements de pulvérisation. Nous tirerons nos conclusions dans le dernier chapitre.

## 2 Gravure de matériaux

Ce chapitre sera consacré à une brève description des propriétés du STO, justifiant l'intérêt qui lui est porté, et à une description des caractéristiques, des mécanismes et modèles de la gravure.

### 2.1 Matériaux Optoélectroniques

Le matériau sur lequel nos recherches ont porté, le STO, est considéré comme ayant un grand potentiel d'application à cause de ses propriétés électriques et optiques<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11</sup>. Le STO possède en effet une grande constante diélectrique<sup>5,6</sup>, un faible courant de fuite et une forte tension de claquage, une faible dépendance en température de la permittivité et une absence de problème lié à la fatigue ou au vieillissement dans l'intervalle des températures habituelles de fonctionnement<sup>8</sup>. Ces caractéristiques font du STO un des matériaux qui pourraient être utilisés dans les unités de mémoire vive dynamique (DRAM)<sup>7</sup> intégrées à très grande échelle, soit en configuration classique « blocs et tranchées » ou en configuration planaire qui remplacerait la configuration classique<sup>7</sup>. Il y a aussi un intérêt marqué pour le STO comme matériau pour les isolants des grilles de silicium utilisées dans les appareils métal-isolant-semi-conducteur (MIS)<sup>8</sup>, ainsi que dans les transistors à effet de champ<sup>4</sup>.

La capacité du STO à résister à de hautes températures (> 700°C), sa tolérance à de grandes quantités de dopants sans transformation de phase et la stabilité de sa structure cristalline perovskite pour une vaste gamme de températures (< 1200°C)<sup>3</sup> en font un matériau qui, une fois dopé, est très intéressant pour différentes applications de détection. Par exemple, le STO pourrait être utilisé comme composante centrale dans un détecteur d'oxygène<sup>3</sup>. En effet, la variation de la pression partielle de l'oxygène entraîne un changement de sa conductivité.

En plus de ces propriétés et applications s'y rattachant, le STO possède un indice de réfraction et un coefficient d'extinction qui permettent d'envisager des applications en électro-optique<sup>10</sup>. Par exemple, il pourrait être utilisé comme guide d'onde optique ou encore comme couche anti-reflet sur des appareils électro-optiques<sup>9</sup>. Avec ses propriétés

diélectriques, le STO peut aussi être utilisé comme couche de gainage dans des appareils électroluminescents<sup>2</sup>.

## 2.2 La Gravure

Le processus de gravure d'un matériau peut être résumé en quelques mots : c'est le procédé par lequel une certaine quantité de matière, déterminée par un masque, est enlevée de la surface du substrat par des méthodes physiques, chimiques ou une combinaison des deux. La gravure physique inclut tous les procédés dans lesquels des particules, généralement des ions, sont projetées sur le matériau à graver afin d'y déloger les atomes ou les molécules de la surface par collisions. La gravure physique a comme avantage d'être très directionnelle, mais la vitesse de gravure qui en résulte est relativement faible par rapport à la gravure chimique et il existe des risques de causer des dommages à la structure dans le cas d'ions très énergiques. La gravure chimique consiste à placer l'échantillon dans un milieu contenant des neutres et des ions réactifs vis-à-vis de la couche mince à graver, provoquant la formation de composés volatils. Lorsque les réactifs les plus efficaces sont utilisés, cette méthode peut être très rapide. Par contre, la gravure chimique est isotrope à l'exception de quelques cas très spécifiques (par exemple, la vitesse de gravure du Si gravé par KOH dépend du plan cristallin attaqué.)

Certains matériaux restent très difficiles à graver avec seulement des procédés physiques ou chimiques: les ions incidents à basse énergie peuvent être incapables de briser les liaisons de surface, ceux de plus haute énergie sont susceptibles de causer de sérieux dommages, ou encore les composés de surface formés par réactions chimiques ne sont pas volatils. Dans ces cas, une autre méthode de gravure conjuguant les deux processus précédents s'impose: la gravure physico-chimique. Ainsi, en couplant des ions à un procédé chimique, le mécanisme de gravure peut être amélioré de différentes façons. Les ions incidents peuvent en effet fournir l'énergie nécessaire à la désorption des produits de réaction non-volatils, ou encore les ions peuvent faciliter les réactions chimiques de surface en brisant certaines liaisons ou en créant des dommages à la surface.

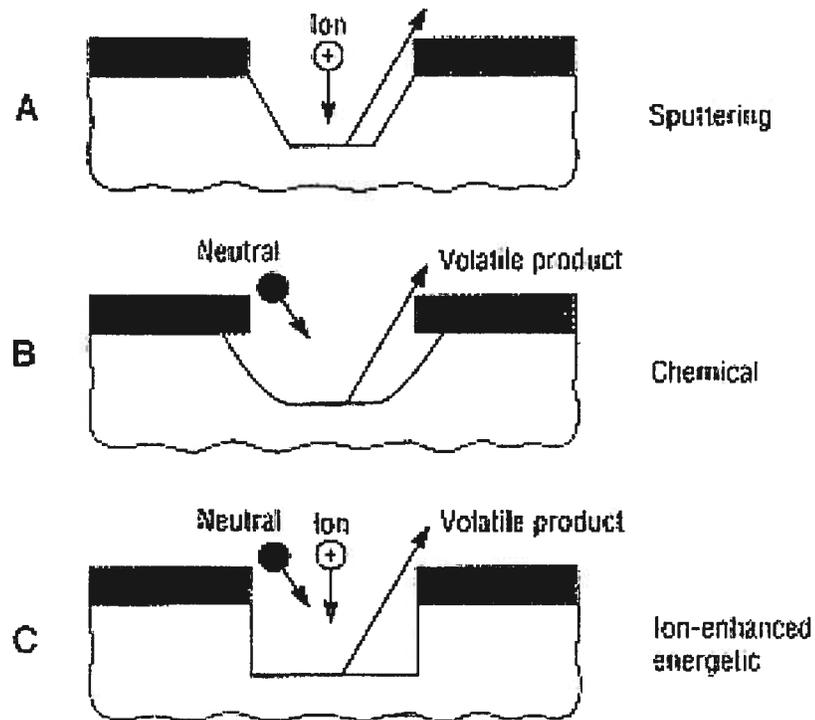


Figure 2.1: Schéma de gravure physique (A), chimique (B), physico-chimique (C)<sup>12</sup>

### 2.2.1 Photolithographie

Avant d'effectuer une gravure de motif, on applique sur l'échantillon un masque reproduisant le motif souhaité. La photolithographie, traitement le plus largement utilisé<sup>12</sup>, consiste à appliquer une résine photosensible sur le substrat, puis à enlever une partie de cette résine en ne laissant masquée que certaines régions, conformément à l'image du motif souhaité. Afin de déterminer quelles parties de la photorésine seront enlevées, celle-ci est exposée à un rayonnement à travers un masque mère. Le rayonnement a pour effet de modifier la solubilité de la photorésine exposée. Comme un film photographique, la résine est ensuite développée à l'aide d'un solvant qui élimine sa partie soluble. On effectue alors la gravure, seul la couche libre de résine étant soumise à l'action du plasma. Après la gravure, ce qui reste de résine est enlevé à l'aide d'un solvant plus réactif. Les photorésines peuvent être classées en positives et négatives. L'exposition des photorésines positives à un rayonnement cause une destruction des liens entre les chaînes de polymères, rendant plus solubles les parties exposées, tandis que les

photorésines négatives sont normalement solubles et l'exposition à un rayonnement augmente le nombre de liens, ce qui diminue la solubilité. Le rayonnement (UV ou X) utilisé dépend de la précision nécessaire au transfert du motif.

Même si l'usage des photorésines comme masque est largement répandu, il existe des alternatives à ces dernières. Par exemple, les résines « e-beam » sont semblables aux photorésines, mais sont exposées par un faisceau d'électrons plutôt que par des photons. Il est aussi possible d'utiliser des masques durs (*hard mask*) en nickel, titane, ou SiO<sub>2</sub>. Ces masques sont utilisés lorsque le processus de gravure implique l'utilisation d'oxygène, les photorésines étant alors rapidement gravées puisqu'elles sont constituées de polymères formés de chaînes carbonées.

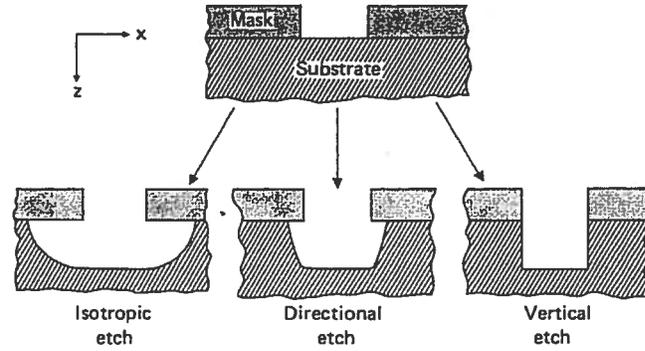
### 2.2.2 Caractérisation de la gravure

La grandeur qui caractérise la progression du processus de gravure est la vitesse de gravure  $V_g$ . Elle exprime l'épaisseur de la couche mince gravée par unité de temps. Dans notre cas, les unités de la vitesse de gravure sont des Å/min. Bien que le but premier de la gravure soit d'enlever de la matière du substrat le plus rapidement possible, d'autres aspects doivent être pris en compte : anisotropie de la gravure (verticalité des profils), uniformité et sélectivité.

L'anisotropie de la gravure est sa capacité à s'effectuer plus rapidement dans une seule direction en opposition à l'isotropie où la gravure à la même vitesse dans toutes les directions. Cette caractéristique est exprimée par le paramètre d'anisotropie  $A$  défini comme

$$A = 1 - \frac{V_L}{V_V} = 1 - \frac{E_L}{E_V} \quad (2.1)$$

où  $V_V$  et  $V_L$  sont les vitesses de gravure verticale et latérale et  $E_V$  et  $E_L$  les épaisseurs gravées verticalement et latéralement. Dans le cas où  $A=1$ , l'anisotropie serait parfaite tandis que dans le cas où  $A=0$ , la gravure serait parfaitement isotrope.



**Figure 2.2: Degré d'anisotropie: gravure isotrope, directionnelle et verticale respectivement<sup>12</sup>**

Dans un cas de gravure anisotrope, il se peut que les parois ne soient pas parfaitement verticales. La verticalité est la grandeur qui caractérise ce phénomène. Plusieurs effets peuvent affecter la verticalité des parois et conduire à des profils anguleux: les ions peuvent attaquer la couche mince avec un angle légèrement différent de la normale, se réfléchir sur les parois ou être redéposés. La verticalité est exprimée par l'angle de gravure  $\theta_g$  que forment les parois avec le plan conformément:

$$\theta_g = \frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{E'_L}{E_V}\right) \quad (2.2)$$

où l'angle est exprimé en degré,  $E'_L$  étant la largeur d'écart du motif par rapport à la verticale. Donc, pour  $E'_L=0$ ,  $\theta_g=90^\circ$ , ce qui représente des parois parfaitement verticales.

La sélectivité est le paramètre exprimant le rapport entre les vitesses de gravure de deux couches de matériaux différents. Dans la plupart des cas, la sélectivité sert à évaluer l'érosion du masque de gravure par rapport à la couche qui doit être gravée. La sélectivité est exprimée comme :

$$S = \frac{\text{Vitesse de gravure du masque}}{\text{Vitesse de gravure du matériau}} \quad (2.3)$$

Dans un cas idéal, la sélectivité doit être voisine de zéro. En effet, il faut s'assurer que le masque résistera à l'étape de gravure afin de maintenir intactes les régions ne devant pas être gravées. Dans le cas contraire, il faut prévoir un masque plus épais pour éviter que la surface ne soit altérée.

L'uniformité dénote la capacité du procédé à graver de manière uniforme tous les motifs sur l'échantillon. L'uniformité s'exprime comme :

$$u = \frac{|V_{\max} - V_{\min}|}{2\bar{V}} \quad (2.4)$$

où  $V_{\max}$ ,  $V_{\min}$  et  $\bar{V}$  sont respectivement les vitesses maximale, minimale et moyenne mesurées en différents points de la surface du substrat.

### 2.2.3 Modèle de gravure

Afin de mieux comprendre chacun des mécanismes de gravure (physique, chimique et physico-chimique), il est utile d'examiner les principaux modèles existants.

#### 2.2.3.1 Pulvérisation

Les modèles de gravure physique, ou pulvérisation, sont relativement simple lorsqu'il s'agit de la gravure d'un matériau composé d'un seul élément et bombardé par un seul type d'ions. Ils peuvent cependant devenir hautement complexes lorsqu'il s'agit de matériaux composés de plusieurs éléments et bombardés par plus d'un type d'ions. Quoiqu'il en soit, tous les modèles dépendent d'un paramètre : le rendement de pulvérisation. Celui-ci représente le nombre d'atomes éjectés de la surface par ion incident et est fonction de plusieurs facteurs : l'énergie des ions incidents, l'énergie de liaison entre les atomes de la cible, la masse des éléments de la cible et des ions, l'angle d'incidence des ions ainsi que la nature de la structure cristalline : monocristallin, polycristallin ou amorphe. Dans le modèle de Sigmund<sup>13</sup>, le rendement de pulvérisation s'exprime comme :

$$Y = \Lambda F_D(E, \theta) \quad (2.5)$$

où  $\Lambda$  est le facteur de matériau et  $F_D(E, \theta)$  l'énergie déposée par unité de longueur. Le facteur de matériau dépend de la densité de la cible et de l'énergie de liaison des atomes. Dans le cas où l'énergie des ions serait faible ( $< 1$  keV) et les ions incidents de masse importante ( $\text{Ar}^+$  ou  $\text{Kr}^+$ ), les interactions entre les ions et les atomes à la surface de la

cible peuvent être considérées comme des collisions binaires élastiques<sup>14</sup>. Dans cette hypothèse, l'énergie déposée par unité de longueur peut être décrite comme<sup>13</sup>:

$$F_D(E) = \alpha n_c S_n(E) \quad (2.6)$$

où  $\alpha$  est un facteur de correction,  $n_c$  la densité volumique de la cible et  $S_n(E)$  la section efficace d'arrêt nucléaire qui dépend de l'énergie des ions incidents et du facteur de transfert d'énergie  $\gamma$  :

$$\gamma = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (2.7)$$

$M_1$  est la masse de l'ion et  $M_2$  celle d'un atome de la cible. Plusieurs modèles empiriques<sup>15,16</sup> ont déterminé qu'à basse énergie, la section efficace d'arrêt nucléaire, et par le fait même le rendement de pulvérisation, dépendent de la racine de l'énergie des ions incidents.

Quand l'énergie des ions est très faible ( $< 0,2$  keV), il est important de tenir compte de l'énergie de seuil, qui représente le seuil minimal d'énergie nécessaire pour pulvériser un matériau donné. Ce seuil dépend de l'énergie de liaison et des masses des atomes impliqués. Ce problème peut être résolu en incorporant dans l'expression du rendement de pulvérisation une fonction du rapport entre l'énergie de seuil et celle des ions<sup>17</sup>. Une telle fonction doit avoir comme conditions aux limites d'être nulle lorsque les deux énergies sont égales et d'être égale à 1 lorsque le rapport entre l'énergie de seuil et celle des ions tend vers zéro. Matsunami<sup>18</sup> a proposé la fonction suivante :

$$f(E_s/E) = 1 - (E_s/E)^2 \quad (2.8)$$

$E_s$  étant l'énergie de seuil. En combinant cette fonction avec l'expression pour le rendement de pulvérisation (2.5), nous obtenons l'expression suivante :

$$Y(E) = C(\sqrt{E} - \sqrt{E_{th}}) \quad (2.9)$$

où  $C$  est une constante qui dépend des masses des ions et de la cible et est inversement proportionnelle à l'énergie de liaison des atomes de la cible. Le rendement de pulvérisation est ainsi proportionnel à la racine de l'énergie des ions incidents.

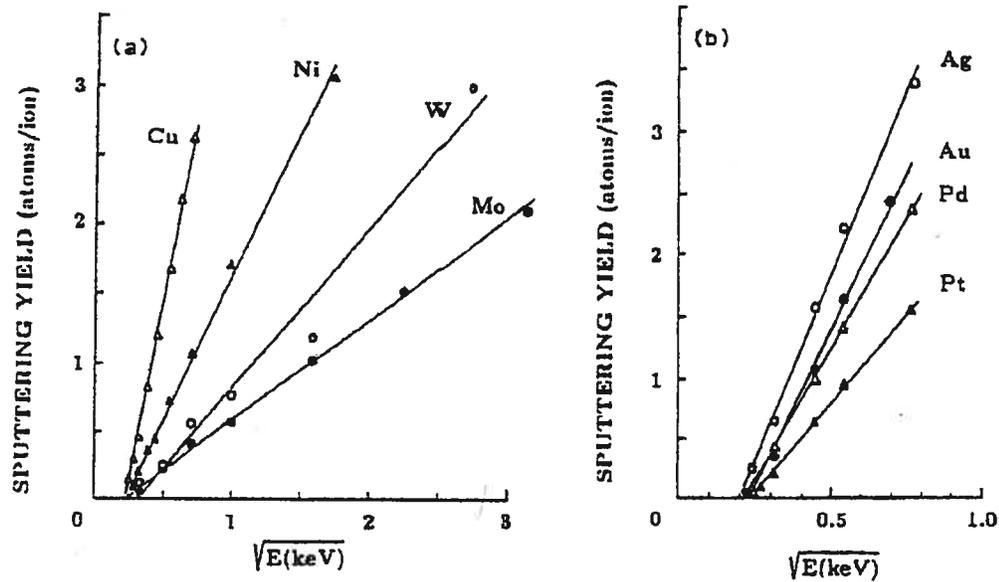


Figure 2.3 : Résultats expérimentaux démontrant la dépendance en  $\sqrt{E}$  du rendement de pulvérisation  $Y(E)$  dans un régime de basse énergie pour des cas de a) auto-pulvérisation de métaux et b) pulvérisation de métaux par des ions  $\text{Ar}^+$ .<sup>17</sup>

À partir du rendement de pulvérisation, on peut obtenir la vitesse de gravure  $V_g$ . Dans le cas de la pulvérisation, la vitesse de gravure est proportionnelle au flux d'ions vers la surface  $J_+$  et à l'inverse de la densité atomique de la cible<sup>19</sup>:

$$V_g = (1 - RR) J_+ Y / n_c \quad (2.10)$$

où  $RR$  représente le taux de redépôt des atomes sur le substrat. Dans un plasma, ce redépôt est en majeure partie dû aux collisions ion-neutre se produisant dans la gaine entourant le substrat<sup>20</sup>. Le flux d'ions est donné par la loi de Child-Langmuir :

$$J_+ = \frac{4}{9} \epsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{M_i}} \frac{V_0^{3/2}}{s^2} \quad (2.11)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $e$  la charge de l'électron,  $s$  l'épaisseur de la gaine en absence de collision et  $V_0$  la différence de potentiel dans la gaine. Dans le cas d'une

épaisseur de gaine fixe, le flux ionique détermine le courant circulant entre deux électrodes en l'exprimant sous la forme d'une fonction de la différence de potentiel entre les deux électrodes<sup>19</sup>. En écrivant  $J_+$  sous la forme:

$$J_+ = en_s u_B, \quad (2.12)$$

où  $u_B$  est la vitesse de Bohm et  $n_s$  est la densité à la frontière de la gaine, nous obtenons une relation entre le potentiel de la gaine, son épaisseur et les caractéristiques du plasma qui nous permet de déduire l'épaisseur dans la gaine. En substituant dans (2.11) l'expression de  $J_+$  (2.12) et en introduisant la longueur de Debye électronique, nous obtenons l'épaisseur de la gaine ionique:

$$s = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_{De} \left( \frac{2V_0}{T_e} \right)^{3/4} \quad \text{où} \quad \lambda_{De} = \left( \frac{\epsilon_0 T_e}{en_s} \right)^{1/2}, \quad (2.13)$$

$T_e$  étant la température électronique en eV. En remplaçant (2.13) dans (2.11), nous obtenons pour la densité de courant:

$$J_+ = \frac{\epsilon_0}{\lambda_{De}} \sqrt{\frac{e}{M_i}} T_e^{3/2}. \quad (2.14)$$

Ainsi, le flux ionique est indépendant de la différence de potentiel entre les électrodes. La vitesse de gravure est donc donnée par :

$$V_g = (1 - RR) \frac{\epsilon_0}{\lambda_{De}} \sqrt{\frac{e}{M_i}} T_e^{3/2} \frac{Y}{n_c} \quad (2.15)$$

La vitesse de gravure est ainsi proportionnelle à la racine de l'énergie des ions incidents, tout comme le rendement de pulvérisation. Puisque nous disposons d'un porte-échantillon polarisé (voir section 3.1.3) la situation décrite ici s'applique à nos conditions.

Dans le cas de matériaux composés de plusieurs éléments, les expressions pour la vitesse de gravure demeurent les mêmes. La difficulté vient toutefois du fait que le rendement de pulvérisation est donné par la somme des rendements partiels de

pulvérisation<sup>13</sup> pour chacun des éléments de la cible. Ces derniers sont cependant difficiles à déterminer de manière indépendante.

### 2.2.3.2 Gravure chimique

La gravure chimique peut s'expliquer par une succession de réactions chimiques entre les particules de la surface et les particules neutres réactives du milieu (le plasma dans notre cas), ainsi qu'avec les ions dans une très faible proportion. Pour comprendre ce mécanisme de gravure, il s'agit simplement d'examiner ces réactions. Dans les cas les plus simples, seulement deux réactions sont nécessaires à la création de composés volatils : en premier lieu, la création d'un adsorbat par la réaction entre la surface et les neutres du plasma, suivi par la désorption de la molécule ainsi formée. Dans le cas de la gravure chimique simple, on considère que le processus est limité par la formation de l'adsorbat, puisque la désorption est spontanée. Dans le cas d'une réaction de premier ordre, le taux de formation de l'adsorbat est donné par<sup>21</sup>:

$$\frac{dn_A}{dt} = kn_n \quad (2.16)$$

où  $k$  est la fréquence de création et  $n_n$  est la densité du gaz réactif. La constante  $k$  dépend de la température du substrat et est donnée par l'expression d'Arrhenius :

$$k(T) = A(T)e^{-E_a/k_B T} \quad (2.17)$$

où  $T$  est la température de la cible,  $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction chimique,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $A$  un terme qui dépend de la vitesse des particules. En admettant que celle-ci demeure de l'ordre de la vitesse thermique,  $A$  est fonction de  $T^{1/2}$ , Sachant que la vitesse des particules incidentes dépend aussi de la racine de la température du gaz,  $k(T)$  peut être réécrit comme :

$$k(T) = Du_n e^{-E_a/k_B T}, \quad (2.18)$$

$u_n$  étant la vitesse des particules et  $D$  une constante de proportionnalité. Le taux de formation de l'adsorbat devient alors:

$$\frac{dn_A}{dt} = Dn_n u_n e^{-E_a/k_b T} \quad (2.19)$$

Comme le flux aléatoire de l'espèce réactive à la surface est  $n_n u_n / 4$ <sup>21</sup> et que la gravure est limitée par la formation de l'absorbat, la vitesse de gravure chimique est donnée par :

$$V_g = D J_n e^{-E_a/k_b T} \quad (2.20)$$

Ainsi, selon ce modèle, la vitesse de gravure dépend principalement du flux des neutres réactifs et de l'énergie d'activation de la réaction et de la température du substrat.

### 2.2.3.3 Gravure physico-chimique

Dans le cas de gravure physico-chimique, les modèles de pulvérisation et de réaction chimique précédents ne peuvent être utilisés indépendamment, les deux types de gravure s'influençant mutuellement. La vitesse de gravure obtenue lors de la combinaison des deux méthodes est supérieure à la somme des deux méthodes utilisées indépendamment dans les cas où il y a synergie, tel que la figure 2.4 l'illustre.

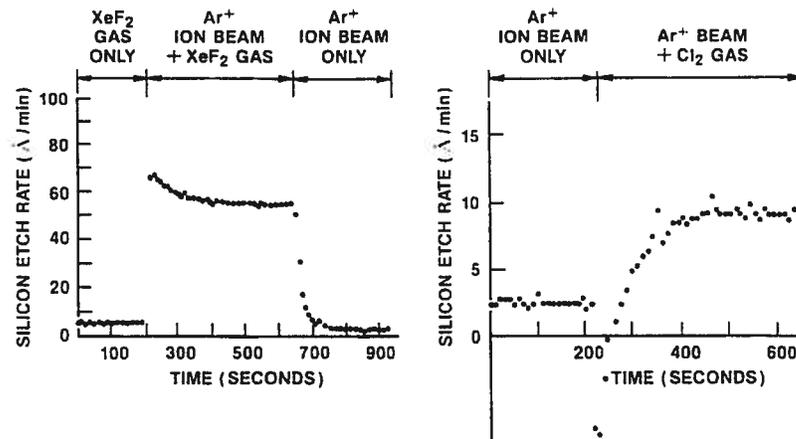


Figure 2.4: Démontstration expérimentale de la synergie entre les mécanismes physiques et chimiques lors de la gravure du Si dans un gaz de a) XeF<sub>2</sub> et Ar, b) Ar et Cl<sub>2</sub><sup>22</sup>

Dans un modèle élaboré par Mayer et Baker<sup>23</sup> et Gottscho et al.<sup>24</sup>, un paramètre  $\Theta$  est introduit afin de tenir compte de la synergie entre les réactions chimiques et la

pulvérisation. Le paramètre  $\Theta$  représente le taux de recouvrement de la surface par les espèces réactives. En considérant que les neutres forment des composés non volatils qui sont ensuite délogés par les ions, la vitesse de gravure physique sera proportionnelle à la fraction de la surface recouverte par les espèces réactives, tandis que la vitesse de gravure chimique sera proportionnelle à la fraction de la surface libre d'espèce réactive  $(1-\Theta)$ . Dans ce modèle l'expression pour la vitesse de gravure physique est:

$$V_g = J_+ Y \Theta / n_c . \quad (2.21)$$

Pour la gravure chimique, l'expression de la vitesse est:

$$V_g = V_n S_0 (1-\Theta) J_n , \quad (2.22)$$

où  $V_n$  est le volume enlevé par neutre réactif,  $S_0$  est la probabilité de réaction d'un neutre sur une surface sans aucun réactif et  $J_n$  est le flux de neutres sur la surface. En égalant les deux équations précédentes, nous pouvons obtenir une expression pour le taux de recouvrement en fonction du rapport entre le terme de pulvérisation et celui de gravure chimique:

$$\Theta = \frac{1}{1 + (J_+ Y / n_c) / (V_n S_0 J_n)} . \quad (2.23)$$

Nous pouvons ensuite substituer la valeur du taux de recouvrement dans l'équation 2.21, ce qui nous permet d'obtenir une expression pour la vitesse de gravure en fonction du flux d'ions et de neutres:

$$V_g = \frac{J_+ Y / n_c}{1 + (J_+ Y / n_c) / (V_n S_0 J_n)} . \quad (2.24)$$

À partir de cette équation, nous pouvons clairement voir la synergie entre la gravure physique et la gravure chimique tel que démontré par Coburn et Winters<sup>22</sup>. En effet, si le flux de neutre est négligeable, le terme  $V_n S_0 J_n$  tend vers zéro et la vitesse de gravure devient très faible. Et si le flux ionique est très faible,  $J_+ Y / n_c$  tend vers zéro, la vitesse devient aussi très faible dans ce cas. Il existe deux autres cas limites de l'équation (2.24)

qui peuvent être intéressants. Premièrement, dans le cas où  $V_n S_0 J_n \gg J_+ Y / n_c$  la surface est saturée de neutres et la vitesse de gravure devient indépendante du flux de neutres:  $V_g = J_+ Y / n_c$ . Dans le cas contraire,  $V_n S_0 J_n \ll J_+ Y / n_c$ , la surface est libre de neutres, la vitesse est indépendante du flux d'ions et donc  $V_g = V_n S_0 J_n$ . Donc, pour un flux de neutres constant, s'il y a augmentation du flux ionique, il y aura d'abord une augmentation de la vitesse de gravure proportionnellement au flux ionique, suivie d'une saturation lorsque le flux ionique sera beaucoup plus grand que le flux de neutres. Une situation similaire se produit pour un flux ionique constant. Si le flux de neutres augmente, la vitesse de gravure augmentera initialement de manière proportionnelle au flux de neutres pour ensuite saturer, même si le flux de neutres continue à augmenter.

---

### 2.3 Bibliographie

- <sup>1</sup> T. Tsurumi, T. Ichikawa, T. Harigai, H. Kakemoto et S. Wada, *Dielectric and optical properties of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub> superlattices*, J. Appl. Phys., vol 91, p. 2284-2289 (2002)
- <sup>2</sup> Z. Wang, V. Kugler, U. Helmersson, N. Konofaos, E. K. Evangelou, S. Nakao et P. Jin, *Electrical properties of SrTiO<sub>3</sub> thin films on Si deposited by magnetron sputtering at low temperature*, App. Phys. Lett., vol 79, p. 1513-1515 (2001)
- <sup>3</sup> W. Menesklou, H.-J. Schreiner, K. H. Hårdtl, E. Ivers-Tiffée, *High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO<sub>3</sub>*, Sensors and Actuators B, vol 59, p. 184-189, (1999)
- <sup>4</sup> B. K. Moon et H. Ishiwara, *Growth of Crystalline SrTiO<sub>3</sub> Films on Si Substrates Using Thin Fluoride Buffer Layers and Their Electrical Properties*, Jpn. J. Appl. Phys., vol 33, p. 5911-5916, (1994)
- <sup>5</sup> M. Iwabuchi et T. Kobayashi, *Growth and characterization of epitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin film with prominent polarizability*, J. Appl. Phys., vol 75 p. 5295-5301 (1994)
- <sup>6</sup> S.-H. Nam et H.-G. Kim, *The effect of heat treatment on the SrTiO<sub>3</sub> thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering*, J. Appl. Phys., vol 72, p.2895-2899 (1992)
- <sup>7</sup> G. M. Rao et S. B. Krupanidhi, *Study of electrical properties of pulsed excimer laser deposited strontium titanate films*, J. Appl. Phys., vol 75, p. 2604-2611 (1994)
- <sup>8</sup> P. C. Joshi et S.B. Krupanidhi, *Structural and electrical characteristics of SrTiO<sub>3</sub> thin films for dynamic random access memory applications*, J. Appl. Phys., vol 73, p.7627-7634 (1993)
- <sup>9</sup> F. Sánchez, M. Varela, X. Queralt, R. Aguiar et J.L. Morenza, *Preparation of SrTiO<sub>3</sub> thin films on Si(100) substrates by laser ablation: Application as buffer layer for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films*, Appl. Phys. Lett., vol 61, p.2228-2230 (1992)
- <sup>10</sup> M. Wöhlecke, V. Marrello et A. Onton, *Refractive index of BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> films*, J. Appl. Phys., vol 48, p.1748-1750 (1977)
- <sup>11</sup> S. Zoliner, A. A. Demkov, R. Liu, P. L. Fejes, R. B. Gregory, J. A. Curless, Z. Yu, J. Ramdani, R. Droopad, T. E. Tiwald, J. N. Hilfiker et J. A. Woollam, *Optical properties of bulk and thin film SrTiO<sub>3</sub> on Si and Pt*, J. Vac. Sci. Technol. B, vol 18, p.2242-2254 (2000)
- <sup>12</sup> M. Madou, *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Press, Boca Raton, 1997, 589 pages.
- <sup>13</sup> P. Sigmund, *Sputtering by ion bombardement: Theoretical Concepts*, dans *Sputtering by particle bombardement I*, édité par R. Behrisch, Springer-Verlag, Allemagne, 1981, p.1-71
- <sup>14</sup> P. Sigmund, Phys. Rev., vol 184, p.383 (1969)
- <sup>15</sup> H. F. Winters et E. Taglauer, Pys. Rev. B, vol35, p.2174 (1987)

- 
- <sup>16</sup> W. D. Wilson, L. G. Haggmark et J. P. Biersack, *Calculation of nuclear stopping, ranges, and strangling in the low-energy region*, Phys. Rev. B, vol 15, p. 2458-2468 (1977)
- <sup>17</sup> C. Steinbrüchel, *Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy*, Appl. Phys. Lett., vol 55, p.1960-1962 (1989)
- <sup>18</sup> N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, M. Morita et R. Shimizu, Radiat. Eff. Lett., vol 57, 15 (1980)
- <sup>19</sup> M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Wiley and sons, inc., États-Unis, 1994, 572 pages
- <sup>20</sup> S. Delprat, M. Chaker et J. Margot, *Patterned Platinum Etching Studies in Argon High-Density Plasma*, Jpn. J. Appl. Phys., vol 38, p.4488-4491 (1999)
- <sup>21</sup> D. L. Flamm, *Introduction to Plasma Chemistry*, dans Plasma Etching: an introduction, édité par D M. Manos et D. L. Flamm, Academic Press, États-Unis, 1989, p.91-183
- <sup>22</sup> J. W. Coburn et H. F. Winters, *Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry An important effect in plasma etching*, J. Appl. Phys. **50**, p.3189-3196 (1979)
- <sup>23</sup> T. M. Mayer, R.A. Barker, *Simulation of plasma-assisted etching processes by ion-beam techniques*, J. Vac. Sci. Technol., vol 21, p.757-763 (1982)
- <sup>24</sup> R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen et D. J. Vitkavage, *Microscopic uniformity in plasma etching*, J. Vac. Sci. Technol. B, vol 10, p.2133-2147 (1992)

## 3 Réacteur et Diagnostics

### 3.1 Réacteur et génération du plasma

En plus d'une vitesse de gravure rapide, les réacteurs utilisés pour la gravure doivent être conçus pour remplir un certain nombre de critères : bonne anisotropie, uniformité de gravure des motifs, bonne sélectivité par rapport aux masques, peu de dommages aux substrats. Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire de disposer d'un plasma caractérisé par une densité ionique élevée, une pression d'opération très basse et un bon contrôle de l'énergie des ions dans la gaine<sup>1</sup>. Des différents types de réacteurs<sup>2,3</sup> capables de remplir ces critères, nous nous concentrerons sur celui que nous avons utilisé : le plasma produit par onde de surface. Ce type de plasma permet l'utilisation d'un champ magnétique non nécessaire à la création du plasma, ce qui permet de confiner celui-ci et d'augmenter sa densité, de travailler à basse pression et à haute densité, typiquement  $10^{11}$  ions/cm<sup>3</sup> dans l'argon pour 1 mTorr avec une puissance de 250 W, et permet aussi de contrôler indépendamment le flux et l'énergie des ions.

#### *3.1.1 Onde de surface*

De manière générale, une onde de surface est une onde électromagnétique guidée par l'interface entre au moins deux milieux dont un plasma et un diélectrique. Dans le cas qui nous intéresse, à la fois le plasma et l'enceinte sont des diélectriques. Ces ondes doivent leur nom au fait qu'elles se caractérisent par un champ évanescent dans la direction perpendiculaire à l'interface plasma-diélectrique dans le cas d'un plasma non-collisionnel et en absence de champ magnétique statique; évanescence qui implique que l'intensité des champ électrique et magnétique est maximales à l'interface<sup>4</sup>. Notons que dans le cas où un champ magnétique statique serait présent, un maximum radial de l'intensité du champ électrique peut se présenter sur l'axe du plasma.

L'existence d'ondes de surface guidés par une structure plasma-diélectrique est un fait connu depuis 1959 grâce à Trivelpiece et Gould, mais ce n'est qu'une décennie plus tard, en 1970<sup>2</sup>, qu'on mit en évidence la production d'un plasma grâce à ces ondes. À partir de 1974, Moisan *et al.*<sup>5</sup> travaillèrent sur de nombreux dispositifs de lancement

d'ondes de surface, permettant le fonctionnement sur une vaste gamme de pression (0,1 mTorr à plusieurs atmosphère) et de fréquences (1 MHz à 10 GHz). Plusieurs propriétés rendent les ondes de surfaces particulièrement attrayantes pour la génération de plasma : il n'y a pas de limite supérieure à la densité du plasma avec une telle décharge; dans le cas où le produit de la fréquence et du rayon du plasma  $fR \leq 2GHz \cdot cm$ , la propagation du plasma est monomode<sup>4</sup>. De plus, à pression suffisamment élevée, une augmentation de la puissance injectée donne un plasma plus long. Mentionnons qu'en travaillant à basse pression, le libre parcours moyen des particules est plus grand que les dimensions du réacteur. Ainsi, dans notre cas, le plasma s'étend d'office sur toute la longueur de l'enceinte.

Pour exciter l'onde de surface, nous avons utilisé le Ro-box, lanceur d'onde développé en 1987<sup>6,7</sup>. Ce type de lanceur a une fréquence de fonctionnement de quelques centaines de kHz à 1000 MHz. En ce qui nous concerne, nous utilisons une fréquence de 190 MHz, ce qui nous assure une propagation monomode dans nos conditions.

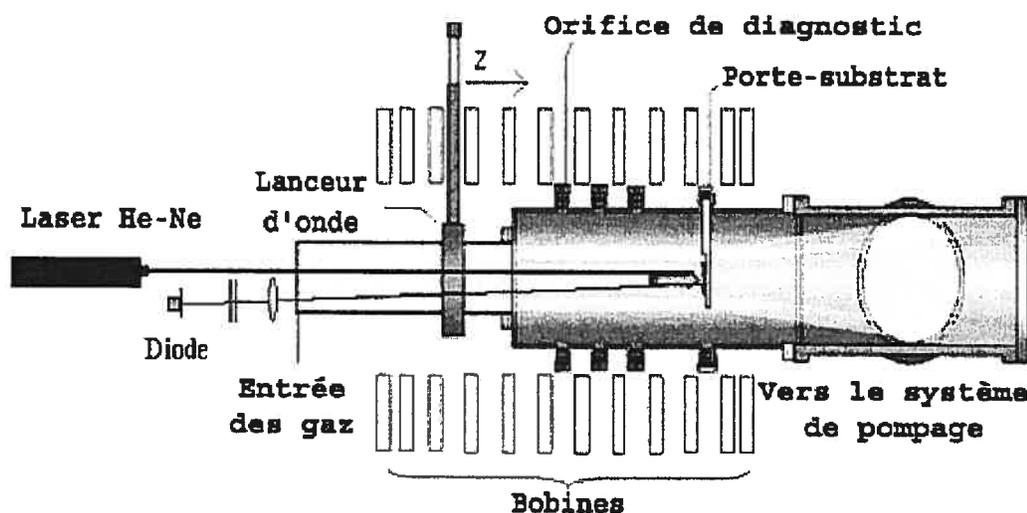


Figure 3.1: Schéma du réacteur RCE-4

### 3.1.2 Le réacteur RCE-4

Le réacteur RCE-4 est schématisé à la figure 3.1. Notons que le nom du réacteur n'a rien à voir avec son mode d'opération actuel. En effet, à l'époque où il a été ainsi nommé il fonctionnait en mode de résonance cyclotronique électronique, d'où son

appellation. L'enceinte du réacteur est composée d'un tube de silice fondue de 7,3 cm de rayon et d'un tube en acier inoxydable de 14 cm de rayon s'emboîtant l'un dans l'autre de manière coaxiale. Le Ro-box est situé sur le tube de silice à 10 cm de la connexion entre les deux tubes. La puissance est fournie au Ro-box par un générateur d'onde couplé à un amplificateur (le montage pouvant fournir plus de 400 W) lui-même relié au Ro-box au moyen d'un câble coaxial. Douze bobines en série positionnées coaxialement au réacteur produisent le champ magnétique statique qui sert à confiner le plasma. En variant le courant circulant dans les bobines, le champ magnétique peut être ajusté de 0 à 1 kG. Les bobines sont refroidies par un système de circulation d'eau.

La basse pression est obtenue par un système de deux pompes en série. En premier lieu, une pompe sèche à deux étages Ebera 80x40 assure le vide primaire de l'enceinte. C'est la seconde pompe, une pompe turbomoléculaire Pfeiffer, qui permet d'obtenir une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr avant les manipulations et qui maintient la pression de travail lorsque le plasma est allumé. Trois jauges mesurent la pression dans le système: une première située entre la pompe turbomoléculaire et la pompe sèche pour connaître la pression de reflux, une jauge baratron pour mesurer la pression d'opération et enfin une jauge ionique pour mesurer la pression résiduelle dans le réacteur. L'entrée des gaz se fait par l'intermédiaire de vannes situées à l'extrémité de tube de quartz. La pression est réglée soit en ajustant l'ouverture du plateau séparant le réacteur des pompes et en gardant le débit d'entrée constant, ou encore, pour les plus basses pressions, en ajustant d'abord la pression à l'aide du plateau et ensuite en diminuant le débit à une fraction appropriée pour obtenir la pression voulue. Les hublots situés le long de la paroi métallique permettent d'insérer différents appareils de diagnostic (sonde électrostatique, spectromètre de masse) ainsi que le porte-échantillon.

### *3.1.3 Porte-échantillon et polarisation RF*

Pour la gravure de nos échantillons, un porte-échantillon a été fabriqué sur mesure afin de convenir à notre réacteur (figure 3.2). Long de 25 cm et ayant un diamètre de 3,2 cm (le même que celui des hublots latéraux), le porte-échantillon est composé de deux parties distinctes : la plaque polarisable et les parois, les deux parties étant en acier. La

plaque polarisable mesure 2,5 cm par 7 cm. Elle est donc adaptée pour accueillir de petits échantillons de quelques centimètres carrés. Comme son nom l'indique, la plaque polarisable peut être polarisée afin de permettre une gravure plus rapide des échantillons. Les deux parties (plaque et parois) sont isolées électriquement l'une de l'autre par du téflon. Pour éviter une surchauffe du porte-échantillon et des échantillons sous l'effet du bombardement des ions, on doit refroidir le système. Deux dispositifs de refroidissement à circulation d'eau indépendants pour la plaque polarisable et les parois du porte-échantillons sont utilisés. Le refroidissement de la plaque polarisable est effectué en circuit fermé et offre une régulation de température. Celle-ci peut varier de 0 et 40°C.

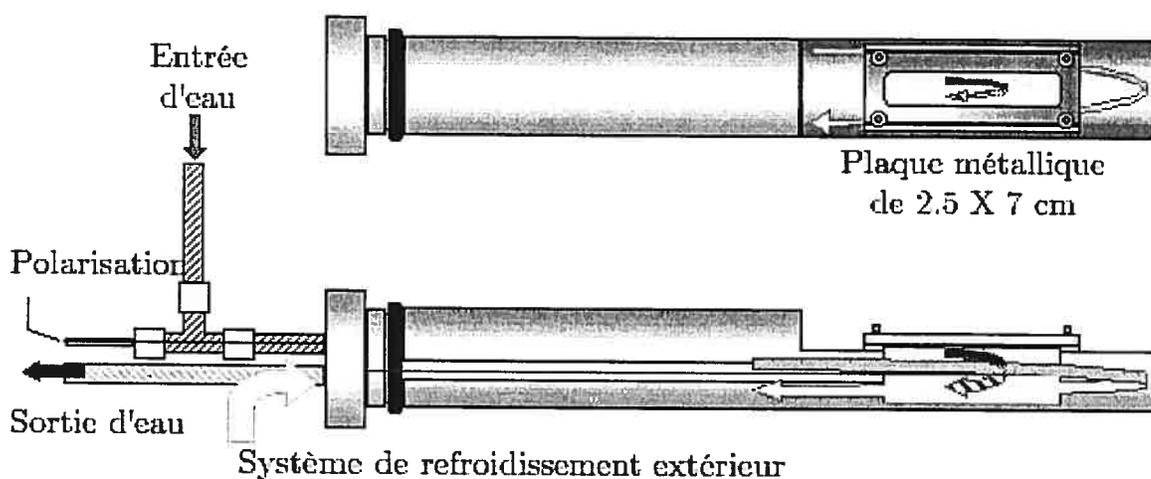


Figure 3.2: Schéma du porte-échantillon

Les échantillons sont fixés sur la plaque à l'aide d'une pâte à base d'argent qui a la propriété de demeurer à l'état de pâte, de résister à des température allant jusqu'à 1100 K et de ne pas former de produit volatil dans nos conditions de gravure. Ceci permet de changer rapidement les échantillons et de ne pas introduire d'impuretés dans le plasma.

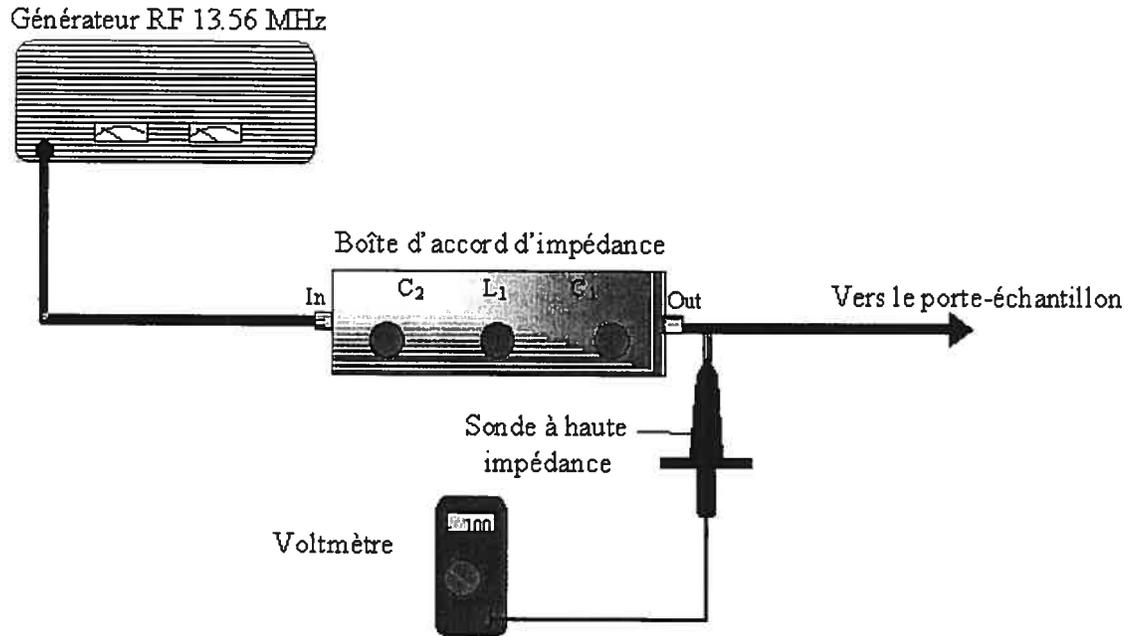


Figure 3.3 : Schéma du système de polarisation du porte-échantillon

Les échantillons à graver étant des diélectriques, un courant continu ne permet pas de polariser les échantillons. Il faut donc recourir à une polarisation RF (figure 3.3). Le principe de ce type de polarisation repose sur la plus grande mobilité des électrons par rapport aux ions positifs<sup>8</sup>. La figure 3.4 montre la réaction d'un matériau isolant à une impulsion négative. L'augmentation du potentiel vers des valeurs plus positives est due à une perte d'électrons dans le matériau. Le même phénomène se produit dans le cas d'une impulsion positive, mais la variation de potentiel vers des valeurs négatives est beaucoup plus rapide que l'augmentation dans le cas d'une impulsion négative. Par conséquent, si une tension de forme carrée centrée autour de zéro est appliquée à un isolant, après chaque période, le potentiel moyen de l'isolant est de plus en plus négatif jusqu'à atteindre une valeur limite en seulement quelques cycles qui est appelée tension auto-induite (figure 3.5). La valeur de ce voltage dépend de l'amplitude du potentiel appliqué ainsi que des dimensions des électrodes<sup>8</sup>.

Le signal de polarisation du porte-échantillon est fourni par un générateur RF à 13.56 MHz. Le signal passe d'abord par une boîte d'accord d'impédance et est ensuite acheminé au porte échantillon. À la sortie de la boîte d'accord, une sonde à haute

impédance permet de mesurer la tension de polarisation. Les puissances incidente et réfléchie sont mesurées sur le générateur.

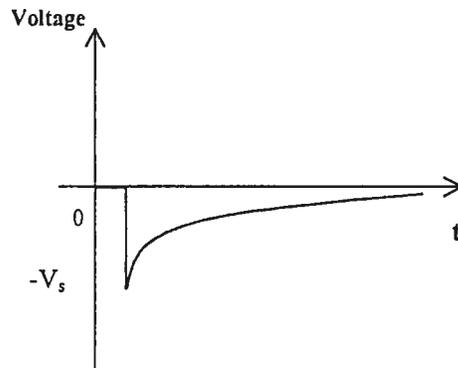


Figure 3.4: Réaction d'un matériau isolant à une impulsion négative

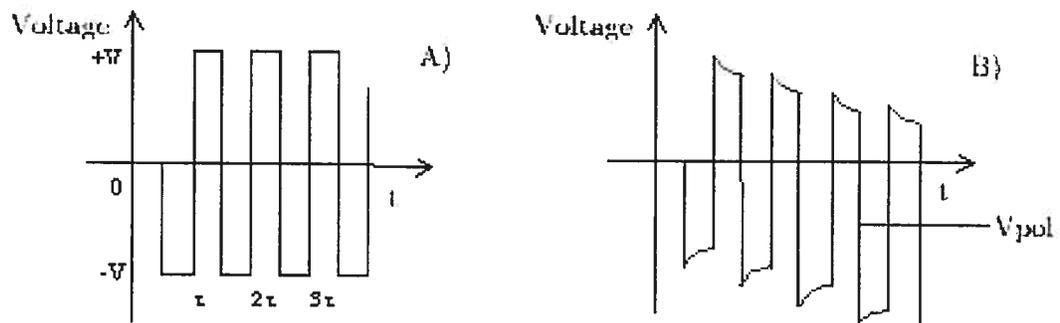


Figure 3.5: A) Tension de forme carrée appliquée à une électrode B) Réponse d'une électrode recouverte d'un diélectrique à l'application d'une tension de forme carrée.<sup>8</sup>

### 3.2 Sonde électrostatique

La sonde électrostatique, ou sonde de Langmuir, est l'un des premiers et probablement l'un des diagnostics des plasmas les plus utilisés à cause de la simplicité de sa mise en oeuvre et du grand nombre d'informations sur le plasma pouvant être tirées d'une courbe de sonde. Bien que ce diagnostic soit perturbateur, il permet, entre autres, de déterminer la température électronique, le flux et la densité ionique totale, la densité électronique éventuellement, le potentiel du plasma et l'énergie des ions accélérés par la gaine, et ce dans une vaste gamme de conditions expérimentales. Dans le cas présent, la

sonde est utilisée dans un plasma présentant des caractéristiques compliquant l'interprétation des courbes de sonde: la présence d'un champ magnétique, et de plusieurs ions positifs et négatifs.

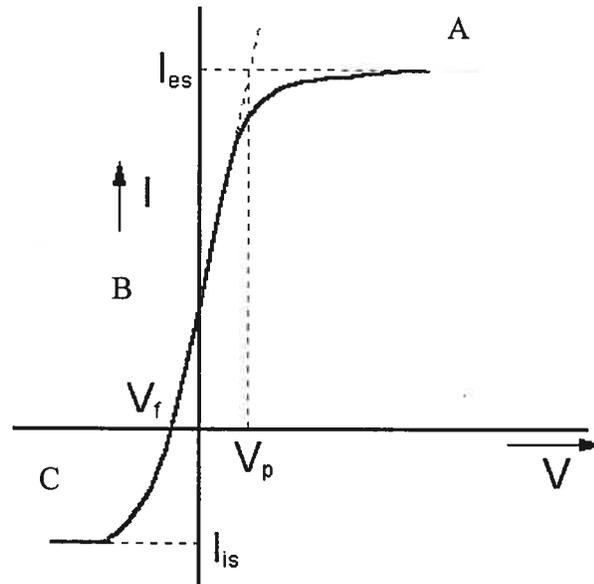


Figure 3.6: Courbe de sonde typique<sup>9</sup>

La figure 3.6 présente une courbe typique de caractéristique de sonde. Une telle courbe est obtenue en collectant le courant de la sonde polarisée par rapport au plasma. Une courbe de sonde se divise en trois parties et est caractérisée par deux potentiels remarquables: le potentiel flottant ( $V_f$ ) pour lequel le courant recueilli est nul et le potentiel plasma ( $V_p$ ) qui délimite les zones de répulsion et de saturation électroniques. Pour une différence de potentiel entre la sonde et le plasma supérieure au potentiel du plasma  $V_p$ , la courbe présente un plateau plus ou moins horizontal, dominé par la collection d'électrons : c'est la région de saturation électronique. De la même manière, le plateau inférieur correspond à des conditions pour lesquelles le courant est dominé par la collection d'ions positifs : c'est la région de saturation ionique. La partie intermédiaire constitue la région de transition. Lorsque le potentiel est très négatif, pratiquement tous les électrons sont repoussés et seul les ions sont collectés (région C) mais au fur et à mesure que la tension augmente vers des valeurs positives, de moins en moins d'électrons sont repoussés par la sonde et le courant se met à varier rapidement (région B). Le

courant dans cette partie de la courbe est représentatif de la distribution d'énergie des électrons en fonction du potentiel. Dans le cas où la distribution de vitesses des électrons serait maxwellienne, la dépendance entre le courant et la tension dans cette partie s'exprime par une fonction exponentielle, et lorsque l'on trace cette partie de la courbe sur une échelle semi-logarithmique, la pente de la droite ainsi obtenue est égale à l'inverse de la température électronique  $T_e$ .

La présence d'un champ magnétique externe vient donc compliquer les choses. En effet, les électrons sont alors confinés par leur mouvement hélicoïdal autour des lignes de champ, ce qui a pour effet de limiter leur mouvement perpendiculairement à ces lignes de champ. Ainsi, les trajectoires des électrons sont anisotropes et la collection s'effectue surtout dans la direction parallèle au champ magnétique, ce qui a pour effet de diminuer le courant total collecté. L'effet du champ est important si le rayon de Larmor de la particule collectée est inférieur au rayon de la sonde. Le rayon de Larmor obtenu dans notre cas pour les électrons et les ions est respectivement de l'ordre de 0,05 mm et 5 mm tandis que le rayon de la sonde est de l'ordre de 0,25 mm. Nous nous attendons donc à ce que la collection électronique soit affectée, mais pas celle des ions. Il en résulte que la saturation électronique est inexploitable pour déterminer la densité électronique. Par contre, la région de transition peut encore être utilisée pour mesurer la température électronique, à moins que le champ magnétique ne soit très intense. Afin de limiter l'effet du champ magnétique sur cette région, la sonde cylindrique est disposée perpendiculairement au champ magnétique<sup>10,11</sup>. Enfin, le courant de saturation ionique n'est que très peu affecté.

Les plasmas de basse pression étant généralement hors-équilibre, la température des ions étant inférieure à celle des électrons, le courant de saturation ionique est proportionnel à  $n_+ \sqrt{T_e / M_+}$ , où  $n_+$  est la densité ionique et  $M_+$  la masse effective des ions positifs. Afin de déterminer la densité ionique à partir du courant ionique, il est impératif de mesurer  $T_e$  et  $M_+$  de manière indépendante, la masse effective étant définie comme :

$$M_+ = \left( \sum_i \frac{\xi_i}{\sqrt{M_i}} \right), \quad (3.1)$$

où  $\xi_i$  est la proportion de l'ion  $i$ . La masse effective est obtenue par spectrométrie de masse, ce dont nous discuterons plus tard. Quant à la température électronique, elle est déterminée à partir de la zone de transition de la courbe de sonde.

Un autre facteur ajoutant à la complexité de la caractérisation par courbe de sonde est la présence d'ions négatifs dans le plasma. Bien que ceux-ci contribuent de façon négligeable au courant négatif par rapport aux électrons<sup>12</sup>, à cause de leur plus grande masse et plus faible température, leur présence peut affecter les autres caractéristiques de collection de sonde en modifiant la distribution du potentiel dans la gaine, ce qui induit une déformation de la courbe dans la région de transition. Ceci peut affecter la détermination de  $T_e$ , entraînant une incertitude supplémentaire sur cette valeur.

### 3.2.1 Montage expérimental

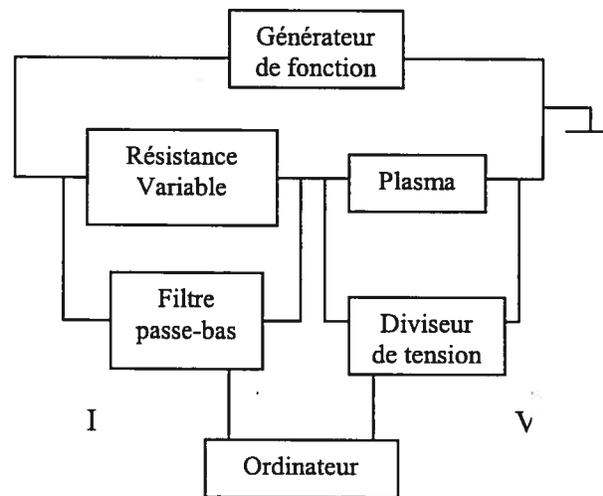


Figure 3.7: Schéma du montage servant à effectuer des mesures par sonde électrostatique

Notre sonde est le prolongement d'un câble coaxial à l'extrémité duquel un fil de platine de 0,5 mm de diamètre est substitué au conducteur interne et un tube d'acier au conducteur externe. Les deux conducteurs sont séparés par un tube d'alumine. Le tube d'alumine et le fil de platine se prolongent sur 10 cm à l'extérieur du tube d'acier, formant un angle de  $90^\circ$  avec le tube d'acier. Au bout du tube d'alumine, le fil fait un coude de  $90^\circ$  et est exposé au plasma sur 13 mm. Cette configuration offre la possibilité par une simple rotation de la sonde d'explorer deux positions axiales dans le plasma.

Comme la sonde est insérée dans le réacteur de manière radiale, les deux coudes font en sorte que la sonde demeure perpendiculaire aux lignes de champ magnétique. La surface de collection de courant de la sonde est donc de  $20,61 \text{ mm}^2$ , soit la surface cylindrique du fil de platine.

Le montage utilisé lors de la prise de données est schématisé par le circuit électrique de la figure 3.7. Un signal sinusoïdal de fréquence égale à  $0.1 \text{ Hz}$  et d'une amplitude d'environ  $10 \text{ V}$  est généré par le générateur de fonction et superposé à un signal continu. Ce dernier est ajusté à  $-10 \text{ V}$  pour mesurer la caractéristique de sonde dans la partie ionique et à  $+10 \text{ V}$  au-delà. Globalement, nous couvrons une plage d'environ  $40 \text{ V}$ . L'amplitude du signal sinusoïdal et celle du signal continu sont modifiées selon les conditions du plasma et la valeur du potentiel flottant afin d'obtenir la meilleure courbe de sonde possible. Le courant de sonde est obtenu en fonction de la tension appliquée en mesurant la différence de potentiel aux bornes d'une résistance variable disposée en série dans le circuit. La valeur de la résistance utilisée est choisie selon les conditions expérimentales et la région de la caractéristique de sonde désirée. Un diviseur de tension est inséré avant l'entrée de la carte d'acquisition des données de l'ordinateur afin que les tensions soit comprises entre  $-5\text{V}$  et  $5\text{V}$ , ceci afin de ne pas endommager cette dernière.

Un système de compensation est également inséré dans le circuit afin de limiter les effets de distorsion de la caractéristique de sonde qui pourraient être produits par la puissance HF à  $190 \text{ MHz}$ : le système permet de réduire les fluctuations du potentiel de sonde dues aux hautes fréquences en appliquant à la sonde un signal de même fréquence, mais en opposition de phase.

L'analyse des courbes de sondes ainsi obtenues se fait à l'aide d'un programme maison auquel nous fournissons les dimensions de la sonde et la masse ionique moyenne. La première étape de l'analyse consiste à déterminer la contribution du courant ionique. Pour ce faire, il faut d'abord déduire l'équation de la droite de la région de saturation ionique, cette droite nous donnant la contribution des ions au courant. Cette droite est alors soustraite de la courbe de sonde pour ne garder que la contribution électronique au

courant. La droite obtenue à partir de la section linéaire du logarithmique de la région de transition permet de déterminer la température électronique. De plus, l'intersection des droites extrapolées à partir des régions de transition et de saturation électronique fournit l'emplacement du potentiel du plasma. Notons que pour l'étude des potentiels, il est nécessaire d'étudier la différence  $V_p - V_f$ . Cette différence représente en effet le potentiel auquel sont soumis les ions et les électrons dans la gaine du plasma.

La densité ionique est obtenue à partir de la région de saturation à l'aide de la méthode de Allen, Boyd et Reynold<sup>13</sup>. Cette méthode est applicable dans les conditions suivantes : absence d'effet important du champ magnétique, une gaine non collisionnelle et un rapport de température  $T_i/T_e \ll 1$ .

### 3.3 Spectrométrie de masse

Introduits en 1918 par Aston et Dempster, les premiers spectromètres de masse avaient pour seule fonction de séparer les isotopes de différents ions. Utilisant la dispersion par champ magnétique, ces appareils étaient difficiles à utiliser. Depuis, grâce à l'amélioration des technologies du vide et des détecteurs, au développement de l'optique ionique moderne et à la conception de filtres de masse quadripolaires électrique, la spectrométrie de masse est devenue une technique de diagnostic utilisée dans de nombreux secteurs de la physique et de la chimie expérimentale, dont la physique des plasmas. Tandis que les diagnostics optiques basés sur les rayonnements ultraviolets, visibles et infrarouges dépendent d'un nombre limité d'états excités électroniques et vibrationnels accessibles de certains atomes et molécules, la spectrométrie de masse peut en principe permettre la détection de toutes les espèces neutres et ioniques d'un plasma. De plus, la simplicité relative d'un spectre de masse d'un plasma, en comparaison d'un spectre d'émission optique, fait de la spectrométrie de masse une technique très attrayante pour la caractérisation *in-situ* de procédés plasmas faisant appel à des molécules complexes ( $CF_4$ ,  $SF_6$ ).

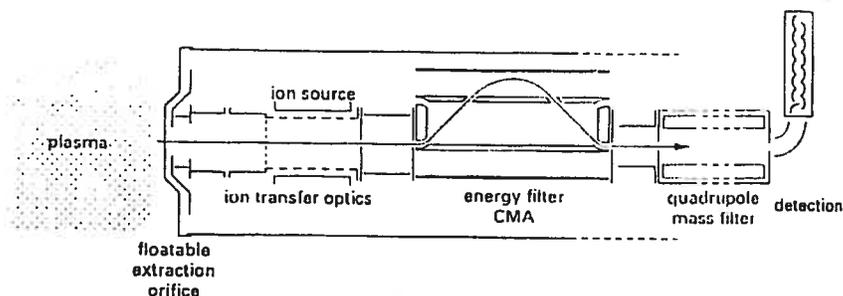


Figure 3.8: Schéma de la structure internes d'un spectromètre de masse<sup>14</sup>

De manière générale, tous les systèmes en spectrométrie de masse sont composés des mêmes éléments : un système optique focalisant les ions, un séparateur en énergie, un séparateur en masse et un système de détection (figure 3.8). Dans le cas où l'on s'intéresse aux neutres, un système d'ionisation (noté *ion source* sur la figure 3.8) doté d'un filament précède le système optique. La méthode de collection que nous utilisons, l'analyse de flux, est adaptée à la fois à la caractérisation des espèces dans le plasma et à l'analyse en énergie. Elle consiste à insérer la sonde de collection du spectromètre directement dans le plasma à partir d'une ouverture pratiquée dans l'enceinte du réacteur. La sonde, munie d'un orifice d'extraction recueille alors les espèces dans la région environnant l'orifice et ayant une trajectoire qui est en ligne de visée de l'orifice. Cette méthode nécessite l'utilisation de faibles pressions d'opération du plasma afin de minimiser le nombre de collisions dans le spectromètre, c'est-à-dire que le libre parcours moyen soit plus grand que la distance totale de dérive ( $\sim 1\text{m}$ ). Afin que la pression dans le spectromètre soit assez basse (au maximum  $5 \times 10^{-6}$  Torr) pour limiter le nombre de collisions, le spectromètre est doté de son propre système de pompage.

### 3.3.1 Système optique

Entre chacun des éléments du spectromètre se trouvent les systèmes d'optique ionique servant au transport et à la focalisation des ions<sup>14</sup>. Ces systèmes sont composés d'une succession de lentilles électrostatiques montées coaxialement. Ces lentilles sont constituées de disques percés en leurs centres auxquels une différence de potentiel est appliquée. C'est cette dernière qui détermine la distance focale et l'ouverture numérique du système. La résolution de l'équation de Laplace en utilisant le potentiel appliqué comme condition aux limites permet de déterminer le potentiel ressenti par les ions et à

partir de ce potentiel, leur mouvement. Ceci n'est exact que dans le cas où le libre parcours moyen des ions entre deux collisions avec les neutres résiduels du spectromètre est plus grand que la distance de dérive dans le spectromètre, laquelle est de l'ordre du mètre, comme nous l'avons déjà mentionné.

### 3.3.2 Séparation en énergie

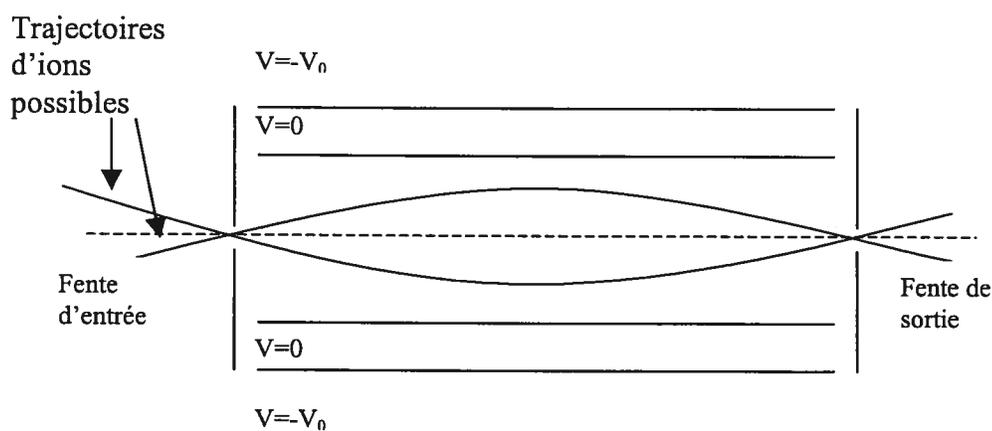


Figure 3.9: Schéma d'un analyseur d'énergie CMA

Il existe deux principaux systèmes permettant la séparation en énergie des ions, à savoir l'analyseur à secteur électrostatique (ESA) et l'analyseur d'énergie à miroirs cylindriques (CMA). Nous nous intéresserons seulement au second puisque notre spectromètre en est équipé. Cet analyseur consiste en deux cylindres concentriques, un potentiel  $-V_0$  étant appliqué sur le cylindre externe, et le cylindre interne étant à la masse. L'application de cette différence de potentiel crée un champ électrique  $E_r$ . De ce fait, la trajectoire des ions entrant dans le CMA présente un rayon de courbure dont la valeur dépend du potentiel appliqué et de l'énergie de l'ion. Seuls les ions dont l'énergie cinétique est donnée par  $K_i = ZerE_r/2$ , où  $r$  est le rayon de la trajectoire, sont capables de traverser l'analyseur. Un spectre en énergie est obtenu en faisant varier la valeur du potentiel. En disposant deux analyseurs l'un à la suite de l'autre, il est possible d'obtenir une meilleure séparation en énergie.

### 3.3.3 Séparation en masse

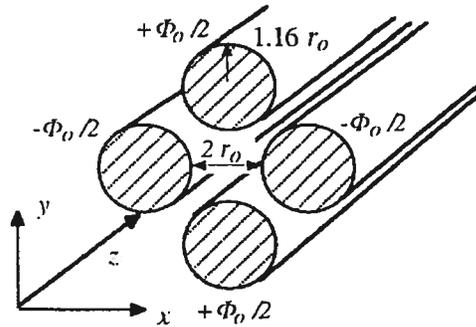


Figure 3.10 : Schéma d'un système de filtrage quadripolaire électrique<sup>14</sup>

Parmi les différents moyens conduisant à la séparation de masses des ions, nous nous intéresserons à celui qui est utilisé dans notre spectromètre, c'est-à-dire le filtrage quadripolaire électrique ou QMS. Ce système est composé de quatre tiges parallèles polarisées à  $\pm\Phi_0/2$  et situées à une distance  $r_0$  de l'axe tel qu'illustré à la figure 3.10. Les tiges ont chacune un rayon de  $1,16r_0$ . Dans ces conditions, le champ électrique régnant entre les tiges est à peu près hyperbolique. Les équipotentielles sont alors de la forme

$$\Phi = \Phi_0 \frac{x^2 - y^2}{2r_0^2}. \quad (3.2)$$

Des potentiels radiofréquence et continu sont appliqués sur les tiges de sorte que  $\Phi_0 = U + V \cos \omega t$ . Dans ces conditions, les équations du mouvement pour un ion de charge  $Z|e|$  et de masse  $m$  entrant dans la région soumise au potentiel sont :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{Z|e|}{r_0^2} (U + V \cos \omega t) x = 0 \quad (3.3)$$

$$m \frac{d^2y}{dt^2} - \frac{Z|e|}{r_0^2} (U + V \cos \omega t) y = 0 \quad (3.4)$$

$$m \frac{d^2z}{dt^2} = 0 \quad (3.5)$$

La solution pour l'équation différentielle en  $z$  est triviale et conduit à  $z$  constant. Ainsi, les particules traverseront la région de champ avec une vitesse axiale constante. Par contre, selon  $x$  et  $y$  les solutions se présentent sous forme de séries infinies de deux types : les solutions stables pour lesquelles  $x$  et  $y$  demeurent finis pour toute valeur de  $t$ , et des solutions instables pour lesquelles  $x$  et  $y$  divergent pour  $t \rightarrow \infty$ . La capacité du filtre de masse quadripolaire de séparer les masses vient de l'existence de ces solutions stables et instables. Celles-ci peuvent être illustrées par un diagramme de Mathieu (figure 3.11). Les valeurs des axes,  $a$  et  $b$ , sont définies comme suit:

$$a = \left( \frac{4Z|e|U}{m\omega^2 r_0^2} \right) \text{ et } b = \left( \frac{2Z|e|V}{m\omega^2 r_0^2} \right). \quad (3.6)$$

Pour des valeurs de  $U$ ,  $V$ ,  $Z|e|$ ,  $r_0$ , et  $\omega$  fixes, il y a une gamme de masses pour lesquelles il existe une solution stable. L'étendue de cette gamme dépend du rapport  $2U/V$  et est exprimée sur la figure 3.11 par les droites opérationnelles (*operating lines*). Plus le rapport  $2U/V$  est grand, plus la gamme de fonctionnement est étroite et donc plus la résolution du QMS est grande.

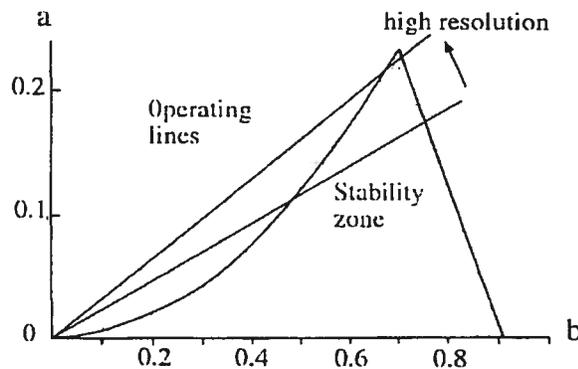


Figure 3.11: Diagramme de Mathieu pour la zone de stabilité d'un filtre de masse quadripolaire<sup>14</sup>

### 3.3.4 Système de détection

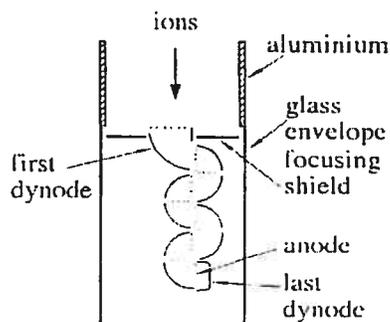


Figure 3.12: Schéma d'un multiplicateur d'électrons<sup>14</sup>

Le système de détection utilisé dans notre spectromètre est un multiplicateur d'électrons. Ce détecteur fonctionne de façon très similaire à un photomultiplicateur. Il s'agit d'une succession de dynodes présentant une différence de 100 V entre deux dynodes successives, la première étant polarisée à quelques centaines de volts par rapport au quadropôle. Cette première dynode émettra des électrons secondaires avec une probabilité  $p$  suite aux collisions avec les ions incidents. Ces premiers électrons seront accélérés vers la seconde dynode qui émettra d'autres électrons secondaires avec une probabilité  $q$  et ainsi de suite jusqu'à la dernière dynode. Le gain du multiplicateur d'électron est donné par  $G=pq^n$ , où  $n$  est le nombre de dynodes.

### 3.3.5 Analyse des résultats

Lors de l'analyse de la composition du plasma, différentes techniques doivent être utilisées pour les divers types d'espèces dans le plasma. Ainsi les ions, les neutres non radicalaires et les radicaux doivent être analysés de manière différente.

Les ions sont les espèces les plus faciles à analyser car aucun procédé perturbateur, autre que l'introduction de la sonde de collection, n'est utilisé lors de la collecte, contrairement au cas des espèces neutres qui doivent être ionisées. Dans le cas des ions positifs, ceux-ci sont attirés vers le spectromètre par le champ électrique de la gaine, tandis que pour les ions négatifs, il est nécessaire de les attirer en polarisant positivement l'électrode. La seule précaution à prendre lors de l'enregistrement d'un spectre de masse est de prendre préalablement un spectre en énergie afin de maximiser

l'intensité du signal. À partir du spectre de masse, nous pouvons déterminer la concentration relative de chaque ion en considérant que le signal dû à un ion par unité de temps est donné par :

$$S_x \propto \alpha_x n_x u_x \quad (3.7)$$

où  $\alpha_x$  est le paramètre du spectromètre qui dépend de l'efficacité de transmission du quadripôle et de l'efficacité de détection du détecteur du spectromètre,  $n_x$  la densité de l'espèce  $x$  dans le plasma et  $u_x$  la vitesse de Bohm. Si les paramètres d'opération du quadripôle et du détecteur sont constants, on peut considérer que le paramètre du spectromètre demeure le même pour toutes les espèces. À cause du filtrage en énergie, tous les ions ont à peu près la même énergie cinétique. Sachant que la vitesse est égale à  $u = \sqrt{2K_i/m}$ , en faisant le rapport entre le signal de l'espèce  $x$  et celui dû aux autres espèces ioniques de même charge, la concentration relative est déterminée par:

$$\frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{S_x / \alpha_x u_x}{\sum_i S_i / \alpha_i u_i} = \frac{S_x \sqrt{m_x}}{\sum_i S_i \sqrt{m_i}} \quad (3.8)$$

Dans le cas où la concentration ionique est connue (par exemple à l'aide d'une sonde électrostatique pour les ions positifs et à l'aide du photodétachement par laser conjugué à une sonde électrostatique pour les ion négatifs), il est alors possible de déterminer la densité absolue de chaque espèce dans le plasma.

Dans les cas les plus simples, l'analyse des gaz et des radicaux est très semblable à celle des ions. Par contre, les gaz plus complexes et les radicaux qui en découlent posent un problème majeur. L'énergie de dissociation des gaz complexes, comme le  $\text{SF}_6$  et ses radicaux, est du même ordre de grandeur que l'énergie d'ionisation. Ainsi, une partie ou même la totalité d'une espèce peut subir une ionisation dissociative par le filament plutôt que d'être simplement ionisée. Ainsi, le spectre de masse d'un plasma de gaz complexe présentera des signaux excédentaires aux faibles masses à cause de la dissociation d'espèces plus massives qui elles, par contre, présentent un déficit de signal. Par exemple, l'absence de  $\text{SF}_6$  sur un spectre de masse peut aussi bien signifier que le  $\text{SF}_6$

est entièrement dissocié dans le plasma ou par le filament, ou encore par une combinaison des deux. Pour trancher, il faut donc examiner des spectres obtenus sans plasma et faire varier le potentiel du filament.

La méthode utilisée pour déterminer la densité des neutres est nommée APMS<sup>15,16,17</sup> pour *appearance potential mass spectrometry*. Cette méthode exploite la faible différence du seuil d'énergie entre l'énergie d'ionisation du radical  $E_i$  (par exemple  $SF_5$  en  $SF_5^+$ ) et l'énergie d'ionisation dissociative  $E_d$  de l'espèce parente ( $SF_6$  en  $SF_5^+$ ). Pour une énergie des électrons émis par le filament  $E_i < E_e < E_d$ , le signal mesuré dépend seulement de l'ionisation du radical, ce qui permet d'évaluer la densité de ce dernier. Près du seuil d'ionisation, la dépendance de la section efficace d'ionisation sur l'énergie des électrons est à peu près linéaire. Il est donc possible de trouver une expression permettant de déduire la densité de l'espèce en question. En premier lieu, il faut savoir que le signal de détection d'une espèce neutre est donné par :

$$S = \alpha_x I_e \sigma_x n_x \quad (3.9)$$

où  $I_e$  est le courant électronique émis par le filament d'ionisation et  $\sigma_x$  la section efficace d'ionisation. Dans l'intervalle d'énergie  $E_i < E_e < E_d$ , le signal d'ionisation peut être exprimé comme une fonction linéaire de l'énergie :

$$S^{X \rightarrow X^+}(E_e) = A^{X \rightarrow X^+}(E_e - E_i) \quad (3.10)$$

où  $A^{X \rightarrow X^+}$  est la pente de l'intensité du signal de l'espèce  $X^+$  en fonction de l'énergie des électrons. Près du seuil d'ionisation, la section efficace peut aussi être exprimée par une fonction linéaire de l'énergie :

$$\sigma^{X \rightarrow X^+}(E_e) = \lambda^{X \rightarrow X^+}(E_e - E_i) \quad (3.11)$$

où  $\lambda^{X \rightarrow X^+}$  est la pente de la valeur de la section efficace en fonction de l'énergie des électrons. L'expression du signal de l'espèce  $X^+$  en fonction de l'énergie des électrons peut donc être réécrite comme étant :

$$A^{X \rightarrow X^+} = \alpha_x I_e \lambda^{X \rightarrow X^+} n_x. \quad (3.12)$$

Il est alors possible de déterminer la densité de l'espèce  $x$  en calibrant ce signal à l'aide d'un autre correspondant à une densité connue, généralement un gaz mesuré sans plasma, pour lequel la concentration peut être déterminée par la loi des gaz parfaits, connaissant sa proportion dans le réacteur. Par exemple, pour un plasma de  $O_2$  où nous voudrions connaître la densité de l'oxygène atomique, les signaux de  $O$  avec plasma et de  $O_2$  sans plasma en fonction de l'énergie d'ionisation seraient comparés, ce qui permet d'obtenir le rapport de densité de  $O$  avec plasma sur  $O_2$  sans plasma. Les valeurs de  $\alpha$  et  $I_e$  étant les mêmes si les paramètres du spectromètre demeurent identiques, le rapport de densité est :

$$\frac{n_O^{ap}}{n_{O_2}^{sp}} = \frac{A^{O \rightarrow O^+} \lambda^{O_2 \rightarrow O_2^+}}{A^{O_2 \rightarrow O_2^+} \lambda^{O \rightarrow O^+}} \quad (3.13)$$

où les indices  $ap$  et  $sp$  signifient respectivement avec et sans plasma. La figure 3.13 donne un exemple de mesure du signal de différentes espèces en fonction de l'énergie d'ionisation du filament.

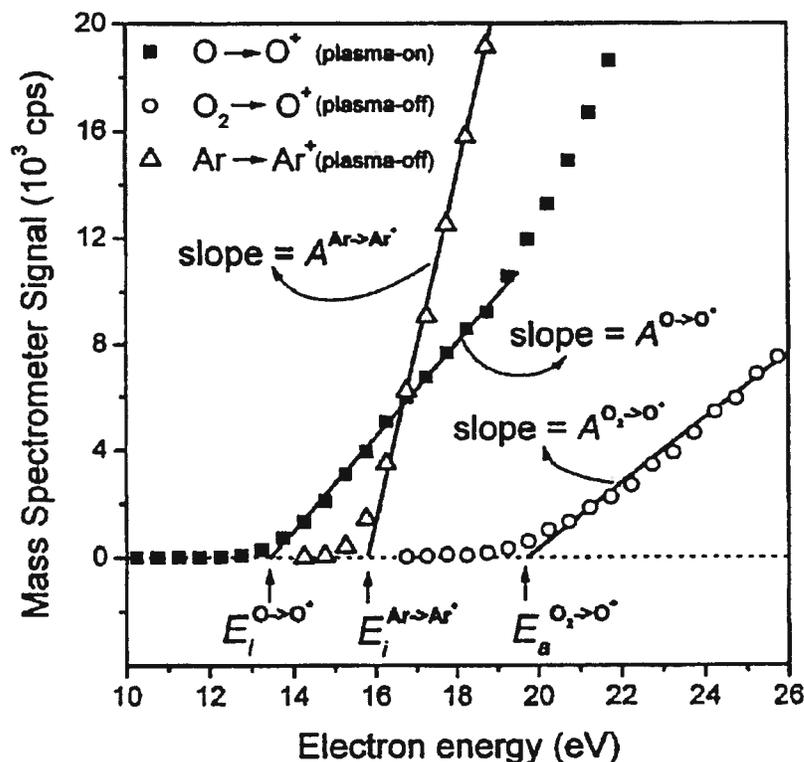


Figure 3.13: Mesure du signal de  $O^+$  avec et sans plasma et de  $Ar^+$  sans plasma<sup>16</sup>

Cette méthode peut aussi être appliquée pour déterminer la densité d'espèces neutres indétectables avec le spectromètre par suite d'une dissociation complète par le filament du spectromètre. Le  $SF_6$  fait partie de ces cas car même sans plasma, donc sans dissociation, le spectromètre ne détecte pas le  $SF_6$ . Par contre, nous pouvons déterminer sa densité en examinant les signaux du  $SF_5$ . Le  $SF_5$  étant créé par dissociation du  $SF_6$ , le rapport entre les pentes de son signal en fonction de l'énergie d'ionisation avec et sans plasma (voir figure 3.14) donne le rapport entre les densités du  $SF_6$  avec et sans plasma, conformément à la relation

$$\frac{n_{SF_6}^{ap}}{n_{SF_6}^{sp}} = \frac{A_{ap}^{SF_6 \rightarrow SF_5^+} - A_{ap}^{SF_5 \rightarrow SF_5^+}}{A_{sp}^{SF_6 \rightarrow SF_5^+}} \quad (3.14)$$

Le signal du  $SF_5$  avec plasma devrait comporter deux pentes, la première étant due à l'ionisation dissociative du  $SF_6$  et la deuxième à la contribution de l'ionisation dissociative et de l'ionisation directe du  $SF_5$ . Dans le cas de la figure 3.14, il ne semble

pas y avoir d'augmentation notable du signal causée par l'ionisation dissociative. Dans ce travail, nous négligerons donc ce terme dans l'équation (3.14).

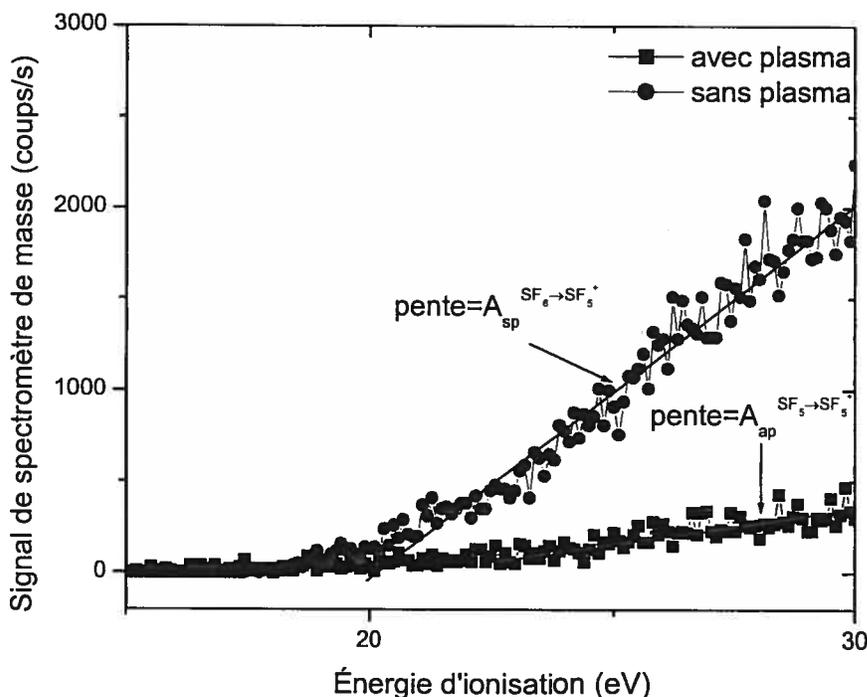


Figure 3.14: Mesure du signal du  $SF_5$  avec et sans plasma (1 mTorr, 250 W, 98%  $SF_6$  2% Ar)

### 3.4 Actinométrie

Il est aussi possible de déterminer la concentration relative d'une espèce atomique ou moléculaire à l'aide de la spectroscopie optique. La méthode que nous utilisons est l'actinométrie<sup>18,19</sup>. Cette méthode *in situ* a comme avantage d'être non-perturbatrice, contrairement à la spectrométrie de masse et aux sondes électrostatiques. De plus, dans certains cas, l'actinométrie permet d'obtenir la concentration absolue de l'espèce examinée.

L'actinométrie s'appuie sur le fait que le rapport entre l'intensité de deux raies, l'une provenant de l'espèce  $x$  examinée et l'autre d'un gaz témoin (appelé actinomètre) est proportionnel au rapport des concentrations des espèces à l'état fondamental.

L'actinomètre doit être chimiquement inerte afin qu'il ne puisse se former de composé qui perturberait la formation de ses états excités. Dans le cas où l'actinomètre n'est pas présent dans le plasma, il doit être ajouté en faible quantité (~1%) afin que son impact sur les propriétés du plasma soit minime. Pour que le rapport d'intensité des raies puisse être directement relié au rapport des concentrations dans l'état fondamental, trois hypothèses doivent être satisfaites<sup>20</sup>. Premièrement, l'excitation des atomes ou molécules doit être causée par une seule collision électronique à partir de l'état fondamental. Deuxièmement, la désexcitation doit se faire par émission spontanée d'un photon. Troisièmement, les sections efficaces de l'espèce examinée et de l'actinomètre doivent avoir des valeurs semblables et des seuils voisins.

On sait que l'intensité des raies est donnée par

$$I_x \propto n_e k_x n_x \quad (3.15)$$

où  $n_x$  est la densité de l'espèce  $x$  à l'état fondamental et  $k_x$  le coefficient d'excitation électronique de  $x$  à partir de l'état fondamental. Ce coefficient est donné par

$$k_x = \int \sigma(w, x) w^3 f_e(w) dw \quad (3.16)$$

où  $w$  est la vitesse des électrons,  $f_e(w)$  la fonction de distribution en vitesse des électrons supposée isotrope et  $\sigma(w, x)$  la section efficace d'un électron de vitesse  $w$  pour l'excitation de l'état fondamental de l'espèce  $x$ . Ainsi, le rapport de l'intensité de l'espèce examinée A et de l'actinomètre B est :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_e k_A n_A}{n_e k_B n_B} \quad (3.17)$$

En nous appuyant sur la troisième hypothèse, nous pouvons considérer que les coefficients d'excitation électronique de l'espèce examinée et de l'actinomètre sont proportionnels l'un à l'autre. L'expression (3.15) peut donc être réécrite comme :

$$n_A = a_{A/B} \frac{I_A}{I_B} n_B \quad (3.18)$$

où  $a_{A/B}$  est une constante.

Afin d'obtenir les valeurs absolues de la concentration de l'espèce A, il est nécessaire de déterminer  $a_{A/B}$ , le rapport des signaux et la concentration de l'actinomètre étant connues. Ceci est possible dans certains cas lorsque l'espèce sondée existe même en l'absence de plasma, par exemple, pour l'actinométrie du  $\text{Cl}_2$ .<sup>21</sup> Dans ce cas, les mesures de  $I_A/I_B$  sont effectuées pour différentes valeurs de la puissance servant à alimenter le plasma et ensuite la courbe est extrapolée jusqu'à une puissance nulle pour laquelle la concentration de  $\text{Cl}_2$  est connue (i.e. sans plasma). L'expression de la constante est donc :

$$a_{A/B} = \frac{n_A^0 I_B^0}{n_B^0 I_A^0} \quad (3.19)$$

Dans le cas d'espèces qui n'existent pas en l'absence de plasma, par exemple Cl, F (provenant de la dissociation de  $\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_4$  ou  $\text{SF}_6$ ), cette méthode n'est pas applicable. Nous pouvons cependant recourir à d'autres techniques afin de déterminer la constante de proportionnalité. Par exemple, la densité du fluor atomique peut être déterminée par une méthode de spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet sous vide<sup>22</sup> (VUVAS pour *vacuum ultraviolet absorption spectroscopy*). Une fois la densité du fluor atomique déterminée par cette méthode, une courbe de la concentration du F en fonction du produit des rapports des signaux et de la concentration de l'actinomètre est tracée ( $n_B I_A / I_B$ ). La pente de la droite obtenue fournit la constante de proportionnalité, tel qu'illustré sur la figure 3.15. Notons que dans l'exemple présenté, nous observons un changement de pente que les auteurs expliquent par un changement de régime de fonctionnement de la décharge dû à une variation de puissance. La constante de proportionnalité est de 4,3 à basse puissance et de 3,5 à haute puissance. Nous constatons que cette deuxième pente n'obéit pas à la relation d'actinométrie car la droite ne passe pas par l'origine.

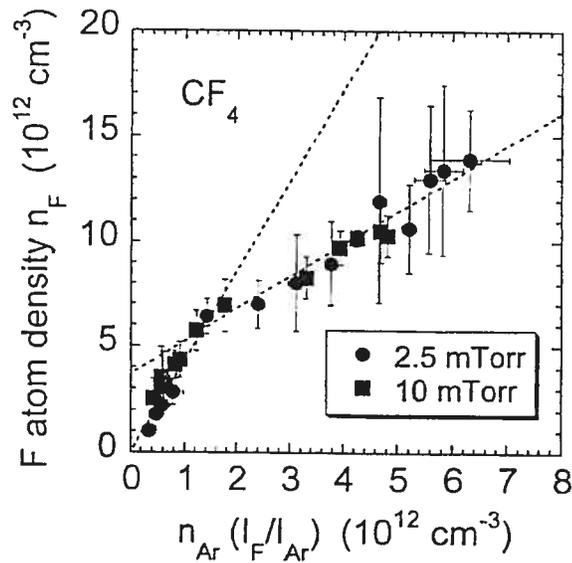


Figure 3.15: Variation de  $n_F$  en fonction de  $n_{Ar}(I_F/I_{Ar})$  <sup>22</sup>

### 3.5 Interférométrie laser

Cette méthode, très simple dans son application et dans son analyse, permet de mesurer *in-situ* la vitesse de gravure des matériaux transparents, semi-transparentes ou suffisamment transparents. Tel que schématisé sur la figure 3.1, le montage consiste en un laser He-Ne dirigé sur l'échantillon à incidence quasi-normale. Le faisceau réfléchi est capté par une photodiode après avoir été focalisé par une lentille et passé par un filtre optique. Le signal est acheminé à un amplificateur, puis à un ordinateur qui permet d'enregistrer l'intensité reçue par la photodiode en fonction du temps. Le faisceau laser est en partie transmis à travers l'échantillon, et entièrement ou partiellement réfléchi vers le détecteur selon la nature de la couche sous-jacente (par exemple du silicium dans le cas de nos échantillons de STO). Le faisceau réfléchi en surface de l'échantillon et sur le substrat interfèrent. Comme l'épaisseur de l'échantillon varie en fonction du temps sous l'effet de la gravure, nous observons une succession d'interférences constructives et destructives. Pour un cas d'interférence à deux faisceaux, la différence de parcours optique  $\delta$  entre les deux faisceaux est donnée par :

$$\delta = \frac{4\pi n}{\lambda} d \cos\theta + \pi \quad (3.20)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du film étudié,  $d$  l'épaisseur de la couche,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau dans l'air et  $\theta$  l'angle d'incidence. La présence du terme  $+\pi$  est lié au fait que l'indice de réfraction du diélectrique est plus élevé que celui de la couche sous-jacente (Si). En incidence quasi-normale, les minima ont lieu lorsque l'épaisseur obéit à

$$d = m' \frac{\lambda}{2n} \quad (3.21)$$

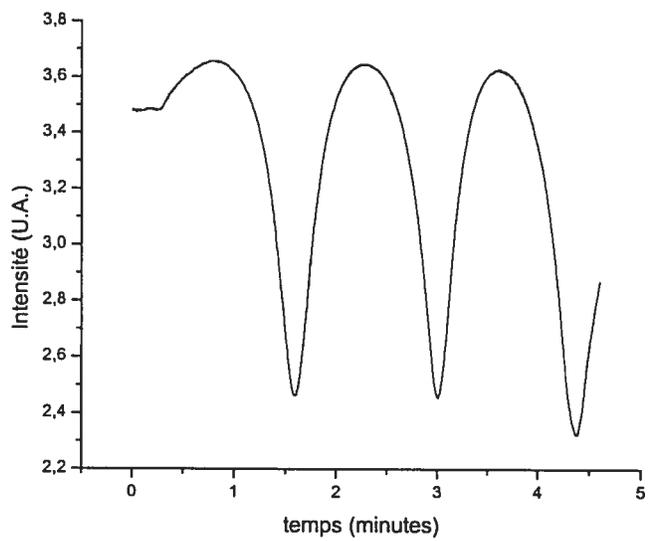
où  $m'$  est l'ordre d'interférence. Entre deux interférences destructives ou constructives, l'épaisseur gravée  $\Delta d$  est

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2n}. \quad (3.22)$$

La vitesse de gravure est donnée par  $\Delta d / \Delta t$  où  $\Delta t$  est l'intervalle de temps séparant deux minima ou maxima.

$$V_g = \frac{\lambda}{2n\Delta t} \quad (3.23)$$

La figure 3.16 est un exemple de l'intensité du signal capté par la photodiode en fonction de temps. Nous pouvons clairement voir les minima d'intensité qui nous permettent de déterminer l'intervalle  $\Delta t$ .



**Figure 3.16: Patron d'interférométrie laser obtenu lors de la gravure du BST dans l'argon**

---

### 3.6 Bibliographie

- <sup>1</sup> J. Margot, M. Chaker, M. Moisan, L. St-Onge, F. Bouassi, A. Dallaire et E. Gat, *Magnetized Surface-Wave Discharge For Submicrometer Pattern Transfer*, P. F. Williams (ed) Plasma processing of semiconductors, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 1997, p.187-210
- <sup>2</sup> P. F. Williams (ed), *Plasma processing of semiconductors*, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 1997, 613 pages
- <sup>3</sup> Michael A. Lieberman, Allan J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Wiley & sons, inc, États-Unis, 1994, 572 pages
- <sup>4</sup> J. Margot et M. Moisan, *Physics of surface-Wave Discharges*, P. F. Williams (ed) Plasma processing of semiconductors, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 1997, p.187-210
- <sup>5</sup> M. Moisan, C. Beaudry et P. Leprince, *A new HF device for the production of long plasma columns at a high electron density*, Phys. Lett., vol. 50 A No. 2, p. 125-126 (1974)
- <sup>6</sup> M. Moisan, Z. Zakrzewski, *New surface wave launchers for sustaining plasma columns at submicrowave frequencies (1-300 MHz)*, Rev. Sci. Instrum., vol. 58 (10), p. 1895-1899 (octobre 1987)
- <sup>7</sup> M. Moisan, Z. Zakrzewski, *Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 24, p. 1025-1048 (1991)
- <sup>8</sup> D. C. Duckworth et R. K. Marcus, *Radio Frequency Powered Glow Discharge Atomization/Ionization Source for Solid Mass Spectrometry*, Anal. Chem., vol. 61, p. 1879-1886 (1989)
- <sup>9</sup> F.F. Chen dans *Plasma Diagnostic Technique*, édité par R. H. Huddlestone et S. L. Leonard, Academic Press, New York, 1965
- <sup>10</sup> J. G. Laframboise et J. Rubinstein, *Theory of a cylindrical probe in a collisionless magnetoplasma*, Phys. Fluids, vol. 19, p.1900-1908 (1976)
- <sup>11</sup> E. P. Szuszczewicz et P. Z. Takacs, *Magnetosheath effects on cylindrical Langmuir probes*, Phys. Fluids, vol. 22, p.2424-2429 (1979)
- <sup>12</sup> M. J. Kusher, *A kinetic study of the plasma-etching process. II. Probe measurements of electron properties in an rf plasma-etching reactor*, J. Appl. Phys., vol. 53, p. 2939-2946
- <sup>13</sup> J. E. Allen, R. L. F. Boyd, P. Reynolds, *The collection of positive ions by a probe immersed in a plasma*, proc. Phys. Soc. B, vol. 70, 297-304
- <sup>14</sup> J. Perrin, *Mass spectrometry of reactive plasma*, P. F. Williams (ed) Plasma processing of semiconductors, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 1997, p. 397-432

- 
- <sup>15</sup> H. Singh, J. W. Coburn et D. B. Graves, *Mass spectrometric detection of reactive neutral species beam-to-background ratio*, J. Vac Sci, Technol. A, vol. 17 (5), p. 2447-2455 (1999)
- <sup>16</sup> H. Singh, J. W. Coburn et D. B. Graves, *Appearance potential mass spectrometry : Discrimination of dissociative ionization products*, J. Vac Sci, Technol. A, vol. 18 (2), p. 299-305 (2000)
- <sup>17</sup> H. Singh, J. W. Coburn et D. B. Graves, *Measurement of neutral and ion composition, neutral temperature, and electron energy distribution function in a CF<sub>4</sub> inductively coupled plasma*, J. Vac. Sci., Technol. A, vol. 19 (3), p.718-729 (2001)
- <sup>18</sup> J. W. Coburn et M. Chen, *Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density*, J. Appl. Phys., vol. 51, p. 3134-3136 (1980)
- <sup>19</sup> R. D'Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedictis et G. Ferraro, *Spectroscopic diagnostics of CF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> plasmas during Si and SiO<sub>2</sub> etching processes*, J. Appl. Phys., vol. 52, p. 1259-1265 (1981)
- <sup>20</sup> R.E. Walkup, K. L. Saenger et G. S. Selwyn, *Studies of atomic oxygen in O<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub> rf discharges by two-photon laser-induced fluorescence and optical emission spectroscopy*, J. Chem. Phys., vol. 84, p. 2668-2674 (1986)
- <sup>21</sup> M. V. Malyshev et V. M. Donnelly, *Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas: Measurement of Cl<sub>2</sub> and Cl number densities*, J. Appl. Phys., vol 80, p. 6207-6215 (2000)
- <sup>22</sup> Yoko Kawai, Koichi Sasaki et Kiyoshi Kadota, *Comparison of the fluorine atom density measured by actinometry and vacuum ultraviolet absorption spectroscopy*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 36, p. 1261-1264 (1997)

## 4 Caractérisation du plasma

Dans ce chapitre, nous étudierons les caractéristiques du plasma dont l'impact est direct sur la vitesse de gravure, à savoir la masse effective des ions, leur énergie, leur densité et leur concentration relative, et la densité des espèces neutres, avec une attention particulière portée au fluor, le principal neutre réactif. Nos résultats expérimentaux ont été obtenus en mettant à profit les diagnostics présentés au chapitre précédent. La sonde électrostatique a servi à déterminer l'énergie des ions gagnée dans la gaine, la température électronique, le flux et la densité ionique. La sonde est placée sur l'axe du réacteur à 60 cm du robox, soit à la même distance que le porte-échantillon. La spectrométrie de masse a permis de déterminer la concentration relative des diverses espèces et la masse effective des ions. Par ailleurs, par actinométrie, nous avons pu déterminer la concentration du fluor atomique. L'ensemble des résultats correspond à une pression de 1 mTorr, une fréquence de 190 MHz, une puissance absorbée de 250 W, un champ magnétique  $\sim 900$  G et un gaz plasmagène constitué au plus de 98% de SF<sub>6</sub> et donc d'au moins 2% d'argon. L'argon sert éventuellement d'actinomètre, mais afin de maintenir les mêmes conditions expérimentales, il est toujours ajouté même si des mesures par actinométrie ne sont pas requises.

Les mesures ont été effectués en faisant varier une condition opératoire à la fois, ce qui permet d'étudier son influence spécifique sur les propriétés du plasma. Les valeurs que nous avons favorisées sont pour la pression ( $p$ ): 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 2, 3, 5, 7 et 10 mTorr, pour la concentration du SF<sub>6</sub> ( $C_{\text{SF}_6}$ ): 0, 10, 20, 30, 50, 70, et 98%, et pour la puissance absorbée ( $P$ ): 50, 100, 150, 250 et 400 W. Le champ magnétique a été maintenu à environ 900 G, car c'est à cette valeur que la densité du plasma est maximale dans le SF<sub>6</sub> (voir figure 4.12). Lors de la prise de données, nous avons laissé le porte-échantillon dans le réacteur afin que les conditions demeurent les mêmes que pendant la gravure. La seule exception est celle pour laquelle nous avons utilisé le spectromètre de masse. Dans ce cas, nous avons dû enlever le porte-échantillon, la sonde de collection du spectromètre étant sensiblement de la même taille que celui-ci. Pour les graphiques présentés dans les deux prochains chapitres, afin de simplifier la lecture, nous avons

volontairement omis les barres d'incertitudes dans les cas où celles-ci sont inférieures à 20 %.

#### 4.1 Principales réactions chimiques

Afin de mieux comprendre les différents phénomènes se produisant dans le plasma, il est nécessaire d'identifier les réactions chimiques s'y déroulant. Plusieurs études ont été réalisées sur les réactions d'ionisation et de dissociation du  $SF_6$  et de ses radicaux<sup>1,2,3,4,5</sup>. Les principales réactions ont été regroupées dans le tableau 4.1 et schématisées à la figure 4.1. Dans le tableau 4.1, nous avons aussi inclus les énergies de seuil des différentes réactions lorsqu'elles sont connues. Selon les études de sections efficaces effectuées par Stanski et *al.*<sup>5</sup> et Margreiter et *al.*<sup>4</sup>, les principales espèces formées par ionisation sont le  $SF_5^+$  et le  $SF_3^+$  et selon Christophorou et Olthoff<sup>2</sup>, les principaux ions négatifs sont le  $SF_6^-$ ,  $SF_5^-$  et  $F^-$ . Les principaux neutres créés par dissociation sont le  $SF_3$  et le  $SF_2$ . Selon les mesures effectuées par Christophorou et Olthoff<sup>2</sup>, les sections efficaces pour les réactions de dissociation du  $SF_2$  et du  $SF_3$  correspondent approximativement à deux tiers et un tiers de la section efficace totale de dissociation du  $SF_6$ . Les autres espèces neutres et ioniques sont produites à partir des produits des réactions primaires et le fluor est généré par les réactions de dissociation des  $SF_x$  ainsi que par l'attachement du  $SF_6$  en  $SF_5^-$ .

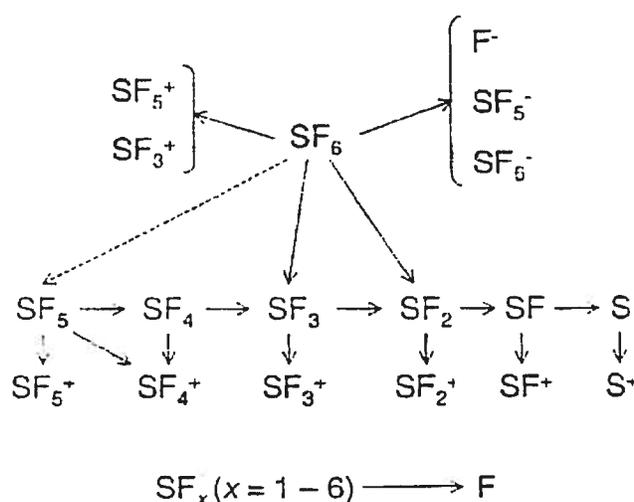


Figure 4.1: Principales réactions induites par impact électronique pour le  $SF_6$  <sup>1</sup>

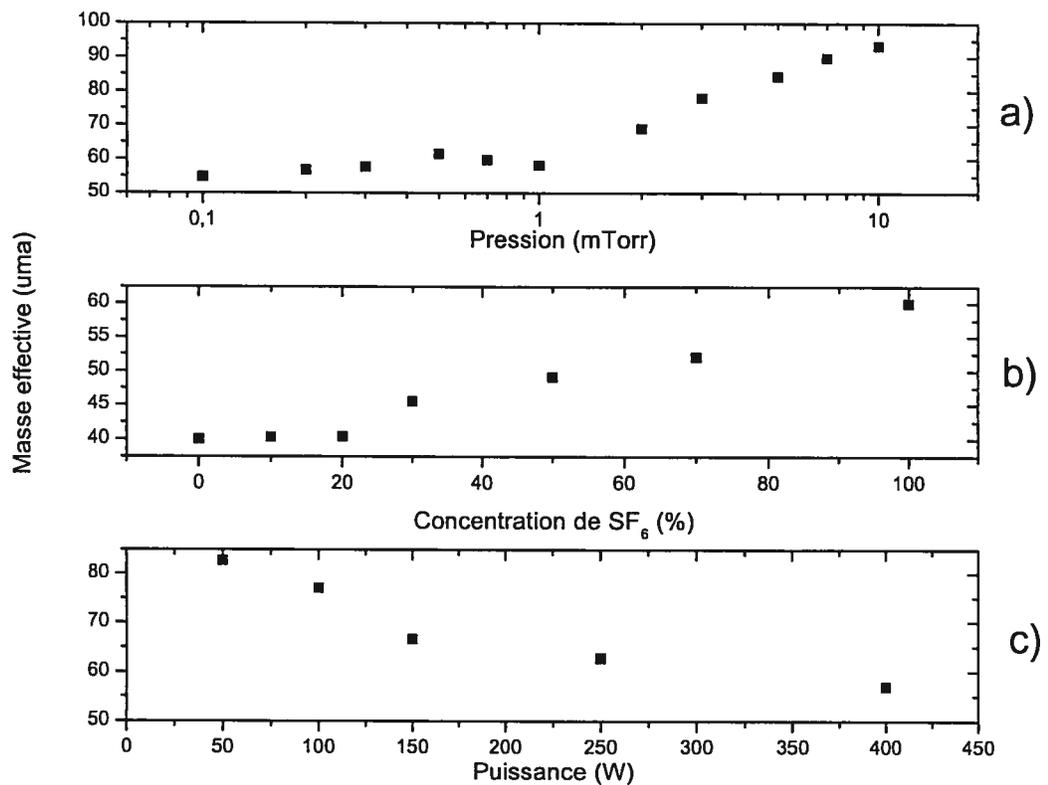
| Réactions                                  | Énergie de seuil (eV) |
|--|-----------------------|
| Ionisation                                 |                       |
| $e+SF_6 \rightarrow SF_5^+ + F + 2e$       | 15,9                  |
| $e+SF_6 \rightarrow SF_3^+ + F_2 + F + 2e$ | 20                    |
| $e+SF_6 \rightarrow SF_3^+ + 3F + 2e$      | ~20                   |
| $e+SF_5 \rightarrow SF_5^+ + 2e$           | 10,5                  |
| $e+SF_5 \rightarrow SF_4^+ + F + 2e$       | 14,5                  |
| $e+SF_4 \rightarrow SF_4^+ + 2e$           | 12,03                 |
| $e+SF_3 \rightarrow SF_3^+ + 2e$           | 11,4                  |
| $e+SF_2 \rightarrow SF_2^+ + 2e$           | 11,8                  |
| $e+SF \rightarrow SF^+ + 2e$               | 15                    |
| $e+F \rightarrow F^+ + 2e$                 | 17,42                 |
| $e+S \rightarrow S^+ + 2e$                 | 10,36                 |
| Attachement                                |                       |
| $e+SF_6 \rightarrow SF_6^-$                | 0,0001                |
| $e+SF_6 \rightarrow SF_5^- + F$            | 0,1                   |
| $e+SF_6 \rightarrow SF_5 + F^-$            | 2                     |
| Dissociation                               |                       |
| $e+SF_6 \rightarrow SF_3 + 3F + e$         | } 16                  |
| $e+SF_6 \rightarrow SF_3 + F_2 + F + e$    |                       |
| $e+SF_6 \rightarrow SF_2 + 4F + e$         | } 19,5                |
| $e+SF_6 \rightarrow SF_2 + F_2 + 2F + e$   |                       |
| $e+SF_6 \rightarrow SF_2 + 2F_2 + e$       |                       |
| $e+SF_5 \rightarrow SF_4 + F + e$          |                       |
| $e+SF_4 \rightarrow SF_3 + F + e$          |                       |
| $e+SF_3 \rightarrow SF_2 + F + e$          |                       |
| $e+SF_2 \rightarrow SF + F + e$            |                       |
| $e+SF \rightarrow S + F + e$               |                       |

**Tableau 4.1: Principales réactions induites par impact électronique et leur seuil d'énergie correspondant**

#### 4.2 Masse effective

La détermination de la densité ionique à partir d'une caractéristique de sonde nécessite la connaissance de la masse effective des ions. Nous avons pu déterminer cette dernière par spectrométrie de masse à l'aide de l'expression 3.1. La figure 4.2 présente l'évolution de la masse effective en fonction des conditions examinés. La variation de la masse effective est directement liée à celle des concentrations relatives des diverses espèces ioniques : une augmentation de la concentration relative des ions lourds entraîne celle de la masse effective. Nous discuterons plus en détail, dans la section 4.7, du type

d'ions considérés dans le calcul de la masse effective et des causes de variations des concentrations ioniques. Remarquons que la masse effective croît avec la pression et la concentration de  $\text{SF}_6$ , mais qu'elle diminue en fonction de la puissance. L'augmentation de la masse effective avec la pression s'explique par une fragmentation moins efficace tandis que celle due à l'accroissement de la concentration du  $\text{SF}_6$  est liée à la substitution de l'argon par des ions plus lourds issus du  $\text{SF}_6$ . La décroissance de la masse effective lorsque la puissance absorbée augmente s'explique par une meilleure fragmentation du  $\text{SF}_6$  liée à l'accroissement de la densité électronique.



**Figure 4.2: Variation de la masse effective en fonction de a) la pression pour  $C_{\text{SF}_6}=98\%$  et  $P=250$  W, b) la concentration de  $\text{SF}_6$  dans le mélange Ar- $\text{SF}_6$  pour  $p=1$  mTorr et  $P=250$  W et c) la puissance absorbée pour  $p=1$  mTorr et  $C_{\text{SF}_6}=98\%$**

### 4.3 Énergie des ions

En traversant la gaine pour atteindre l'échantillon, les ions sont accélérés par la différence de potentiel qui y règne. La valeur de cette différence de potentiel peut être obtenue en soustrayant le potentiel flottant du potentiel plasma, deux valeurs pouvant être obtenues par l'analyse d'une courbe de sonde électrostatique. Il est important de connaître cette énergie car le rendement de pulvérisation, et donc la vitesse de gravure, en dépend. Notons toutefois que dans notre cas l'énergie des ions est la somme de l'énergie acquise dans la gaine et de celle obtenue par la polarisation du porte-échantillon.

Les figures 4.3 à 4.5 montrent les variations du potentiel de gaine en fonction respectivement de la pression, de la concentration des gaz et de la puissance absorbée par le plasma. Sur la figure 4.3, nous voyons que le potentiel demeure à peu près constant (~18 V) jusqu'à une pression de 2 mTorr, puis décroît rapidement au-delà, pour atteindre 2,5 V à 10 mTorr. Le potentiel de la gaine est lié à la vitesse de Bohm qui, pour un plasma électronégatif et froid, est donnée par:

$$u_B = \left[ \frac{eT_e(1+\alpha_s)}{M(1+\alpha_s\gamma_s)} \right]^{1/2} \quad (4.1)$$

$\alpha_s$  étant le rapport entre la densité des ions négatifs et des électrons et  $\gamma$  le rapport entre les températures électronique et ionique<sup>6</sup>. Le rapport  $\gamma_s$  étant supérieur à 1 dans notre cas, l'augmentation de la densité d'ions négatifs cause une diminution de la vitesse de Bohm et donc du potentiel de la gaine. La décroissance du potentiel de gaine en fonction de la pression a donc deux causes: l'augmentation de la masse effective et celle de la densité des ions négatifs dans le plasma. La figure 4.4 indique une faible augmentation du potentiel de ~16 à ~18 V en fonction de la concentration de SF<sub>6</sub>, tandis que la figure 4.5 montre une croissance de ~14 à ~25 V avec la puissance injectée. En tenant compte des incertitudes sur les mesures, on peut affirmer que le potentiel est pratiquement indépendant de la concentration. Dans le cas de la figure 4.5, l'augmentation du potentiel avec la puissance peut être expliquée par la baisse de la masse effective des ions et de la

densité des ions négatifs. À partir de ces trois graphiques, on constate que le potentiel le plus élevé est de l'ordre de 20 V. Étant donné que la tension d'autopolarisation de l'échantillon est voisine de 200 V, l'imprécision sur la connaissance du potentiel de la gaine ne joue donc que peu de rôle dans le contrôle de l'énergie des ions.

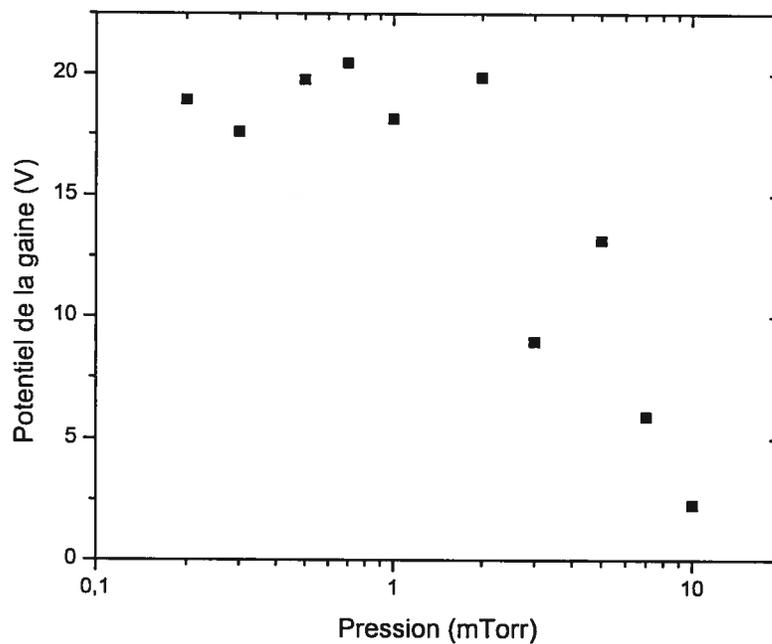


Figure 4.3: Variation du potentiel de la gaine en fonction de la pression pour  $C_{SF_6}=98\%$  et  $P=250$  W

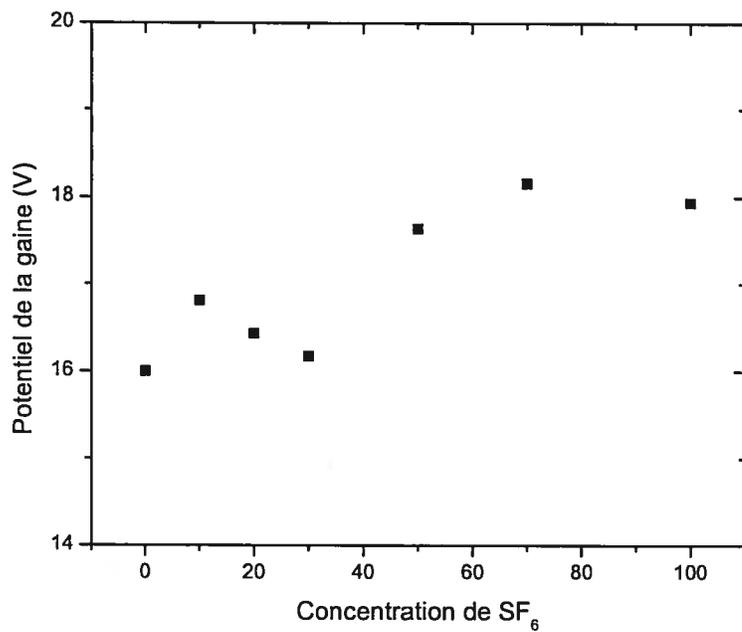


Figure 4.4: Variation du potentiel de la gaine en fonction de la concentration de SF<sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF<sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W

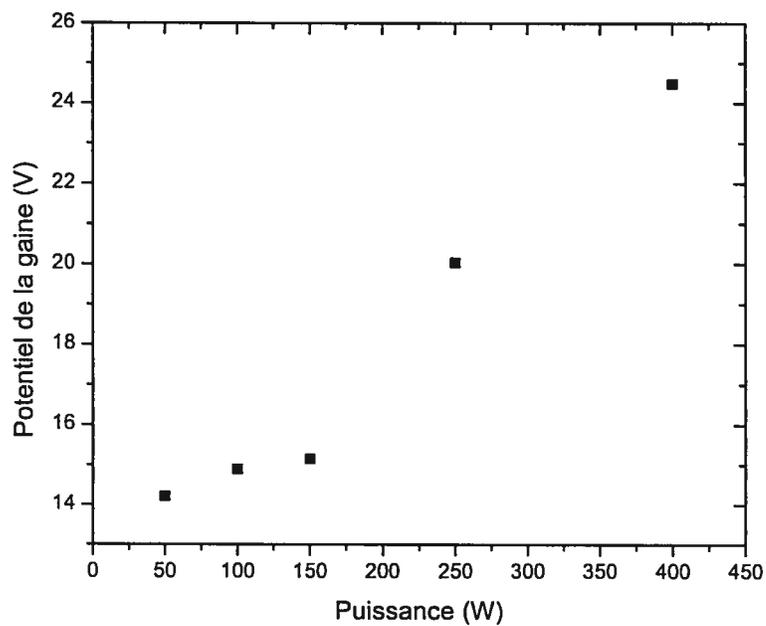


Figure 4.5: Variation du potentiel de la gaine en fonction de la puissance absorbée par le plasma pour p=1 mTorr et C<sub>SF<sub>6</sub></sub>=98%

#### 4.4 Température électronique

L'énergie des électrons étant déterminante dans les processus de fragmentation, d'excitation et d'ionisation, il est important de la connaître. La température électronique est une mesure de l'énergie cinétique des électrons et peut être obtenue par l'analyse d'une courbe de sonde électrostatique. Les figures 4.6 à 4.8 nous donnent la variation de la température électronique en fonction de la pression, de la concentration et de la puissance absorbée. Selon la figure 4.6, la température électronique diminue quand la pression augmente. Ce comportement suggère une contribution importante de la diffusion au processus de pertes de particules chargées, puisque dans un tel cas on peut démontrer que la température électronique est une fonction décroissante de la pression<sup>7</sup>.

Notons que pour de faibles valeurs de la pression, les courbes de sonde obtenues ne présentaient pas de région de transition bien linéaire sur une échelle logarithmique, ce qui induit de grandes incertitudes sur la mesure de la température électronique. Cette mauvaise qualité pourrait s'expliquer par un écart de la fonction de distribution en l'énergie des électrons par rapport à une maxwellienne. Par ailleurs, la figure 4.7 montre que la température électronique croît avec la concentration du SF<sub>6</sub> dans l'argon. Les mécanismes d'attachement électronique résultant de la forte électronégativité du SF<sub>6</sub> sont responsables de cette augmentation. Finalement, selon la figure 4.8, la température électronique diminue lorsque la puissance augmente. Ceci qui pourrait s'expliquer par la diminution de la densité d'ions négatifs, ce qui entraîne une diminution de la perte d'électrons et donc une amélioration du bilan de puissance<sup>8</sup>.

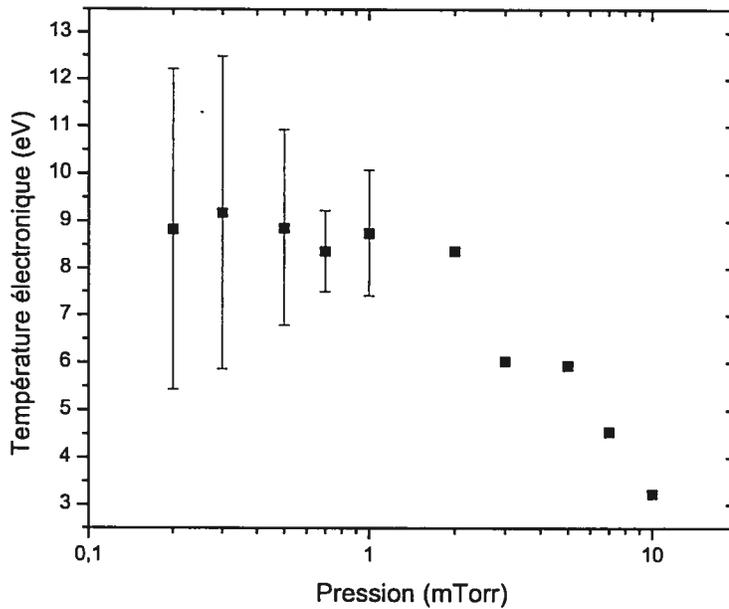


Figure 4.6: Variation de la température électronique en fonction de la pression pour  $C_{SF_6} = 98\%$  et  $P = 250$  W

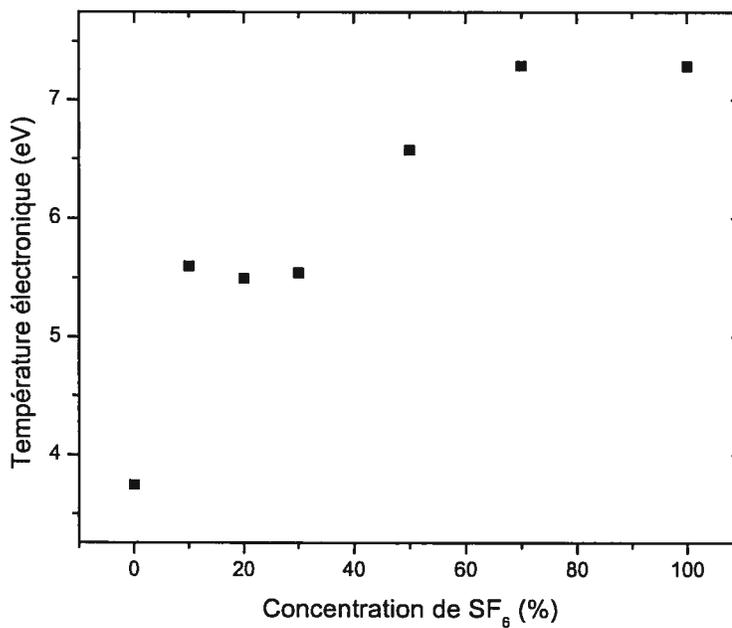
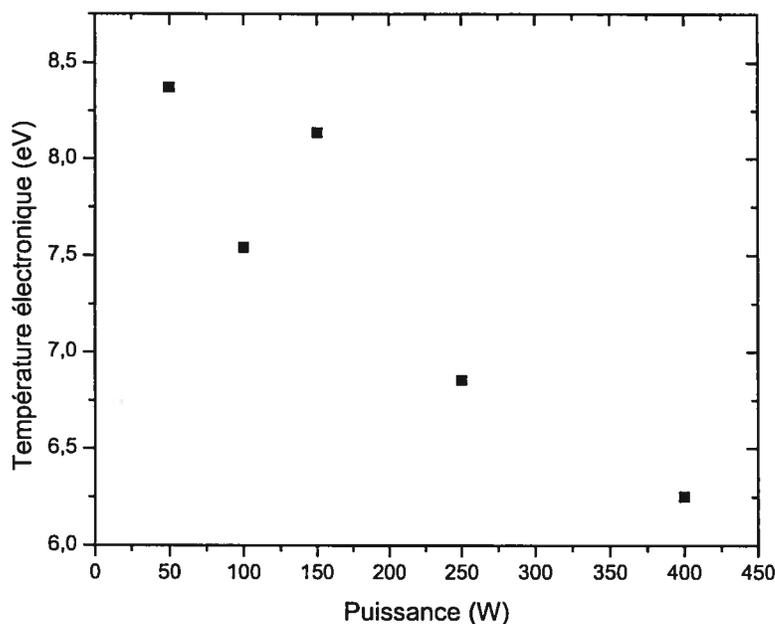


Figure 4.7: Variation de la température électronique en fonction de la concentration de  $SF_6$  pour  $p = 1$  mTorr et  $P = 250$  W



**Figure 4.8: Variation de la température électronique en fonction de la puissance absorbée par le plasma pour  $p=1$  mTorr et  $C_{SF_6}=98\%$**

#### 4.5 Flux ionique

Le flux ionique est une des grandeurs dont l'influence sur la vitesse de gravure est majeure puisque la vitesse de gravure par pulvérisation y est directement proportionnelle. Le flux est obtenu directement en divisant le courant ionique collecté par la sonde par l'aire de celle-ci et par la charge. Les figures 4.9, 4.10 et 4.11 montrent respectivement la variation du flux en fonction de la pression, de la concentration et de la puissance.

La figure 4.9 indique que le flux ionique diminue lorsque la pression croît, la chute étant plus rapide pour les pressions inférieures à 1 mTorr. À partir de la figure 4.10, nous constatons que l'ajout de 20% de  $SF_6$  dans le plasma d'argon fait diminuer le flux ionique d'un ordre de grandeur. Pour de plus fortes concentrations, nous ne notons plus qu'une faible diminution jusqu'à une concentration de 98% de  $SF_6$ . Finalement, la figure 4.11 montre que le flux ionique augmente linéairement avec la puissance. Les variations du flux ionique étant étroitement liées aux variations de la densité ionique, nous expliquerons les variations du premier dans la section suivante, consacrée à celle-là.

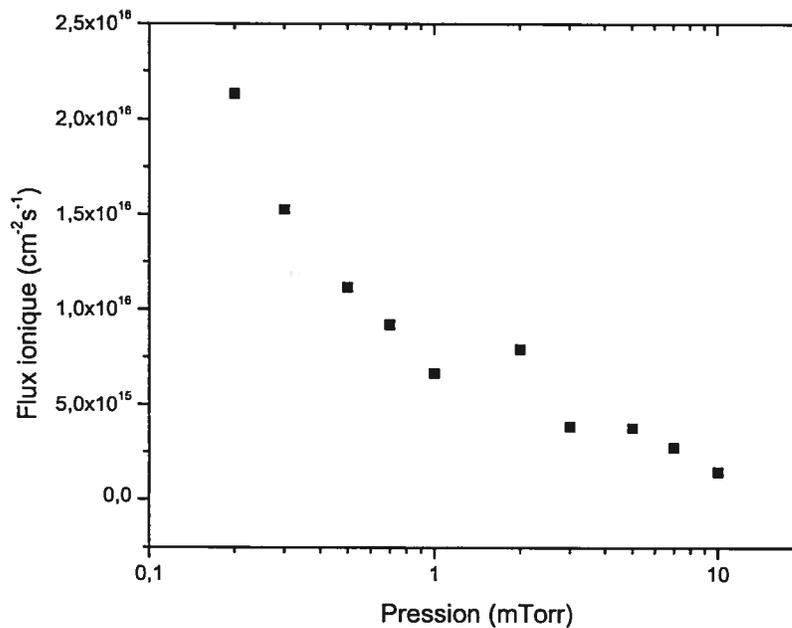


Figure 4.9: Variation du flux ionique en fonction de la pression pour  $C_{SF_6}=98\%$  et  $P=250$  W

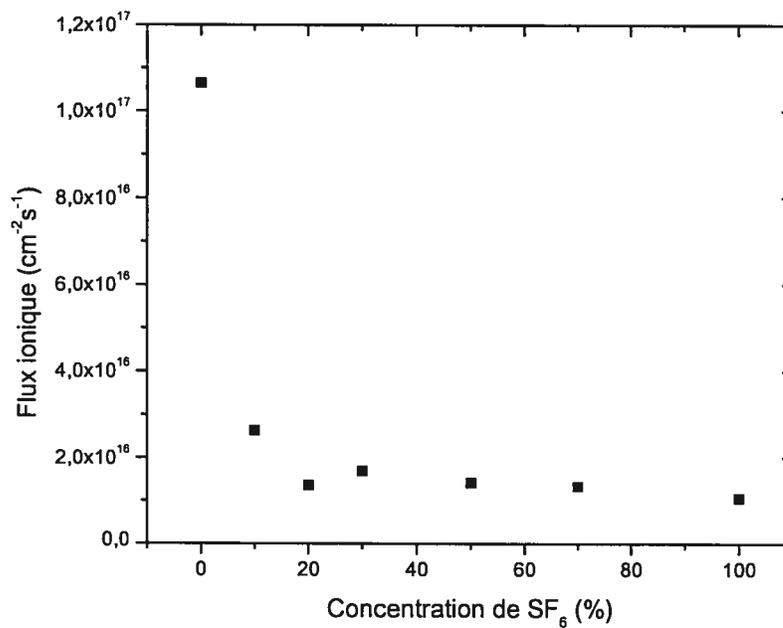


Figure 4.10: Variation du flux ionique en fonction de la concentration de SF<sub>6</sub> pour dans le mélange Ar-SF<sub>6</sub> p=1 mTorr et P=250 W

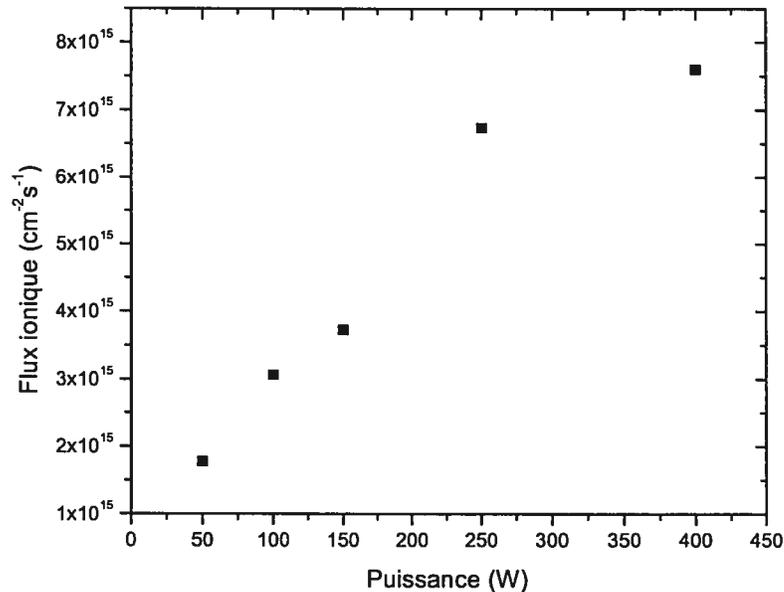


Figure 4.11: Variation du flux ionique en fonction de la puissance absorbée par le plasma pour  $p=1$  mTorr et  $C_{SF_6}=98\%$

#### 4.6 Densité ionique

Les figures 4.12 à 4.15 décrivent la variation de la densité ionique totale en fonction du champ magnétique, de la pression du gaz, de la concentration de  $SF_6$  dans l'argon et de la puissance absorbée. Pour ce qui concerne la variation en fonction du champ magnétique, selon la figure 4.12, la densité augmente d'abord linéairement avec le champ magnétique puis atteint une quasi-saturation à  $\sim 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  au-delà de 500 G. Ceci s'explique par une diminution des pertes par diffusion radiale sous l'effet de l'augmentation du champ magnétique<sup>9</sup>. Au-delà d'une certaine valeur de champ magnétique, la diffusion radiale devient si faible que le processus de perte est dominé par la diffusion axiale, indépendante de l'intensité du champ magnétique. C'est l'existence de ce plateau de densité qui nous a incités à fonctionner à 900 G.

Pour la variation en fonction de la pression, nous observons selon la figure 4.13 une diminution rapide de  $\sim 4 \times 10^{11}$  à  $\sim 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  de la densité ionique dans le domaine

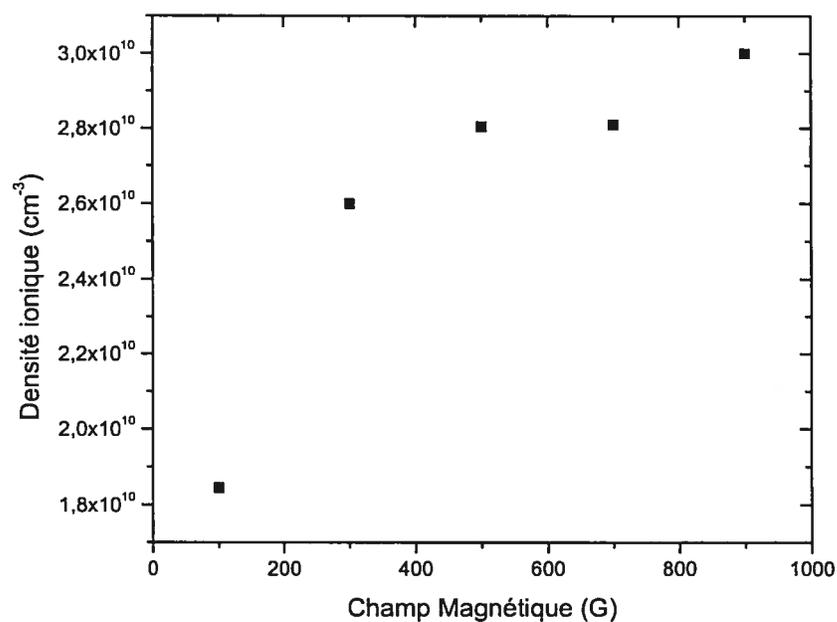
des pressions inférieures à 1 mTorr et une diminution un peu moins importante de  $\sim 7 \times 10^{10}$  à  $\sim 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  pour des pressions supérieures. Une telle diminution s'explique par la forte électronégativité du  $\text{SF}_6$ . À plus haute pression, la vitesse des électrons étant plus faible, ceux-ci sont plus faciles à capturer par les atomes et les molécules électronégatifs. Cet attachement des électrons amène au remplacement des électrons par des ions négatifs, faisant en sorte qu'il y a moins d'électrons disponibles pour ioniser les neutres et entraînant une chute de la densité ionique. À basse pression, ce phénomène n'a pas lieu, d'une part, à cause de l'énergie plus élevée des électrons, d'autre part, parce qu'il y a beaucoup moins d'espèces disponibles pour effectuer l'attachement. Un autre phénomène pouvant expliquer la chute de densité ionique avec la pression est la recombinaison des ions positifs avec les électrons et les ions négatifs. Il y a d'autant plus de chance qu'il y ait recombinaison que la densité d'espèces négatives dans le plasma est grande et que l'énergie de ces espèces est faible.

Conformément à la figure 4.14, à mesure que la concentration en  $\text{SF}_6$  du gaz plasmagène augmente, la densité des ions positifs diminue, avec un taux de décroissance très rapide dès l'ajout d'une faible quantité de  $\text{SF}_6$  (diminution de  $\sim 3 \times 10^{11}$  à  $\sim 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  pour 10% de  $\text{SF}_6$ ). Une des causes de cette diminution de la densité des ions est la présence d'ions négatifs dans le plasma. En effet, le  $\text{SF}_6$  et plusieurs de ses composés étant très électronégatifs, les électrons tendent à s'attacher à des neutres pour former des ions négatifs. De plus, la nature moléculaire du gaz fait que la recombinaison dissociative peut jouer un rôle important. Les électrons perdus ne sont alors plus disponibles pour créer des ions. Ces effets sont plus marqués à mesure que la concentration de  $\text{SF}_6$  augmente, puisque le nombre d'ions négatifs croît.

Finalement, nous pouvons voir à partir de la figure 4.15 que la densité augmente de manière linéaire avec la puissance. Cette augmentation peut être expliquée par la relation entre la puissance absorbée par le plasma  $P$  et la densité des électrons qui s'exprime comme:

$$P = \theta n_e V \quad (4.2)$$

où,  $V$  est le volume et  $\theta$  la puissance absorbée (et à l'état stationnaire, dissipée) en moyenne par électron. Pour un volume donné et en considérant que  $\theta$  est en première approximation indépendant de la puissance, une augmentation de la puissance absorbée se traduit par celle de la densité électronique, ce qui entraîne un accroissement de la densité ionique. Nous constatons que les plus fortes densités ioniques sont atteintes à basse pression, à faible concentration ou en absence de  $\text{SF}_6$ , et à puissance élevée.



**Figure 4.12: Variation de la densité des ions positifs en fonction du champ magnétique à  $p=1$  mTorr,  $C_{\text{SF}_6}=98\%$  et  $P=250$  W**

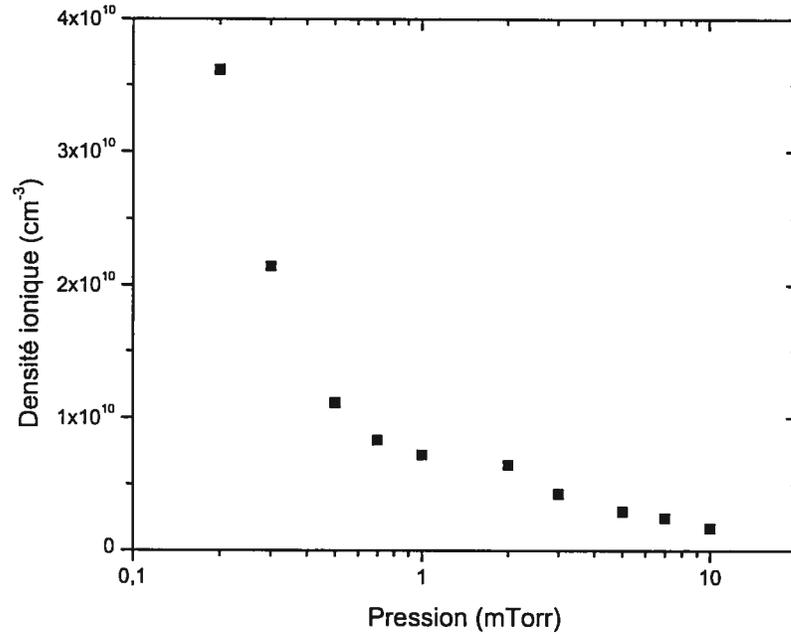


Figure 4.13: Variation de la densité des ions positifs en fonction de la pression pour  $C_{SF_6}=98\%$  et  $P=250$  W

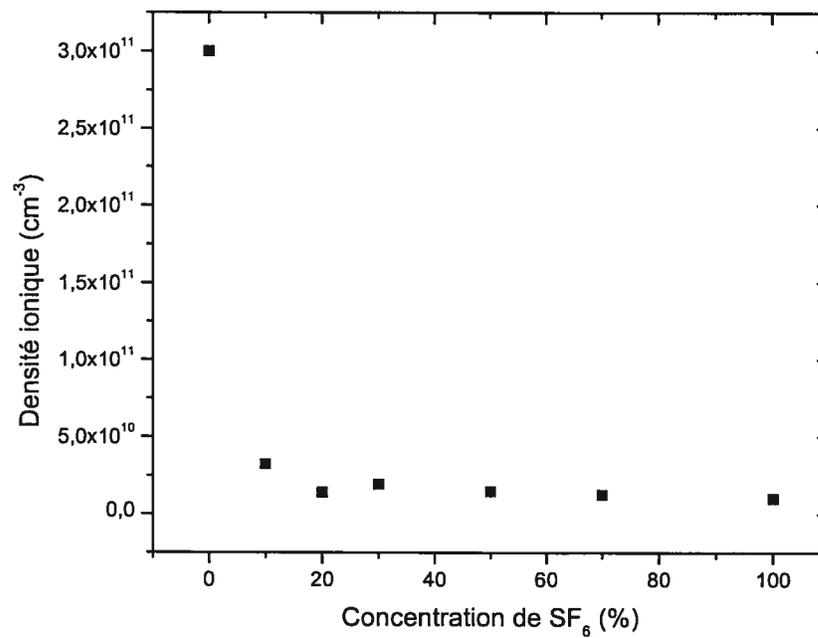
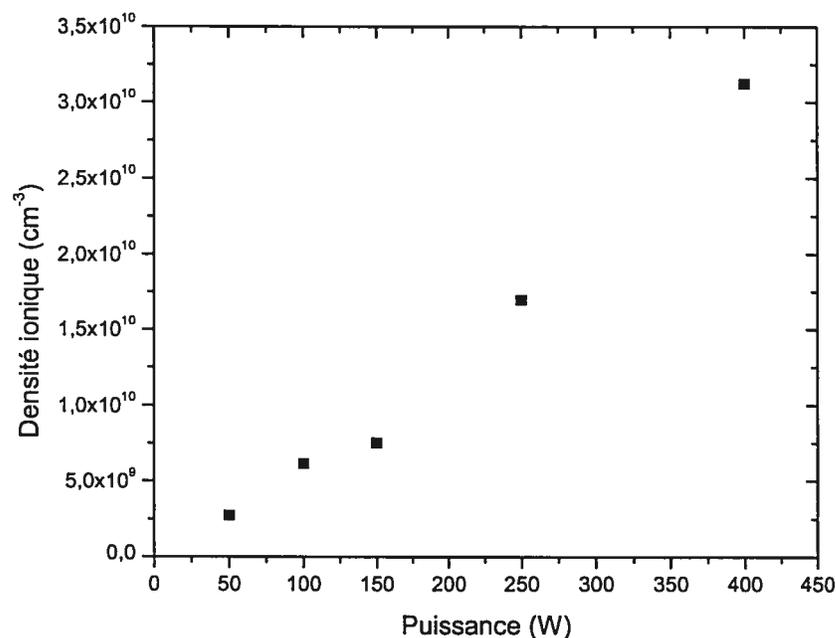


Figure 4.14: Variation de la densité des ions positifs en fonction de la concentration de SF<sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF<sub>6</sub> pour  $p=1$  mTorr et  $P=250$  W



**Figure 4.15: Variation de la densité des ions positifs en fonction de puissance absorbée par le plasma pour  $p=1$  mTorr et  $C_{SF_6}=98\%$**

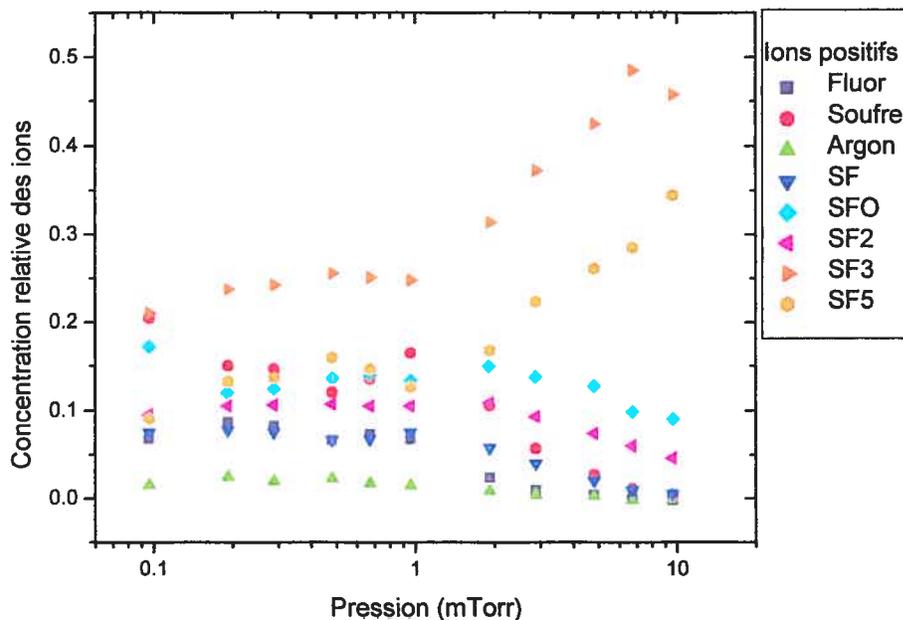
#### 4.7 Concentration des ions positifs

À l'aide de la spectrométrie de masse, il est possible de déterminer les concentrations relatives des différentes espèces ioniques. Les espèces qui ont été examinées ainsi que leur rapport  $m/Z$  sont énumérées dans le tableau 4.2. Notons que certaines d'entre elles sont issues d'une recombinaison des produits de dissociation ( $S_2^+$ ) ou de recombinaison de produits de dissociation avec des impuretés présentes dans le plasma ( $SFO^+$ ). Ce dernier ion est en effet créé par recombinaison du SF avec de l'oxygène provenant probablement de la désorption de l'oxygène formant le tube de silice fondue. Ce phénomène ne pouvant être contrôlé et la concentration du  $SFO^+$  étant non négligeable, nous devons inclure le  $SFO^+$  dans les calculs de masse effective. Notons que quelques espèces ont été omises dans les graphiques ( $SF_4^+$  et  $S_2^+$ ), parce que leur concentration relative ne dépasse pas 2%, quelles que soient les conditions.

| Espèce ionique  | Rapport m/Z |
|-----------------|-------------|
| F               | 19          |
| S               | 32          |
| Ar              | 40          |
| SF              | 51          |
| S <sub>2</sub>  | 64          |
| SFO             | 67          |
| SF <sub>2</sub> | 70          |
| SF <sub>3</sub> | 89          |
| SF <sub>4</sub> | 108         |
| SF <sub>5</sub> | 127         |

**Tableau 4.2: Espèces ioniques positives et leur rapport m/Z**

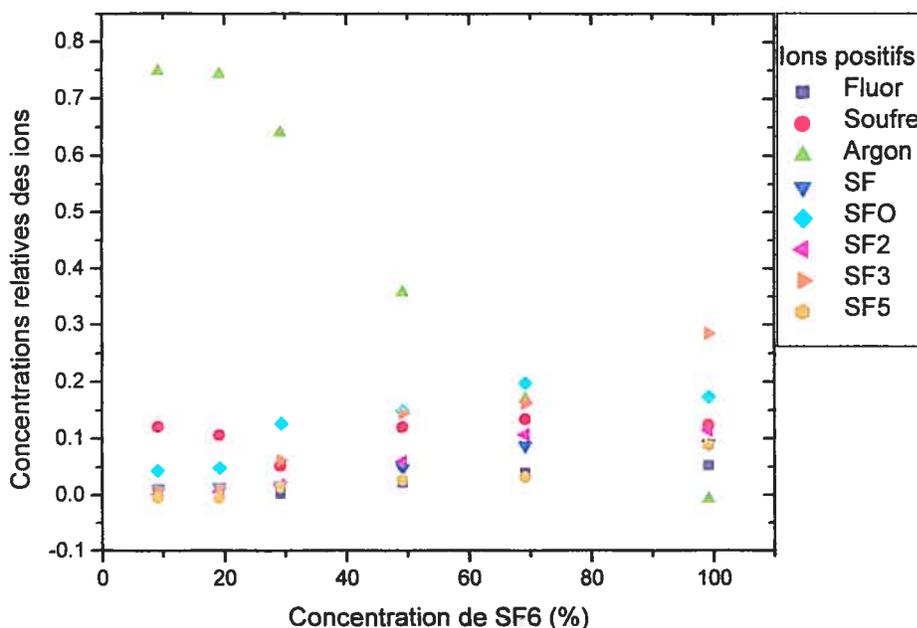
Selon la figure 4.16 qui présente la concentration des divers ions positifs en fonction de la pression, l'espèce dominante est le SF<sub>3</sub><sup>+</sup>. Nous notons également d'importantes concentrations de S<sup>+</sup>, SFO<sup>+</sup> et SF<sub>2</sub><sup>+</sup> à basse pression. À mesure que cette dernière augmente, les espèces plus lourdes (comme SF<sub>3</sub><sup>+</sup> et SF<sub>5</sub><sup>+</sup>) deviennent plus importantes. Ces comportements peuvent être expliqués par les variations de la densité électronique. Tel que démontré par St-Onge dans des conditions semblables<sup>8</sup>, lorsque la pression augmente, le rapport entre la densité d'ions négatifs et positifs augmente. Une hausse de  $n/n_+$  et une baisse de  $n_+$  conduisant à une diminution de la densité électronique en sachant que  $n_+ + n_e = n_+$ . S'il y a moins d'électrons, les réactions de dissociation du SF<sub>6</sub> et des autres SF<sub>x</sub> seront alors moins efficaces. Les espèces dont la concentration diminue sont celles dont la création dépend des dissociations secondaires comme S<sup>+</sup>, SF<sup>+</sup>, SF<sub>2</sub><sup>+</sup> ainsi que le F<sup>+</sup> qui est créé par des dissociations primaires et secondaires (voir figure 4.1 et tableau 4.1). Comme il y a moins de création d'espèces résultant d'une deuxième dissociation, le SF<sub>3</sub><sup>+</sup> et le SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, qui résultent d'une seule dissociation, voient leur concentration relative augmenter.



**Figure 4.16: Variation de la concentration relative des ions positifs en fonction de la pression pour  $C_{SF_6}=98\%$  et  $P=250\text{ W}$**

Pour ce qui de la concentration des ions en fonction de la concentration de  $SF_6$ , illustrée à la figure 4.17, nous remarquons que la proportion d'ions d'argon n'est pas égale à celle de l'argon neutre dans le gaz plasmagène. Ce phénomène est remarquable pour une concentration de 10% de  $SF_6$ , donc de 90% d'argon neutre, pour laquelle la concentration relative de l'ion d'argon aux autres ions ne dépasse pas 75%. Ceci est dû au fait que le  $SF_6$  peut former plusieurs ions à partir d'une seule molécule tandis que l'argon ne forme qu'un type d'ions par atome. Ainsi, la concentration relative de l'ion d'argon est plus faible que la concentration de l'argon dans le plasma. Comme la concentration de l'argon neutre diminue avec l'ajout progressif du  $SF_6$ , il est normal que les concentrations relatives des ions issus du  $SF_6$  augmentent. Par contre, la concentration relative de ces ions les uns par rapport aux autres reste sensiblement la même sauf pour le soufre. À faible concentration de  $SF_6$ , hormis l'argon, le soufre est l'ion dominant tandis qu'à plus haute concentration,  $SF_3^+$  et  $SFO^+$  sont les ions les plus importants. En fonction de la concentration initiale de  $SF_6$ , le rapport  $n/n_+$  demeure constant pour une concentration

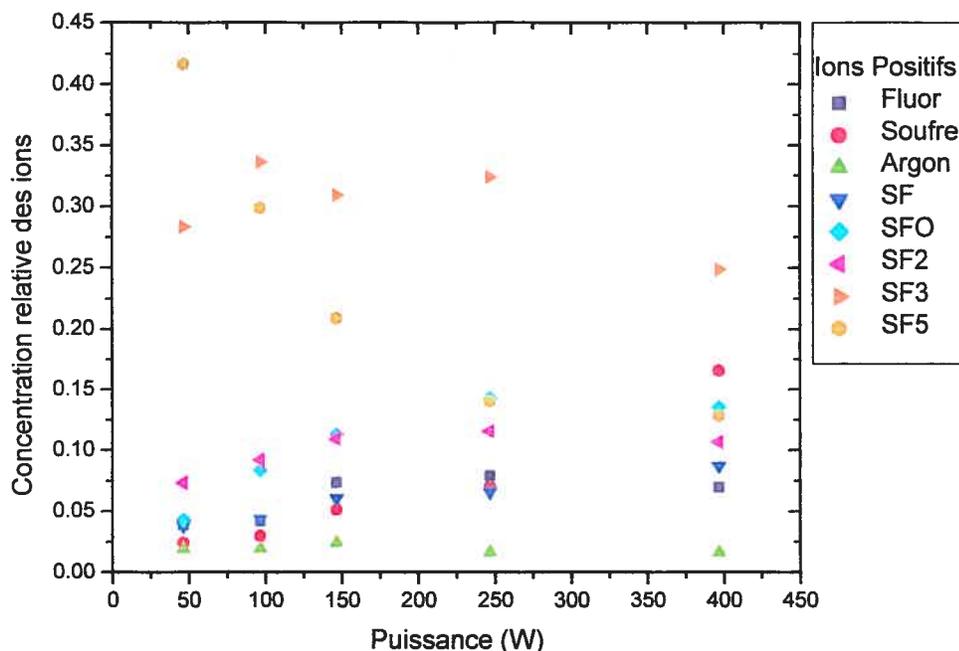
supérieure à 10%.<sup>8</sup> Comme  $n_+$  diminue,  $n_e$  diminue aussi. S'il y a moins d'électrons, il y a moins d'ions résultant de réactions secondaires dont le soufre.



**Figure 4.17: Variation de la concentration relative des ions positifs en fonction de la concentration de SF<sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF<sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W**

La figure 4.18 montre la variation de la concentration relative des ions avec la puissance absorbée par le plasma. De 50 à 400 W, la concentration des espèces lourdes (SF<sub>5</sub><sup>+</sup> et SF<sub>3</sub><sup>+</sup>) diminue au profit des espèces plus légères. Par contre, la diminution du SF<sub>3</sub><sup>+</sup> est beaucoup moins marquée que celle du SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, qui demeure l'un des ions dominants quelle que soit la puissance absorbée. À haute puissance, S<sup>+</sup>, F<sup>+</sup>, SFO<sup>+</sup> sont les ions légers dominants. Puisque la densité ionique augmente avec la puissance et que le rapport  $n/n_+$  reste constant<sup>8</sup>, il en résulte que la densité électronique croît. Cette augmentation explique les variations de concentration relative entre les différentes espèces. En effet, comme il y a davantage d'électrons lorsque la puissance augmente, les réactions de dissociation du SF<sub>6</sub> et des radicaux SF<sub>x</sub> sont plus efficaces, ce qui génère plus de composés SF<sub>x</sub><sup>+</sup> (x=0-3). Par ailleurs, la dissociation étant plus efficace, moins de SF<sub>6</sub> sera disponible pour la génération de SF<sub>5</sub><sup>+</sup>.

Dans les figures 4.16 à 4.18, nous avons pu observer que le rapport entre le  $S^+$  et le  $F^+$  n'est jamais de 1  $S^+$  pour 6  $F^+$  comme nous aurions pu nous y attendre, et que dans la plupart des cas il y a plus de  $S^+$  que de  $F^+$ . Ceci est dû à la plus basse énergie d'ionisation du soufre par rapport au fluor (10,36 eV pour le soufre contre 17,42 eV pour le fluor).



**Figure 4.18:** Variation de la concentration des ions positifs en fonction de la puissance absorbée par le plasma pour  $p=1$  mTorr et  $C_{SF_6}=98\%$

#### 4.8 Concentration des neutres

Même si les ions fluorés sont susceptibles de réagir chimiquement avec la surface gravée, la faible proportion des ions par rapport aux autres espèces présentes dans le plasma (moins de 1%) n'en font pas la principale espèce réactive, ce rôle revenant plutôt aux neutres du plasma. Ce n'est pas le  $SF_6$  qui réagit avec la surface, celui-ci étant stable, mais plutôt ses produits de dissociation. À partir du moment où le plasma fonctionne, le  $SF_6$  subit des impacts électroniques qui l'excitent, l'ionisent, ou le dissocient. De ces produits de dissociation, le plus réactif est le fluor atomique.

Cependant, nous n'avons pas pu déterminer la concentration relative des différentes espèces neutres dans le plasma par spectrométrie de masse. Outre les difficultés mentionnées au chapitre 3 (dissociation par le filament du spectromètre causée par la faible différence entre le seuil d'ionisation et de dissociation de plusieurs molécules du plasma), le filament d'ionisation du spectromètre est imprégné de fluor atomique que des dégazages successifs ne peuvent éliminer, ce qui fausse la lecture. Par contre, à partir des signaux de SF<sub>5</sub> et tel que décrit dans la section 3.3.5, nous avons pu déterminer dans quelle proportion le SF<sub>6</sub> est dissocié par le plasma. La figure 4.19 nous donne la densité de SF<sub>6</sub> dans le réacteur avec et sans plasma, ainsi que le degré de dissociation en fonction de la pression. Le degré de dissociation est donné par:

$$\tau = 1 - \frac{n_{SF_6}}{n_{SF_6}^0} \quad (4.3)$$

où  $n_{SF_6}^0$  est l'intensité initiale du SF<sub>6</sub>, c'est-à-dire sans plasma. La densité du SF<sub>6</sub> augmente dans les deux cas avec la pression. Toutefois, en absence de plasma, l'augmentation de la densité est plus rapide, ce qui se traduit par une diminution du degré de dissociation lorsque la pression augmente. Ce degré avoisine 100% à faible pression et décroît à environ 60% pour 10 mTorr. La diminution est attribuable à la baisse de la densité électronique. Ce comportement du degré de dissociation du SF<sub>6</sub> est semblable au comportement du degré de dissociation du Cl<sub>2</sub> dans les mêmes conditions, tel que présenté par Stafford *et al.*<sup>10</sup>

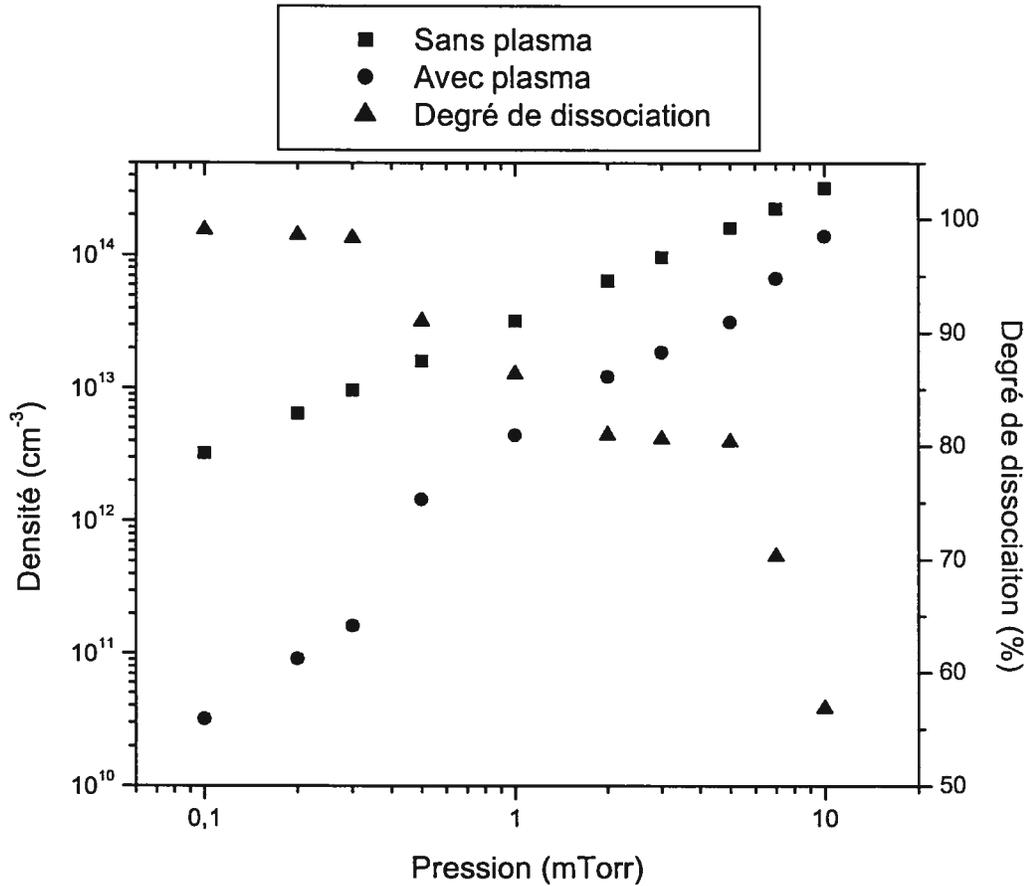
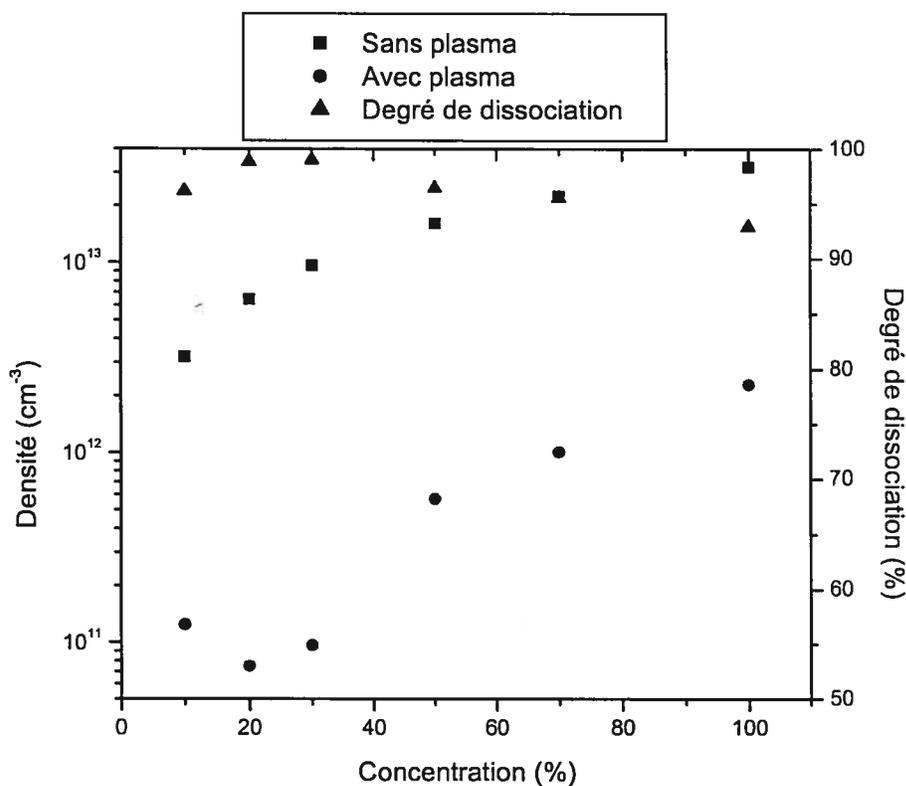


Figure 4.19: (a) Variation de la densité du SF<sub>6</sub> avec et sans plasma en fonction de la pression (b) variation du degré de dissociation de SF<sub>6</sub> en fonction de la pression pour C<sub>SF<sub>6</sub></sub>=98% et P=250 W

La figure 4.20 donne la densité de SF<sub>6</sub> neutre en fonction de la concentration de SF<sub>6</sub> dans l'argon avec et sans plasma, ainsi que le degré de dissociation du SF<sub>6</sub>. Comme la densité du SF<sub>6</sub> sans plasma dépend seulement de la pression et de la proportion de celui-ci dans le mélange de gaz, il est normal que la densité augmente avec la concentration. Nous pouvons aussi remarquer que la densité de SF<sub>6</sub> avec plasma augmente de manière semblable, mais qu'elle est très inférieure à la densité sans plasma, ce qui indique une importante dissociation du SF<sub>6</sub>. Le comportement similaire des courbes avec et sans plasma explique la très faible variation du degré de dissociation du SF<sub>6</sub> avec sa concentration dans le plasma.



**Figure 4.20: (a) Variation de la densité du SF<sub>6</sub> avec et sans plasma en fonction de la concentration initiale de SF<sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF<sub>6</sub> (b) variation du degré de dissociation de SF<sub>6</sub> en fonction de la concentration de SF<sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF<sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W**

La figure 4.21 présente la densité de SF<sub>6</sub> et son degré de dissociation en fonction de la puissance absorbée par le plasma. Les résultats sont comparés à la densité de SF<sub>6</sub> mesurée en absence de plasma. On constate que la densité de SF<sub>6</sub> du plasma diminue à mesure que la puissance augmente. En conséquence, le degré de dissociation augmente avec la puissance, passant de 40% à 85% entre 50 et 400 W. Ces résultats s'expliquent par la plus grande densité électronique obtenue à des puissances plus élevées.

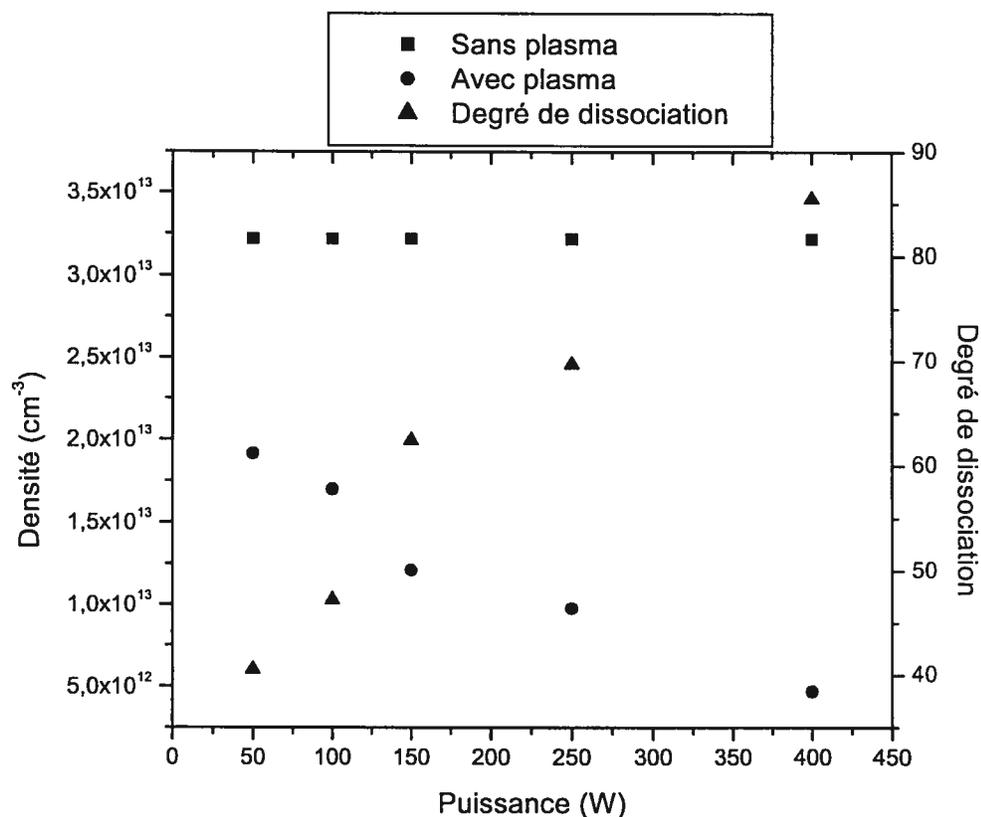
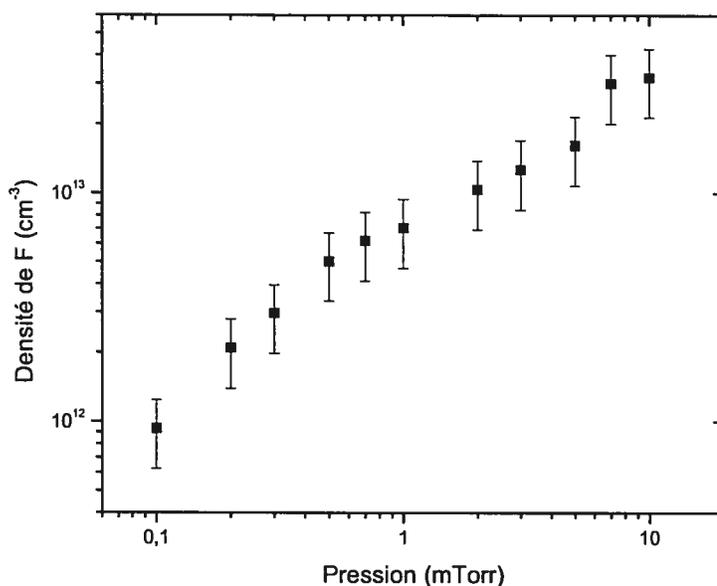


Figure 4.21: (a) Variation de la densité du SF<sub>6</sub> avec et sans en fonction de la puissance absorbée par le plasma (b) variation degré de dissociation de SF<sub>6</sub> en fonction de la puissance absorbée par le plasma pour p=1 mTorr et C<sub>SF<sub>6</sub></sub>=98%

La densité absolue du fluor atomique a pu être déterminée par actinométrie en faisant appel à la méthode développée par Kawai et *al.*<sup>11</sup> présentée au chapitre 3 et en utilisant le coefficient de proportionnalité déterminé par Schabel et *al.*<sup>12</sup>, à savoir 2.84. Nous avons estimé les barres d'incertitude en nous servant des valeurs inférieure et supérieure du coefficient telles que déterminés par Kawai et *al.*<sup>11</sup> Malgré l'importance des barres d'incertitude, les graphiques 4.22 à 4.24 nous donnent une bonne idée de l'ordre de grandeur et du comportement de la densité du fluor atomique.

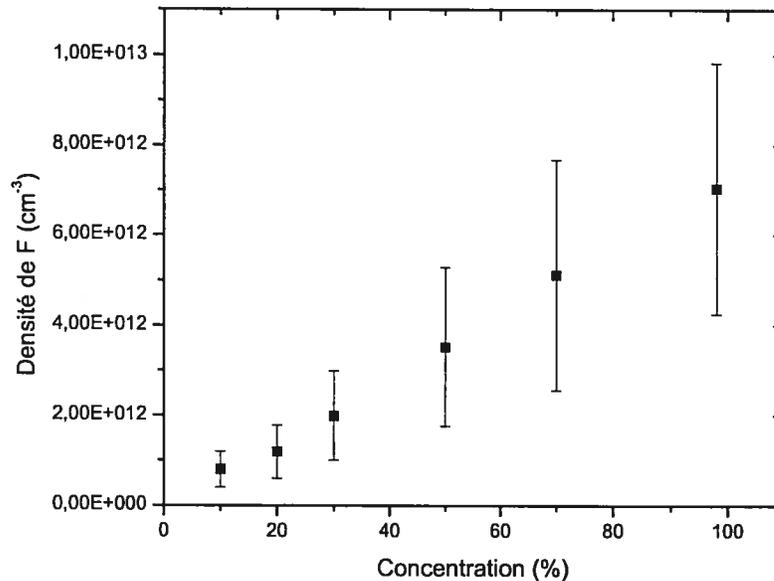
La figure 4.22 donne la variation de la densité de fluor atomique en fonction de la pression. Celle-ci augmente comme une puissance de  $x$  (ou  $x=0,75$ ) avec la pression. De la figure 4.19, nous déduisons que la quantité de SF<sub>6</sub> dissocié (la quantité de SF<sub>6</sub> sans plasma multiplié par le degré de dissociation) augmente d'un facteur 9 entre 0,1 et 1 mTorr et d'un facteur 7 entre 1 et 10 mTorr. Nous pourrions donc nous attendre à ce que

la densité de fluor augmente du même facteur sur les mêmes intervalles de pression pourvu que le nombre d'atomes de fluor provenant de la dissociation d'une molécule de  $\text{SF}_6$  reste le même. Or, la densité de fluor augmente d'un facteur 8 entre 0,1 et 1 mTorr mais d'un facteur 5 entre 1 et 10 mTorr. Ainsi, à basse pression, la fragmentation du  $\text{SF}_6$  demeure sensiblement la même alors que pour des pressions supérieures à 1 mTorr, elle devient moins efficace.



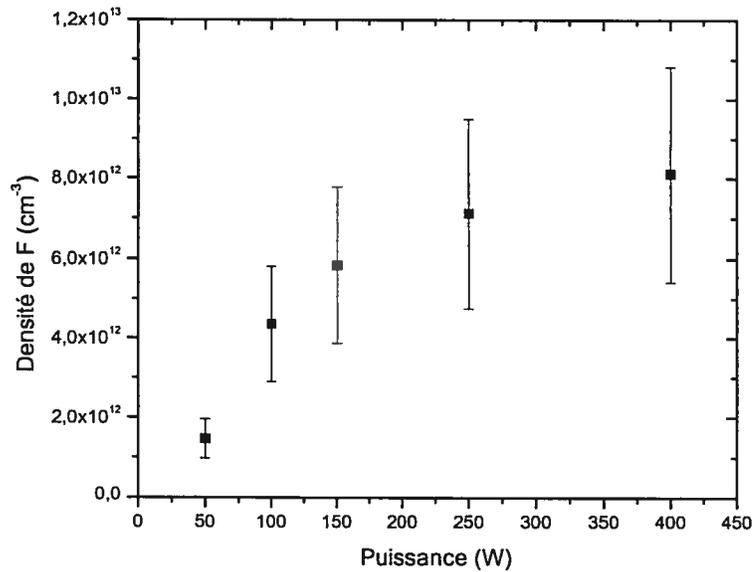
**Figure 4.22:** Variation de la densité du fluor en fonction de la pression pour  $C_{\text{SF}_6}=98\%$  et  $P=250\text{ W}$

Par ailleurs, pour ce qui concerne la variation de la densité du fluor en fonction de la concentration de  $\text{SF}_6$ , telle qu'illustrée à la figure 4.23, nous observons une augmentation d'un ordre de grandeur de la densité du fluor entre 10% et 98% de  $\text{SF}_6$  dans le mélange. D'autre part, selon la figure 4.20, la quantité de  $\text{SF}_6$  dissocié augmente d'un facteur 10 dans cette même gamme. Le rapport constant entre la densité du  $\text{SF}_6$  dissocié et celle de F observé sur la figure 4.23 nous indique donc que les canaux de fragmentation sont indépendants de la concentration. Cependant, conformément à la figure 4.24, ils dépendent de la pression.



**Figure 4.23: Variation de la densité du fluor en fonction de la concentration de SF<sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF<sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W**

Enfin, la figure 4.24 montre la densité du fluor atomique en fonction de la puissance absorbée par le plasma. Nous observons une augmentation rapide de la densité à faible puissance et une croissance plus lente par la suite. Étant donné que le degré de dissociation du SF<sub>6</sub> augmente linéairement avec la puissance absorbée, nous nous serions attendus à ce que la densité de fluor augmente linéairement, ce qui n'est pas le cas. De plus, il faut remarquer que de 50 à 400 W, la densité de fluor est multipliée par 6 tandis que selon la figure 4.21, le degré de dissociation et par conséquent la quantité de SF<sub>6</sub> dissocié doublent. On peut en déduire que les réactions de dissociation du SF<sub>6</sub> produisent 3 fois plus de fluor à 400 W qu'à 50 W. La plus grande efficacité de la fragmentation s'explique par la plus grande densité des électrons.



**Figure 4.24: Variation de la densité du fluor en fonction de la puissance de génération pour  $p=1$  mTorr et  $C_{SF_6}=98\%$**

#### 4.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé le comportement de plusieurs caractéristiques du plasma en fonction des conditions opératoires. En augmentant la pression ou la concentration, la masse effective des ions et la densité du fluor augmentent, tandis que le flux d'ion et la densité ionique diminuent. Par ailleurs, l'augmentation de la puissance absorbée provoque un accroissement de la densité du fluor, du flux et de la densité ionique, et une diminution de la masse effective. Selon les modèles de gravure présentés au chapitre 2, pour obtenir une vitesse de gravure élevée, il faut disposer d'un flux ionique et de neutres élevés. Il faudrait donc travailler à puissance absorbée élevée. Par contre, en ce qui a trait à la pression et à la concentration du  $SF_6$ , le flux ionique et la densité de fluor varient de manière opposée. Il est donc préférable de choisir la pression et la concentration dont la combinaison permet d'optimiser la vitesse de gravure. Au prochain chapitre, nous allons déterminer ces conditions.

---

#### 4.10 Bibliographie

- <sup>1</sup> S. Raul, P.L.G. Ventzek, I.C. Abraham, G.A. Hebner et J.R. Woodworth, *Charged species dynamics in an inductively coupled Ar/SF<sub>6</sub> plasma discharge*, J. Appl. Phys., vol 92, p. 6998-7007 (2002)
- <sup>2</sup> L.G. Christophorou et J.K. Olthoff, *Electron interaction with SF<sub>6</sub>*, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol 29, p.267-330 (2000)
- <sup>3</sup> M. Iio, M. Goto, H. Toyada, H. Sugai, *Relative Cross Sections for Electron-Impact Dissociation of SF<sub>6</sub> into SF<sub>x</sub>(x=1-3) Neutral Radicals*, Contrib. Plasma Phys., vol 35, p.405-413 (1995)
- <sup>4</sup> D. Margreiter, G. Walder, H. Deutsh, H.U. Poll, C. Winkler, K. Stephan, T.D. Märk, *Electron impact ionization cross sections of molecules*, Inter. J. of mass spectro. and ion proces., vol 100, p.143-156 (1990)
- <sup>5</sup> T. Stanski et B. Adamczyk, *Measurement of dissociative ionization cross section of SF<sub>6</sub> by using double collector cycloidal spectrometer*, Inter. J. of mass spectro. and ion physic., vol 43, p.31-34 (1983)
- <sup>6</sup> M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Wiley and sons, inc., États-Unis, 1994, 572 pages
- <sup>7</sup> I. Pérès, M. Fortin et J. Margot, *The radial structure of a magnetically confined surface-wave plasma column*, Phys. Plasma, vol 3, p. 1754-1769 (1996)
- <sup>8</sup> L. St-Onge, *Physico-chimie d'un magnétoplasma de SF<sub>6</sub>*, Thèse de doctorat, Université de Montréal, (1996)
- <sup>9</sup> J. Margot, F. Vidal, M. Chaker, T. W. Johnston, A. Aliouchouche, M. Tabbal, S. Delprat, O. Pauna et D. Benhabib, *Sustaining power per electron for a large low-pressure argon magnetoplasma reactor: experiment and isothermal model results*, Plasma Source Sci. Technol., vol 10, p. 556-566 (2001)
- <sup>10</sup> L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, O. Pauna, *Characterization of neutral, positive, and negative species in a chlorine high-density surface-wave plasma*, J. Appl. Phys., vol 93, p. 1097-1913 (2003)
- <sup>11</sup> Y. Kawai, K. Sasaki et K. Kadota, *Comparison of the Fluorine Atom Density Measured by Actinometry and Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy*, Jpn. J. Appl. Phys., vol 36, p. 1261-1264 (1997)
- <sup>12</sup> M.J. Schabel, V.M. Donnelly, A. Kornblit, 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, vol 20, p. 555-563 (2002)

## 5 Caractérisation de la gravure

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons au processus de gravure de couches minces de STO. En premier lieu, nous examinerons l'évolution de la vitesse de gravure obtenue en faisant varier les différentes conditions opératoires du plasma: pression, concentration de SF<sub>6</sub> et puissance absorbée, avec les mêmes valeurs que celles utilisées pour l'étude des caractéristiques du plasma effectuée au chapitre précédent. Par ailleurs, nous avons appliqué au porte-échantillon une différence de potentiel de 200 V. Suite à l'étude de la vitesse de gravure en fonction des paramètres, nous verrons comment celle-ci dépend des caractéristiques correspondantes du plasma, à savoir le flux et la densité ionique et la densité du fluor atomique. Finalement, nous comparerons nos rendements de pulvérisation à un modèle bien établi.

Les échantillons de STO utilisés ont été déposés sur des substrats de Si (100) par une technique d'ablation laser réactive, c'est-à-dire dans un environnement d'oxygène. Cet environnement a été maintenu à une pression de 1 mTorr. Le laser utilisé est un laser à excimères KrF émettant à une longueur d'onde de 248 nm. Le faisceau laser est focalisé sur une cible de SrTiO<sub>3</sub>, avec une densité d'énergie de 1,5 J/cm<sup>2</sup> et un taux de répétition de 50 Hz. La température du substrat a été maintenue à 540°C. Dans de telles conditions, la couche mince de STO obtenue possède un indice de réfraction de 2,4 et une densité atomique de  $6,6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .<sup>1</sup>

### 5.1 Vitesse de gravure en fonction des paramètres

Les figures 5.1 à 5.3 illustrent respectivement la dépendance de la vitesse de gravure sur la pression, la concentration du SF<sub>6</sub> et la puissance absorbée. Les valeurs des vitesses de gravure à 7 et 10 mTorr et à 50 et 100 W ont été omises parce qu'elles sont trop faibles. L'incertitude expérimentale sur la vitesse de gravure est évaluée à 10%. À partir de la figure 5.1, nous constatons que la vitesse de gravure diminue lorsque la pression augmente. En régime de pulvérisation, ceci est normal car dans nos conditions, le flux et la densité ionique diminuent quand la pression croît. Par contre, en régime de gravure physico-chimique, nous nous serions attendus à une diminution moins marquée de la vitesse de gravure, voire à une augmentation, puisque la densité de fluor atomique

augmente avec la pression et qu'une synergie entre effets chimiques et physiques était prévue.<sup>2</sup> À ce stade toutefois, nous ne pouvons conclure de manière définitive quant aux mécanismes de gravure. Nous reviendrons sur ce point à la section 5.2.

Lorsque la concentration relative du SF<sub>6</sub> dans l'argon augmente (cf. figure 5.2), on observe une diminution de la vitesse de gravure d'un ordre de grandeur en ajoutant seulement 10% de SF<sub>6</sub> dans le plasma, suivie d'une diminution plus lente au-delà. À cause de la synergie entre gravure chimique et physique, nous nous serions plutôt attendus à une augmentation de la vitesse de gravure avec l'ajout de SF<sub>6</sub>, suivi d'une diminution pour les valeurs de concentration plus élevées. En fait, il semble que le comportement de la vitesse de gravure suive davantage celui de la densité ionique, laquelle diminue lorsque la concentration croît, plutôt que celui du fluor, qui augmente de façon monotone avec la concentration. Enfin, en ce qui concerne la dépendance de la vitesse de gravure avec la puissance, tel qu'illustré à la figure 5.3, on observe une augmentation comme on pouvait s'y attendre, puisque la densité ionique et celle de fluor atomique augmentent toutes deux.

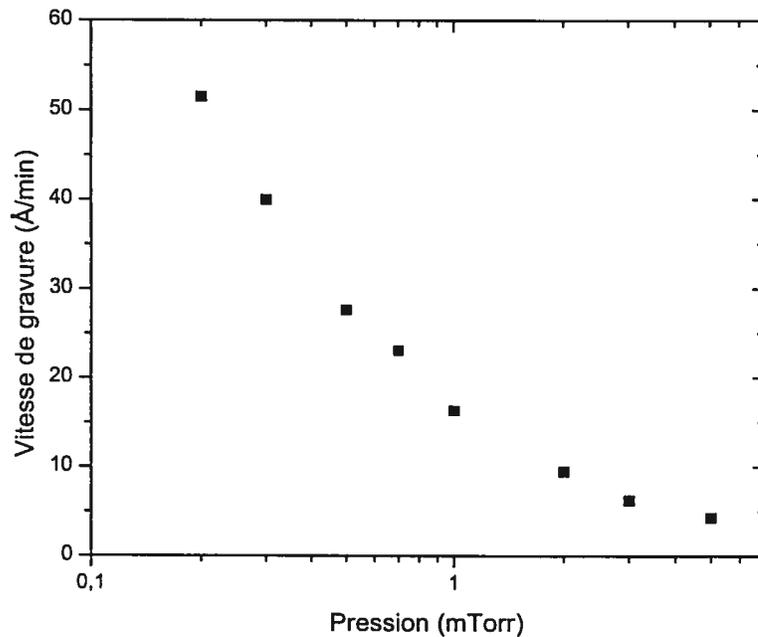


Figure 5.1 : Variation de la vitesse de gravure en fonction de la pression pour  $C_{SF_6}=98\%$  et  $P=250$  W

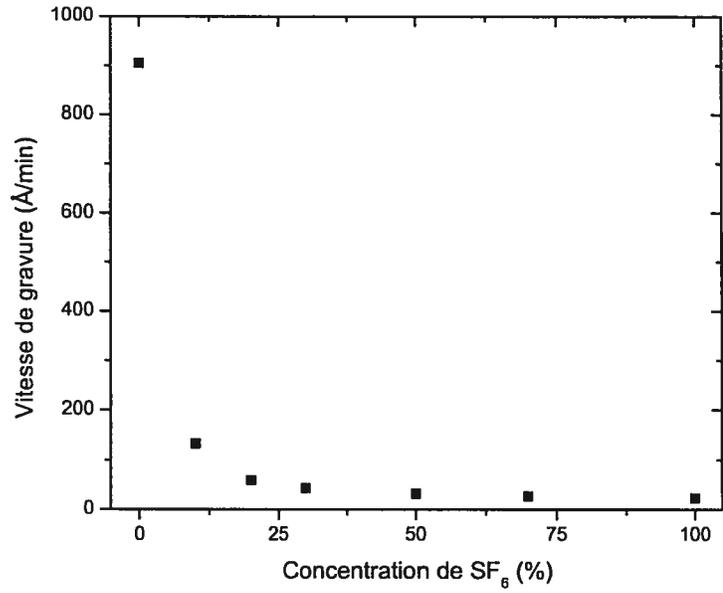


Figure 5.2: Variation de la vitesse de gravure en fonction de la concentration de SF<sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF<sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W

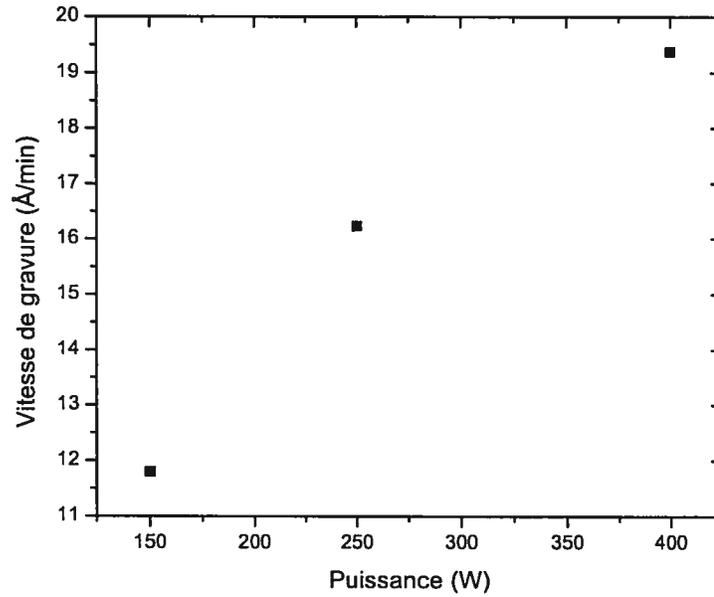


Figure 5.3: Variation de la vitesse de gravure en fonction de la puissance pour p=1 mTorr et C<sub>SF<sub>6</sub></sub>=98%

## 5.2 Vitesse de gravure en fonction des caractéristiques du plasma

Ayant déterminé les variations des caractéristiques du plasma et de la vitesse de gravure en fonction des conditions opératoires, nous sommes à présent en mesure d'examiner la dépendance de la vitesse de gravure sur les caractéristiques du plasma, à savoir la densité du fluor, le flux et la densité ionique, tel qu'illustré sur les figures 5.4 à 5.6.

La figure présente la vitesse de gravure en fonction de la densité de fluor atomique dans le plasma. Nous constatons que l'accroissement de la quantité de fluor atomique induit une diminution considérable de la vitesse de gravure, la décroissance étant quasi-exponentielle. Si les mécanismes de gravure étaient purement chimiques, on devrait observer une augmentation de la vitesse de gravure avec la densité du fluor. Et s'il y avait synergie entre la gravure physique et chimique, la vitesse de gravure dans l'argon pur serait inférieure à celle obtenue en présence de fluor. Au contraire, les résultats obtenus montrent clairement que l'ajout de fluor inhibe le processus de gravure.

Les figures 5.5 et 5.6 montrent la variation de la vitesse de gravure avec le flux et la densité ionique. Les figures 5.5a et 5.6a fournissent l'ensemble des données obtenues tandis que les figures 5.5b et 5.6b présentent un agrandissement de la région des faibles valeurs de la vitesse de gravure. Dans les deux cas, on observe les mêmes comportements: une augmentation quasi-linéaire de la vitesse de gravure avec le flux et la densité ionique en présence de SF<sub>6</sub>. Ce comportement indique que dans nos conditions, la vitesse de gravure est contrôlée par le flux d'ions.

L'augmentation quasi-linéaire de la vitesse de gravure avec le flux et la densité ioniques, suggère que le processus de gravure est contrôlé par la pulvérisation. En considérant le modèle de Gottscho et *al.*<sup>3</sup> tel que décrit au chapitre 2:

$$V_g = \frac{J_+ Y / n_c}{1 + (J_+ Y / n_c) / (V_n S_0 J_n)}, \quad (5.1)$$

nous nous situerions donc dans un cas où la surface est saturée en neutres de sorte que la vitesse de gravure devient indépendante du flux de neutres ( $V_n S_0 J_n \gg J_+ Y/n_c$ ). La surface étant saturée, l'augmentation du flux de neutres ne permet donc pas d'augmenter la vitesse de gravure, celle-ci étant seulement déterminée par le flux ionique.

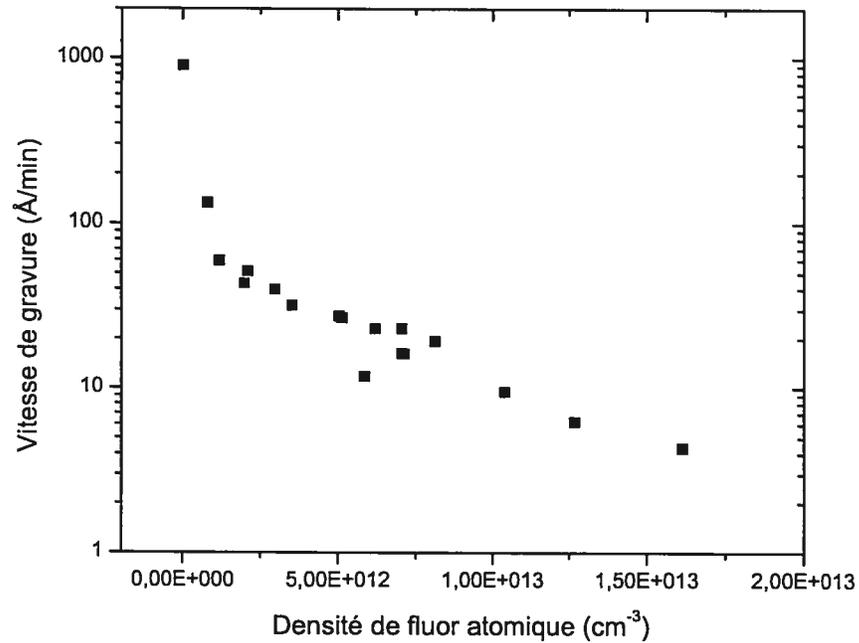
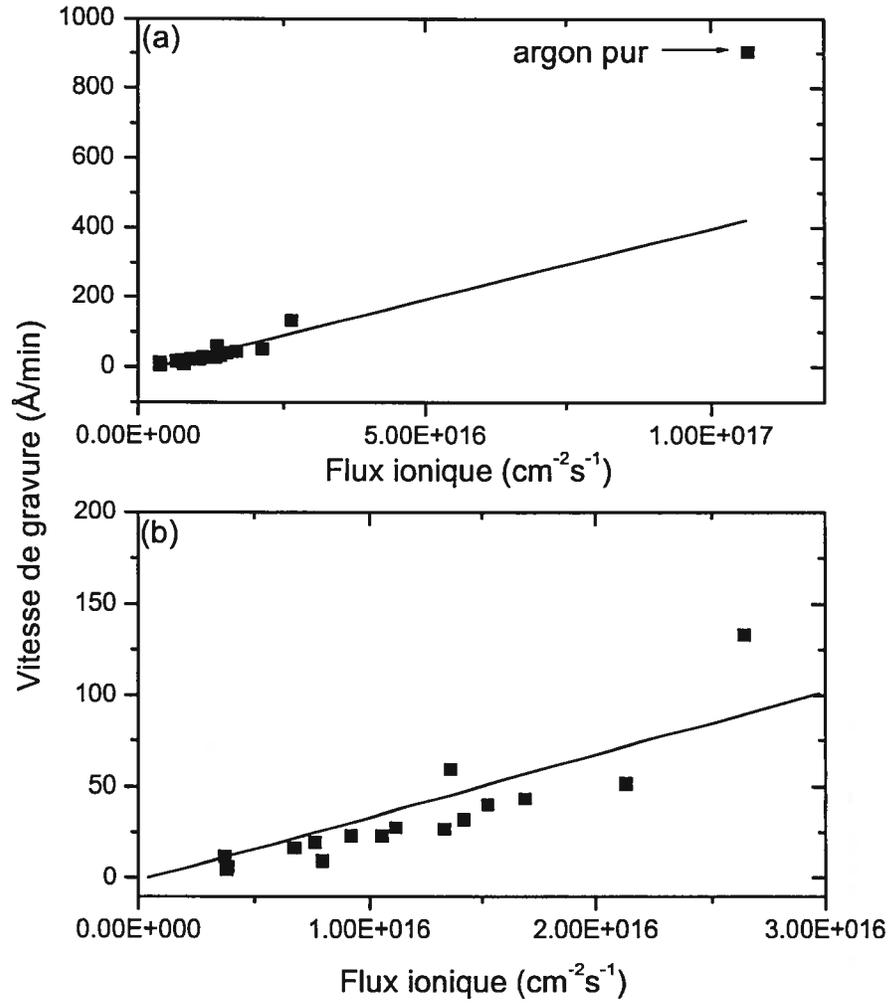


Figure 5.4: Variation de la vitesse de gravure en fonction de la densité de fluor atomique



**Figure 5.5: Variation de la vitesse de gravure en fonction du flux ionique: a) ensemble des résultats, b) agrandissement de a) pour les résultats obtenus en présence de fluor**

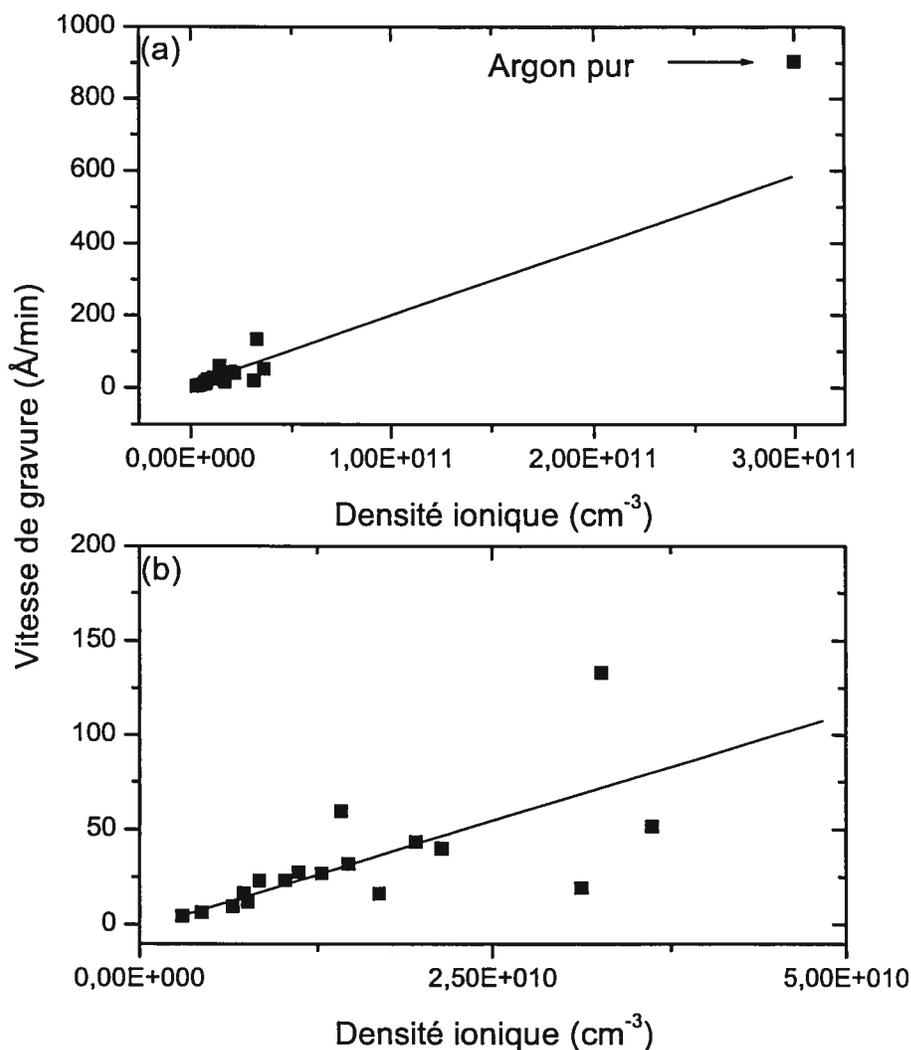


Figure 5.6: Variation de la vitesse de gravure en fonction de la densité ionique: a) ensemble des résultats, b) agrandissement de a) pour les résultats obtenus en présence de fluor

On constate également sur les figures 5.5 et 5.6 l'effet inhibiteur du fluor (le point correspondant à l'argon pur ne se situe pas sur la droite). Cet effet pourrait être expliqué par la température de l'échantillon. Sur le tableau 5.1, nous avons indiqué les produits des réactions chimiques de surface induites par le SF<sub>6</sub> sur le STO pour différentes températures.<sup>4</sup> À la température ambiante (25°C) et pour une pression de 10 mTorr, les produits du titane et du strontium avec le fluor (TiF<sub>4</sub> et SrF<sub>2</sub>) sont à l'état solide, seule

une fraction du  $\text{TiF}_4$  étant à l'état gazeux, donc volatil. Il faut atteindre des températures beaucoup plus élevées ( $725^\circ\text{C}$ ) avant d'obtenir du  $\text{SrF}_2$  à l'état gazeux. Quant à l'oxygène, les produits qu'il forme avec les composants du  $\text{SF}_6$  sont toujours volatils. Pour des températures inférieures à  $25^\circ\text{C}$ , comme dans notre cas où la température de l'échantillon est maintenue à  $10^\circ\text{C}$ , une plus grande proportion du  $\text{TiF}_4$  sera solide, entraînant une baisse de sa volatilité. À basse température, on s'attend donc à ce que le processus de gravure devienne plus lent, les produits des réactions chimiques devenant moins volatils et devant être délogés de la surface par pulvérisation.

| Température         | Produits Solides             | Produits Gazeux  |
|---------------------|------------------------------|--|
| $25^\circ\text{C}$  | $\text{TiF}_4, \text{SrF}_2$ | $\text{SO}_2\text{F}_2, \text{TiF}_4, \text{SOF}_4$  |
| $650^\circ\text{C}$ | $\text{SrF}_2$               | $\text{SOF}_4, \text{TiF}_4, \text{SO}_2\text{F}_2, \text{O}_2, \text{SOF}_2, \text{SO}_2$               |
| $725^\circ\text{C}$ | $\text{SrF}_2$               | $\text{SOF}_4, \text{TiF}_4, \text{SO}_2\text{F}_2, \text{O}_2, \text{SOF}_2, \text{SO}_2, \text{SrF}_2$ |

**Tableau 5.1: Produits solides et gazeux des réactions chimiques à la surface du STO pour différentes températures de substrat<sup>4</sup>**

La figure 5.7 illustre un cas similaire obtenu par la gravure du BST ( $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ) dans un plasma de  $\text{Ar-Cl}_2$ . Les vitesses de gravure sont normalisées par rapport aux résultats propres à l'argon dans chacune des références citées. À  $10^\circ\text{C}$ , l'ajout de  $\text{Cl}_2$  dans le plasma nuit à la gravure<sup>5</sup>. À  $25^\circ\text{C}$ , la vitesse de gravure varie très peu en fonction de la concentration de  $\text{Cl}_2$ <sup>6</sup> tandis qu'à  $60^\circ\text{C}$ <sup>4</sup>, le comportement de la vitesse de gravure reflète le comportement attendu dans un cas de synergie entre les mécanismes physiques et chimiques: augmentation de la vitesse de gravure pour les faibles concentrations de gaz réactifs et diminution pour les plus fortes concentrations. Une autre étude<sup>7</sup> a aussi mentionné une augmentation de la vitesse de gravure du BST en fonction de la température de l'échantillon. Ces études réalisées dans un gaz réactif sur un matériau voisin du STO viennent appuyer notre hypothèse selon laquelle l'ajout de fluor à basse température inhibe le processus de gravure.

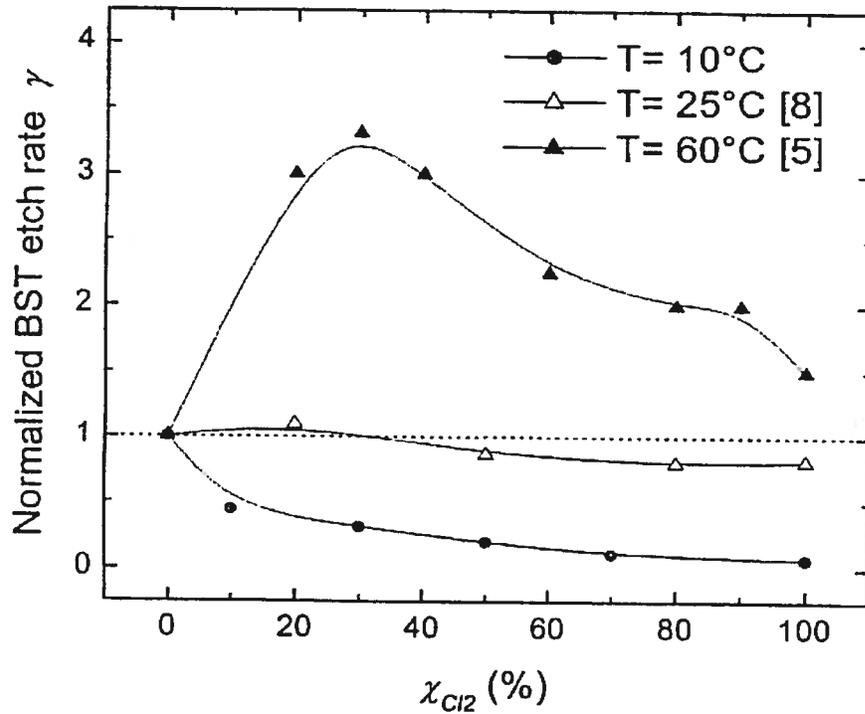


Figure 5.7: Vitesse de gravure normalisé du BST en fonction de la concentration de  $\text{Cl}_2$  pour différentes températures du BST <sup>5</sup>

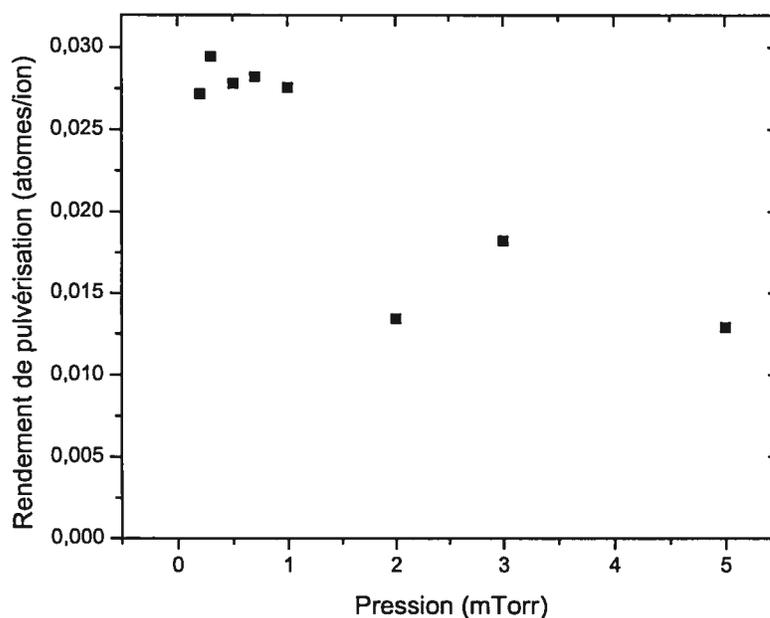
### 5.3 Rendement de pulvérisation

La pulvérisation jouant un rôle important dans le mécanisme de gravure du STO, il est intéressant d'étudier son rendement  $Y$ . Étant donné que la gravure est contrôlée par la pulvérisation, nous pouvons considérer que la vitesse de gravure est donnée par l'équation 2.10. Ainsi, le rendement de pulvérisation a pour expression :

$$Y = V_g n_c / (1 - RR) J_+ . \quad (5.2)$$

Pour des pressions inférieures à 10 mTorr, la fraction de redépôt  $RR$  peut être considérée comme négligeable. Puisque nous connaissons la vitesse de gravure, le flux ionique et la densité de l'échantillon, nous pouvons ainsi déterminer le rendement de pulvérisation. Les figures 5.8, 5.9 et 5.10 décrivent la variation du rendement de pulvérisation en

fonction de la pression, de la concentration de  $\text{SF}_6$  et de la puissance absorbée. Les erreurs sur le rendement de pulvérisation sont estimés à 15%, car en plus des erreurs sur la vitesse, il faut tenir compte de celles commises sur la mesure du flux d'ions. De la figure 5.8, nous voyons que le rendement de pulvérisation passe d'une valeur d'environ 0,03 atomes/ion aux faibles pressions à 0,01 atomes/ion à 5 mTorr. Par ailleurs, la figure 5.9 montre que le rendement de pulvérisation décroît de 0,096 atomes/ions dans l'argon pur jusqu'à 0,025 atomes/ion dans le  $\text{SF}_6$  pur. Enfin, en fonction de la puissance (figure 5.10), le faible nombre de points ne permet pas de conclure nettement quant au comportement du rendement de pulvérisation. Cependant, il semble être à peu près constant autour de  $\sim 0,03$  atomes/ion. De manière générale, nous constatons que le rendement de pulvérisation varie de manière similaire à la vitesse de gravure.



**Figure 5.8: Variation du rendement de pulvérisation en fonction de la pression pour  $C_{\text{SF}_6}=98\%$  et  $P=250$  W**

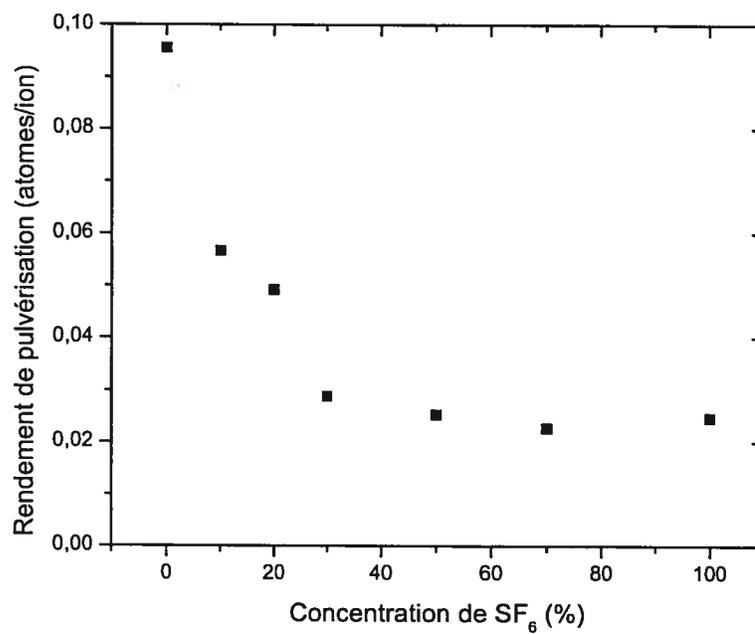


Figure 5.9 : Variation du rendement de pulvérisation en fonction de la concentration de SF<sub>6</sub> dans le mélange Ar-SF<sub>6</sub> pour p=1 mTorr et P=250 W

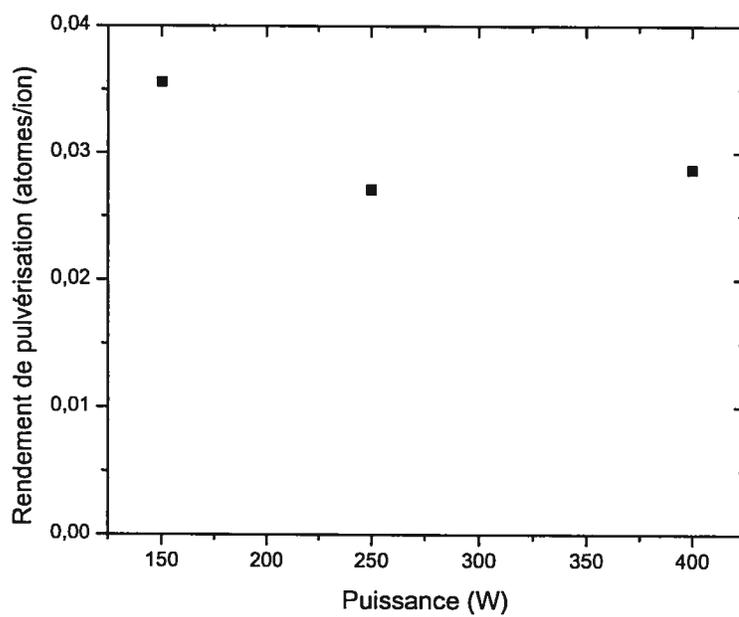


Figure 5.10: Variation du rendement de pulvérisation en fonction de la puissance pour p=1 mTorr et C<sub>SF<sub>6</sub></sub>=98%

Alors que la variation de la vitesse de gravure peut être expliquée par celles des densités ionique et atomique, le rendement de pulvérisation est indépendant de ces valeurs selon l'équation (2.9). Celui-ci dépend plutôt de la masse des ions, de leur énergie, de l'angle d'incidence et des propriétés du matériau pulvérisé. Lors de la prise des données, nous n'avons pas changé la composition des échantillons, ni leur position dans le réacteur, et la polarisation est demeurée à 200 V. Ainsi, la seule différence d'une condition de gravure à l'autre était le potentiel de gaine, lequel compte pour moins de 10% de la tension de polarisation globale. Par conséquent, la seule variable influençant le rendement de pulvérisation est la masse des ions. Tel que nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la masse effective des ions change avec les caractéristiques du plasma, lesquelles sont induites par la variation des conditions opératoires. Si on considère le modèle de Sigmund<sup>8,9</sup> et la fonction proposée par Matsunami et al.<sup>10</sup> pour les basses énergies, le rendement de pulvérisation est donné par :

$$Y = \Lambda F_D(E) f(E_s/E) \quad (5.3)$$

où  $f(E_s/E)$  est une fonction introduite pour tenir compte de l'influence du seuil d'énergie sur le rendement de pulvérisation (équation 2.8) et où l'énergie déposée par unité de longueur  $F_D$  est donnée par :

$$F_D(E) = \alpha n_c S_n(E). \quad (5.4)$$

$\alpha$  étant un facteur de correction fonction de la masse des particules impliquées, de l'angle d'incidence et de l'énergie des ions. Le facteur de matériaux  $\Lambda$  et la section efficace d'arrêt nucléaire  $S_n$  sont respectivement donnés par:

$$\Lambda = \frac{\Gamma_m}{8(1-2m)n_c C_m U_0^{1-2m}} \quad (5.5)$$

et:

$$S_n(E) = \frac{1}{1-m} C_m \gamma^{1-m} E^{1-2m}. \quad (5.6)$$

où  $m$  est le paramètre de potentiel dépendant de l'énergie des ions,  $\Gamma_m$  une fonction sans dimension de  $m$ ,  $C_m$  « la constante de section efficace » (*cross section constant for power potentials*),  $E$  l'énergie des ions,  $U_0$  l'énergie de liaison des atomes de surface du matériau pulvérisé et  $\gamma$  le facteur de transfert d'énergie dépendant des masses des particules impliquées (équation 2.7). En combinant ces expressions, le rendement de pulvérisation s'exprime sous la forme:

$$Y(E) = \frac{\alpha \Gamma_m}{8} \frac{1}{(1-m)(1-2m)} \frac{\gamma^{1-m}}{U_0^{1-2m}} E^{1-2m} f(E_s/E). \quad (5.7)$$

Pour les basses énergies, Winters et Taglaer<sup>11</sup> ont proposé de prendre  $m=0.25$ , ce qui donne une dépendance de  $Y$  sur l'énergie en  $E^{1/2}$ , en accord avec les résultats expérimentaux (voir figure 2.3). Dans ce cas, l'expression du rendement de pulvérisation devient:

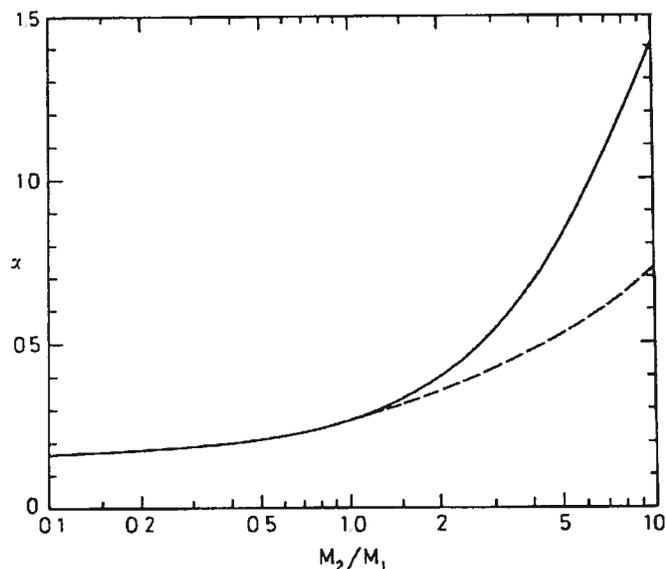
$$Y(E) = (0.1636) \alpha \frac{\gamma^{3/4}}{U_0^{1/2}} E^{1/2} \left(1 - \sqrt{\frac{E_s}{E}}\right). \quad (5.8)$$

L'énergie de seuil est donnée par<sup>12</sup>:

$$\begin{aligned} E_s &= U_0 / \gamma (1 - \gamma) & M_1 / M_2 \leq 0,3 \\ E_s &= 8 U_0 (M_1 / M_2)^{2/5} & M_1 / M_2 > 0,3. \end{aligned} \quad (5.9)$$

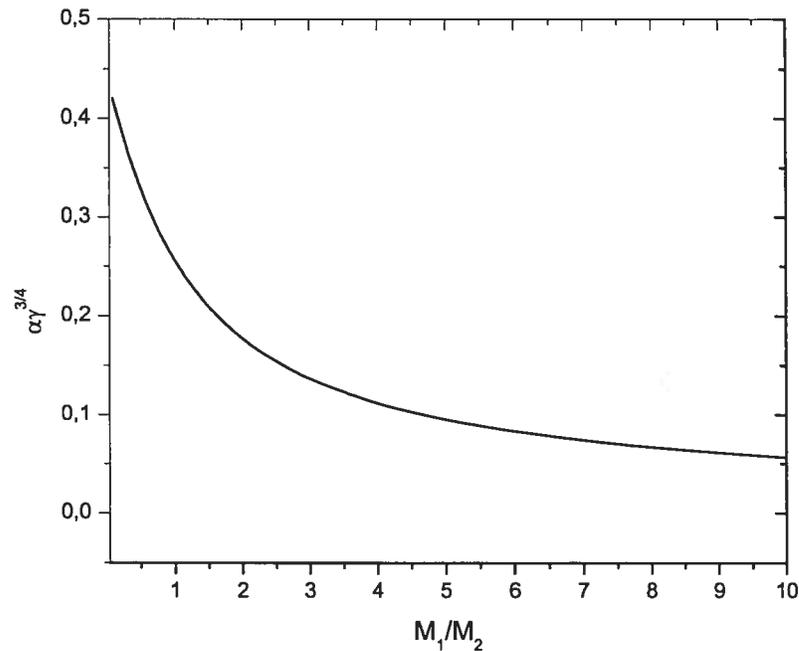
En négligeant l'effet de  $E_s$  dans (5.8), nous constatons que la dépendance en masse du rendement de pulvérisation provient de  $\gamma$  et de  $\alpha$ . Tel que mentionné ci-dessus,  $\alpha$  dépend de l'énergie, de l'angle d'incidence des ions et du rapport  $M_2/M_1$ , entre la masse d'un atome de la cible et d'un ion incident. Dans le cas où l'énergie et l'angle seraient constants, la valeur de  $\alpha$  augmente avec le rapport de masse tel qu'illustré sur la figure 5.11. Sur la figure, la ligne pleine est une courbe théorique évaluée à partir des collisions élastiques seulement tandis que la ligne pointillée a été interpolée à partir du rendement de pulvérisation obtenu expérimentalement pour des ions de 45 keV. Pour nos calculs, nous avons pris la courbe interpolée qui correspond à:

$$\alpha = 0,1 + 0,155(M_2/M_1)^{0,73} + 0,001(M_2/M_1)^5. \quad (5.10)$$



**Figure 5.11:** Dépendance du facteur  $\alpha$  envers le rapport de masse matériau-ion. (—) Courbe théorique. (---) Interpolation à partir de rendements de pulvérisation obtenus expérimentalement<sup>8</sup>

L'augmentation de  $\alpha$  avec  $M_2/M_1$  indique un accroissement de l'effet de rétrodiffusion sur l'éjection d'atomes de la cible pour les ions incidents légers.<sup>8</sup> La partie de l'expression (5.8) fonction de la masse (le produit de  $\alpha$  et  $\gamma^{3/4}$ ) est présentée sur la figure 5.12. Ainsi, si tous les autres paramètres sont constants, le rendement de pulvérisation diminue lorsque le rapport entre la masse de l'ion et la masse d'un atome de la cible  $M_1/M_2$  croît. Dans le cas où la masse de la cible serait fixe, une augmentation de la masse ionique se traduirait par une diminution du rendement de pulvérisation.

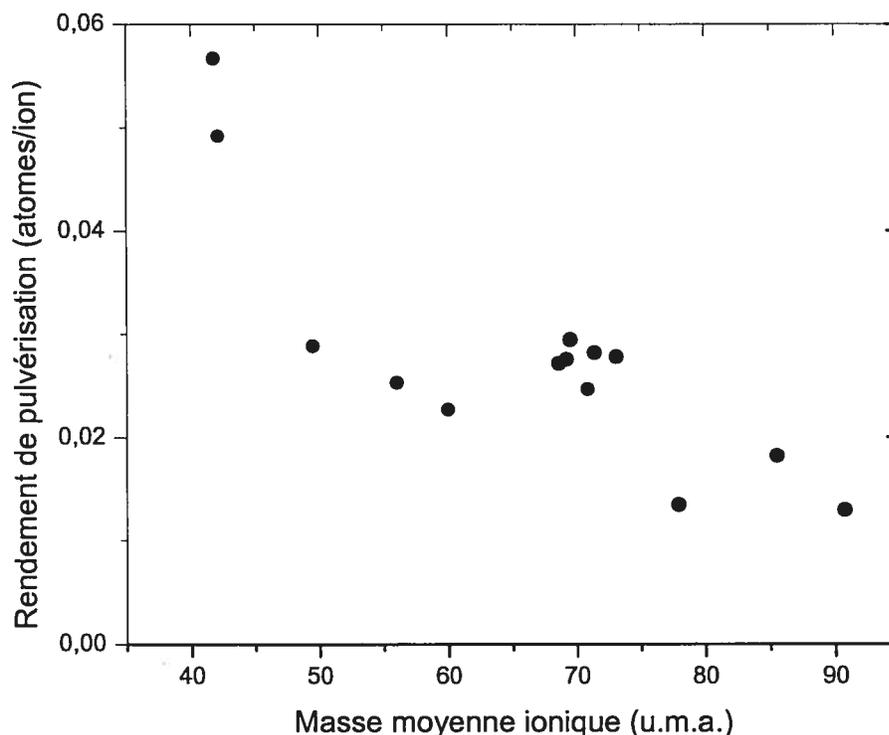


**Figure 5.12: Dépendance théorique du rendement de pulvérisation en fonction du rapport de masse ion-matériau**

La figure 5.13 représente la variation expérimentale du rendement de pulvérisation en fonction de la masse moyenne des ions. Cette masse a été déterminée en tenant compte de la concentration relative  $\xi_i$  de chaque espèce tel qu'exposé au chapitre précédent. L'expression utilisée est:

$$M_1 \equiv \bar{M} = \sum_i \xi_i M_i . \quad (5.10)$$

Nous observons une décroissance du rendement de pulvérisation avec l'augmentation de la masse moyenne des ions. Pour des masses variant de 40 u.m.a. à 90 u.m.a., le rendement diminue d'un facteur 5.



**Figure 5.13: Rendement de pulvérisation expérimental en fonction de la masse ionique effective**

Sur la figure 5.14, nous avons corrélié les données expérimentales avec la courbe théorique. Afin d'obtenir le rendement de pulvérisation en fonction du rapport  $M_1/M_2$  nous avons divisé les masses ioniques moyennes par une masse effective du STO que nous avons estimée à 36.7 u.m.a., avec une erreur de 15% sur l'évaluation du rapport  $M_1/M_2$ . Sur un même intervalle de rapport de masse, nous observons un comportement semblable entre les résultats expérimentaux et le modèle. Par contre, les valeurs expérimentales du rendement de pulvérisation sont plus petites que celles de la courbe théorique, ce qui suggère que la contribution de l'énergie de seuil n'est pas négligeable. Afin de déterminer l'énergie de seuil, nous avons évalué l'énergie de liaison du STO à 10.5 eV à l'aide de l'expression 5.9 et à partir de résultats de gravure obtenus à 0.5 mTorr et 30% de  $SF_6$ . Sur la figure 5.15, la courbe en trait plein représente le modèle tenant compte de la contribution de l'énergie de seuil (équation 5.8). Nonobstant les

approximations effectuées sur les masses et l'énergie de seuil, la courbe obtenue présente un comportement très semblable à celui des points expérimentaux.

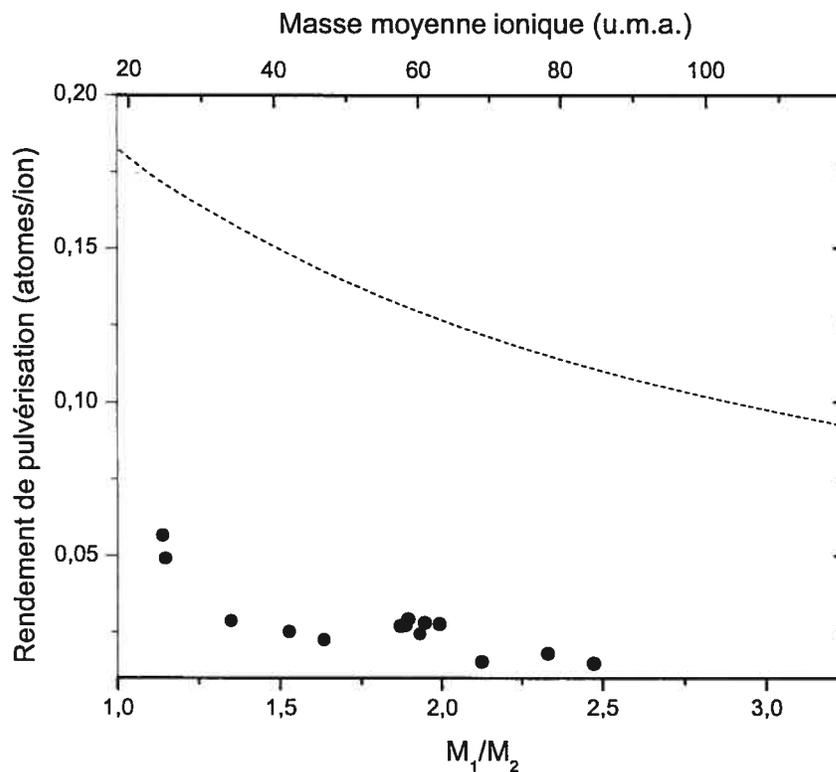
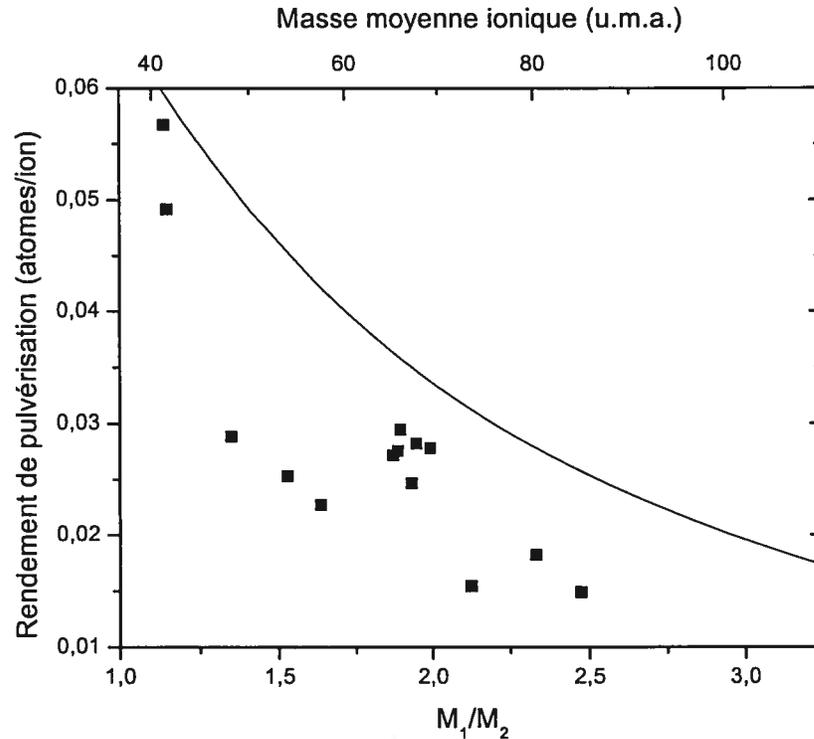


Figure 5.14: Rendement de pulvérisation mesuré en fonction du rapport de masse ion-matériau comparé à celui obtenu avec le modèle sans tenir compte de l'énergie de seuil



**Figure 5.15: Rendement de pulvérisation mesuré en fonction du rapport de masse ion-matériau comparé au modèle en tenant compte de l'énergie de seuil**

Ainsi, la composition ionique du plasma influence fortement la vitesse de gravure. Pour les cas dominés par la pulvérisation, la variation de la composition ionique du plasma et la variation du flux ionique avec les conditions opératoires expliquent bien les changements de la vitesse de gravure dans le cadre d'un modèle bien établi, celui de Sigmund en tenant compte de la contribution de Winters et Taglauer pour les faibles énergies et de la fonction introduite par Matsunami et *al.* pour la contribution de l'énergie de seuil.

---

#### 5.4 Bibliographie

- <sup>1</sup> L. Stafford, M. Gaidi, M. Chaker, O. Langlois, J. Margot, F. Schiettekatte et P. Wei, *Dependence of the sputter-etching characteristics of strontium-titanate-oxide thin films on their structural properties*, Appl. Phys. Lett., vol. 84, p. 2500-2502 (2004)
- <sup>2</sup> J. W. Coburn et H. F. Winters, *Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching*, J. Appl. Phys. Vol 50, p.3189-3196 (1979)
- <sup>3</sup> R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen et D. J. Vitkavage, *Microscopic uniformity in plasma etching*, J. Vac. Sci. Technol. B, vol 10, p.2133-2147 (1992)
- <sup>4</sup> D.-S. Wu, F.-C. Liao, N.-H. Kuo, R.-H. Horng, et M.-K. Lee, *Etching Characteristics and Mechanism of Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> Thin Films in an Inductively Coupled Plasma*, Jpn. J. Appl. Phys., vol 39, p.2068-2072 (2000)
- <sup>5</sup> L. Stafford, J. Margot, O. Langlois et M. Chaker, *Barium-strontium titanate etching characteristics in chlorinated discharges*, J. Vac Sci. Technol. A, vol 21, p.1247-1252 (2003)
- <sup>6</sup> S.-K. Choi, D.-P. Kim, C.-I. Kim et E.-G. Chang, *Damage in etching of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films using inductively coupled plasma*, J. Vac Sci. Technol. A, vol 19, p.1063-1067 (2001)
- <sup>7</sup> T. Shibano, T. Takenaga, K. Nakamura, T. Oomori, *Etching of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> film by chlorine plasma*, J. Vac Sci. Technol. A, vol 18, p.2080-2084 (2000)
- <sup>8</sup> P. Sigmund, *Sputtering by ion bombardement: Theoretical Concepts*, dans *Sputtering by particle bombardement I*, édité par R. Behrisch, Allemagne, 1981, p.1-71
- <sup>9</sup> P. Sigmund, Phys. Rev., vol. 184, p.383-416 (1969)
- <sup>10</sup> N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, M. Morita et R. Shimizu, Radiat. Eff. Lett., vol 57, 15-21 (1980)
- <sup>11</sup> H.F. Winters et E. Tauglauer, *Sputtering of chemisorbed nitrogen from single-crystal planes of tungsten and molybdenum*, Phys. Rev. B, vol 35, p.2174-2187 (1987)
- <sup>12</sup> J. Bohdansky, J. Roth et H.L. Bay, *An analytical formula and important parameters for low energy ion sputtering*, J. Appl. Phys., vol. 51, p. 2861-2865 (1980); erratum, vol 52, p.1610 (1981)

## 6 Conclusion

Dans ce mémoire, nous avons étudié l'influence des caractéristiques du plasma sur la gravure du STO dans un plasma Ar-SF<sub>6</sub>. En premier lieu, nous avons caractérisé le plasma en fonction des conditions opératoires, à savoir la pression du gaz de 0,1 à 10 mTorr, la concentration du SF<sub>6</sub> dans l'argon de 0 à 98% et la puissance absorbée de 50 à 400W. À partir des résultats obtenus, nous avons observé que les maximums de flux et de densité ioniques ont lieu pour les faibles pressions et concentrations de SF<sub>6</sub> et pour les fortes puissances absorbées. Par ailleurs, des maximums de densité de fluor se produisent à haute pression, à haute concentration de SF<sub>6</sub> et à puissance absorbée élevée. Nous avons aussi examiné la composition ionique du plasma à l'aide de la spectrométrie de masse, ce qui nous a permis de déterminer la masse ionique moyenne dans chacune des conditions de fonctionnement.

Par la suite, nous avons effectué l'étude de la vitesse de gravure du STO en fonction des caractéristiques du plasma. La dépendance quasi-linéaire de la vitesse de gravure avec le flux ionique indique que dans nos conditions expérimentales, la gravure s'effectue par pulvérisation. De plus, la vitesse de gravure supérieure observée en plasma d'argon pur par rapport à un plasma composé de SF<sub>6</sub> indique que la présence de fluor atomique dans le plasma inhibe la gravure. Cette inhibition serait due au fait que la température de l'échantillon est inférieure à 25°C, de sorte que les produits de réaction du STO avec le fluor ne sont pas volatils.

Nous avons aussi montré que le rendement de pulvérisation dépend de la masse ionique moyenne, elle-même fonction du contenu en ions positifs du plasma, celui-ci variant avec les paramètres du plasma. Ainsi, dans les études de gravure, il faudrait tenir compte du contenu en ions positifs au même titre que des autres paramètres comme le flux et l'énergie ionique, la température du substrat et la densité des neutres réactifs. Le comportement du rendement de pulvérisation en fonction de la masse peut être décrit à l'aide d'un modèle de pulvérisation bien établi pour la pulvérisation par un seul type d'ion d'une cible composée d'un seul type d'atome, avec des ajustements étant effectués pour les basses énergies. Ceci montre que même pour des matériaux complexes

pulvérisés par plusieurs types d'ions, les interactions entre le plasma et la surface peuvent être expliqués par des modèles conçus pour des cas simples.

Il serait intéressant d'effectuer des mesures de vitesse de gravure à des températures de substrat plus élevées ( $>60$  °C) afin de confirmer que la température est la cause de l'action inhibitrice du fluor sur les mécanismes de gravure du STO. Aussi, pour vérifier pleinement la validité du modèle de pulvérisation dans nos conditions de gravure, il faudrait effectuer davantage de mesures de la vitesse de gravure pour des cas limites: pour des énergies plus élevées ( $>1$  keV), ce qui permettrait de négliger l'effet de l'énergie de seuil, avec des matériaux monoatomiques afin d'éliminer les erreurs dues à l'estimation de la masse effective du matériau.

Bien que la présence de  $\text{SF}_6$  dans un plasma d'argon ralentisse le processus de gravure, l'ajout de celui-ci pourrait tout de même améliorer les autres aspects de la gravure comme l'anisotropie, la sélectivité et l'uniformité. Pour examiner ces aspects, on pourrait étudier les caractéristiques de la gravure en utilisant un masque réalisé par photolithographie (pour les motifs  $\geq 300$  nm) ou par lithographie par faisceau d'électrons ( $< 300$  nm).