Université de Montréal

ÉTUDE FONDAMENTALE DES MÉCANISMES DE GRAVURE PAR PLASMA DE MATÉRIAUX DE POINTE : APPLICATION À LA FABRICATION DE DISPOSITIFS PHOTONIQUES

par

Luc Stafford

Département de physique

Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des Études Supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Philosophiæ Doctor (Ph.D.)

Physique

12 décembre 2005

© Luc Stafford, 2005

QC
3
U54
2006
v.008

Université de Montréal

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

Cette thèse intitulée :

ÉTUDE FONDAMENTALE DES MÉCANISMES DE GRAVURE PAR PLASMA DE MATÉRIAUX DE POINTE : APPLICATION À LA FABRICATION DE DISPOSITIFS PHOTONIQUES

par

Luc Stafford

à été évaluée par le jury composé des personnes suivantes :

Prof. Laurent J. Lewis	Président du jury
Prof. Joëlle Margot	Directrice de recherche
Prof. Mohamed Chaker	Co-directeur de recherche
Prof. Guy Ross	Membre du jury
Dr. John W. Coburn	Examinateur externe
Prof. Patrick Desjardins	Représentant du doyen

Thèse acceptée le : 16 février 2006

Sommaire

Les avancées technologiques en électronique et en photonique doivent beaucoup aux procédés assistés par plasma aussi bien pour le transfert de motifs dans des matériaux (gravure par plasma) que pour la synthèse de couches minces de haute qualité. Notre thèse s'inscrit dans le cadre de la compréhension des mécanismes fondamentaux de gravure par plasma de haute densité. Les objectifs généraux sont de mettre en place des modèles originaux permettant de décrire l'interaction plasma-matériau impliquée au cours de la gravure de matériaux de pointe, particulièrement les oxydes complexes comme le $SrTiO_3$, le $(Ba,Sr)TiO_3$ et le $SrBi_2Ta_2O_9$.

Dans ce contexte, en nous appuyant sur une synthèse des descriptions proposées dans la littérature pour expliquer les caractéristiques de gravure de matériaux simples par des plasmas constitués de gaz rares ou halogénés, nous avons élaboré des modèles généraux dont la validité a été testée avec succès sur des données publiées concernant le Si, le Pt, le W, le SiO_2 et le ZnO. Entre autres, nous avons pu décrire quantitativement la dépendance simultanée de la vitesse de gravure sur les flux d'ions positifs et de neutres réactifs et l'énergie des ions. En menant une étude expérimentale approfondie des propriétés du plasma et de la gravure, nous avons montré que l'applicabilité de ces modèles s'étend à des matériaux plus complexes tels que le $SrTiO_3$, le $(Ba,Sr)TiO_3$ et le $SrBi_2Ta_2O_9$. Nous avons aussi pu mettre en évidence pour la première fois plusieurs phénomènes physiques tels que l'influence de la microstructure du matériau sur sa vitesse de gravure et celle de la composition ionique du plasma sur la dynamique de désorption assistée par les ions. Enfin, grâce à notre étude approfondie des mécanismes de gravure du $SrTiO_3$ et à l'excellent contrôle de la vitesse de gravure ayant résulté, nous avons pu élaborer un guide d'onde à moulure destiné à la fabrication de dispositifs photoniques.

Mots-clés : gravure par plasma, pulvérisation, dynamique d'adsorption et de désorption, plasma de haute densité, diagnostics des plasmas, matériaux de pointe, applications photoniques.

Abstract

Advances in electronics and photonics critically depend upon plasma-based materials processing either for transferring small lithographic patterns into underlying materials (plasma etching) or for the growth of high-quality films. This thesis deals with the etching mechanisms of materials using high-density plasmas. The general objective of this work is to provide an original framework for the plasma-material interaction involved in the etching of advanced materials by putting the emphasis on complex oxides such as $SrTiO_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$ and $SrBi_2Ta_2O_9$ films.

Based on a synthesis of the descriptions proposed by different authors to explain the etching characteristics of simple materials in noble and halogenated plasma mixtures, we propose comprehensive rate models for physical and chemical plasma etching processes. These models have been successfully validated using experimental data published in literature for Si, Pt, W, SiO_2 and ZnO. As an example, we have been able to adequately describe the simultaneous dependence of the etch rate on ion and reactive neutral fluxes and on the ion energy.

From an exhaustive experimental investigation of the plasma and etching properties, we have also demonstrated that the validity of the proposed models can be extended to complex oxides such as $SrTiO_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$ and $SrBi_2Ta_2O_9$ films. We also reported for the first time physical aspects involved in plasma etching such as the influence of the film microstructural properties on the sputter-etch rate and the influence of the positive ion composition on the ion-assisted desorption dynamics. Finally, we have used our deep investigation of the etching mechanisms of STO films and the resulting excellent control of the etch rate to fabricate a ridge waveguide for photonic device applications

Keywords: plasma etching, sputtering, adsorption and desorption dynamics, high-density plasmas, plasma diagnostics, advanced materials, photonic applications.

Table des matières

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1

Principes généraux et enjeux de la gravure par plasma..... 5

1.1 Introduction..... 5

1.2 Principes généraux..... 7

1.2.1 Énergie des ions incidents..... 7

1.2.2 Choix des espèces neutres réactives..... 11

1.3 Enjeux de la gravure par plasma..... 12

1.4 Présentation des réacteurs à gravure par plasma..... 18

1.5 Conclusion..... 25

Bibliographie du chapitre 1..... 26

CHAPITRE 2

Caractérisation des plasmas de haute densité..... 29

2.1 Introduction..... 29

2.2 Cinétique des plasmas non-réactifs : le cas du plasma d'argon..... 30

2.2.1 Distribution spatiale de la densité d'ions positifs..... 31

2.2.2 Influence de la pression du gaz et de l'intensité du champ magnétique..... 34

2.3 Cinétique des plasmas réactifs : le cas des plasmas Ar/Cl_2 et Ar/SF_6..... 36

2.3.1 Cinétique du plasma de Cl_2..... 37

2.3.2 Cinétique du plasma de SF_6..... 68

2.3.3 Plasmas Ar/Cl_2 et Ar/SF_6..... 77

2.3.4 Mesures de la température du gaz..... 78

2.4 Conclusion..... 87

Bibliographie du chapitre 2..... 88

CHAPITRE 3

Mécanismes et modèles de gravure par plasma..... 90

3.1 Introduction..... 90

3.2 Gravure physique : principes de l'interaction ion-matériau..... 91

3.2.1 Rendement de pulvérisation..... 91

3.2.2 Vitesse de gravure physique..... 97

3.2.3 Influence des propriétés du plasma..... 98

3.2.4 Influence du redépôt..... 101

3.3 Gravure chimique spontanée : cinétique d'adsorption et de désorption spontanée 103

3.3.1 Cinétique d'adsorption des espèces neutres réactives et de désorption des produits de réaction..... 104

3.3.2 Modélisation de la gravure chimique spontanée : généralisation..... 106

3.3.3 Vitesse de gravure chimique spontanée..... 111

3.2.4 Influence de la concentration de neutres réactifs..... 112

3.2.5 Influence de la température..... 115

3.4 Gravure chimique assistée par les ions : cinétique d'adsorption et de désorption assistée par les ions..... 117

3.4.1 Cinétique d'adsorption des espèces neutres réactives..... 118

3.4.2 Cinétique de formation et de désorption des produits de réaction..... 119

3.4.3 Vitesse de gravure chimique assistée par les ions..... 120

3.4.4 Influence du bombardement ionique..... 121

3.5 Conclusion..... 141

Bibliographie du chapitre 3..... 142

CHAPITRE 4

Gravure d'oxydes complexes..... 145

4.1 Introduction..... 145

4.2 Gravure physique..... 146

4.2.1 Caractéristiques de pulvérisation du STO, du BST et du SBT..... 146
4.2.2 Influence du redépôt..... 149
4.2.3 Influence des propriétés microstructurales..... 152
4.3 Gravure sous atmosphère réactive..... 161
4.3.1 Mécanisme de gravure du STO dans Ar/Cl_2..... 162
4.3.2 Mécanisme de gravure du STO dans Ar/SF_6..... 167
4.3.3 Influence de la composition en ions positifs du plasma..... 169
4.3.4 Analyse de la surface après gravure 185
4.4 Conclusion..... 187
Bibliographie du chapitre 4..... 189

CHAPITRE 5
Fabrication de dispositifs photoniques..... **191**
5.1 Introduction..... 191
5.2 Fabrication de microstructures périodiques actives..... 192
5.2.1 Description du projet de dispositifs à structure périodique..... 192
5.2.2 Synthèse et caractérisation du guide d'onde..... 193
5.3 Conclusion..... 203
Bibliographie du chapitre 5..... 204

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES..... **205**

ANNEXES..... **209**
Annexe 1 : Contributions de l'auteur..... 209
Annexe 2 : Spectrométrie de masse..... 212

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Réactions d'ionisation des molécules SF_x par impact électronique. 71

Liste des figures

CHAPITRE 1

Figure 1.1 : Schéma des étapes d'un processus de microfabrication : (a) croissance de la couche mince; (b) dépôt de la photorésine; (c) exposition au rayonnement ultraviolet; (d) développement de la photorésine; (e) gravure et (f) enlèvement de la résine..... 6

Figure 1.2 : Schéma des mécanismes de gravure par plasma: (a) gravure physique; (b) gravure chimique spontanée et (c) gravure chimique assistée par les ions..... 7

Figure 1.3 : Distribution du potentiel au voisinage d'une surface bornant le plasma..... 8

Figure 1.4 : Schéma de la réponse d'une électrode soumise à une tension RF de forme carrée (Fig. 1.4a). Au bout d'un certain temps, on assiste à un décalage de la valeur moyenne du signal RF (Fig. 1.4b)..... 9

Figure 1.5 : Influence de la fréquence d'excitation sur la fonction de distribution en énergie des ions. Les mesures ont été effectuées au moyen d'un analyseur d'énergie dans un plasma à résonance cyclotronique électronique d'argon (p=1 mTorr)..... 10

Figure 1.6 : Volatilité de certains produits de réaction du silicium..... 11

Figure 1.7 : Schéma d'un profil de gravure avec vitesse de gravure latérale non-négligeable..... 13

Figure 1.8 : Exemple d'effet d'encoches pour la gravure du Si dans un plasma de chlore..... 14

Figure 1.9 : Exemple de ARDE pour la gravure du Si dans un plasma de SF_6/O_2..... 16

Figure 1.10 : Image par microscopie électronique à balayage de la surface du $(Ba,Sr)TiO_3$ suite à la gravure dans un plasma de chlore..... 17

Figure 1.11 : Spectre de photoluminescence de couches minces de ZnO gravées dans un plasma Ar/Cl_2 en fonction de la puissance RF appliquée..... 18

Figure 1.12 : Schéma d'une décharge capacitive..... 19
Figure 1.13 : Schéma d'un réacteur RCE..... 21
Figure 1.14 : Schéma d'un réacteur Hélicon..... 22
Figure 1.15 : Schéma de sources ICP. En a), la configuration est cylindrique alors qu'en b), elle est plane. Cette dernière est communément appelée source TCP..... 23
Figure 1.16 : Schéma du réacteur OS..... 24
Figure 1.17 : Schéma du porte-substrat pour le réacteur OS..... 25

CHAPITRE 2

Figure 2.1 : Influence de l'intensité du champ magnétique axial sur la distribution radiale de la densité d'ions positifs obtenue dans un plasma OS d'argon. Les mesures ont été prises à 54 cm de l'excitateur pour P_{abs}= 250 W et p=1 mTorr..... 32
Figure 2.2 : Influence de l'intensité du champ magnétique axial sur la distribution axiale de la densité d'ions positifs obtenue dans un plasma O.S. d'argon. Les mesures ont été prises sur l'axe du réacteur pour P_{abs}= 250 W et p=1 mTorr..... 32
Figure 2.3 : Distribution de la densité d'ions positifs dans un plasma OS d'argon. Les conditions opératoires sont : p= 1 mTorr, P_{abs}=250 W et B_0=0 (Fig. 2.3a) et 1000 G (Fig. 2.3b)..... 34
Figure 2.4 : Influence de l'intensité du champ magnétique sur la densité d'ions positifs mesurée sur l'axe du réacteur à 54 cm de l'excitateur avec et sans porte-substrat. Les conditions opératoires sont p= 1 mTorr et P_{abs}=250 W..... 35
Figure 2.5 : Influence de la pression du gaz sur la densité d'ions positifs. Les mesures ont été effectuées sans porte-substrat sur l'axe du plasma, à 54 cm de l'excitateur. P_{abs}=250 W, B_0=600 G..... 36
Figure 2.6 : Spectre APMS pour (a) SF_5^+, (b) SF_4^+, (c) SF_3^+, (d) SF_2^+ et (e) SF_+. Les conditions opératoires sont : P_{abs}=250 W, B_0=900 G, 98%SF_6–2%Ar, p=10 mTorr..... 70

Figure 2.7 : Influence de la pression gaz sur le degré de fragmentation du SF_6. Les ronds pleins proviennent du signal de SF_5^+ alors que le rond vide résulte de SF_4^+. Les conditions opératoires sont : P_{abs}=250 W, B_0=900 G..... 72

Figure 2.8 : Influence de la pression sur la densité de fluor atomique obtenue par actinométrie sur le F en utilisant Ar comme gaz actinomètre. Les conditions sont les mêmes qu'à la figure 2.7..... 74

Figure 2.9 : Influence de la pression sur la concentration relative des ions dominants du plasma. Les mesures ont été obtenues par spectrométrie de masse sur les ions positifs. Les conditions sont les mêmes qu'à la figure 2.7..... 75

Figure 2.10 : Influence de la pression sur la densité totale d'ions positifs obtenue au moyen d'une sonde électrostatique. Les conditions sont les mêmes qu'à la figure 2.7..... 76

Figure 2.11 : Influence de la concentration du gaz halogéné sur la densité d'ions positifs totale pour différentes pressions dans Ar/Cl_2 (Fig. 2.11a) et Ar/SF_6 (Fig. 2.11b). P_{abs}=250 W, B_0=600 G..... 78

CHAPITRE 3

Figure 3.1 : Schéma des deux types de collisions pouvant conduire à la pulvérisation: (a) collision directe avec l'ion incident et (b) collision indirecte par suite du déplacement d'atomes voisins..... 92

Figure 3.2 : Influence du rapport M_+/M_t sur E_{th}/U_0. La ligne pointillée pour M_+/M_t <0.2 correspond à l'équation (3.8) tandis que les traits pour M_+/M_t >0.2 correspondent à l'équation (3.9)..... 94

Figure 3.3 : Influence du rapport M_+/M_t sur le rendement de pulvérisation du tungstène calculé à partir des équations (3.7), (3.8) et (3.9) pour différentes énergies des ions incidents avec U_0=8.90 eV. Les mesures expérimentales sont extraites de [1]..... 95

Figure 3.4 : Influence du rapport M_+/M_t sur les paramètres $\alpha\gamma^{3/4}$..... 96

Figure 3.5 : Rendement de pulvérisation de l'argent, de l'or, du palladium et du platine en fonction de l'énergie des ions 97

Figure 3.6 : Vitesse de gravure physique du platine en fonction de la densité d'ions positifs mesurée au moyen des sondes. Les conditions du plasma sont les mêmes qu'à la figure 2.4..... 99

Figure 3.7 : Vitesse de gravure physique du platine en fonction de l'énergie des ions. Les conditions opératoires sont : p= 1 mTorr, P_{abs}=250 W, B_0=600 G..... 100

Figure 3.8 : Influence de la pression sur le rendement de pulvérisation effectif du platine et de la photorésine. Les conditions opératoires sont : V_{CC}=-50V, P_{abs}=250 W, B_0=600 G..... 102

Figure 3.9 : Influence de la pression sur la qualité des profils de gravure du platine après enlèvement de la photorésine. Sauf pour la pression, les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 3.8..... 103

Figure 3.10 : Mécanisme d'adsorption séquentielle des atomes de fluor proposé par Petit et Pelletier pour une surface non reconstruite de Si(100)..... 105

Figure 3.11 : Modèle pour l'adsorption des espèces neutres réactives au cours de la gravure chimique spontanée. Tel qu'illustré, il existe deux types d'adsorption : (*i*) la chimisorption directe et (*ii*) la chimisorption indirecte via un état précurseur physisorbé..... 107

Figure 3.12 : Influence de la température du matériau sur la probabilité de réaction chimique des atomes de fluor sur des surfaces de Si et de SiO_2..... 110

Figure 3.13 : Influence de concentration de fluor atomique sur la vitesse de gravure latérale du tungstène dans un plasma de SF_6. Les mesures expérimentales proviennent de Durandet *et al.*[34] tandis que la ligne pointillée correspond aux prédictions du modèle..... 113

Figure 3.14 : Influence de concentration de fluor atomique sur la vitesse de gravure latérale du silicium dans un plasma de SF_6. Les mesures expérimentales proviennent de Durandet *et al.*[34] tandis que les lignes correspondent aux prédictions du modèle..... 113

Figure 3.15 : Diagramme d'Arrhenius pour la gravure du Si sous atmosphère fluorée..... 115

Figure 3.16 : Démonstration expérimentale de l'effet de synergie ion-neutre..... 118

Figure 3.17 : Influence de concentration de fluor atomique sur la vitesse de gravure verticale du tungstène et du silicium dans un plasma de SF_6..... 121

CHAPITRE 4

Figure 4.1 : Influence de l'énergie des ions sur la vitesse de gravure physique du STO, du BST et du SBT. Les conditions opératoires plasma sont : B_0=600 G, P_{abs}=250 W, p=1 mTorr..... 147

Figure 4.2 : Influence de l'énergie des ions sur le rendement de pulvérisation du STO, du BST et du SBT. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 4.1..... 148

Figure 4.3 : Influence de l'énergie des ions sur la vitesse de gravure physique du PZT..... 149

Figure 4.4 : Influence de la pression sur la vitesse de gravure physique du BST et du SBT. Les conditions opératoires sont V_{CC}=-50V, P_{abs}=250 W, B_0=600 G... 150

Figure 4.5 : Influence de la pression sur le rendement de pulvérisation effectif du BST et du SBT. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 4.4. 150

Figure 4.6 : Influence de la pression sur la sélectivité du BST et du SBT. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 4.4..... 151

Figure 4.7 : Influence de la concentration de Cl_2 sur la vitesse de gravure du STO. Les conditions opératoires sont : B_0=600 G, P_{abs}=250 W, p=1 mTorr, et E_+=200 eV. À titre de comparaison, les valeurs de J_+ obtenues à partir des sondes sont également présentées..... 162

Figure 4.8 : Corrélation entre le flux d'ions positifs et la vitesse de gravure du STO. Les mesures proviennent de la figure 4.7..... 163

Figure 4.9 : Influence de l'énergie des ions sur la vitesse de gravure du STO dans un plasma 30%Cl_2-70%Ar. Les conditions opératoires sont : B_0=600 G, P_{abs}=250 W, p=0.5 mTorr..... 164

Figure 4.10 : Influence de l'énergie des ions sur le rendement de gravure du STO dans un plasma 30%Cl_2-70%Ar. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 4.9. Les mesures de Y_{phys} obtenues dans un plasma d'argon sont

également représentées..... 165
Figure 4.11 : Corrélation entre le flux d'ions positifs et la vitesse de gravure du BST. Les mesures pour le BST proviennent de Stafford *et al.*[21]..... 166
Figure 4.12 : Influence de la pression sur le rendement de gravure du BST dans Ar/Cl_2. Les mesures proviennent de Stafford *et al.*[21]..... 167
Figure 4.13 : Influence de la concentration de SF_6 sur la vitesse de gravure du STO dans Ar/SF_6. Les conditions opératoires sont : B_0=600 G, P_{abs}=250 W, p=1 mTorr, et E_+=200 eV. À titre de comparaison, les valeurs de J_+ obtenues à partir des sondes sont également présentées..... 168
Figure 4.14 : Corrélation entre le flux d'ions positifs et la vitesse de gravure du STO. Les mesures proviennent de la figure 4.13..... 168
Figure 4.15 : Influence de l'énergie des ions sur le rendement de gravure du STO dans 30%SF_6-70%Ar. Les conditions opératoires sont : B_0=600 G, P_{abs}=250 W, p=0.5 mTorr. À titre de comparaison, les résultats de la figure 4.10 sont également représentés..... 169
Figure 4.16 : Influence de la pression sur les rendements de gravure expérimentaux et calculés du STO dans un plasma Ar/SF_6. Les calculs ont été obtenus en considérant l'effet de seuil..... 183
Figure 4.17 : Influence de concentration de SF_6 sur les rendements de gravure expérimentaux et calculés du STO dans un plasma Ar/SF_6. Les calculs ont été obtenus en considérant l'effet de seuil..... 183
Figure 4.18 : Influence de la pression sur les rendements de gravure calculés pour chaque ion au cours de la gravure du STO dans Ar/SF_6..... 184
Figure 4.19 : Influence de concentration de SF_6 sur les rendements de gravure calculés pour chaque ion au cours de la gravure du STO dans Ar/SF_6..... 184
Figure 4.20 : Influence du cosinus de l'angle de photoémission sur la concentration relative de fluor (F1s) et de chlore (Cl 2p) mesurée sur une surface de STO après gravure dans Ar/SF_6 et Ar/Cl_2..... 186
Figure 4.21 : Profil TOF-SIMS du SrCl et du TiCl (Fig. 4.21a) et du SrF et du TiF (Fig. 4.21b) mesurée sur une surface de STO après gravure dans Ar/Cl_2 et Ar/SF_6..... 187

CHAPITRE 5

Figure 5.1 : Exemple de structures d'électrodes interdigitales pour la fabrication de structures périodiques actives..... 193

Figure 5.2 : Schéma de la structure périodique active actuellement à l'étude. Les couches de $SrTiO_3$ et de $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ sont toutes les deux déposées par ablation laser sous atmosphère d'oxygène..... 193

Liste des notations et symboles

Acronymes

APMS	*Appearance Potential Mass Spectrometry*
ARDE	*Aspect Ratio Dependent Etching*
BST	$(Ba,Sr)TiO_3$
CC	Courant Continu
DRAM	*Dynamic Random Access Memory*
FDEI	Fonction de Distribution en Énergie des Ions
FeRAM	*Ferroelectric Random Access Memory*
HF	Haute Fréquence
ICP	*Inductively Coupled Plasma*
PLZT	$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$
PR	Photorésine
PZT	$Pb(Zr,Ti)O_3$
RCE	Résonance Cyclotronique Électronique
RF	Radiofréquence
SBT	$SrBi_2Ta_2O_9$
STO	$SrTiO_3$
TOF-SIMS	Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
OS	Onde de Surface
UV	Ultraviolet
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Symboles latins

A	Paramètre d'anisotropie
B_0	Intensité du champ magnétique
C	Constante d'actinométrie
C_m	Constante du matériau pour la pulvérisation

e	Charge élémentaire de l'électron (valeur absolue)
E	Intensité du champ électrique
E_+	Énergie des ions positifs
E_i^j	Énergie de chaque ion *i* après dissociation de la molécule *j*
E_{th}	Seuil de pulvérisation
E_L	Épaisseur érodée latéralement
E_V	Épaisseur érodée verticalement
E_x	Énergie des électrons du filament
F_D	Énergie déposée dans le matériau par collisions nucléaires
I_{ArI}	Intensité de la raie d'argon (Ar I 750.4 nm)
I_{FI}	Intensité de la raie de fluor (F I 703.7 nm)
J_+	Flux d'ions positifs
J_n	Flux de neutres réactifs
J_n^c	Flux de neutres réactifs critique
k	Constante de proportionnalité pour le flux de neutres réactifs
k_n	Taux de réaction bimoléculaire sur une surface saturée
k_0	Constante de proportionnalité pour le taux de réaction bimoléculaire
k_B	Constante de Boltzmann
K_c	Taux de chimisorption indirecte
K_{0c}	Constante de proportionnalité pour le taux de chimisorption indirecte
K_d	Taux de désorption des espèces physisorbées
K_{0d}	Constante de proportionnalité pour le taux de désorption des espèces physisorbées
m_e	Masse de l'électron
M_+	Masse des ions positifs
$\overline{M_+}$	Masse effective des ions positifs
M_t	Masse du matériau
n	Indice de réfraction du matériau
$n_{SF_6}^{avec}$	Densité de SF_6 lorsque le plasma est allumé
$n_{SF_6}^{sans}$	Densité de SF_6 lorsque le plasma est éteint

n_+	Densité d'ions positifs du plasma
n_{0+}	Densité d'ions positifs à la frontière entre la gaine et le plasma
n_-	Densité d'ions négatifs
n_e	Densité d'électrons
n_F	Densité de fluor atomique neutre
n_{Ar}	Densité d'argon neutre
p	Pression du gaz
P_{abs}	Puissance absorbée
P_{trap}	Probabilité de physisorption
R	Coefficient électro-optique du matériau
r	Coordonnée radiale
S	Paramètre de sélectivité
S_{dir}	Probabilité de chimisorption directe
S_{nuc}	Pouvoir d'arrêt nucléaire
S_n	Probabilité de réaction chimique
S_0	Constante de proportionnalité pour la probabilité de réaction chimique
RR	Fraction de redépôt
T	Température du matériau
T_i	Température des ions
T_e	Température des électrons
T_x	Fonction de transmission du spectromètre de masse
U	Paramètre d'uniformité macroscopique
U_0	Énergie de liaison des atomes en surface
v_B	Vitesse de Bohm
V_{CC}	Tension d'auto-polarisation
V_{max}	Vitesse de gravure maximum mesurée sur un substrat
V_{min}	Vitesse de gravure minimum mesurée sur un substrat
$\bar{V}$	Vitesse de gravure moyenne sur un substrat
V_r	Potentiel interatomique
V_L	Vitesse de gravure latérale
V_V	Vitesse de gravure verticale

V_{chim}	Vitesse de gravure chimique assistée par les ions
V_{phys}	Vitesse de gravure physique
V_{spont}	Vitesse de gravure chimique spontanée
V_g	Vitesse de gravure
Y_{phys}	Rendement de pulvérisation
Y_{sat}	Rendement de gravure sur une surface saturée
z	Coordonnée axiale
Z_+	Numéro atomique de l'ion
Z_t	Numéro atomique du matériau

Symboles grecs

α	Paramètre empirique pour la pulvérisation
β	Nombre d'espèces réactives par produits de réaction volatil
β_1	Nombre d'espèces réactives par produit de réaction volatil
β_2	Nombre d'espèces réactives par produit de réaction non-volatil
ε_c	Énergie d'activation pour la chimisorption indirecte
ε_d	Énergie d'activation pour la désorption des espèces physisorbées
ε_{ads}	Énergie d'activation effective pour l'adsorption
ε_{bim}	Énergie d'activation pour la réaction bimoléculaire
ϕ_p	Potentiel du plasma
ϕ_w	Potentiel flottant
γ	Coefficient de transfert d'énergie par collision binaire élastique
λ	Longueur d'onde
$\lambda^{avec}_{SF_6 \rightarrow SF_5^+}$	Pente du graphique du signal APMS pour SF_5^+ avec plasma
$\lambda^{sans}_{SF_6 \rightarrow SF_5^+}$	Pente du graphique du signal APMS pour SF_5^+ sans plasma
ν	Fréquence de collision électron-neutre
θ_a	Puissance absorbée en moyenne par électron
θ_p	Puissance dissipée en moyenne par électron

θ_n	Degré de recouvrement de la surface
θ_n^c	Degré de recouvrement critique de la surface
σ_x	Section efficace pour l'ionisation par impact électronique
τ_{ion}	Temps nécessaire à l'ion pour traverser la gaine
τ_{RF}	Période des oscillations radiofréquence
τ_{Cl2}	Degré de fragmentation du Cl_2
τ_{SF6}	Degré de fragmentation du SF_6
υ_{ads}	Flux d'espèces réactives adsorbées
υ_{ads}	Flux de produits de réaction désorbés
ω	Pulsation du champ haute fréquence
ξ_i	Concentration relative de l'ion *i*
Δx	Épaisseur gravée
Γ_m	Constante numérique
Λ	Facteur du matériau pour la pulvérisation

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et mon plus grand respect à ma directrice de thèse, la professeure Joëlle Margot. Merci Joëlle pour ton accueil, ta disponibilité, ton efficacité, tes qualités humaines, ton support constant et surtout, merci pour la précieuse confiance que tu m'as témoignée. Merci aussi pour ton oreille attentive et tes précieux conseils. J'espère de tout cœur que j'aurai un jour l'honneur et le privilège de pouvoir retravailler avec toi.

J'exprime également mes plus sincères remerciements à mon codirecteur de thèse le professeur Mohamed Chaker pour son enthousiasme et son impressionnante énergie. J'adresse également mes remerciements aux Profs. Laurent Lewis et Guy Ross pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je vous suis reconnaissant à l'avance pour vos pertinents commentaires et pour votre temps précieux.

I would also like to thank Dr. John Coburn for his review of my Ph.D. thesis. I am extremely honored to benefit from your deep expertise in the plasma etching science and technology. Thank you also for accepting to face our freezing and snowing winter...

J'aimerais exprimer ma reconnaissance pour l'aide reçue à plusieurs de nos techniciens et assistants de recherche, soit François Roy, Robert Lemay, Robert Martel, Jean Sébastien Mayer, Martin Robert, Germain Rinfret, Robert Rinfret, Laurent Goyet, Tomy Arial, Jocelyn, Georges Veilleux (INRS-EMT), Christophe Chabanier (INRS-EMT) et Suzie Poulin (Polytechnique). Mes sincères remerciements vont également à Danielle Kéroack pour son aide précieuse et sa grande disponibilité. Merci pour les conseils informatiques et les fichiers récupérés.

Je tiens aussi à exprimer mes vifs remerciements à mes collaborateurs, à savoir, Mounir Gaidi, François Vidal, Mohamed Soltani, Olivier Langlois, Jean-Sébastien Poirier, Antoine Quintal-Léonard, Karl Giroux et Jérôme Saussac. Merci aussi à tous les stagiaires pour leur contribution à ce travail.

J'aimerais remercier tous les membres et anciens membres du Groupe de Physique des Plasmas pour leur grande sympathie et pour leur accueil chaleureux. Merci à Louis-Philippe Massé, Céline Campillo, Yassine Kabouzi, Samir Ilias, Karim Boudam, Nicolas Philip, Olivier Barthélemy, Edouardo Castaños-Martinez, Marie-Charlotte Crevier, Mathieu Boutin, Kremena Makasheva, Jérôme Pollak, Bachir Saoudi, Crina Popovici, Ahlem Mahfoudh, Thomas Fleisch, Élizabeth Fafard, Martin Nantel-Valiquette, et Valérie Baslon.

Merci aussi à mes collègues de l'INRS-EMT, Sébastien Delprat, Paul N. Dione, Christophe Durand, Jae Ho Oh, Daria Riabinina, François Blanchard et Grégory Rioux.

Je tiens également à remercier tous les étudiants au baccalauréat à qui j'ai eu la chance d'enseigner au cours de mes études supérieures. Merci de m'avoir octroyé le précieux Femto-Nobel à deux reprises et de m'avoir fait prendre conscience de ma grande passion pour l'enseignement.

Merci aussi à tous mes amis du baccalauréat, plus particulièrement Sylvain Bascaron, Sabrina Bédard et Dominique Gagnon. Merci mon « *partner* » pour ton amitié, ton sens de l'humour, ton support dans les moments difficiles et surtout, merci de m'avoir fait découvrir mon goût de la physique !!

Je veux aussi remercier ma partenaire de danse Catherine Minier. Merci pour tous ces bons moments et pour tous nos grands succès sur les scènes provinciale et nationale. Merci aussi à tous mes amis de « *l'univers* » de la danse sportive, plus spécialement Martin Ouimet pour son humour unique et contagieux.

Merci également à mes parents pour leur soutien constant et leurs encouragements. Merci d'avoir cru en moi, même si vous ne saviez pas vraiment ce que peut faire un physicien dans la vie. Merci aussi à mes beaux-parents pour leur accueil chaleureux et leur support tout au long de cette thèse. Merci à vous tous pour votre compréhension pendant ces derniers mois d'isolement…

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à « *ma pitoune* » Carolyne. Merci d'être toujours aussi « *humoristique* » !! Merci de croire en moi, de me faire confiance et surtout de m'aider à réaliser mes objectifs. Merci aussi à l'avance pour l'année difficile qui s'annonce devant nous…

À mon chat *Ti-Minou* qui, sans le savoir,
possède la plus belle des vies…

Introduction

L'évolution fulgurante observée au cours des dernières années dans plusieurs domaines des hautes technologies comme la microélectronique et les télécommunications doit beaucoup à la miniaturisation impressionnante de la taille des composants primaires des dispositifs associés à ces technologies. Par exemple, depuis 1950, la surface des transistors a pu être réduite d'un facteur supérieur à 100 000, bien que les performances et la fiabilité des nouveaux systèmes électroniques aient augmenté de manière considérable. Parmi les défis actuels de la recherche associée à la mise au point de nouveaux composants primaires, un certain nombre se situent au niveau de la synthèse, de la caractérisation et du traitement des futurs matériaux susceptibles d'être utilisés dans la conception des micro- et nanodispositifs de demain. Parmi ces matériaux, nous pouvons citer à titre d'exemple les matériaux ferroélectriques dont le potentiel en matière d'applications suscite l'intérêt de plusieurs groupes de recherche dans divers domaines de la physique et du génie. L'attirance marquée pour ces matériaux est due à leurs propriétés diélectriques, électro-optiques, piézoélectriques et pyroélectriques, permettant d'envisager leur utilisation pour la réalisation d'une grande

variété de dispositifs électroniques, optoélectroniques et photoniques. Un autre exemple est celui de matériaux polymériques comme le PMMA qui présentent également un énorme intérêt pour plusieurs technologies associées au domaine du biomédical et pour certains dispositifs électroniques de pointe.

Outre l'aspect matériau, plusieurs nouvelles techniques de nanofabrication sont aussi actuellement étudiées pour élaborer des composants primaires de l'ordre de la dizaine de nanomètres susceptibles d'être produits massivement. Afin d'être en mesure de réaliser de tels composants, on doit disposer à la fois d'une technique de lithographie efficace et d'un procédé de gravure optimal. Plus spécifiquement, la lithographie consiste à définir un masque à l'image du motif que l'on souhaite reproduire dans le matériau sur une résine recouvrant la surface du matériau, alors que la gravure se résume à un enlèvement de matière sur les surfaces non recouvertes par le masque. Au cours des dernières décennies, les procédés de gravure ont considérablement évolué, passant de la gravure chimique en solution à des procédés de gravure par plasma. L'avantage principal de recourir à des plasmas plutôt qu'à des liquides, des faisceaux d'ions ou des lasers, tient au fait qu'il s'agit d'une méthode rapide, souple, relativement écologique et se prêtant bien à l'automatisation.

De nos jours, les études de gravure par plasma se focalisent sur l'utilisation de plasmas dits de haute densité (i.e. 10^{10}-10^{13} ion par cm^3) plutôt que sur les décharges capacitives devenues désuètes pour de nombreux procédés. Les plasmas de haute densité offrent de nombreux avantages pour la gravure des matériaux à l'échelle nanométrique. Cependant, à mesure que les exigences en matière de dimensions croissent et que le degré de tolérance par rapport aux erreurs sur les tailles désirées décroît, il est devenu crucial de parfaitement contrôler le procédé. Ceci nécessite une excellente compréhension de la physique sous-jacente, ce qui demande non seulement une étude exhaustive des propriétés de la gravure, mais aussi des caractéristiques du plasma pour le gaz plasmagène utilisé.

Au cours de la dernière décennie, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à différents aspects de la gravure des matériaux au moyen de plasmas de haute densité. Bien que la littérature actuelle compte plusieurs centaines d'articles sur le sujet, les résultats présentés sont généralement propres à un système plasma-matériau particulier mis au point dans le contexte d'une application très spécifique. Par conséquent, ces travaux n'offrent souvent aucune possibilité d'analyse et d'interprétation applicable à des cas plus généraux, ce qui n'est pas d'un grand intérêt pour les utilisateurs. Ce phénomène est encore plus marqué dans le cas de la gravure de matériaux complexes tels que ceux mentionnés plus haut.

Notre travail constitue un apport de nature fondamentale à la compréhension de la gravure par plasma. En particulier, nous avons contribué à jeter les bases d'une étude de la gravure d'oxydes complexes, notamment le $SrTiO_3$, le $(Ba,Sr)TiO_3$ et le $SrBi_2Ta_2O_9$, pour laquelle la littérature est encore pauvre et constituée de publications très élémentaires. L'objectif principal de cette thèse a été d'établir les bases physiques et chimiques associées à l'interaction plasma-matériau intervenant durant le procédé de gravure. Cette étude nous a conduit à faire le point sur différents aspects de la physique de l'interaction plasma-matériau, permettant ainsi une meilleure compréhension des mécanismes de gravure.

Tout d'abord, nous exposons au chapitre 1 les principes généraux et les enjeux de la gravure par plasma. Au chapitre 2, nous examinons les caractéristiques du plasma de haute densité utilisé dans le cadre de notre étude, et ce, dans trois gaz pertinents pour la gravure, à savoir, Ar, Cl_2 et SF_6. En plus de conduire à une meilleure compréhension des caractéristiques du plasma, cette étude nous a permis également de tirer des conclusions plus générales applicables à l'ensemble des plasmas de haute densité. Afin de mettre en place un cadre général nécessaire à la compréhension de la gravure d'oxydes complexes, nous effectuons au chapitre 3 une étude approfondie des mécanismes fondamentaux de la gravure. Nous y présentons également une synthèse des descriptions proposées par divers auteurs pour décrire des aspects spécifiques de la gravure de matériaux élémentaires tels que les semiconducteurs simples (e.g. Si), les

éléments métalliques (e.g. Pt et W) ainsi que les oxydes simples (e.g. ZnO et SiO_2). En bâtissant sur ces travaux, nous proposons des modèles applicables à tous les systèmes plasma-matériau et permettant de rendre compte de l'influence des différents paramètres pouvant affecter la vitesse de gravure. Au chapitre 4, nous examinons l'applicabilité de ces modèles pour décrire la gravure d'oxydes complexes, particulièrement, le $SrTiO_3$, le $(Ba,Sr)TiO_3$ et le $SrBi_2Ta_2O_9$. En plus de celle des paramètres habituels du plasma (e.g. densité et énergie des ions positifs et des neutres réactifs), cette étude nous a également permis de mettre en évidence l'influence des propriétés microstructurales du matériau ainsi que l'influence de la composition en ions du plasma sur la dynamique du procédé de gravure. Finalement, au chapitre 5, nous mettons à profit l'ensemble des connaissances acquises pour mettre au point des micro-dispositifs destinés à des applications photoniques. Enfin, nous concluons et présentons quelques perspectives s'inscrivant dans la continuité de ce travail.

CHAPITRE 1

Principes généraux et enjeux de la gravure par plasma

1.1 Introduction

De manière générale, la gravure de matériaux est le résultat d'un ensemble de procédés (*voir Fig. 1.1*). Initialement, on effectue la croissance d'une couche mince sur un substrat. On y dépose par la suite une résine photosensible que l'on soumet ensuite à l'étape de lithographie, i.e. à la reproduction du motif à graver dans la résine en exposant celle-ci soit à travers un masque par un rayonnement le plus souvent UV (photolithographie) [1,2], ou directement avec un faisceau d'électrons ou un laser. Dans le cas de la photolithographie, la résine est un matériau polymère sensible au rayonnement UV (photorésine). Selon les besoins, la photorésine peut être soit positive ou négative. Dans le cas de photorésines positives, l'exposition au rayonnement UV

entraîne le bris des liaisons chimiques du polymère ce qui, suite au développement, conduit à la formation de tranchées. Par contre, dans le cas de photorésines négatives, l'exposition au rayonnement UV conduit à un renforcement des liens chimiques, ce qui mène à la formation de moulures (*ridges*). Suite à la lithographie, toutes les régions du substrat couvertes ou non par la résine sont soumises à la gravure. En comparaison avec d'autres types de procédés de gravure (e.g. la gravure par faisceaux d'ions ou encore assistée par laser), ceux faisant appel aux plasmas présentent plusieurs avantages, particulièrement lorsque des applications industrielles sont envisagées (possibilité de production de masse). Une fois l'étape de gravure complétée, les résidus de résine sont finalement éliminés via l'utilisation de solvants (e.g. acétone), ou encore à l'aide d'un plasma d'oxygène ou de gaz oxygénés (très efficace pour la gravure de polymères [3]).

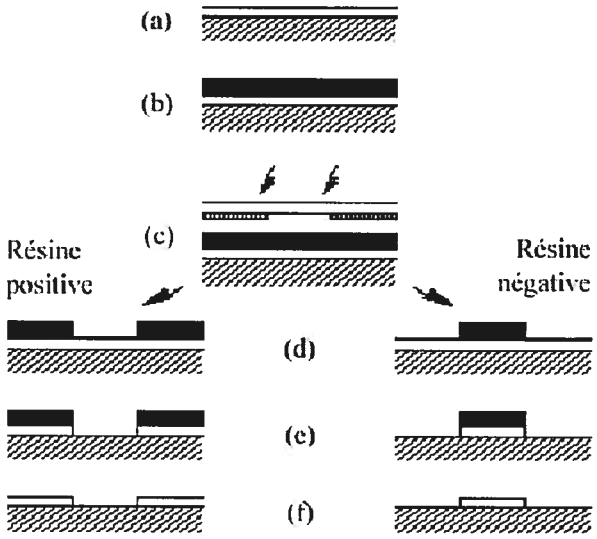

***Figure 1.1** : Schéma des étapes d'un processus de microfabrication : (a) croissance de la couche mince; (b) dépôt de la photorésine; (c) exposition au rayonnement ultraviolet; (d) développement de la photorésine; (e) gravure et (f) enlèvement de la résine.*

Dans ce chapitre, nous présentons les principes généraux et les enjeux de la gravure par plasma pour la fabrication de dispositifs intégrés. Puis, nous décrivons les différents types de réacteurs à plasma élaborés pour la gravure des matériaux.

1.2 Principes généraux

Tel qu'illustré à la figure 1.2, la gravure par plasma peut être régie par trois mécanismes: (*i*) la gravure physique provenant du bombardement de la surface du matériau par les ions du plasma (Fig. 1.2a), (*ii*) la gravure chimique résultant de réactions chimiques entre les espèces réactives de la décharge et les atomes de la surface (Fig. 1.2b) et (*iii*) la gravure chimique assistée par les ions consistant en une combinaison des deux derniers mécanismes (Fig. 1.2c). Compte tenu de l'importance des ions et des neutres réactifs dans la gravure par plasma, la connaissance de l'énergie des ions incidents et le choix des espèces neutres réactives sont clairement essentiels.

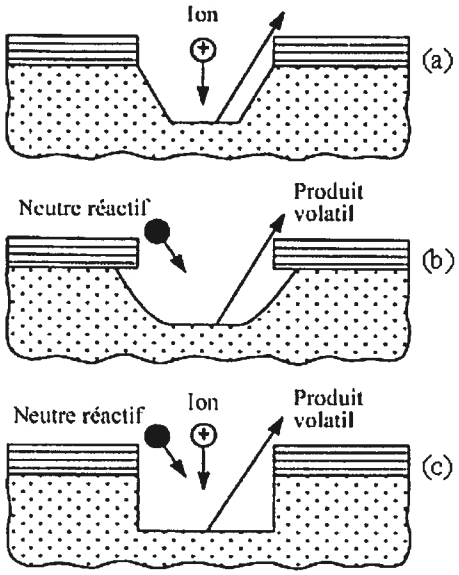

Figure 1.2 : *Schéma des mécanismes de gravure par plasma: (a) gravure physique; (b) gravure chimique spontanée et (c) gravure chimique assistée par les ions. (Traduit de [1])*

1.2.1 Énergie des ions incidents

Au cours de la gravure physique et chimique assistée par les ions, les ions du plasma sont naturellement accélérés par le champ électrostatique de la gaine tel qu'illustré à la figure 1.3.

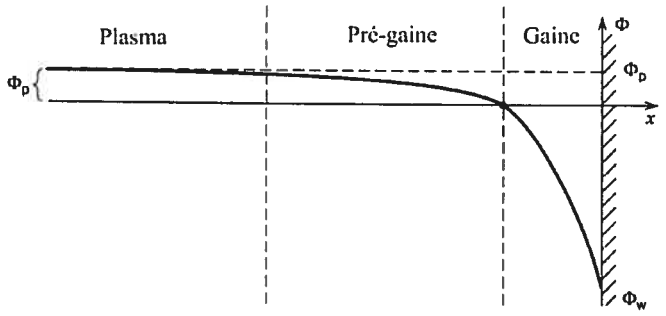

***Figure 1.3** : Distribution du potentiel au voisinage d'une surface bornant le plasma. (Traduit de [4])*

La chute de potentiel dans la gaine (pré-gaine et gaine), i.e. $\phi_p - \phi_w$, varie selon les conditions opératoires du plasma et s'exprime habituellement comme [5,6]

$$\phi_p - \phi_w = \frac{T_e}{2}\left[1 + \ln\left(M_+ / 2\pi m_e\right)\right], \qquad (1)$$

où T_e la température des électrons du plasma (en eV)*, M_+ la masse de l'ion incident et m_e la masse des électrons. Pour un plasma d'argon à environ 1 mTorr, on a $M_+ = 40$ u.m.a. et $T_e \sim 2.5$ eV, ce qui conduit à $\phi_p - \phi_w \sim 13\,V$. En présence de gaz électronégatifs comme le Cl_2 ou le SF_6, la distribution du potentiel dans la gaine se voit modifiée par la présence d'ions négatifs dans le plasma. Dans de telles conditions, la chute de potentiel dans la gaine s'exprime comme [7]

$$\phi_p - \phi_w = \frac{T_e}{2}\left[1 + \log\left(M_+ / 2\pi m_e\right) + 2\log\left(n_- / n_e\right)\right], \qquad (2)$$

où n_- et n_e sont respectivement la densité d'ions négatifs et d'électrons. À l'évidence, pour des valeurs de T_e et M_+ données, la chute de potentiel croît avec n_-/n_e. Dans le cas d'un plasma de haute densité produit dans le chlore à environ 1 mTorr, on a typiquement $M_+ \sim 40$ u.m.a., $T_e \sim 3$ eV, $n_-/n_e \sim 0.5$, ce qui conduit à $\phi_p - \phi_w \sim 13.5\,V$.

Bien que dans certains plasmas de haute densité la chute de potentiel dans la gaine atteigne quelques dizaines d'eVs, l'énergie des ions incidents demeure souvent

* Le concept de température électronique n'a de sens physique que dans le cas d'une distribution en énergie de type Maxwellienne. Notons que selon les conditions, certains plasmas peuvent cependant présenter des déviations par rapport à la distribution de Maxwell.

très inférieure à celle requise pour éjecter ou pulvériser les atomes de la surface en quantité notable. Dans de nombreux cas, cette énergie est même inférieure au seuil de pulvérisation. À titre d'exemple, le seuil de pulvérisation du platine par des ions d'argon est de l'ordre de 45 eV, ce qui est nettement supérieur aux valeurs habituelles de $\phi_p - \phi_w$. Afin d'augmenter l'énergie des ions incidents, on polarise l'échantillon. Dans le cas des plasmas de haute densité, on utilise une alimentation indépendante de la création du plasma. Pour des échantillons conducteurs (e.g. métaux), on a généralement recours à une alimentation en courant continu (CC) alors que pour des échantillons isolants, on utilise plutôt une alimentation radiofréquence (RF), ce qui permet au champ électrique de traverser la couche isolante et d'ainsi assurer la polarisation de la surface. Le principe de fonctionnement de la polarisation RF est basé sur la différence de mobilité entre les ions et les électrons du plasma. En effet, la surface immergée dans le plasma et soumise à un signal RF va alternativement attirer les ions positifs (pour les potentiels négatifs) et les électrons (pour les potentiels positifs). Les ions étant beaucoup plus massifs et donc moins mobiles que les électrons, il en résulte alors un décalage de la valeur moyenne du signal RF vers les tensions négatives tel qu'illustré à la figure 1.4. Ce décalage plafonne à une valeur spécifique communément appelée tension d'auto-polarisation (V_{CC}), laquelle compense la différence de mobilité entre les ions et les électrons.

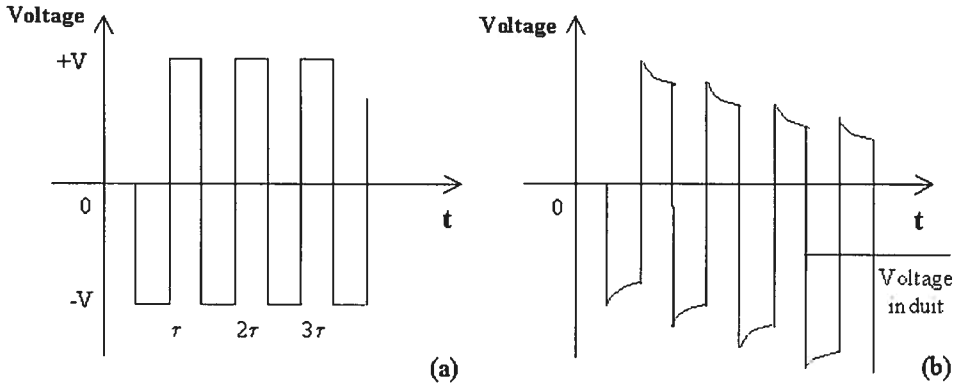

Figure 1.4 : *Schéma de la réponse d'une électrode soumise à une tension RF de forme carrée (Fig. 1.4a). Au bout d'un certain temps, on assiste à un décalage de la valeur moyenne du signal RF (Fig. 1.4b).*

Contrairement aux faisceaux d'ions pour lesquels la Fonction de Distribution en Énergie des Ions (FDEI) est plutôt étroite, la FDEI dans un plasma est relativement large selon les conditions opératoires et/ou du système de polarisation. Dans le cas d'une polarisation CC, l'élargissement est souvent négligeable, pourvu que la fréquence de collisions ion-neutre dans la gaine ne soit pas trop élevée [8]. L'énergie des ions incidents s'exprime alors comme la somme de la tension appliquée et de la tension d'accélération dans la gaine $\phi_p - \phi_w$. Dans le cas d'une polarisation RF, l'élargissement de la FDEI résulte principalement de l'effet de modulation du potentiel RF sur les ions présents dans la gaine [9]. En effet, lorsque la période du signal RF τ_{RF} est de l'ordre du temps nécessaire à l'ion pour traverser la gaine τ_{ion}, i.e. pour des fréquences RF suffisamment faibles, la figure 1.5 indique que l'étalement en énergie de la FDEI peut être très important [9,10]. Par contre, lorsque $\tau_{ion} >> \tau_{RF}$, i.e. pour des fréquences RF suffisamment élevées, la largeur de la FDEI diminue significativement. Tout comme pour la polarisation CC, il devient alors convenable de supposer que l'énergie des ions incidents est donnée par la somme de $\phi_p - \phi_w$ et de V_{CC} [11].

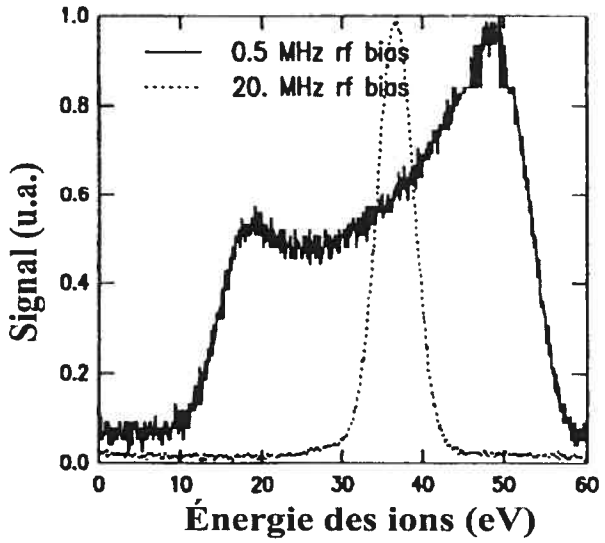

Figure 1.5 : *Influence de la fréquence d'excitation sur la fonction de distribution en énergie des ions. Les mesures ont été effectuées au moyen d'un analyseur d'énergie dans un plasma à résonance cyclotronique électronique d'argon (p= 1 mTorr). (Traduit de [12])*

1.2.2 Choix des espèces neutres réactives

Dans un plasma formé à partir d'un gaz réactif (e.g. Cl_2, SF_6, CF_4 et CH_4) à pression réduite, des espèces neutres réactives (e.g. Cl, F et H) sont habituellement créées par impact électronique sur la molécule neutre initiale (e.g. $Cl_2 + e^- \rightarrow 2Cl + e^-$). De manière générale, ce sont principalement ces espèces atomiques qui interagissent avec la surface, les autres mécanismes tels que l'adsorption dissociative de molécules ainsi que l'adsorption d'ions positifs réactifs (e.g. Cl^+ et F^+) étant généralement beaucoup moins probables [13,14]. Tel que mentionné par Pelletier [15], les deux conditions nécessaires à la gravure chimique spontanée sont (*i*) l'existence d'au moins un produit de réaction volatil et (*ii*) la stabilité du produit de réaction telle que donnée par l'équilibre thermodynamique. En effet, pour la gravure du Si par exemple, bien que le SiH_4 apparaisse comme étant l'un des produits de réaction les plus volatils (*voir Fig. 1.6*), les vitesses de gravure du Si en plasma d'hydrogène sont beaucoup plus petites que celles obtenues avec les plasmas de gaz fluorés. Ceci résulte en grande partie du fait qu'avec le fluor, on obtient, dans des conditions de pression et de température habituelles, $Si + 4F \rightarrow SiF_4$ tandis qu'avec l'hydrogène, on aboutit plutôt à $Si + 4H \rightarrow Si + 2H_2$. Le choix du gaz réactif constitue ainsi une étape cruciale pour la gravure chimique.

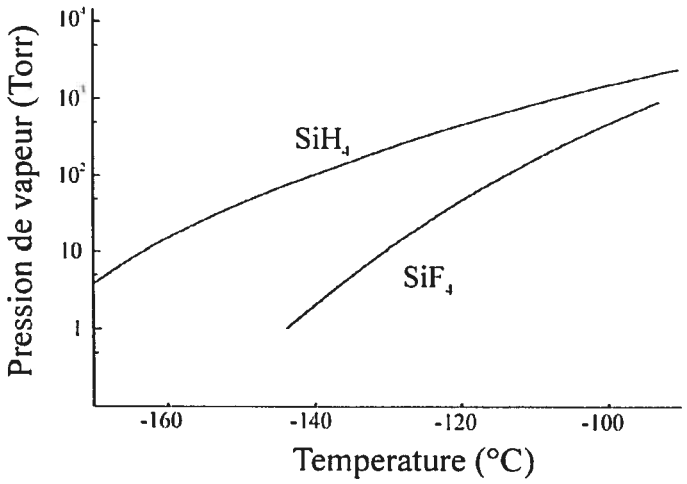

Figure 1.6 : *Volatilité de certains produits de réaction du silicium. (D'après [15])*

Bien que les résultats donnés par l'étude de l'équilibre thermodynamique permettent de prévoir la nature des produits de réaction, ces considérations sont toutefois insuffisantes afin de présager les cinétiques réactionnelles et par conséquent les vitesses de gravure. En effet, en présence de plasma, l'impact ionique apporte subitement une grande quantité d'énergie au système, de sorte que la gravure par plasma est un procédé fortement hors équilibre. L'étude fondamentale du processus de gravure chimique nécessite alors une approche cinétique faisant intervenir les équations de conservation des particules plutôt qu'une approche purement thermodynamique basée sur l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre. Ainsi, les vitesses de gravure chimiques seront principalement régies par la cinétique des procédés d'adsorption des espèces neutres réactives, de formation et de désorption des produits de réactions [16].

1.3 Enjeux de la gravure par plasma

Idéalement, un procédé de gravure devrait pouvoir offrir simultanément des vitesses de gravure élevées, un fort degré d'anisotropie, une bonne sélectivité par rapport au masque, une excellente uniformité micro- et macroscopique et une faible concentration de dommages physiques et chimiques. De manière générale, ces caractéristiques peuvent grandement dépendre des conditions opératoires du plasma et ainsi de l'importance relative des différents mécanismes de gravure physique et chimique mis en jeu. Par conséquent, l'optimisation d'un processus de gravure pour la fabrication de dispositifs intégrés requiert nécessairement l'analyse simultanée de l'ensemble de ces caractéristiques, permettant alors un excellent contrôle du procédé.

On caractérise habituellement la vitesse de gravure à l'aide de deux paramètres : la vitesse de gravure verticale V_V et la vitesse de gravure latérale V_L. La première s'observe dans les régions non-masquées du substrat tandis que la seconde représente la consommation de matière sous le masque. Cette dernière est en fait principalement le résultat de la gravure chimique isotrope (Fig. 1.2b). Au contraire, la vitesse de gravure verticale est une combinaison de la vitesse induite par les ions et d'une vitesse spontanée

provenant des réactions chimiques. Évidemment, ces deux contributions à la vitesse verticale ne sont pas complètement indépendantes à cause des réactions de surface. Les vitesses de gravure latérale et verticale sont généralement obtenues en observant une tranche de l'échantillon par microscopie électronique à balayage. En effet, le rapport des épaisseurs érodées verticalement E_V ou latéralement E_L (*voir Fig. 1.7*) par la durée d'exposition au plasma, fournit les valeurs de V_V et de V_L. Pour les échantillons dépourvus de masque de gravure, i.e. sur lesquels aucune étape de lithographie n'a été effectuée, on ne peut pas faire de distinction entre ces deux vitesses. Dans de tels cas, nous utilisons le terme général de vitesse de gravure sans distinction explicite des mécanismes physiques et/ou chimiques qui en sont à l'origine.

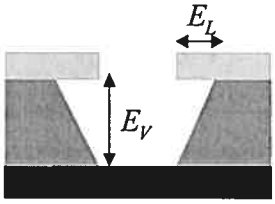

Figure 1.7 : *Schéma d'un profil de gravure avec vitesse de gravure latérale non-négligeable.*

Dans la plupart des applications ayant recours à des procédés de gravure, l'objectif principal est d'obtenir des parois les plus verticales possibles. C'est l'anisotropie de la gravure. Ce critère devient évidemment de plus en plus critique à mesure que les motifs se miniaturisent. Habituellement, on définit le paramètre d'anisotropie A par [13]

$$A = 1 - \frac{V_L}{V_V} = 1 - \frac{E_L}{E_V}, \qquad (3)$$

où A=0 et A=1 réfèrent respectivement à une gravure parfaitement isotrope (Fig. 1.2b) et anisotrope (Fig. 1.2c). A=0 indique une égalité entre la vitesse verticale et la vitesse latérale, ce qui se produit si la contribution des ions du plasma est négligeable (gravure chimique spontanée). Pour obtenir une anisotropie voisine de 1, il faut donc favoriser la gravure verticale au détriment de la gravure latérale. De manière générale, une anisotropie élevée est favorisée par un flux d'ions positifs bombardant une surface à incidence normale ou encore en refroidissant le substrat à basse température [17,18]. Dans ce dernier cas, on assiste à un ralentissement des réactions chimiques en surface,

ce qui favorise la gravure verticale. En absence de réactions chimiques, l'un des facteurs les plus important agissant sur l'anisotropie est la distribution angulaire des ions incidents sur la cible [19]. L'augmentation de la distribution angulaire peut éventuellement résulter soit de collisions dans la gaine ou encore d'une accumulation de charges à la surface du matériau. Tel qu'illustré à la figure 1.8, une accumulation de charges modifie la trajectoire des ions incidents, ce qui peut éventuellement conduire à la formations d'encoches (*notching*) [19,20]. L'effet d'encoches peut devenir particulièrement important dans le cas de la gravure au moyen de plasmas de haute densité pour lesquels la densité d'ions positifs peut être très élevée (supérieure à 10^{10} cm^{-3}). L'obtention d'une anisotropie voisine de un peut aussi être limitée par divers autres facteurs comme la formation de produits de réaction inhibiteurs (gravure avec passivation des parois) ou encore le redépôt des produits de réaction. Afin de réduire le taux de redépôt, les collisions dans la gaine du plasma doivent être minimisées, de sorte qu'il est avantageux d'utiliser un plasma à très basse pression. Autrement, il peut y avoir dégradation des profils de gravure menant notamment à la présence d'ailes de gravure [21].

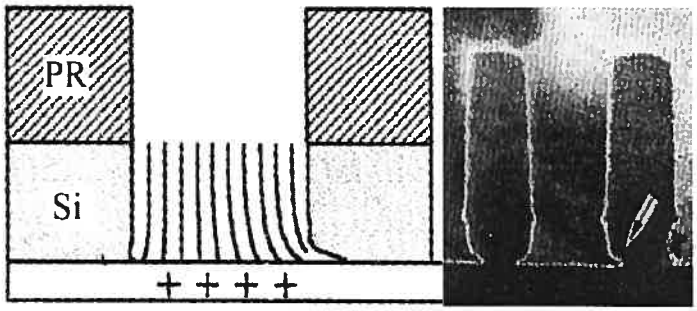

Figure 1.8 : *Exemple d'effet d'encoches pour la gravure du Si dans un plasma de chlore. (D'après [20])*

La sélectivité exprime le rapport de la vitesse de gravure entre deux matériaux différents. Habituellement, elle est utilisée pour évaluer l'importance de la consommation du masque de gravure par rapport à celle du matériau à graver. Ainsi, le paramètre de sélectivité S se définit comme

$$S = \frac{\text{Vitesse de gravure du masque}}{\text{Vitesse de gravure du matériau}}. \qquad (4)$$

Dans le cas idéal, la sélectivité devrait être la plus voisine possible de zéro. Autrement, une consommation du masque de gravure trop rapide pourrait mener à une altération en surface du substrat dans des régions préalablement protégées (le masque de gravure ayant été complètement gravé). Cet effet est particulièrement important dans le cas de la gravure de tranchées très profondes. Généralement, l'optimisation de la sélectivité s'effectue en choisissant une chimie du gaz pour laquelle l'interaction entre la couche à graver et le plasma conduit à la formation de produits de réaction hautement volatils, alors que l'interaction masque-plasma est soit inerte ou encore conduit à la formation de produits de réaction inhibiteurs ou peu volatils.

On définit l'uniformité macroscopique de la gravure U par l'expression $U = \left|V_{\max} - V_{\min}\right| / 2\,\bar{V}$, où V_{max}, V_{min} et $\bar{V}$ sont respectivement le maximum, le minimum et la moyenne des valeurs de vitesses de gravure mesurées à différents endroits sur un substrat [22]. L'obtention d'uniformités macroscopiques adéquates (approximativement de quelques %) sera exclusivement déterminée par les variations spatiales des propriétés du plasma (densité de neutres réactifs, densité d'ions positifs, etc.). Les problèmes associés aux non-uniformités macroscopiques peuvent devenir importants en milieu industriel, particulièrement pour la production de masse.

L'uniformité microscopique réfère plutôt aux variations de la vitesse de gravure selon la taille des motifs (*Aspect Ratio Dependent Etching* ou *ARDE*) [19,23,24]. Celle-ci est devenue au fil des années un paramètre extrêmement critique vu la réduction accrue de la taille des motifs qui nécessitent une haute définition. Tel qu'illustré à la figure 1.9, les problèmes reliés aux non-uniformités microscopiques sont souvent présents dans la gravure de motifs dont la profondeur est beaucoup plus grande que la largeur (faible facteur de forme). Tel que démontré par Coburn et Winters [25], le mécanisme le plus probable pouvant expliquer la réduction de vitesse de gravure avec la largeur des motifs est la diminution du transport des espèces neutres réactives dans les motifs à faible facteur de forme.

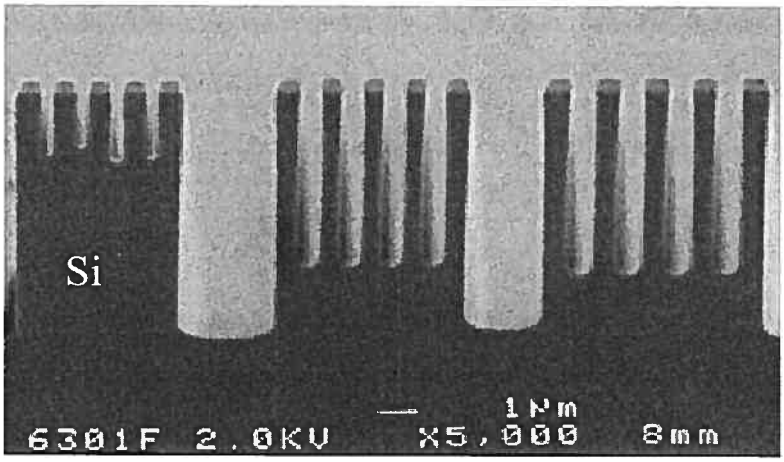

***Figure 1.9** : Exemple de ARDE pour la gravure du Si dans un plasma de SF_6/O_2. (D'après [23])*

Tout comme l'uniformité microscopique, la présence de contaminants peut aussi causer des problèmes critiques lorsque la taille des motifs diminuent. De tels résidus proviennent en partie de l'interaction du plasma avec l'enceinte et les électrodes, mais la principale source de contamination est souvent due aux produits de gravure eux-mêmes possédant bien souvent des volatilités restreintes. À titre d'exemple, la figure 1.10 montre une image obtenue par microscopie électronique à balayage de la surface du $(Ba,Sr)TiO_3$ suite à la gravure dans un plasma de chlore. La surface présente clairement plusieurs résidus pouvant être attribués à des composés $BaCl_x$ et $SrCl_x$ [26]. Bien que le recours à un plasma de chlore puisse éventuellement conduire à la formation de composés $TiCl_4$ volatils, les composés $BaCl_x$ et $SrCl_x$ sont quant à eux beaucoup moins volatils [27]. Le contrôle de l'ensemble des produits de réaction (volatils et moins volatils) constitue ainsi un paramètre essentiel dans l'optimisation d'un procédé de gravure, particulièrement pour des structures complexes formées d'un agencement de plusieurs types d'atomes.

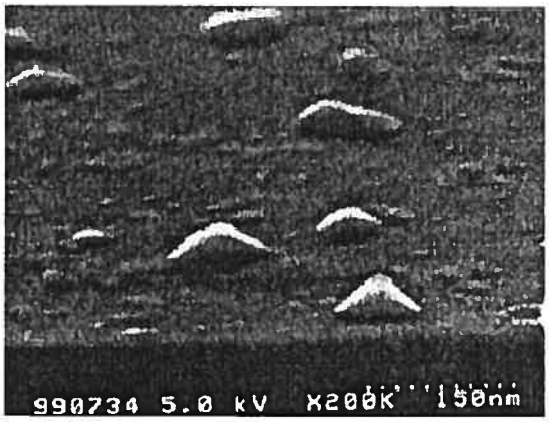

Figure 1.10 : *Image par microscopie électronique à balayage de la surface du $(Ba,Sr)TiO_3$ suite à la gravure dans un plasma de chlore. (D'après [28])*

Pour obtenir des vitesses de gravure raisonnables, on a souvent recours à des ions fortement énergétiques ce qui peut conduire à un échauffement ou encore à une détérioration de la surface du matériau (e.g. amorphisation) [29]. Cette détérioration peut affecter les propriétés physiques de la surface et la rendre inutilisable ou moins efficace pour certaines applications. À titre d'exemple, la figure 1.11 indique qu'une augmentation de l'énergie des ions lors de la gravure du ZnO avec un plasma chloré diminue de manière significative l'intensité du signal de photoluminescence principal et augmente l'émission provenant de niveaux d'énergie intermédiaires. Ces observations résultent d'un accroissement suite à la gravure de la densité de défauts pouvant être attribués à des lacunes d'oxygène ou encore à des interstitiels de Zn et/ou de Cl [30]. De toute évidence, la grande quantité de défauts créés corrompt sérieusement l'efficacité de la couche de ZnO pour son application à la fabrication de dispositifs électroluminescents. Ainsi, l'optimisation d'un procédé de gravure doit être menée en parallèle avec une caractérisation exhaustive des propriétés du matériau après gravure. Cette étude permet d'identifier les conditions d'opération du plasma pour lesquelles les dommages physiques et chimiques causés au matériau sont minimaux.

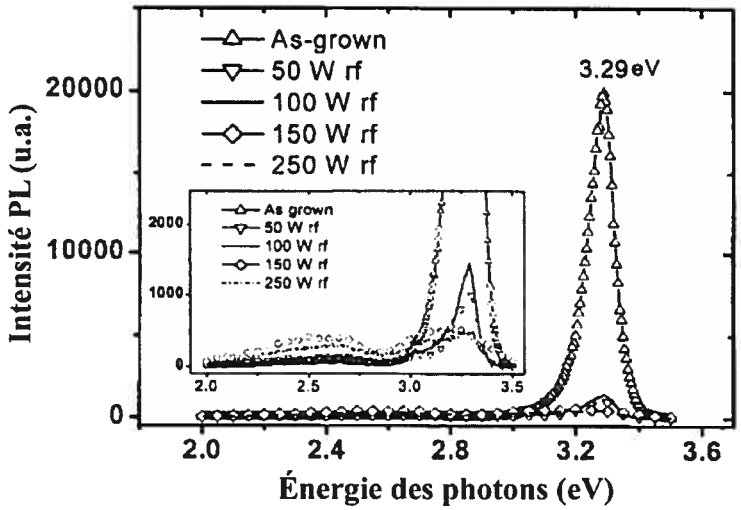

***Figure 1.11** : Spectre de photoluminescence de couches minces de ZnO gravées dans un plasma Ar/Cl_2 en fonction de la puissance RF appliquée. (D'après [30])*

1.4 Présentation des réacteurs à gravure par plasma

Le contrôle d'un procédé de gravure dépend en grande partie de celui des propriétés du plasma, particulièrement des flux d'ions positifs et d'espèces neutres réactives, de l'énergie des ions incidents et de la température des espèces neutres réactives (température du gaz). Or, au fil des ans, les réacteurs à gravure par plasma ont considérablement évolué afin de répondre aux besoins grandissants des industries. Dans cette section, nous présentons brièvement les réacteurs à gravure utilisés pour la fabrication de dispositifs intégrés. Nous nous limitons toutefois aux plasmas de haute densité les plus connus comme les plasmas RCE (Résonance Cyclotronique Électronique), Hélicon, ICP (*Inductively Coupled Plasma* ou plasma à couplage inductif), ainsi qu'à ceux produits par des ondes électromagnétiques de surface. Pour de plus amples détails, le lecteur est invité à consulter des ouvrages beaucoup plus spécialisés [4,31,32].

Les procédés de gravure par plasma ont fait leur apparition dans le traitement des semi-conducteurs vers la fin des années 1960 [33]. À cette époque, la gravure se limitait à utiliser des plasmas d'oxygène ou de gaz oxygénés afin d'éliminer chimiquement les résidus de photorésine sur les structures (*ashing*). Dans les années 1970, on a mis en évidence l'importance du bombardement ionique pour augmenter les vitesses de gravure [34], ce qui a conduit à la conception de sources de plasmas à couplage capacitif (*voir Fig. 1.12*), avec lesquelles on pouvait profiter simultanément des effets chimique et physique de la gravure.

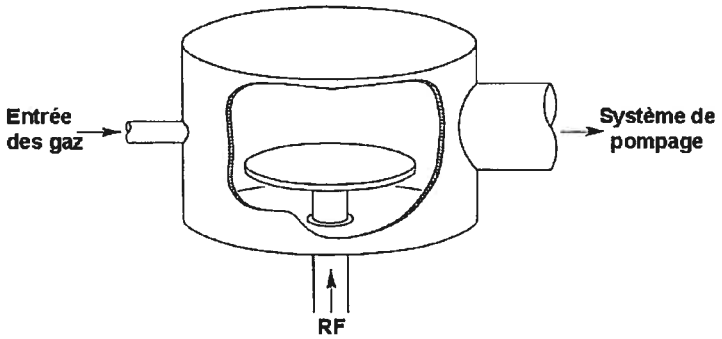

Figure 1.12 : *Schéma d'une décharge capacitive. (D'après [35])*

Bien que les décharges capacitives soient relativement simples conceptuellement, elles souffrent néanmoins de plusieurs limitations pour les applications en gravure. Tout d'abord, la présence d'électrodes internes constitue non seulement une source de contamination non-négligeable, mais peut aussi résulter en une dissipation importante de puissance RF dans la gaine du plasma. Ainsi, même à des niveaux de puissance de l'ordre du kilowatt, les densités de charges demeurent faibles (de l'ordre de 10^8-10^{10} ions ou électrons par cm^3). De plus, l'électrode principale dans ces réacteurs sert non seulement à la création et au maintien de la décharge, mais aussi à l'accélération des ions du plasma vers la surface. Ainsi, l'énergie et le flux d'ions sur le substrat ne peuvent être contrôlés séparément. En conséquence, pour une densité d'espèces chargées raisonnable, on obtient également des ions fortement énergétiques, ce qui peut conduire à un échauffement de la surface et/ou à d'importants dommages au matériau. Par ailleurs, les pressions relativement élevées auxquelles fonctionnent ces

réacteurs (typiquement entre 50 et 200 mTorr) sont également problématiques lorsque des applications en micro-gravure sont envisagées. En effet, la trajectoire des ions accélérés dans la gaine est perturbée par des collisions ion-neutre abondantes, ce qui entraîne inévitablement un élargissement de l'angle solide d'attaque, et par conséquent, une altération de la verticalité des profils de gravure.

Les nombreuses lacunes des décharges capacitives ont grandement motivé le développement de plasmas fonctionnant à très basse pression (inférieure à 50 mTorr) et à haute densité (supérieure à 10^{10} ions ou électrons par cm^3) [4,31,32]. Dans de tels cas, la puissance RF ou micro-onde est couplée au plasma à travers une paroi diélectrique. Ce transfert de puissance souvent non-capacitif est en fait la clé pour l'obtention de faibles chutes de potentiel dans la gaine recouvrant les surfaces internes du réacteur. L'énergie d'accélération des ions est alors typiquement de l'ordre de 10-40 eV, plutôt que de 100-1000 eV dans le cas des décharges capacitives. Cette tension étant toutefois trop faible pour permettre un bombardement ionique efficace, elle est généralement accrue par l'application sur le porte-échantillon d'une tension indépendante couplée au plasma de manière capacitive (polarisation CC et RF). Contrairement aux décharges capacitives, les plasmas de haute densité offrent ainsi un contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions incidents sur le matériau.

Alors que les décharges capacitives bénéficient du chauffage ohmique résultant essentiellement de collisions électron-neutre pour assurer la création et le maintien de la décharge, i.e. [36]

$$\theta_a = \frac{e^2}{m_e} \frac{\nu}{\nu^2 + \omega^2} \overline{E^2}, \qquad (5)$$

où θ_a est la puissance absorbée en moyenne par électron dans le champ électrique haute fréquence (HF) appliqué, e la charge élémentaire de l'électron (en valeur absolue), ν la fréquence de collisions électron-neutre, ω la pulsation du champ HF et $\overline{E^2}$ la valeur quadratique moyenne du champ, les décharges à haute densité peuvent parfois bénéficier d'autres mécanismes qui compensent la diminution de la fréquence de collision en régime de basse pression (*voir Eq. (5)*). Par exemple, certains plasmas de haute densité,

notamment les RCE et Hélicon, bénéficient d'un transfert d'énergie par interaction onde-particule pour assurer le chauffage des électrons primaires. Ce phénomène se traduit par un amortissement de l'onde pouvant résulter, par exemple, de l'amortissement cyclotronique électronique (RCE) [4], ou de l'amortissement de Landau (Hélicon) [31,37].

Le plasma RCE fonctionne dans le domaine micro-onde (communément à 2.45 GHz). La puissance HF est acheminée au plasma par un système de guides d'onde et pénètre dans l'enceinte à travers une paroi diélectrique tel qu'indiqué sur la figure 1.13. Le couplage onde-plasma requiert la propagation d'une onde dont la composante du champ $\boldsymbol{E}$ dans le plan perpendiculaire à un champ magnétique $\boldsymbol{B_0}$ tourne dans le même sens simultanément avec le mouvement cyclotronique des électrons [38]. Si l'on ajuste l'intensité de $\boldsymbol{B_0}$ telle que la fréquence de résonance cyclotronique électronique soit égale à la fréquence de l'onde (875 Gauss pour une fréquence de 2.45 GHz), alors les électrons voient dans leur référentiel propre un champ électrique d'intensité constante qui les accélère de façon continue.

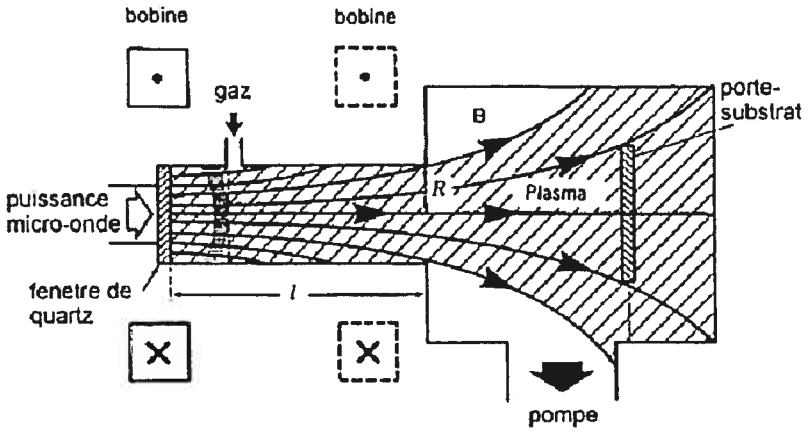

Figure 1.13 : *Schéma d'un réacteur RCE. (D'après [4])*

Les modes Hélicon sont quant à eux excités par une antenne placée autour d'un tube diélectrique tel qu'illustré sur la figure 1.14. La fréquence d'excitation est habituellement de 13.56 MHz et le recours à un champ magnétique pour la création de la

décharge est absolument nécessaire à l'existence de l'onde Hélicon [39]. En principe, ce champ magnétique peut demeurer beaucoup plus faible que celui requis dans le cas des plasmas RCE quoique, en pratique, des centaines de gauss soient employées. L'énergie de l'onde Hélicon est par la suite transférée aux électrons primaires soit par effet Landau, soit par collisions.

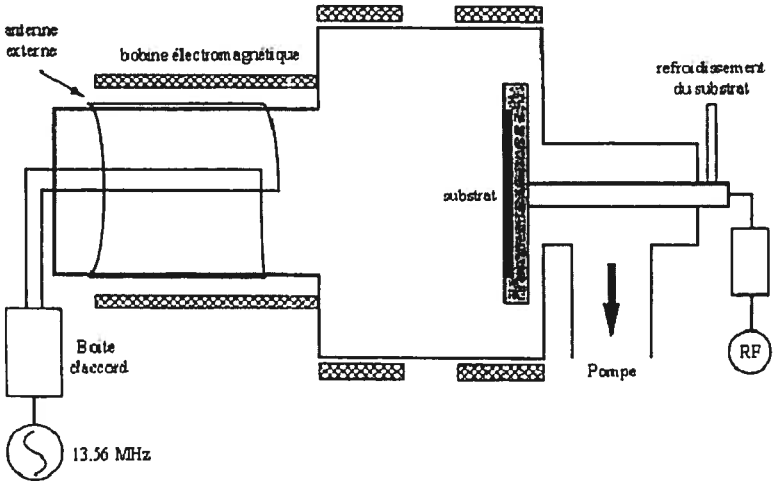

Figure 1.14 : *Schéma d'un réacteur Hélicon. (D'après [4])*

Par opposition aux sources RCE et Hélicon, les sources ICP ne résultent pas de la propagation d'une onde. À basse puissance, le couplage entre l'énergie et le plasma est de type capacitif et résulte de la différence de potentiel entre les extrémités à haute et à basse tension du solénoïde entourant l'enceinte diélectrique comme il est montré sur la figure 1.15. À plus haute puissance, la décharge passe brusquement à un mode inductif. Le plasma est alors alimenté par le champ magnétique alternatif présent à l'intérieur du solénoïde (i.e. par le champ électrique induit). Dans les deux cas, la puissance est transférée du champ électrique au plasma par chauffage ohmique et/ou stochastique. Alors que le chauffage ohmique résulte essentiellement de collisions électron-neutre, le chauffage stochastique provient plutôt de la répulsion des électrons du plasma par le champ électrique de la gaine [4,40]. Ce mécanisme est important à basse fréquence lorsque la longueur d'onde des oscillations est de l'ordre des dimensions de l'enceinte, ce qui est généralement le cas des décharges ICP.

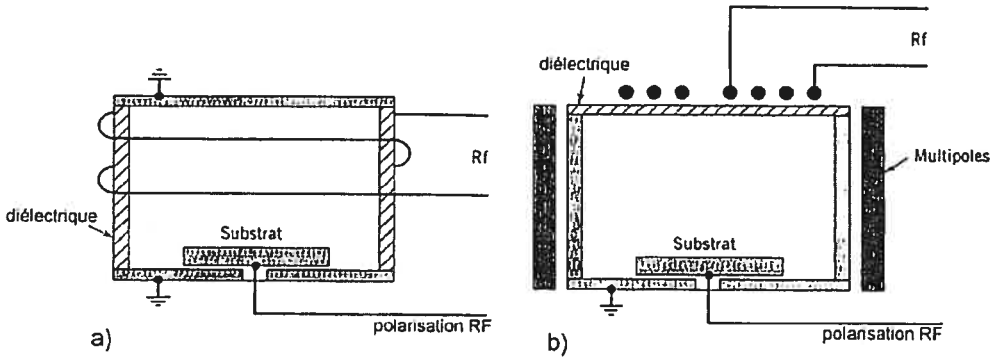

Figure 1.15 : *Schéma de sources ICP d'après [4]. En a), la configuration est cylindrique alors qu'en b), elle est plane. Cette dernière est communément appelée source TCP.*

Finalement, un autre type de décharge à haute densité reposant cette fois sur les principes de propagation et d'absorption d'une onde électromagnétique de surface a vu le jour au début des années 1990. Brièvement, une onde de surface est une onde guidée par une structure plasma-diélectrique [41]. Cette structure est habituellement cylindrique bien que des structures planes puissent aussi être utilisées [42]. Ces sources à plasma possèdent des avantages similaires à ceux de plusieurs autres sources à haute densité, notamment la possibilité d'opérer à des pressions de gaz très réduites, de permettre un contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions et d'être assistées par un champ magnétique. Cependant, contrairement aux sources RCE et hélicon, le recours au confinement magnétique n'est pas nécessaire à l'existence de l'onde, ni au maintien de la décharge, pourvu que la fréquence d'excitation de l'onde ne soit pas trop élevée de manière à toujours bénéficier du chauffage ohmique (i.e., ν/ω ne doit pas être trop faible, Eq. (5)).

Dans ce projet de doctorat, nous avons eu principalement recours à un plasma créé par une onde électromagnétique de surface à 190 MHz. Dans ces conditions, la décharge présente une bonne souplesse en termes de paramètres opératoires (pression du gaz, intensité du champ magnétique, etc.), permettant ainsi une étude paramétrique des propriétés du plasma en corrélation avec celles de la gravure. Le réacteur à onde de surface (réacteur OS) qui sera utilisé est représenté schématiquement sur la figure 1.16.

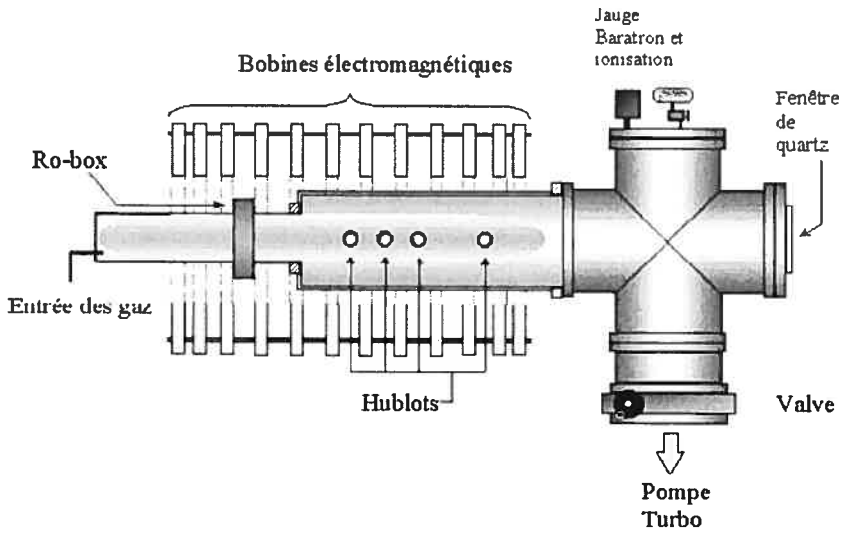

Figure 1.16 : Schéma du réacteur OS.

La structure générale du réacteur OS peut être séparée en deux parties : (*i*) la région de la source entourée d'un tube de silice de 14.6 cm de diamètre et (*ii*) la région du procédé bornée par une enceinte métallique de 28 cm de diamètre. L'excitateur à onde de surface, le Ro-box [43], est disposé autour du tube diélectrique près de la jonction entre les deux enceintes. Un système d'adaptation d'impédance permet de ramener la puissance réfléchie près de zéro. La puissance fournie est alors essentiellement utilisée pour le chauffage des électrons primaires (absorption de l'onde). Le plasma peut être soumis à l'action d'un champ magnétique axial produit par l'action de 12 bobines électromagnétiques et dont l'intensité peut varier de 0 à plus d'un kG. De chaque côté, une série de hublots permet d'accommoder les différents diagnostics (sondes électrostatiques, spectroscopie optique et de masse, onde acoustique ionique, etc.), ainsi qu'un porte-substrat (*voir Fig. 1.17*) alimenté par une source de courant alternative à 13.56 MHz. Bien que le dispositif expérimental actuel ne nous permette pas de mesurer la FDEI des ions incidents, on suppose que la fréquence du système de polarisation RF est suffisamment élevée pour que l'énergie des ions incidents soit donnée par la somme de $\phi_p - \phi_w$ et de la tension d'auto-polarisation comme nous l'avons vu à la section 1.2.1. La surface totale de la plaque polarisée est de 17.5 cm^2.

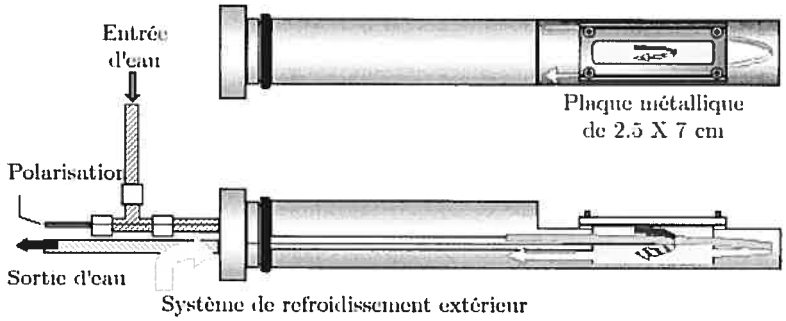

Figure 1.17 : Schéma du porte-substrat pour le réacteur OS.

Bien que la densité de puissance absorbée localement puisse en fait varier d'un type de plasma de haute densité à l'autre, il est primordial de noter que la valeur quadratique moyenne du champ électrique dans le plasma est indépendante du mécanisme de transfert de puissance. En effet, à l'état stationnaire, la puissance absorbée en moyenne par électron θ_a doit exactement compenser la puissance perdue en moyenne par électron θ_p au profit du plasma. Or, θ_p est fixé par les conditions opératoires de la décharge (nature et pression du gaz, configuration et dimension de l'enceinte, fréquence du champ HF et, le cas échéant, intensité du champ magnétique). Par conséquent, θ_a et conséquemment le champ électrique s'ajustent afin de maintenir l'équilibre [36]. Ainsi, bien que les mécanismes de transfert de puissance HF diffèrent d'un type de plasma de haute densité à l'autre, ceux-ci n'auront un effet que sur les propriétés locales du plasma, les valeurs moyennes étant entièrement contrôlées par le bilan de puissance de la décharge, i.e. par les paramètres θ_a et θ_p.

1.5 Conclusion

En somme, le contrôle et l'optimisation d'un procédé de gravure pour la fabrication de dispositifs requièrent une approche multidisciplinaire, touchant à la fois la physique et la chimie des plasmas, la physique et la chimie de l'interaction plasma-matériau ainsi que la caractérisation des matériaux avant et après gravure. Ces différents aspects sont abordés aux chapitres suivants.

Bibliographie du chapitre 1

[1] D.L. Flamm, *Plasma etching an introduction*, D.M. Manos & D.L. Flamm Eds. (Academic Press, California) (1989).

[2] M. Madou, *Fundamentals of microfabrication* (CRC Press, Florida) (1997).

[3] F.D. Egitto, V. Vukanovic, & G.N. Taylor, *Plasma deposition, treatment and etching of polymers*, R. d'Agostino Ed. (Academic Press, California) (1990).

[4] M.A. Lieberman & A.J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing* (Wiley, New York) (1994).

[5] F.F. Chen, *Plasma diagnostics techniques*, R.H. Huddlestone & S.L. Leonard Eds. (Academic Press, New York) (1965).

[6] J.E. Stevens, *Handbook of advanced plasma processing techniques*, R.J. Schul & S.J. Pearton Eds. (Springer, New York) (2000).

[7] B. Petit & J. Pelletier, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 825 (1987).

[8] S.G. Ingram& N.S.J. Bratthwaite, J. Phys. D :Appl. Phys. **21**, 1496 (1988).

[9] E. Kawamura, V. Vadehi, M.A. Lieberman, & C.K. Birdsall, Plasma Sources Sci. Technol. **8**, R45 (1999).

[10] D. Barton, D.J. Heason, R.D. Short, & J.W. Bradley, Meas. Sci. Technol. **11**, 1726 (2000).

[11] M.A. Sobolewski, J. K. Olthoff, & Y. Wang, J. Appl. Phys. **85**, 3966 (1999).

[12] W.M. Holber & J. Forster, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3720 (1990).

[13] B. Petit & J. Pelletier, Rev. Phys. Appl. **21**, 377 (1986).

[14] V.M. Donnelly, *Plasma processing of semiconductors*, P. F. Williams Ed. Nato ASI Series E: Applied Science (Kluwer, Dordrecht) (1997).

[15] J. Pelletier, J. Phys. D :Appl. Phys. **20**, 858 (1987).

[16] J.W. Coburn & H.F. Winters, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 391 (1979).

[17] S. Tachi, K. Tsujimoto, & S. Okudaira, Appl. Phys. Lett. **52**, 616 (1988).

[18] E. Gat, F. Bounasri, M. Chaker, M.F. Ravet, M. Moisan, & J. Margot, Microlectronic Eng. **30**, 337 (1996).

[19] R.A. Gottscho, C.W. Jurgensen, & D.J. Vitkavage, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 2133 (1992).

[20] K.P. Giapis, *Handbook of advanced plasma processing techniques*, R. J. Schul & S.J. Pearton Eds. (Springer, New York) (2000).

[21] S. Delprat, M. Chaker, & J. Margot, J. Appl. Phys. **89**, 29 (2001).

[22] I. Tepermeister, D.E. Ibbotson, J.T.C. Lee, & H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2322 (1994)

[23] R.J. Shul & J.G. Fleming, *Handbook of advanced plasma processing techniques*, R.J. Schul & S.J. Pearton Eds. (Springer, New York) (2000).

[24] A.S. Bergendahl, D.V. Horak, P.E. Barkeman, & D.J. Milk Semicond. Int. **13**, 94 (1990).

[25] J.W. Coburn & H.F. Winters, Appl. Phys. Lett. **55**, 2730 (1989).

[26] H.M. Lee, D.C. Kim, W. Jo, & K.Y. Kim, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1891 (1998).

[27] J. Baliga, Semicond. Int. **22**, 79 (1999).

[28] T. Shibano, T. Takenaga, K. Nakamura, & T. Oomori, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 2080 (2000).

[29] S.W. Pang, J. Electrochem. Soc. **133**, 784 (1986).

[30] J.S. Park, H.J. Park, Y.B. Hahn, G.-C. Yi, & A. Yoshikawa, J. Vas. Sci. Technol. B **21**, 800 (2003).

[31] High-density plasma sources, Design, Physics and performances, O. A. Popov, Ed. (Noyes, New Jersey) (1995).

[32] T.D. Mantei, *Plasma processing of semiconductors*, P. F. Williams Ed. Nato ASI Series E: Applied Science (Kluwer, Dordrecht) (1997).

[33] S.M. Irving, Solid State Technol. **14-5**, 47 (1971).

[34] H.N. Yu, R.H. Dennard, T.H.P. Chang, C.M. Osburn, V. Dilonardo, & H.E. Luhn, J. Vac. Sci. Technol. **12**, 1297 (1975).

[35] J.W. Coburn, *Handbook of advanced plasma processing techniques*, R. J. Schul & S.J. Pearton Eds. (Springer, New York) (2000).

[36] M. Moisan, Belvac News (Organe officiel de la Société Belge de Vacuologie), Première partie : **15**(1), 10 (1999), Deuxième partie : **15**(2), 15 (1999).

[37] F.F. Chen, Plasma Phys. and Cont. Fus. **33-4**, 339 (1991).

[38] J. Margot & M. Moisan, J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, 1765 (1991).

[39] F.F. Chen, High-density plasma sources, Design, Physics and performances, O. A. Popov, Ed. (Noyes, New Jersey) (1995).

[40] J.-P. Boeuf & A. Merad, *Plasma processing of semiconductors*, P. F. Williams Ed. Nato ASI Series E: Applied Science (Kluwer, Dordrecht) (1997).

[41] J. Margot & M. Moisan, *Plasma processing of semiconductors*, P. F. Williams Ed. Nato ASI Series E: Applied Science (Kluwer, Dordrecht) (1997).

[42] H. Sugai, I. Ghanashev, & M. Nagatsu, Plasma Sources Sci. Technol. **7**, 192 (1998)

[43] M. Moisan & Z. Zakrezewski, J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, 1025 (1991).

CHAPITRE 2
Caractérisation des plasmas de haute densité

2.1 Introduction

Tel que mentionné au chapitre 1, la gravure par plasma résulte de l'interaction simultanée des espèces neutres et ioniques de la décharge avec le matériau. Par conséquent, une étude exhaustive des propriétés de la décharge s'impose. Cette étude permet, d'une part, de bien maîtriser la physique du plasma comme tel, mais aussi de déterminer les conditions opératoires optimales pour la gravure. De plus, comme nous le verrons aux chapitres 3 et 4, c'est grâce à la corrélation entre les propriétés physico-chimiques de la décharge et celles de la gravure que l'on peut identifier les mécanismes de gravure dominants pour le cas particulier du matériau à l'étude.

Pour caractériser les plasmas de haute densité, plusieurs diagnostics donnant accès à une panoplie de paramètres sont disponibles. À titre d'exemple, citons les sondes électrostatiques pour mesurer la densité d'ions positifs, la température électronique et, pour les plasmas non-magnétisés, la densité d'électrons [1,2]. D'autres diagnostics tels que la spectrométrie de masse, la spectroscopie optique d'émission et d'absorption, le photodétachement des ions négatifs induit par laser, les ondes acoustiques ioniques, la fluorescence induite par laser, et l'actinométrie sont aussi très utilisés pour la caractérisation des espèces excitées, neutres et ioniques [3,4,5,6]. Ces diagnostics et leur validité pour la caractérisation des plasmas de basse pression soumis à un champ magnétique ont fait l'objet de plusieurs mémoires et thèses antérieurs et ne seront donc pas discutés ici. Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter l'un de ces ouvrages [7,8,9,10] et les articles auxquels ils ont donné lieu [11,12,13,14,15,16,17].

Plusieurs travaux rapportés dans la littérature font état de mesures expérimentales réalisées dans des réacteurs à plasma de haute densité (e.g. ICP, RCE et OS). Dans les gaz nobles comme l'argon, la phase gazeuse est essentiellement composée d'atomes d'argon neutre, d'ions Ar^+ et d'électrons, ce qui en fait des plasmas relativement simples. Dans les gaz moléculaires, surtout ceux qui sont électronégatifs comme Cl_2, O_2, SF_6 ou CF_4, une plus grande variété d'espèces neutres et chargées (positivement et négativement) coexistent dans le plasma, rendant ainsi l'étude de la physico-chimie de la décharge beaucoup plus complexe. Dans ce chapitre, nous décrivons les propriétés du plasma de haute densité OS décrit au chapitre 1 dans deux types de gaz pertinents pour la gravure: (*i*) les gaz non-réactifs comme l'argon pour les études de pulvérisation et (*ii*) les gaz réactifs tels le Cl_2 et le SF_6 pour les études de gravure chimique spontanée et chimique assistée par les ions.

2.2 Cinétique des plasmas non-réactifs : le cas du plasma d'argon

La connaissance approfondie du plasma fait appel à une étude paramétrique de l'influence des conditions opératoires (e.g. puissance absorbée, pression du gaz,

intensité du champ magnétique, etc.) sur les caractéristiques fondamentales de la décharge (densité et température des espèces neutres et chargées). Dans cette section, nous examinons la distribution spatiale ainsi que l'influence des conditions opératoires sur les propriétés du plasma OS d'argon produit à très basse pression (i.e. inférieure à 10 mTorr) et soumis à un champ magnétique axial. Notons que toutes les mesures présentées ici ont été obtenues au moyen d'une sonde électrostatique [7,8,9,10].

2.2.1 Distribution spatiale de la densité d'ions du plasma

La figure 2.1 montre la distribution radiale de la densité d'ions positifs n_+ du plasma OS d'argon à 1 mTorr et 250 W pour B_0=0 G ainsi que pour B_0=800 G. Sans champ magnétique, la figure 2.1 indique que n_+ demeure quasi-constant autour de 10^{10} ion par cm^3 sur la totalité du rayon. En présence d'un champ magnétique axial suffisant (e.g. B_0=800 G), le plasma présente deux régions distinctes. Pour un rayon inférieur à environ 7 cm, la densité du plasma demeure relativement constante autour de 4×10^{11} cm^{-3}. Elle chute de manière importante pour $r \geq 7$ cm. On voit donc que le champ magnétique sert à confiner le plasma dans la région centrale, résultant alors en un accroissement d'un ordre de grandeur de la densité d'ions positifs dans cette région.

La figure 2.2 présente la distribution axiale de la densité d'ions positifs mesurée sur l'axe du réacteur OS d'argon pour B_0=0, 200 et 800 G. À l'évidence, n_+ montre un maximum à une position axiale donnée, et ce, pour toutes les valeurs de B_0 examinées. Bien que la valeur absolue de n_+ augmente avec B_0 à une position axiale donnée, la figure 2.2 montre toutefois que la distribution axiale de la densité d'ions positifs demeure similaire pour toutes les valeurs du champ magnétique. Ainsi, dans les conditions étudiées, le plasma tend à occuper tout l'espace disponible, la longueur axiale de la décharge étant limitée par les dimensions physiques de l'enceinte.

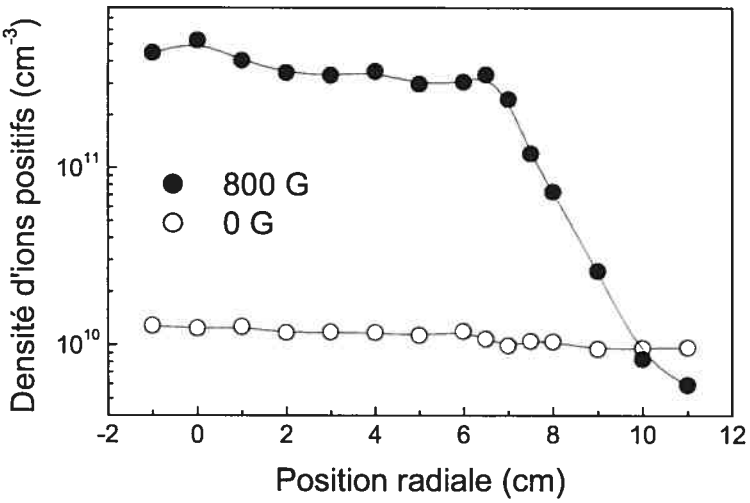

Figure 2.1 : *Influence de l'intensité du champ magnétique axial sur la distribution radiale de la densité d'ions positifs obtenue dans un plasma OS d'argon. Les mesures ont été prises à 54 cm de l'excitateur pour P_{abs}= 250 W et p=1 mTorr.*

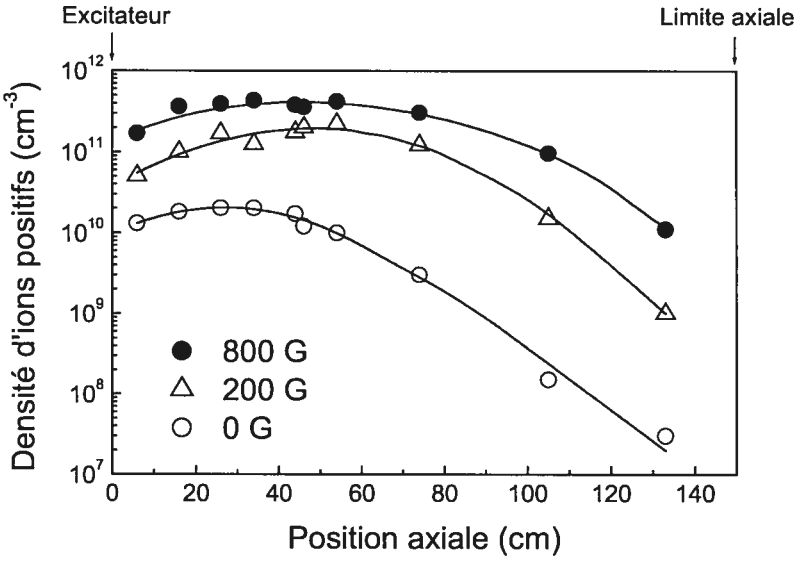

Figure 2.2 : *Influence de l'intensité du champ magnétique axial sur la distribution axiale de la densité d'ions positifs obtenue dans un plasma OS d'argon. Les mesures ont été prises sur l'axe du réacteur pour P_{abs}= 250 W et p=1 mTorr.*

Sur la figure 2.2, on remarque que la densité présente un maximum à une position axiale donnée. Ce phénomène se distingue de celui observé pour les plasmas OS à plus haute pression pour lesquels le plasma n'occupe pas nécessairement toute la longueur de l'enceinte, la densité décroissant de l'excitateur vers la fin de la colonne [18,19,20,21]. Ceci résulte du fait que, dans les conditions de la figure 2.2, la température des électrons n'est pas en équilibre local avec le dépôt de puissance de l'onde à cause du grand libre parcours moyen des électrons. Ces résultats s'expliquent qualitativement et jusqu'à un certain point quantitativement dans le cadre d'un modèle fluide à deux dimensions [11,22]. Pour s'en convaincre, examinons la figure 2.3 qui présente la distribution spatiale du plasma déterminée par ce modèle pour la géométrie du réacteur OS décrite au chapitre 1 (*voir Fig. 1.16*). Le point z=0 correspond à la position de l'excitateur. Les prédictions de ce modèle sont clairement consistantes avec les mesures expérimentales présentées dans les figures 2.1 et 2.2. En effet, la distribution axiale de la densité de particules chargées montre bel et bien un maximum à une position axiale donnée et le plasma occupe toute la longueur de la partie du réacteur se situant en avant de l'excitateur. En absence de champ magnétique, la figure 2.3 indique également que le plasma n'est pas confiné, ce qui explique le profil radial quasi-uniforme observé à la figure 2.1. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué au système, le plasma est confiné radialement selon un rayon similaire à celui du cylindre de faible diamètre, en accord avec les mesures expérimentales de la figure 2.1. Notons que l'effet de confinement résulte de la diminution de la diffusion des particules chargées dans la direction perpendiculaire au champ magnétique [11,22].

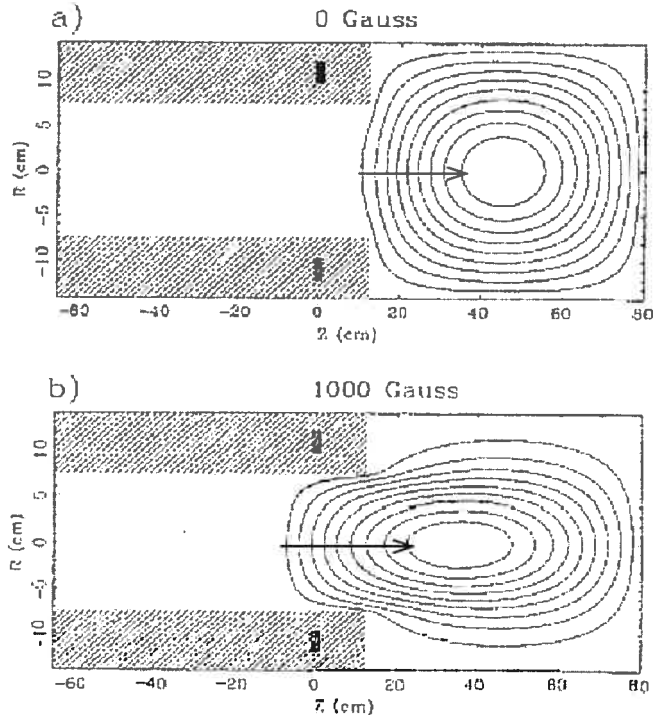

Figure 2.3 : *Distribution de la densité d'ions positifs dans un plasma OS d'argon. Les conditions opératoires sont : p= 1 mTorr, P_{abs}=250 W et B_0=0 (Fig. 2.3a) et 1000 G (Fig. 2.3b). (D'après [11])*

2.2.2 Influence de la pression du gaz et de l'intensité du champ magnétique

La figure 2.4 montre l'influence de B_0 sur les valeurs expérimentales de n_+. On remarque qu'une augmentation de B_0 entraîne un accroissement important de la densité suivi d'une région de saturation pour B_0 supérieur à environ 500 G. Ainsi, pour des champs magnétiques suffisamment grands, le transport radial est si faible que les pertes par diffusion sont alors assurées par la diffusion axiale seulement, celle-ci étant indépendante de B_0 [11,22]. En présence du porte-substrat utilisé pour la gravure, la densité d'ions positifs chute par environ un facteur 2 dans la région de saturation et par un facteur 1.4 pour B_0=0 G. À l'évidence, cette diminution résulte d'une réduction de la longueur effective de l'enceinte, ce qui conduit à une augmentation des pertes par diffusion axiale. Pour B_0=0 G, l'effet du porte-substrat est moins notable que pour $B_0 \geq 500$ G. Ceci dérive de l'importance de la diffusion radiale pour B_0=0 G qui diminue la contribution relative de la diffusion axiale en présence du porte-substrat.

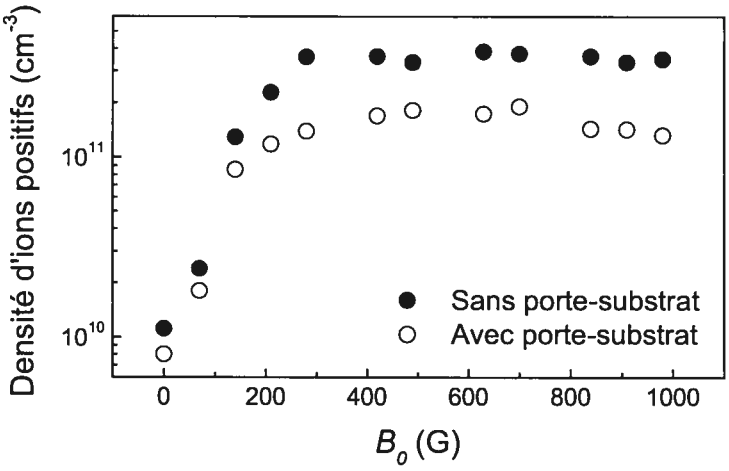

Figure 2.4 : *Influence de l'intensité du champ magnétique sur la densité d'ions positifs mesurée sur l'axe du réacteur à 54 cm de l'excitateur avec et sans porte-substrat. Les conditions opératoires sont : p= 1 mTorr et P_{abs}=250 W.*

Pour la gravure des matériaux, le recours à un champ magnétique présente ainsi un avantage évident. En effet, suite au confinement, la densité d'ions positifs augmente de manière considérable, ce qui permet d'accroître le taux de bombardement ionique de la surface, et conséquemment, la vitesse de gravure physique. Par contre, le recours au confinement magnétique peut conduire à des problèmes d'inhomogénéités radiales du plasma, ce qui peut éventuellement réduire l'uniformité macroscopique du procédé de gravure des substrats de grande taille. Pour de telles applications, le recours à des plasmas non magnétisés est davantage recherché. Dans de tels cas, l'obtention de densités d'ions positifs plus importantes (et donc de vitesses de gravure physique plus adéquates) s'avère toujours possible via une augmentation significative de la puissance introduite dans le plasma [11,22].

La pression du gaz peut aussi influencer la gravure physique des matériaux notamment par la réduction de la mobilité des ions incidents et des espèces éjectées à plus haute pression (diminution du libre parcours moyen) et par une variation des propriétés de la décharge. À cet égard, la figure 2.5 montre l'influence de la pression du gaz sur la densité d'ions positifs obtenue sur l'axe du plasma en absence du porte-

substrat dans la région de champ magnétique où la densité ionique est maximum (B_0~600 G). On remarque que n_+ augmente par environ un facteur 10 entre 0.1 et 4 mTorr où se situe le maximum (autour de 10^{12} cm^{-3}), puis décroît lentement. Bien que la valeur locale de n_+ puisse présenter un maximum à une pression donnée, notons que la densité moyenne d'ions positifs du plasma croit continûment avec la pression [16,23].

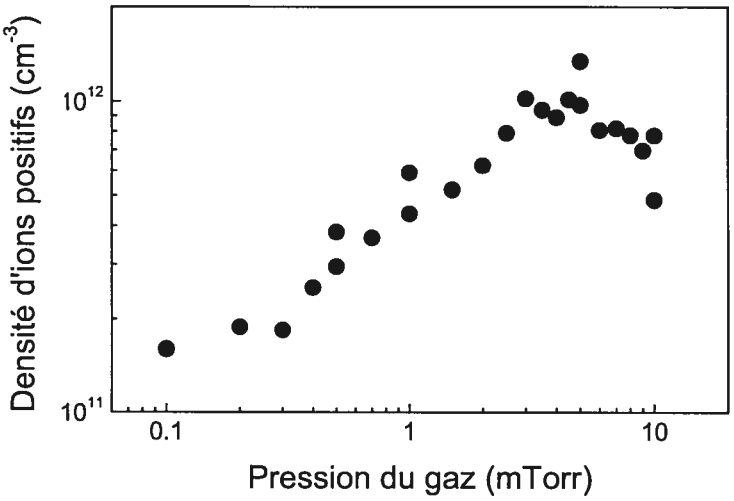

Figure 2.5 : *Influence de la pression du gaz sur la densité d'ions positifs. Les mesures ont été effectuées sans porte-substrat sur l'axe du plasma, à 54 cm de l'excitateur.* P_{abs}*=250 W,* B_0*=600 G.*

Il existe ainsi deux moyens de faire varier les propriétés du plasma d'argon, (*i*) augmenter la puissance absorbée, ce qui permet d'augmenter proportionnellement la densité moyenne de particules chargées ou (*ii*) varier les conditions opératoires notamment la pression, l'intensité du champ magnétique et les dimensions de l'enceinte, ce qui permet de modifier la cinétique réactionnelle de la décharge, et ainsi la densité d'ions positifs incidents sur la surface.

2.3 Cinétique des plasmas réactifs : le cas des plasmas Ar/Cl_2 et Ar/SF_6

Afin d'être en mesure de bénéficier d'effets chimiques lors de la gravure, on utilise en général des gaz halogénés tels que le Cl_2 et le SF_6. Par contre, la cinétique de

tels plasmas est beaucoup plus complexe que dans l'argon. En effet, le plasma est alors composé non seulement d'un plus grand nombre d'espèces neutres et chargées positivement, mais également d'ions négatifs. Dans cette section, nous décrivons la cinétique des espèces neutres et chargées dans les plasmas de Ar/Cl_2 et de Ar/SF_6. Afin de simplifier cette étude, tout en mettant en évidence la physique et la chimie dominante de ces plasmas, nous nous sommes d'abord intéressés au cas du chlore pur, l'un des cas les plus simples vu le relativement faible nombre d'espèces neutres et chargées du plasma (Cl, Cl_2, Cl^+, Cl_2^+, Cl^- et électrons). En se basant sur les résultats obtenus, nous avons ensuite pu attaquer le cas de chimies plus complexes notamment SF_6, Ar/Cl_2 et Ar/SF_6.

2.3.1 Cinétique du plasma de Cl_2

Nous avons examiné la cinétique du plasma de chlore en utilisant des approches expérimentale et théorique. Pour les mesures expérimentales, nous avons mis au point une série de diagnostics, notamment l'actinométrie pour caractériser certaines espèces neutres du plasma, les sondes électrostatiques pour la densité d'ions positifs, la spectrométrie de masse pour déterminer la distribution par espèce des neutres et des ions positifs, et finalement, les ondes acoustiques ioniques pour la densité d'ions négatifs. Afin d'interpréter nos résultats, nous avons également mis au point un modèle fluide à une dimension dans lequel les effets bidimensionnels sont traités de manière approximative. L'article suivant présente les résultats de cette étude. La référence complète de la publication est L. Stafford, J. Margot, F. Vidal, M. Chaker, K. Giroux, J.-S. Poirier, A. Quintal-Léonard, et J. Saussac, « Kinetics driving high-density chlorine plasmas », J. Appl. Phys. **98**, 063301 (2005). Ma contribution à ce travail ainsi qu'à tous les autres articles qui seront présentés dans cette thèse est résumée à l'annexe 1.

Kinetics driving high-density chlorine plasmas

L. Stafford and J. Margot
Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

F. Vidal and M. Chaker
INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, Québec, Canada

K. Giroux, J.-S. Poirier, A. Quintal-Léonard and J. Saussac
Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

A simple fluid model was developed in order to investigate the driving kinetics of neutral and charged species in high-density chlorine plasmas. It was found that the dissociation degree of Cl_2 molecules is directly linked to the power balance of the discharge which controls the electron density. The model was also used to identify those reactions that could be neglected in the particle balance of charged species and those that must be included. Our results further indicate that diffusion losses need to be considered up to a pressure that depends on magnetic field intensity and reactor aspect ratio. Finally, it is shown that the dominant charged carriers are linked to the dissociation level of Cl_2 molecules.

I. Introduction

The last two decades have seen the development and characterization of high-density plasma sources aimed at improving the performances of deep sub-micron etching in the microelectronic industry. While intense research efforts are devoted to the use of such plasmas for etching purposes, there is comparatively little information available concerning the gas-plasma phase and its interaction with surfaces. In order to meet the increasingly stringent etching production requirements arising from the fabrication of advanced electronic, opto-electronic and photonic integrated devices, the process latitude has considerably been reduced and therefore requires an excellent control of the discharge physics and chemistry. In this context, a thorough understanding of the plasma characteristics is absolutely crucial.

The major difficulty in characterizing reactive plasma discharges commonly used in etching applications (O_2, Cl_2, BCl_3, CH_4, SF_6, CF_4, etc.) consists in dealing with the large number of neutral and positive or negative ion species present simultaneously in the plasma. Many plasma diagnostics have been developed in order to quantitatively analyze neutral and charged species in reactive high-density plasmas.[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12] Many plasma models have also been proposed using various simplifications to make the calculations tractable.[11,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28] For example, global models have been employed by several authors to describe high-density plasmas in halogenated atmospheres such as Cl_2, O_2, Ar/O_2 (see e.g. refs. [8,13,21,22]). One and two dimensional models have also been proposed (see e.g. refs. [16,17,20,25,25]). Even though two-dimensional (2D) models are powerful and realistic in providing the detailed spatial structure of the plasma, they require a prohibitive computation time that may not be necessary when the goal is to investigate first-order effects of changing reactor operating parameters or to identify the overall physical and chemical mechanisms governing the discharge.

The present work focuses on the identification of the kinetics driving reactive high-density plasmas having in mind to keep modeling as simple as possible. In

this context, we have developed a simple one-dimensional (1D) fluid model in which the 2D effects are treated in an approximate way. This model is intended to describe a chlorine high-density plasma produced at very low-pressure (10 mTorr or less) in both magnetized and unmagnetized conditions. In the following, the calculated densities of electrons, Cl, Cl_2, Cl^+, Cl_2^+ and Cl^- are compared to experimental measurements obtained in a high-density plasma reactor sustained by electromagnetic surface waves. In Sec. II, we present the experimental details of the plasma reactor and diagnostics while Sec. III is devoted to the description of the model. The experiment and modeling results are then compared in Sec. IV. This is followed in Sec. V by a detailed discussion on the dominant creation and losses mechanisms of the various neutral and charged species. The relative importance of volume reactions with respect to diffusion in the particle balance of charged species is also discussed. Finally, we conclude in Sec. VI.

II. Experimental setup and diagnostics

The high-density plasma to be modeled is schematically shown in Fig. 1. It is based on the propagation of a 190 MHz electromagnetic surface wave, excited using a gap-type wave launcher, namely a Ro-Box.[29] At this specific frequency, the plasma can easily be produced in the very low-pressure regime (mTorr or sub-mTorr range), using or not a magnetic confinement. The plasma is created in a 14.6 cm diameter fused silica tube (85 cm long) and expands from the source region into a large 28 cm diameter stainless steel processing chamber (145 cm long). Both in the source region and the downstream chamber, the plasma can be confined by the action of an axial magnetic field of excellent spatial uniformity, whose strength B_0 can be varied continuously from 0 to about 1 kG. In the present work, unless otherwise specified, the absorbed RF power is kept constant at 250 Watts, giving an averaged power density of about 2.5 mW/cm^3. The gas pressure can be varied from 0.1 to about 10 mTorr by adjusting either the chlorine flow rate (between 5 and 10 sccm), or a throttle valve located at the entrance of the pumping system.

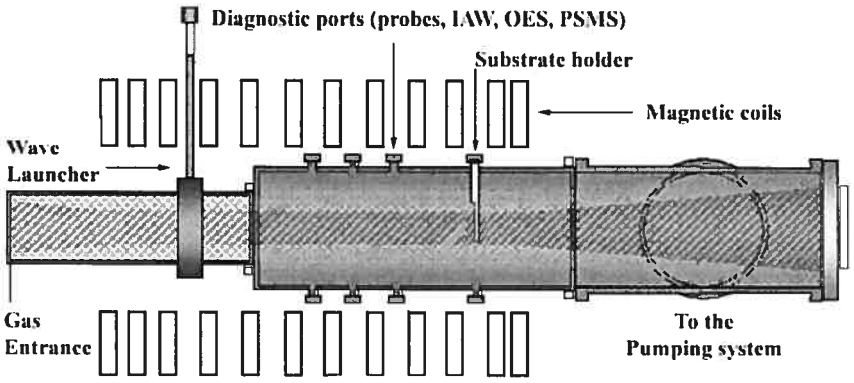

***Fig. 1** : Schematic drawing of the high-density plasma reactor.*

The diagnostics used for plasma characterization are the following: (*i*) actinometry on Cl_2 molecules to determine the Cl and Cl_2 density; (*ii*) ion mass spectrometry using a plasma sampling mass spectrometer (PSMS) to obtain the relative density of Cl^+ and Cl_2^+; (*iii*) Langmuir probes for the total positive ion density; and (*iv*) ion acoustic waves to measure the negative-to-positive ion density ratio.

The Cl_2 density n_{Cl2} was obtained by actinometry on Cl_2 molecules according to the zero-power extrapolation technique proposed by Donnelly.[1] Using xenon as the actinometer gas, we have measured the intensity of the Cl_2 band at 306 nm (I_{Cl2}) and of the Xe I line at 823.2 nm (I_{Xe}). From the work of Donnelly,[1] n_{Cl2} is given by

$$n_{Cl2} = a\left(I_{Cl2}/I_{Xe}\right), \tag{1}$$

where a is a constant of proportionality determined from the extrapolation of the Cl_2–to-Xe emission ratio at zero power. As for the density of Cl atoms n_{Cl}, it can be deduced from the mass balance according to

$$n_{Cl} = 2\left(n_{Cl2}^0\left(\frac{T_n^0}{T_n}\right) - n_{Cl2}\right), \tag{2}$$

where T_n^0 and T_n are the neutral gas temperature with the plasma off and on respectively. We assume that $T_n = T_n^0 \approx 300\,\mathrm{K}$, as supported by both unpublished

measurements that we have performed in similar plasma conditions and the results of Donnelly and Malyshev[30] in the low power density regime of an inductively coupled chlorine plasma. In Eq. (2), n^0_{Cl2} corresponds to the Cl_2 density before plasma ignition. It is calculated from the ideal gas law $n^0_{Cl2}\left(\mathrm{m}^{-3}\right) = p^0_{Cl2}/\left(7.5\ k_B T^0_n\right)$, where p^0_{Cl2} (mTorr) is the gas pressure with the plasma off and k_B the Boltzmann constant (J/K).

The relative density of Cl^+ and Cl_2^+ was determined by means of a PSMS.[31] The ions are sampled from a 200 μm diameter aperture mounted across the magnetic field lines at 40 cm from the wave launcher gap. Note that the presence of significant magnetic shielding in the PSMS prevents any significant deviation of the ion trajectories. The concentration fraction ξ_x of the species x is calculated by[31]

$$\xi_x = I_x/\left(I_{Cl_2^+} + I_{Cl^+}\right), \qquad (3)$$

where I_x is the signal intensity of the PSMS for each selected ion x (Cl^+ and Cl_2^+).

Using PSMS measurements, we have determined the absolute density of Cl^+ and Cl_2^+ by multiplying their concentration fraction ξ_x by the total positive ion density obtained from a single, cylindrical, rf-compensated Langmuir probe. Note that, in general, the probe characteristics can be strongly affected by the presence of a static magnetic field as well as negative ions. However, for our experimental conditions, the positive ion current is only weakly affected by the magnetic field because: (*i*) the ion Larmor radius is much larger than the probe radius, and (*ii*) the probe axis is oriented perpendicularly to the field lines.[32] In addition, the relatively good linearity observed when plotting the negative current logarithm as a function of the probe voltage suggests that negative ions only slightly contribute to the total current.[33] Thus, the total positive ion density n_+ was obtained from the ion saturation current using the Allen, Boyd, and Reynolds theory[34] and considering an effective positive ion mass $\overline{M_+}$. Since each positive ion brings a $1/\sqrt{M_{+i}}$ contribution to the ion saturation current, $\overline{M_+}$ is given by[35]

$$\overline{M_+} = \left(\sum_i \xi_i / \sqrt{M_{+i}} \right)^{-2}, \qquad (4)$$

where summation is performed over all positive ion species in the plasma (Cl^+ and Cl_2^+), M_{+i} being the mass of the ith positive ion species.

The negative ion density was measured using ion acoustic waves (IAWs) excited and detected using two planar antennas (each made of platinum disk of 3 mm diameter) facing each other. One antenna was maintained at a fixed position while the other was moved mechanically over about 1 cm. The apparent phase velocity of the wave was measured from the resulting interferogram. Using the general dispersion equation of IAWs for electronegative plasmas, the apparent (Doppler-shifted) phase velocity v_ϕ' can be expressed as[6]

$$v_\phi' = c_s \sqrt{\frac{1}{1+k^2\lambda_{De}^2} \frac{1+\varepsilon/\delta}{1-\varepsilon} + 3\tau} \pm U, \qquad (5)$$

where $c_s = \sqrt{k_B T_e / \overline{M_+}}$ is the usual ion acoustic speed, k the wavenumber, λ_{De} the electron Debye length, $\varepsilon = n_-/n_+$ the negative-to-positive ion density ratio, $\delta = \overline{M_-}/\overline{M_+}$ the negative-to-positive ion mass ratio, and $\tau = T_i/T_e$ the ion-to-electron temperature ratio. In order to eliminate the contribution of the ion drift velocity U, v_ϕ' was measured twice for each experimental condition, simply reversing the roles of the two antennas. The drift velocity lies in the 200-1200 m/s range, which accounts for about 30% of the measured velocity at low pressure (0.2 mTorr) and for 5% at higher pressure (2 mTorr). It was assumed that $\tau \approx 0.14$ as in ref. [6] and $\overline{M_-} = 35$ a.m.u. (Cl^- only), whereas n_+, T_e and $\overline{M_+}$ were determined by Langmuir probes and PSMS. Note that we have verified that varying the value of τ has only little influence on the negative ion densities. The negative ion density can therefore be calculated from the measured values of v_ϕ' using Eq. 5. Finally, the electron density n_e was calculated assuming quasi-neutrality $n_e = n_+ - n_-$.

III. Description of the model

The model is based on fluid equations in which the particle balance equations for electrons, Cl, Cl_2, Cl^+, Cl_2^+ and Cl^- are solved together with the corresponding flux equations and the energy balance equation. For simplicity, the model is isothermal, which means that power deposition is considered as spatially uniform, and we use the drift-diffusion approximation.[36] Since chlorine is an electronegative gas, a simple quasi-neutral model cannot be used so that the space-charge electric field needs to be computed in details by solving Poisson's equation. In these conditions, the set of equations to be solved takes the following form

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_k = S_k , \tag{6}$$

$$\vec{J}_k = \pm n_k \mu_k \vec{E} - D_k \vec{\nabla} n_k , \tag{7}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = e\left(-n_e - n_{Cl^-} + n_{Cl_2^+} + n_{Cl^+}\right) \Big/ \varepsilon_0 , \tag{8}$$

$$P_V = \overline{n}_e \Theta , \tag{9}$$

where k=1-6 indicates one of the 6 species considered, n_k being the density of the species k, J_k being its flux, S_k being its source term (volume creation minus volume losses), D_k and μ_k being its free diffusion coefficient and mobility respectively given by[37]

$$D_k = \frac{k_B T_k / m_k \nu_k}{1 + \left(q_k B_0 / m_k \nu_k\right)^2} , \tag{10}$$

$$\mu_k = \frac{|q_k| / m_k \nu_k}{1 + \left(q_k B_0 / m_k \nu_k\right)^2} . \tag{11}$$

Here, T_k is the temperature of the species k, m_k is its mass, q_k is its charge, and ν_k is its collision frequency for momentum transfer.[28] In Eqs. (7) and (8), E corresponds to the space-charge electric field. In Eq. (9), P_V is the average power absorbed by the plasma per volume unit and Θ is the average power absorbed per electron.[32,36] Note that under steady-state conditions, Θ is also equal to the average power dissipated per electron.[38] It is calculated by summing the power losses due to all electron-neutral collision processes in the volume (for simplicity, the ion and

electron kinetic energy loss to the wall were neglected in the power balance). In the range of pressures investigated here, only inelastic collisions such as electron-impact ionization and excitation play a significant role. The list of electron-neutral collisions affecting the electron energy loss in chlorine discharges with their corresponding reaction rate is given in ref. [15].

In cylindrical coordinates, Eq. (6) can be written as

$$\frac{\partial n_k}{\partial t}+\frac{1}{r}\frac{\partial\left(rJ_{kr}\right)}{\partial r}+\frac{\partial J_{kz}}{\partial z}=S_k\,. \tag{12}$$

Under the conditions of interest here, it may happen that the axial contribution in Eq. (12) is not completely negligible. For this reason, rather than completely canceling it while still avoiding the problem of solving a complete 2D model, this term was treated as an adjustable constant of the form $-(D_a/\Lambda^2)n_k$ where D_a is taken as the ambipolar diffusion coefficient and $\Lambda=L/\pi$ is an axial diffusion length, L being the reactor length. The radial component of Eq. (7) can be expressed as

$$J_{kr}=\pm n_k\mu_k E_r-D_k\frac{\partial n_k}{\partial r}\,. \tag{13}$$

Moreover, neglecting the axial component of the electric field in Eq. (8) yields

$$\frac{1}{r}\frac{\partial\left(rE_r\right)}{\partial r}=\frac{e}{\varepsilon_0}\left(-n_e-n_{Cl^-}+n_{Cl_2^+}+n_{Cl^+}\right). \tag{14}$$

The source terms appearing in Eq. (12) are given by the general expression

$$S_k=\sum_j\beta_j n_k n_j\,, \tag{15}$$

where summation is performed on all the reactions involving a density change of the species k. The reaction set considered in the present model and the corresponding reaction rates β_j are presented in Table I (from refs.[15,31,39]).

***Table I** : Chlorine reaction set*

#	Mechanism	Reaction	Rate (cm^3/s)
1	Electron-impact ionization of Cl_2	$Cl_2 + e^- \rightarrow Cl_2^+ + 2e^-$	$\beta_1 = 9.214\times10^{-8}\exp(-12.9/T_e)$
2	Electron-impact ionization of Cl	$Cl + e^- \rightarrow Cl^+ + 2e^-$	$\beta_2 = \sqrt{T_e/12.96}\exp(-12.96/T_e)\sum_{i=0}^{5} a_i\left[\log(1$ $a_0 = 1.419\times10^{-7}$; $a_1 = -1.864\times10^{-8}$; $a_3 = 3$ $a_4 = -3.54\times10^{-9}$; $a_5 = -2.915\times10^{-8}$
3	Dissociative ionization of Cl_2	$Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^+ + Cl + 2e^-$	$\beta_3 = 3.881\times10^{-8}\exp(-15.5/T_e)$
4	Electron-impact detachment	$Cl^- + e^- \rightarrow Cl + 2e^-$	$\beta_4 = 2.627\times10^{-8}\exp(-5.375/T_e)$
5	Dissociative recombination	$Cl_2^+ + e^- \rightarrow 2Cl$	$\beta_5 = 5.1\times10^{-7}(0.025/T_e)^{0.43}$
6	Dissociative attachment	$Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^- + Cl$	$\beta_6 = 3.69\times10^{-10}\exp\left(\sum_{i=1}^{5} a_i/T_e^i\right)$ $a_1 = -1.68$; $a_2 = 1.457$; $a_3 = -0.44$; $a_4 = 0.0572$; $a_5 = -0.0026$
7	Ion-ion recombination	$Cl_2^+ + Cl^- \rightarrow Cl_2 + Cl$	$\beta_7 = 5\times10^{-8}$
8	Ion-ion recombination	$Cl^+ + Cl^- \rightarrow 2Cl$	$\beta_8 = 5\times10^{-8}$
9	Polar dissociation	$Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^- + Cl^+ + e^-$	$\beta_9 = 8.549\times10^{-10}\exp(-12.65/T_e)$
10	Charge transfer	$Cl^+ + Cl_2 \rightarrow Cl_2^+ + Cl$	$\beta_{10} = 5.4\times10^{-10}$
11	Electron-impact dissociation	$Cl_2 + e^- \rightarrow 2Cl + e^-$	$\beta_{11} = 3.80\times10^{-8}\exp(-3.824/T_e)$
12	Surface recombination	$Cl + Wall \rightarrow 1/2\ Cl_2$	

The equation system is solved using usual boundary conditions

$$J_{kr}(0) = 0; \tag{16}$$

$$n_{\pm}(R) = 0; \tag{17}$$

$$J_{er}(R) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{8T_e}{\pi m_e}}n_e(R); \tag{18}$$

$$J_{Clr}(R) = \frac{\gamma}{4}\sqrt{\frac{8T_n}{\pi m_{Cl}}}n_{Cl}(R); \tag{19}$$

$$J_{Cl_2r}(R) = -\frac{1}{2}J_{Clr}(R); \tag{20}$$

where R is the vessel radius and γ the surface Cl-Cl recombination coefficient characterizing the interaction of Cl atoms with the wall.

Testing of the model was performed by comparison of the cross-section average densities $\overline{n_x}$ of the various neutral and charged species x according to

$$\overline{n_x} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R \int_0^{2\pi} n_x \, r dr d\phi . \qquad (21)$$

Such a comparison allows smoothing out the radial variations of the densities that may be sensitive to the exact power distribution profile.

The values of γ and L are input free parameters that were determined by fitting the predictions of the model to the experimental data. The other input parameters used are P_V=2.5 mW/cm^3, T_n=300 K, and R=14 cm. Figure 2 shows the influence of gas pressure on the electron density for different values of the reactor length L in magnetized plasma conditions (B_0=600 G), using γ=0.02. Clearly, the best agreement between model and experiment occurs for L=150 cm, which is consistent with the dimension of the processing chamber. This indicates that the crude approximation made to include the axial diffusion in the model is satisfactory. On the other hand, Fig. 3 presents the dissociation degree of the Cl_2 molecule τ_d as a function of gas pressure for different values of γ in magnetized plasma conditions (B_0=600 G), using L=150 cm. Note that τ_d is determined according to[31]

$$\tau_d = \left(1 - n_{Cl_2} \Big/ \left(n_{Cl_2} + \frac{1}{2} n_{Cl} \right) \right). \qquad (22)$$

In our experimental conditions (i.e., stainless steel processing chamber connected to a fused silica tube), the value of γ that yields the best agreement between the model and the experiments is 0.02. This value appears reasonable as it lies between those of pure stainless steel (γ~0.5) and pure quartz (γ~0.008).[40] In addition, Malyshev and Donnelly[10] reported a similar value (0.04) for their inductively-coupled chlorine plasma. This value of γ and ours are low as compared to those presented in other works for stainless steel surfaces (e.g., refs. [40,41]). The explanation proposed by Malyshev and Donnelly is that their plasma chamber is passivated toward Cl-atom recombination due to the slow erosion of the quartz window that liberates oxygen atoms. A similar explanation probably holds in our experimental conditions. Note

that, as already mentioned in ref. 15, τ_d is a steep function of γ, decreasing as γ increases.

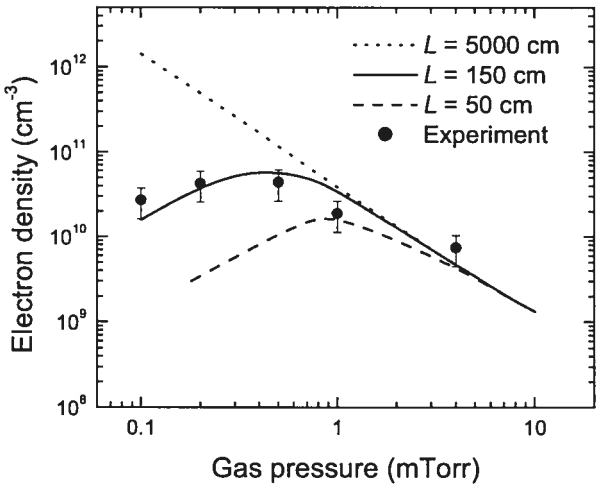

***Fig. 2** : Influence of gas pressure on the electron density for different values of L. The conditions are P_V=2.5 mW/cm^3 and B_0=600 G.*

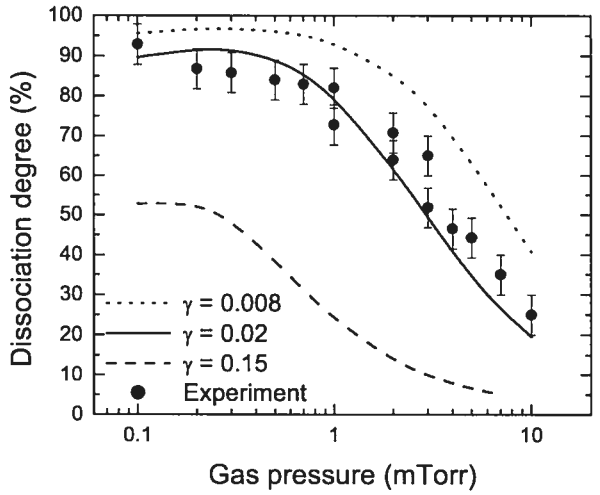

***Fig. 3** : Influence of gas pressure on the Cl_2 dissociation degree for different values of γ. The conditions are the same as in Fig. 2.*

IV. Experimental and modeling results

A Plasma neutral composition

In Fig. 3, it was found that for all the γ values, τ_d is decreasing with increasing pressure. In addition, despite the moderate power density conditions investigated, the dissociation degree exceeds 80% when operating at or below 1 mTorr while it decreases at about 25% at 10 mTorr. Thus, at low pressure, Cl atoms mostly populate the gas phase whereas at higher pressure Cl_2 molecules dominate the plasma. Note that similar values of τ_d were observed by Donnelly and his co-workers[10,21] in unmagnetized inductively coupled chlorine-containing plasmas. However, the power density (about 15 mW/cm^3) required to obtain such dissociation levels was much higher.

Figure 4 presents the dissociation degree as a function of the magnetic field intensity at 1 and 10 mTorr for two different values of the power density, P_V=2.5 mW/cm^3 (absorbed power 250 W, Fig. 4a) and P_V=15 mW/cm^3 (absorbed power 1.5 kW, Fig. 4b). Figure 4a shows that at 1 mTorr, τ_d increases with B_0 and reaches a plateau beyond about 50 G for the model and about 400 G for the experiments. In such conditions, it is clear that applying a magnetic field presents a significant advantage to enhance the Cl fraction in the plasma, the gas-phase being changed from a balanced atomic/molecular structure to an essentially atomic composition. However, at 10 mTorr, τ_d is almost independent of B_0, thereby indicating that there is no benefit to apply a magnetic field to the discharge to enhance dissociation. In addition, the plasma remains essentially molecular. Considering the simplicity of the model and the uncertainties on the input parameters, the agreement observed between calculations and experimental data is quite good. The discrepancy observed between model and experiment in the low-B_0 region of the 1 mTorr curve in Fig. 4a likely results from the specific collision frequency values ν_k appearing in Eqs. 10 and 11 which makes the dependence of the diffusion and mobility coefficients on B_0 more or less abrupt.

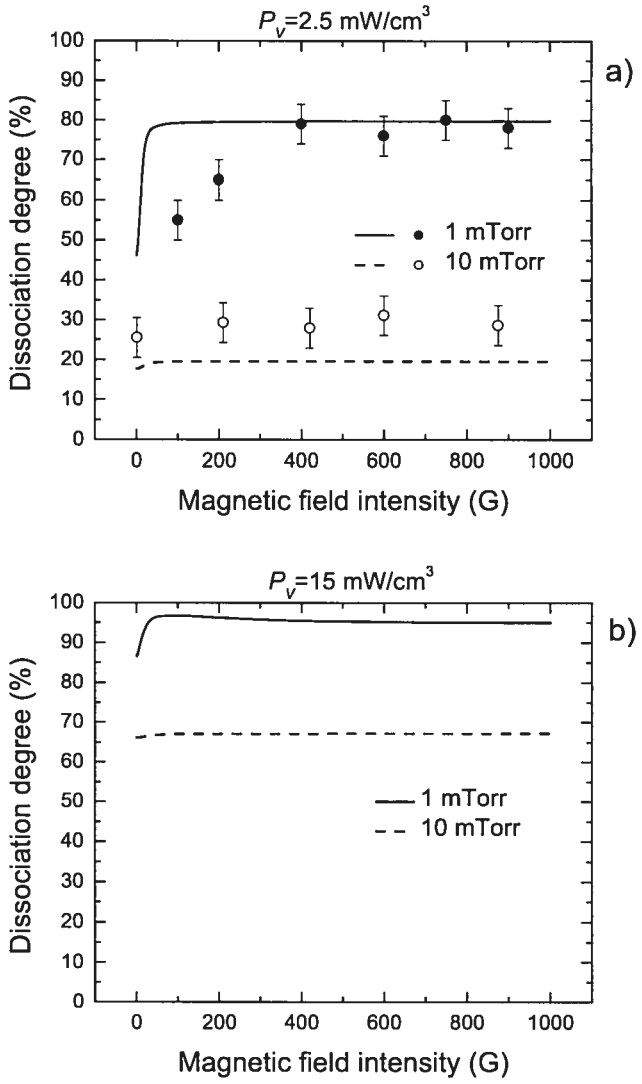

***Fig. 4** : Influence of the magnetic field intensity on the Cl_2 dissociation degree at two power density (a) P_V=2.5 mW/cm^3 and (b) P_V=15 mW/cm^3.*

As shown in Fig. 4b, at higher power density (15 mW/cm^3), the model predicts, that even at 1 mTorr, there is no real profit to apply a B_0 field to the plasma, the dissociation degree being already close to 85% in unmagnetized plasma conditions. As with lower power density conditions, at 10 mTorr, τ_d is still independent of B_0 but the plasma is now essentially composed of atomic neutral species. The model thus indicates that the high dissociation levels obtained in weakly magnetized

plasmas operated at low-pressure under low power density can also be achieved in unmagnetized plasma conditions, provided the power density is much higher.

B Positively and negatively charged plasma composition

Figures 5a and 5b show the dependence on gas pressure of the density of positively (Fig. 5a) and negatively charged species (Fig. 5b) for a magnetic field intensity of 600 G. From Fig. 5a, the model predicts that the Cl^+ density increases with pressure up to about 0.5 mTorr and decreases beyond, whereas Cl_2^+ monotonously increases. Even though such a behavior is experimentally verified for the atomic ion species, there is a severe discrepancy for the molecular ions at very low pressure. Note however that due to the small relative weight of Cl_2^+ in the total ion concentration in the low pressure region, the model well describes the total positive ion density over the whole range of pressure investigated. In Fig. 5b, it is observed that the electron density is correctly predicted by the model over the whole range of pressures investigated, whereas the negative ion density is strongly underestimated at very low pressure. Figure 5b also shows that for both model and experiments, the electrons are the main negative charge carrier at low pressure, while negative ions become more important at higher pressure. Therefore, overall, the model well predicts the behavior of the dominant species and their density. However, the description of the minor species still needs to be improved in the lower pressure regime.

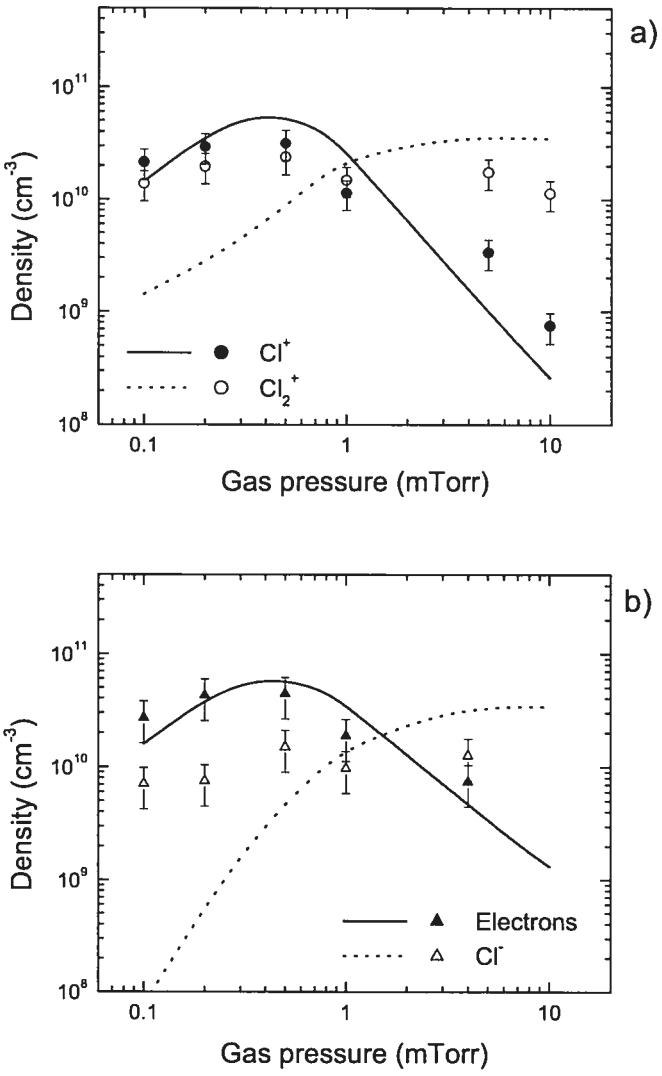

***Fig. 5** : Influence of gas pressure on the density of (a) Cl^+ and Cl_2^+ and (b) Cl^- and electrons. The conditions are the same as in Fig. 2.*

The influence of the gas pressure on the density of charged species in unmagnetized plasma conditions is shown in Fig. 6a for Cl^+ and Cl_2^+ and in Fig. 6b for electrons and negative ions. Clearly, both model and experiments show that Cl_2^+ and Cl^- dominate over Cl^+ and electrons, except near 1 mTorr where the density of

all charged species are fairly equal. A similar decrease of the electron-to-positive ion density ratio was reported by Malyshev and Donnelly.[11]

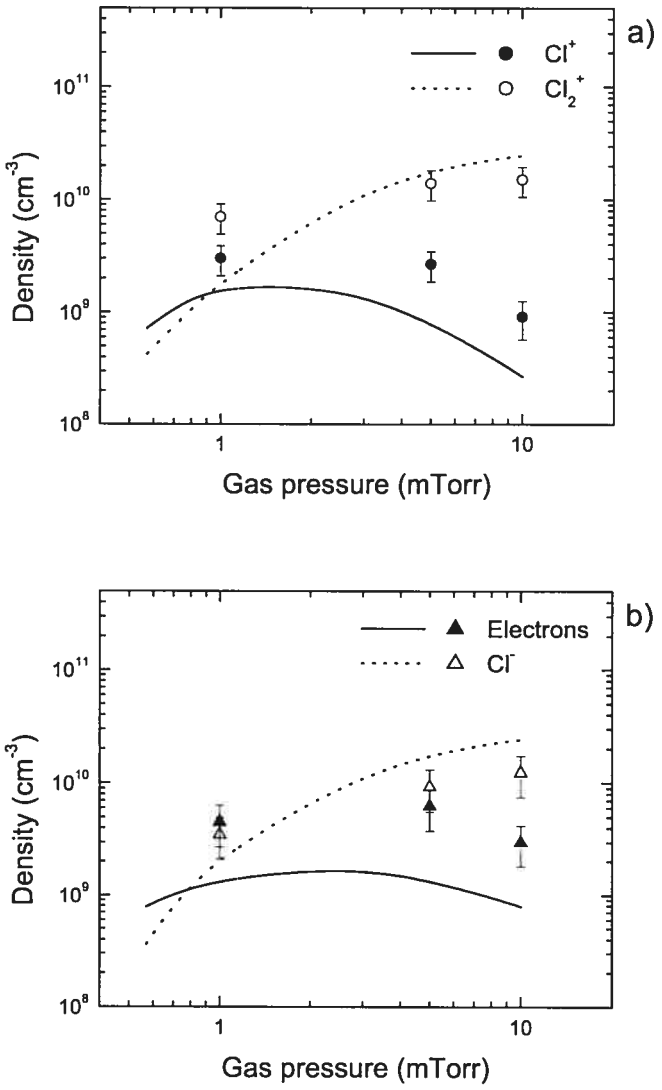

***Fig. 6** : Influence of gas pressure on the density of (a) Cl^+ and Cl_2^+ and (b) Cl^- and electrons. The conditions are P_V=2.5 mW/cm³ and B_0=0 G.*

Figure 7 presents the density of Cl^+ and Cl_2^+ as a function of the magnetic field intensity for two gas pressures: 1 mTorr (Fig. 7a) and 10 mTorr (Fig. 7b). It can be seen in Fig. 7a that the Cl^+ and Cl_2^+ densities increase steeply with B_0 and

reach a plateau above 50 G. A similar behavior was previously observed for the positive ion density in a pure argon magnetoplasma.[32] It was attributed to the decrease of the diffusion losses of charged species in the radial direction (i.e., perpendicularly to the magnetic field) as B_0 increases until diffusion across the field becomes so small that the process is then essentially governed by the axial losses and is therefore independent of B_0.[32,36] As illustrated in Fig 7b, at 10 mTorr, the plasma exhibits a quite different behavior. In this case, the density of Cl^+ and Cl_2^+ is practically independent of B_0, in agreement with the experimental data. This clearly emphasizes that at high pressure, the magnetic confinement only weakly influences the plasma, in agreement with our observations on the dissociation degree. Similar observations were made for electrons and Cl^- (not shown). At higher power density (15 mW/cm^3), our calculations present the same trend than at low P_V.

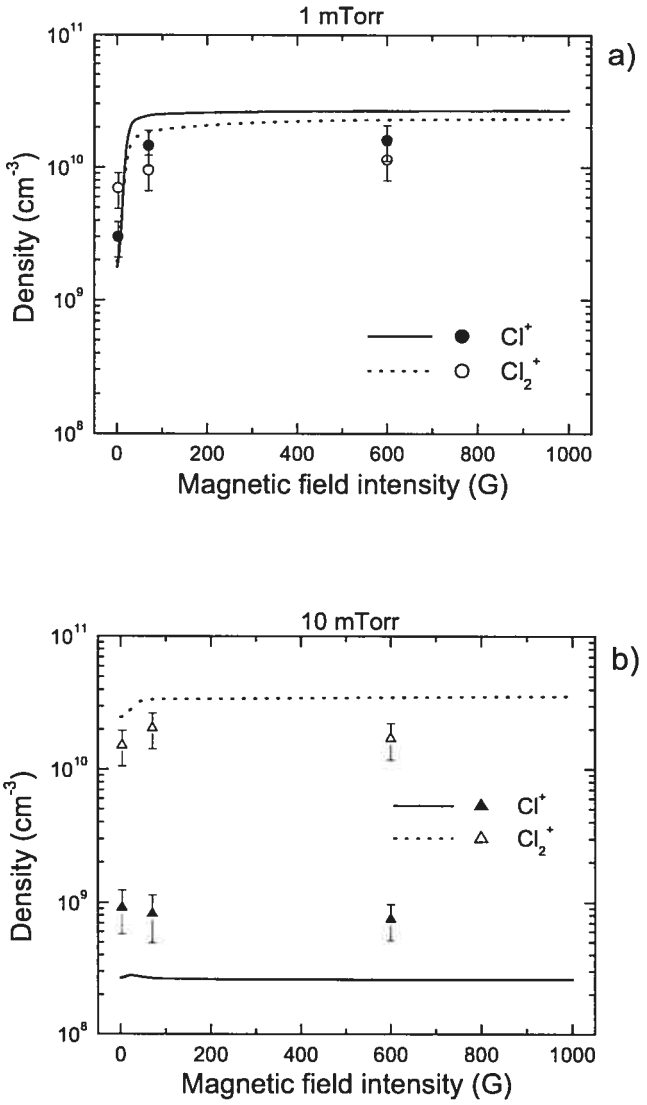

***Fig. 7** : Influence of the magnetic field intensity on the Cl^+ and Cl_2^+ density at two gas pressures (a) 1 mTorr and (b) 10 mTorr. P_V=2.5 mW/cm³.*

C Power balance

A fundamental parameter in the understanding of steady-state plasma discharges is the average power dissipated (or absorbed) per electron in a steady-state Θ. This parameter presents several advantages over other plasma

characteristics such as the electron temperature. The prime advantage is that, in a first approximation, Θ is independent of the detailed spatial structure of the plasma. In addition, it remains the same whatever the method used to achieve the coupling between the electromagnetic energy and the plasma, provided the basic experimental conditions (nature of the gas, its pressure, the plasma dimensions and the magnetic field intensity) are the same. Finally, it is characterized by a high sensitivity with respect to changes in experimental conditions. This results from the fact that Θ explicitly includes several electron-neutral collisions frequencies that are very sensitive function of T_e (see Table I).

Figure 8 shows the power balance of the chlorine high-density plasma as characterized by Θ as a function of the magnetic field intensity for gas pressures of 1 and 10 mTorr. At 1 mTorr, Θ steeply decreases with increasing B_0 before reaching a plateau from about 50 G. For a pure argon magnetoplasma,[32,36] such a behavior was found to result from the decrease of the transverse diffusion losses in the charged particle balance which reduces the electron temperature, hence Θ. For a sufficiently high B_0 value, the losses become governed by axial diffusion, which is independent of the magnetic field intensity. A similar explanation holds for chlorine plasmas, except that volume losses (independent of B_0) need to be considered in addition to diffusion in the charged particle balance. As pressure increases, the dependence of transverse diffusion on B_0 is less important because of the corresponding increase of collisions (see Eqs. (10) and (11)). Therefore, Θ is almost independent of B_0 as observed in Fig. 8.

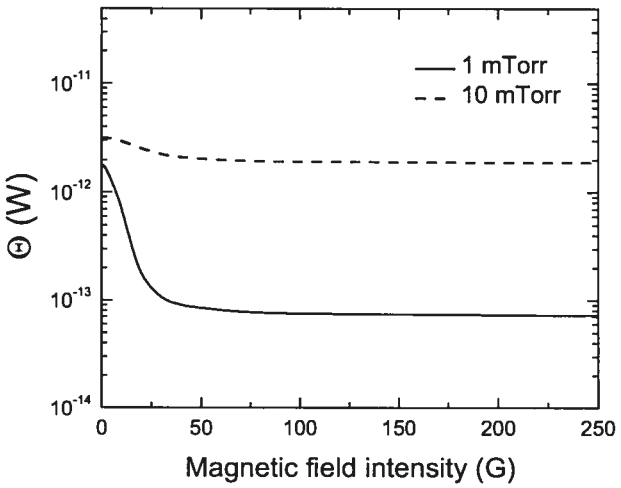

***Fig. 8** : Power absorbed or dissipated per electron calculated from the model as a function of the magnetic field intensity at two gas pressures for P_V=2.5 mW/cm³.*

V. Driving kinetics of charged and neutral species

In this section, we analyze the mechanisms driving the kinetics of the chlorine high-density plasma. The goal here is to identify the processes that need to be considered and those that could reasonably be discarded.

A Neutral species

It is well known that in chlorine plasmas, chlorine atoms are mainly produced by electron-impact dissociation of Cl_2 molecules (reaction # 11 in Table I).[13] Therefore, the creation rate of Cl atoms is directly proportional to the electron density. On the other hand, the losses of Cl atoms are essentially governed by surface recombination which is independent of the electron density. Thus, overall, the dissociation degree is an increasing function of the electron density.

As we have seen in Sec. IV C, at low pressure (~1 mTorr), Θ decreases as B_0 increases because of the reduction of the electron diffusion losses across the magnetic field. According to Eq. (9), for given P_V, this results in an increase of the

electron density, hence of the dissociation degree (see Fig. 4a). At higher pressure (10 mTorr), the dependence of Θ on the magnetic field is weak and the dissociation degree is therefore almost independent of B_0 (see Fig. 4a). Note that besides acting by some way on Θ (through changes in the gas pressure, magnetic field intensity, plasma vessel radius for example), enhancement of electron density, hence of the dissociation level, can also be produced by increasing the power injected (and absorbed) in the plasma (see Eq. 9 and Fig. 4b). At low pressure (~1 mTorr), $\Theta(B_0=0\text{ G})>\Theta(B_0=600\text{ G})$ whereas at higher pressure (~10 mTorr), $\Theta(B_0=0\text{ G})\approx\Theta(B_0=600\text{ G})$. Consequently, at lower pressure, the variation of τ_d with the power density is more important at B_0=0 G than at B_0=600 G (Fig. 4a and 4b). In contrast, at higher pressure, the dependence of τ_d on the power density is similar for both magnetized and unmagnetized conditions.

B Charged species

As mentioned above, the dependence of the charged species density on gas pressure and magnetic field intensity exhibit some features that were previously observed in pure argon.[32,36] However, as chlorine is a molecular electronegative gas, it is subjected to additional creation and loss processes in the plasma volume as listed in Table I. The results obtained for the volume creation and loss rates for electrons, Cl^-, Cl^+ and Cl_2^+ respectively are presented in Figs. 9a to 9d as a function of gas pressure for B_0=600 G. Note that in the steady-state conditions under investigation, the difference between creation and volume losses is due to surface losses, i.e., to diffusion (see Eq. 6).

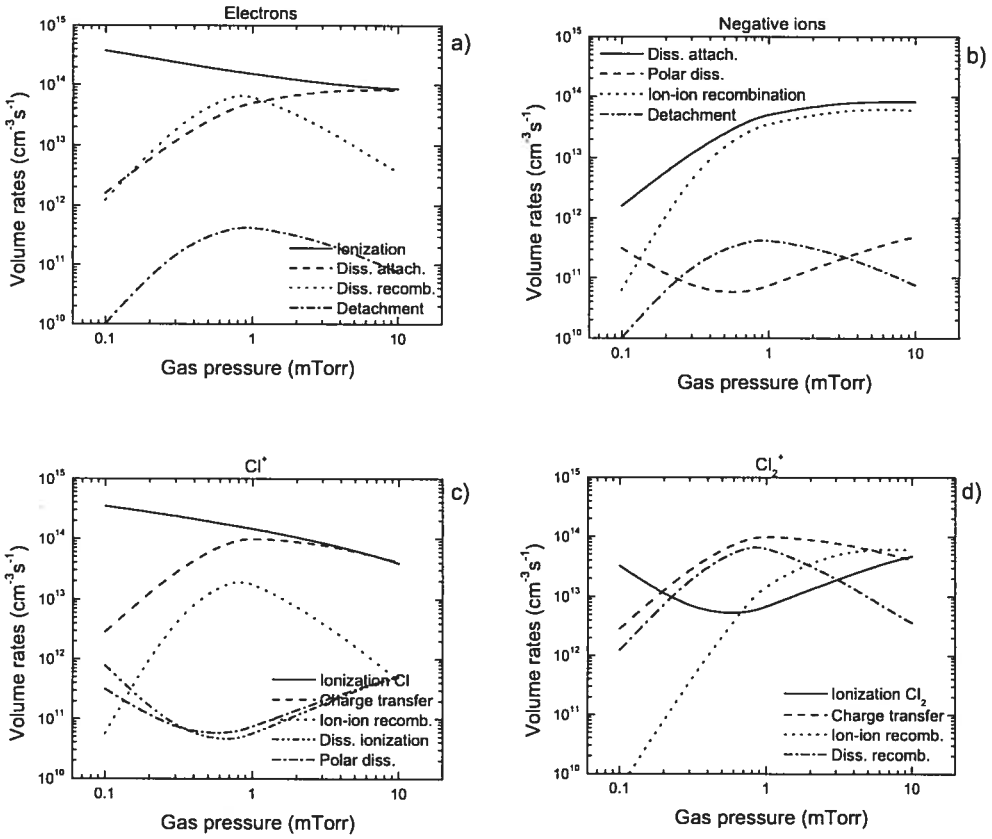

***Fig. 9** : Influence of gas pressure on the volume rates of (a) electrons, (b) Cl^-, (c) Cl^+ and (d) Cl_2^+. The conditions are P_V=2.5 mW/cm^3 and B_0=600 G.*

Figure 9a clearly indicates that the creation of electrons is mainly due to electron-impact ionization of Cl atoms and Cl_2 molecules, electron detachment being several orders of magnitude lower. Figure 9a further shows that at low pressure (below 1 mTorr), electron volume losses mainly occur through dissociative recombination and attachment, whereas at higher pressure (above 1 mTorr), dissociative attachment becomes the dominant mechanism. In the case of negative ions (Fig. 9b), creation is essentially due to dissociative attachment, the contribution of polar dissociation being at least one order of magnitude smaller. As for their volume losses, they are controlled by ion-ion recombination, electron detachment being negligible.

Figure 9c shows that the creation of Cl^+ is governed by electron-impact ionization. Indeed, polar dissociation and dissociative ionization only play minor roles. On the other hand, the volume losses are mainly controlled by charge transfer, except close to 1 mTorr where ion-ion recombination contributes by about 25% to the total volume losses. The case of Cl_2^+ (Fig. 9d) is the most complex since none among the possible reactions can be neglected over the whole range of pressures investigated. However, between 0.5 and 5 mTorr, Cl_2^+ creation is mainly due to charge transfer. Clearly, although it has been neglected in most models, this mechanism is crucial for a correct treatment of the charged particle balance. On the other hand, volume losses for Cl_2^+ are controlled by dissociative recombination up to about 1 mTorr and by ion-ion recombination above 5 mTorr. Between 1 and 5 mTorr, both mechanisms need to be considered.

Overall, our results show that considerable simplifications can be made when developing models for chlorine high-density plasmas. Indeed, several volume reactions can be neglected in the particle balance of charged species that significantly reduces the complexity of the reaction set involved, the impact of possibly incorrect reaction rates and eventually the computation time. The relevant creation and volume losses for all charged species are resumed in Table II.

***Table II**: Dominant volume mechanisms for charged species in chlorine plasmas*

Charged species	Dominant Creation	Dominant Volume Loss
Electrons	Electron-impact ionization	Dissociative attachment
		Dissociative recombination
Negative ions	Dissociative attachment	Ion-ion recombination
Cl^+	Electron-impact ionization of Cl	Charge transfer
		Ion-ion recombination
Cl_2^+	Charge transfer	Ion-ion recombination
	Electron-impact ionization of Cl_2	Dissociative recombination

As mentioned earlier, creation and volume losses do not balance each other as a consequence of diffusion. In order to examine how diffusion influences the loss processes, we show in Figs. 10a to 10d the loss frequencies for the various charged species as a function of gas pressure for B_0=600 G. These frequencies were obtained by dividing each loss rate by the density of the species considered. From Fig. 10a, it is seen that electron losses are controlled by diffusion up to about 0.5 mTorr whereas volume losses dominate above 1 mTorr. Similar observations can actually be made in the case of all charged species. In other words, diffusion can be discarded as far as one is interested by plasmas produced above 1 mTorr, provided the confinement magnetic field is strong enough. In such conditions, global models, which require very moderate computation tools, can provide a good description of the plasma properties.

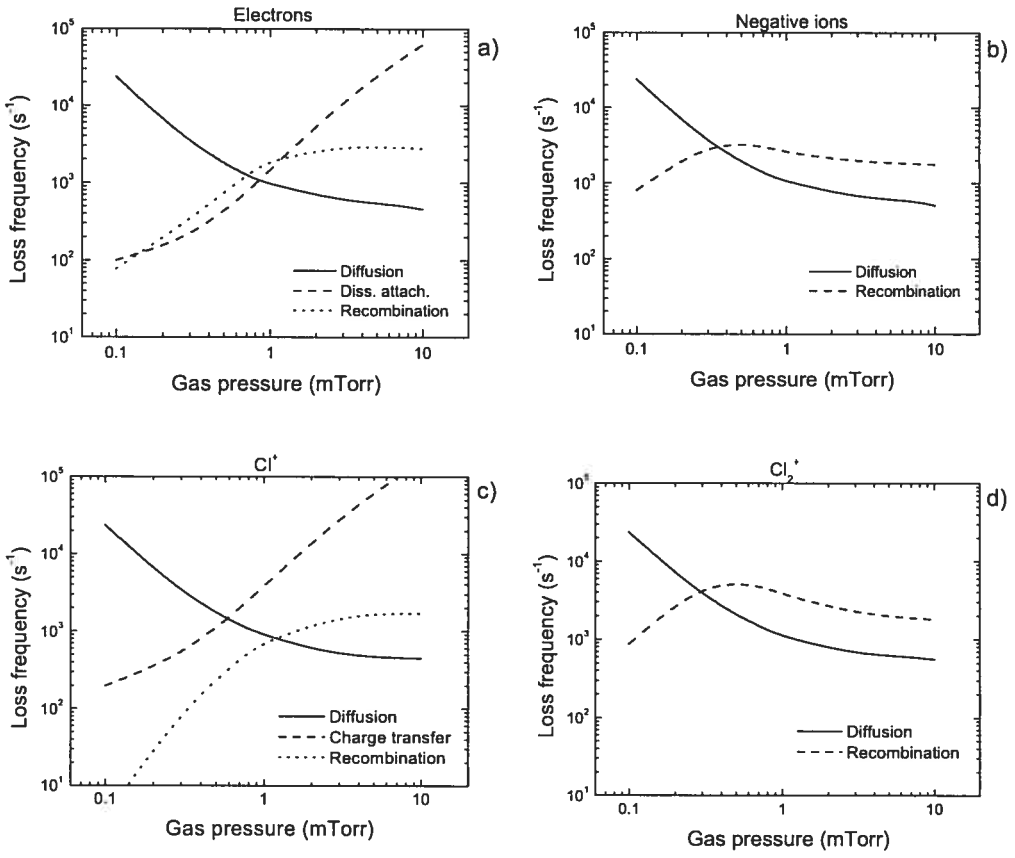

***Fig. 10** : Influence of gas pressure on the loss frequency of (a) electrons, (b) Cl^-, (c) Cl^+ and (d) Cl_2^+. The conditions are the same as in Fig. 9.*

In the absence of magnetic field, our calculations show a similar trend than in the presence of a magnetic field. However, in such conditions, diffusion needs to be considered up to a higher pressure. For example, at 10 mTorr in the case of electrons (Fig. 11), the diffusion frequency still remains slightly higher than the volume loss frequency. Overall, it is expected that the transition pressure depends not only on magnetic field intensity but also on the reactor aspect ratio. In reactors with low aspect ratio, such as inductively coupled plasmas, one may expect that diffusion is even more important with respect to volume losses. In such a case, the specific contribution of volume reactions is therefore less significant.

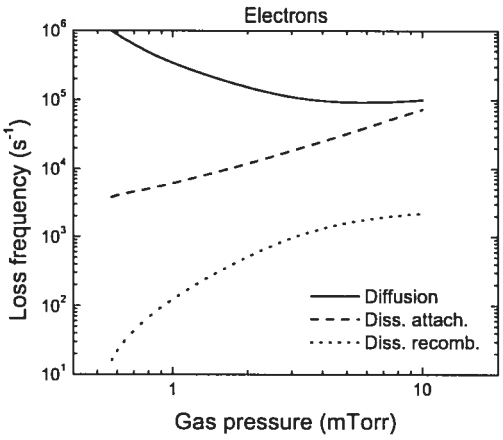

***Fig. 11** : Influence of gas pressure on the loss frequency of electrons. The conditions are P_V=2.5 mW/cm^3 and B_0=0 G.*

C Relationship between neutral and charged species composition

From the experimental and modeling results presented in Sec. IV, one notices that as soon as Cl atoms control the gas-phase, the main charge carriers are Cl^+ and electrons. In contrast, when Cl_2 molecules dominate the neutral composition of the plasma, Cl^- and Cl_2^+ are the dominant charged species. A similar relationship between Cl^+ and electrons and between Cl^- and Cl_2^+ was also reported in ref. [11]. This can be understood from the plasma kinetics as follows. Both electrons and Cl^+ ions are mainly created by electron-impact ionization (see Table II). Even though for electrons, both Cl and Cl_2 can contribute to the creation process, in the case of Cl^+, only Cl atoms contribute. Therefore, overall, one expects a significant dependence of the creation of these species on the Cl atom concentration. On the other hand, as summarized in Table II, electrons are lost through dissociative recombination and attachment whereas Cl^+ is lost through charge transfer and ion-ion recombination. None of these reactions involve Cl atoms in a direct manner. Thus, we expect that electrons and Cl^+ should behave more or less similarly with the external parameters. In particular, since their dependence upon the Cl atom concentration is direct, we expect that they should be the main charge carriers when Cl dominates the gas phase. As the relative concentration of Cl_2 increases, the losses of Cl^+ and electrons increase (mainly through dissociative attachment and charge

transfer, respectively) so that their concentration in the plasma decreases. Note that the electron population does not decrease as rapidly as the Cl^+ density with increasing Cl_2 concentration. This is because, as mentioned above, electrons are also created by electron-impact of the Cl_2 molecule.

For similar reasons, the negative ions behave similarly to the Cl_2^+ ions and become the main charge carriers as the concentration of Cl_2 molecules increases. Indeed, Table II indicates that the negative ions are created by dissociative attachment and the molecular positive ions by charge transfer and electron-impact ionization. These processes all involve Cl_2 molecules. On the other hand, it was found in Table II that Cl^- and Cl_2^+ are lost in the volume by recombination processes which do not explicitly involve Cl_2. As a consequence, when the Cl atom concentration decreases, the concentration of electrons and Cl^+ is reduced and Cl^- and Cl_2^+ then progressively become the main charge carriers.

VI. Conclusion

In summary, the simple fluid model that was developed for describing high-density chlorine plasmas reproduces very well a number of observed characteristics. In particular, the model correctly describes the behavior of the Cl_2 dissociation degree on gas pressure and magnetic field intensity. As for the charged species, the model well predicts the density of the dominant positive and negative species except at pressures smaller than 1 mTorr where Cl^- and Cl_2^+ are underestimated. The reasons for these discrepancies are not completely elucidated yet. Among possible reasons, the fluid approach is likely to be questionable at very low pressure where the mean free paths becomes comparable to the vessel dimensions. In addition, the 2D effects are expected to be important in this pressure regime. All these factors could also affect the electron energy distribution function, hence some of the reaction rates.

From our analysis of the driving kinetics of neutral and charged species, it was found that the neutral composition of the plasma is directly related to the power balance of the discharge, which controls the electron density. It was also

demonstrated that many reactions could be neglected in the particle balance of charged species, namely electron-impact detachment, polar dissociation and dissociative ionization of Cl_2. In addition, our results indicate that diffusion can be neglected above some pressure that depends on the magnetic field intensity and reactor aspect ratio. Finally, a direct correlation between the neutral composition of the plasma and the dominant charged carriers was established.

Acknowledgements

This work was supported by the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) and by the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT).

References

1 V. M. Donnelly, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 1076 (1996).

2 G. A. Hebner, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 2158 (1996).

3 G. A. Hebner, J. Appl. Phys. **80**, 3215 (1996).

4 G. A. Hebner, J. Appl. Phys. **81**, 578 (1997).

5 M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 550 (1997).

6 L. St-Onge, J. Margot, and M. Chaker, Appl. Phys. Lett. **72**, 290 (1998).

7 M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, Phys. Rev. E **60**, 6016 (1999).

8 L. St-Onge, M. Chaker, and J. Margot, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 2363 (2000).

9 M. V. Malyshev, N. C. M. Fuller, K. H. A. Bogart, V. M. Donnelly, and I. P. Herman, J. Appl. Phys. **88**, 2246 (2000).

10 M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, J. Appl. Phys. **88**, 6207 (2000).

11 M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, J. Appl. Phys. **90**, 1130 (2001).

12 F. Neuilly, J.-P. Booth, and L. Vallier, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 225 (2002).

[13] S. C. Deshmuth and D. J. Economou, J. Appl. Phys. **72**, 4597 (1992).

[14] S. C. Deshmuth and D. J. Economou, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 206 (1993).

[15] C. M. Lee and M. A. Lieberman, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 368 (1995).

[16] R. S. Wise, D. P. Lymberopoulos, and D. J. Economou, Plasma Sources Sci. Technol. **4**, 317 (1995).

[17] D. P. Lymberopoulos and D. J. Economou, IEEE Trans. Plasma Sci. **23**, 573 (1995).

[18] I. G. Kouznetsov, A. J. Lichtenberg, and M. A. Lieberman, Plasma Sources Sci. Technol. **5**, 662 (1996).

[19] G. I. Font, I. D. Boyd, and J. Balakrishnan, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 2057 (1998).

[20] E. Meeks, P. Ho, A. Ting, and R. J. Buss, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 2227 (1998).

[21] M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, A. Kornblit, and N. A. Ciampa, J. Appl. Phys. **84**, 137 (1998).

[22] M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, J. Appl. Phys. **87**, 1642 (2000).

[23] V. Midha and D. J. Economou, Plasma Sources Sci. Technol. **9**, 256 (2000).

[24] P. Scheubert, U. Fantz, P. Awakowicz, and H. Paulin, J. Appl. Phys. **90**, 587 (2001).

[25] T. Kimura, A. J. Lichtenberg, and M. A. Lieberman, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 430 (2001).

[26] D. Bose, D. Hash, T. R. Govindam, and M. Meyyappan, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 2742 (2001).

[27] R. N. Franklin, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 162 (2001).

[28] B. Ramamurthi and D. J. Economou, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 467 (2002).

[29] M. Moisan and Z. Zakrezewski, J. Phys. D **24**, 1025 (1991).

[30] M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, Appl. Phys. Lett. **77**, 2467 (2000).

[31] L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, and O. Pauna, J. Appl. Phys. **93**, 1907 (2003).

[32] J. Margot, F. Vidal, M. Chaker, T. W. Johnston, A. Aliouchouche, M. Tabbal, S. Delprat, O. Pauna, and D. Benhabid, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 556 (2001).

[33] T. Kimura and K. Ohe, Appl. Phys. Lett. **79**, 2874 (2001).

[34] J. E. Allen, R. L. Boyd, and P. Reynolds, Proc. Phys. Soc. London Sect. B **70**, 297 (1957).

[35] L. Stafford, J. Margot, O. Langlois, and M. Chaker, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 1247 (2003).

[36] F. Vidal, T. W. Johnston, J. Margot, M. Chaker, and O. Pauna, IEEE Trans. Plasma Sci. **27**, 727 (1999).

[37] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing* (Wiley, New York, 1994), Chap. 5, p.142.

[38] C. M. Ferreira and M. Moisan, Phys. Scr. **38**, 382 (1988).

[39] J. Helmsen, D. Hammer, J. Yamartino, and P. Loewenhardt, IEEE Trans. Plasma Sci. 27, 58 (1999).

[40] G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 270 (1998).

[41] E. Meeks, J. W. Shon, Y. Ra, and P. Jones, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 2884 (1995).

Plusieurs points importants peuvent être déduits de l'article précédent. En particulier, on remarque que lorsque le plasma est majoritairement composé d'espèces neutres moléculaires, (*i*) la densité d'ions négatifs devient importante par rapport à la densité d'électrons et (*ii*) la densité relative d'ions positifs moléculaires augmente considérablement. Nos résultats indiquent également que plusieurs réactions peuvent être négligées dans le bilan des particules chargées, notamment le détachement des ions négatifs par impact électronique, la dissociation polaire et l'ionisation dissociative du Cl_2, ce qui permet de simplifier le modèle. De plus, au-delà d'une certaine pression critique dont la valeur dépend de l'intensité du champ magnétique et des dimensions physiques de l'enceinte, nous avons démontré que les pertes par diffusion peuvent être négligées par rapport aux réactions en volume. Dans de telles conditions, la décharge peut être décrite selon une approche beaucoup plus simple dans laquelle les complications liées au terme de diffusion n'ont pas à être considérées.

2.3.2 Cinétique du plasma de SF_6

Dans le cas du SF_6, nous avons obtenu des résultats forts similaires à ceux du chlore. Par contre, pour ce type de plasma, nous nous sommes restreints à une approche purement expérimentale puisque nous ne disposions pas d'un ensemble suffisant de taux de réactions permettant d'élaborer un modèle fiable. Pour cette étude expérimentale, nous avons eu recours à plusieurs diagnostics, à savoir, (*i*) la spectrométrie de masse pour mesurer le degré de dissociation du SF_6 ainsi que la concentration relative des diverses espèces ioniques positives, (*ii*) la sonde électrostatique pour déterminer la densité totale des ions positifs, et finalement, (*iii*) l'actinométrie sur le fluor atomique en utilisant l'argon comme gaz actinomètre pour mesurer la densité de F. Notons que toutes les mesures présentées ici ont été obtenues pour une puissance absorbée de 250 W, un champ magnétique de 900 G et un gaz plasmagène constitué de $98\%SF_6 - 2\%Ar$. Bien que la présence d'argon ne soit nécessaire que pour l'actinométrie, nous l'avons ajouté au SF_6 pour l'ensemble de nos mesures afin de maintenir les conditions expérimentales identiques pour toutes les études.

(I) Étude de la composition en neutres

De la même manière que pour le plasma de Cl_2, nous nous sommes d'abord intéressés à la caractérisation des espèces neutres du plasma de SF_6. Alors que la chaîne de dissociation du Cl_2 est unique (i.e., $Cl_2 + e \rightarrow 2Cl + e$), celle du SF_6 est multiple et donc complexe. Afin de mieux comprendre la cinétique de fragmentation du SF_6, nous avons effectué des mesures de spectrométrie de masse sur les espèces neutres du plasma. Pour ce faire, nous avons eu recours à la technique APMS (de l'anglais *Appearance Potential Mass Spectrometry*) [24]. Celle-ci consiste à faire varier l'énergie des électrons issus de la chambre d'ionisation du spectromètre, ce qui permet d'identifier l'origine des espèces neutres détectées. Plus de détails sur cette technique peuvent être trouvés à l'annexe 2.

La figure 2.6 présente quelques exemples de spectres APMS. Ces mesures, correspondant à différentes espèces [SF_5^+ (127 uma, Fig. 2.6a), SF_4^+ (108 uma, Fig. 2.6b), SF_3^+ (89 uma, Fig. 2.6c), SF_2^+ (70 uma, Fig. 2.6d) et SF^+ (51 uma, Fig. 2.6e)], ont été obtenues pour une pression de 10 mTorr. Notons qu'aucun signal à 146 uma (SF_6^+) n'a été détecté par le spectromètre, ce qui s'explique par le fait que l'ionisation du SF_6 par impact électronique ne produit jamais de SF_6^+ (*voir tableau 2.1*). L'étude de la population de SF_6 ne peut donc se faire que par le biais des signaux provenant de l'ionisation du SF_6, à savoir SF_5^+, SF_4^+, SF_3^+, SF_2^+ et/ou SF^+.

Sur la figure 2.6a, on remarque qu'au-delà d'environ 16 eV, le signal de SF_5^+ augmente rapidement que le plasma soit allumé ou éteint. Conformément au tableau 2.1, ce comportement résulte de l'ionisation par impact électronique de la molécule de SF_6 (R1) dont le seuil est de 15.5 eV. On note également que le signal en présence du plasma est plus faible qu'à plasma éteint, ce qui suggère une diminution de la quantité de SF_6 dans le plasma, et par conséquent, une fragmentation significative. De plus, on ne remarque aucun signal résultant de la réaction R6 (seuil 11.7 eV). Le signal détecté pour SF_5^+ est donc uniquement dû à R1 et constitue de ce fait un excellent traceur de la concentration de SF_6. Par ailleurs, selon la figure 2.6b, le signal de SF_4^+ augmente

rapidement au-delà d'un seuil énergétique très voisin de celui correspondant à la réaction R2. De plus, aucun signal significatif n'est détecté en dessous du seuil de cette réaction (18.5 eV), ce qui indique que le signal de SF_4^+ provient uniquement de l'ionisation des molécules de SF_6.

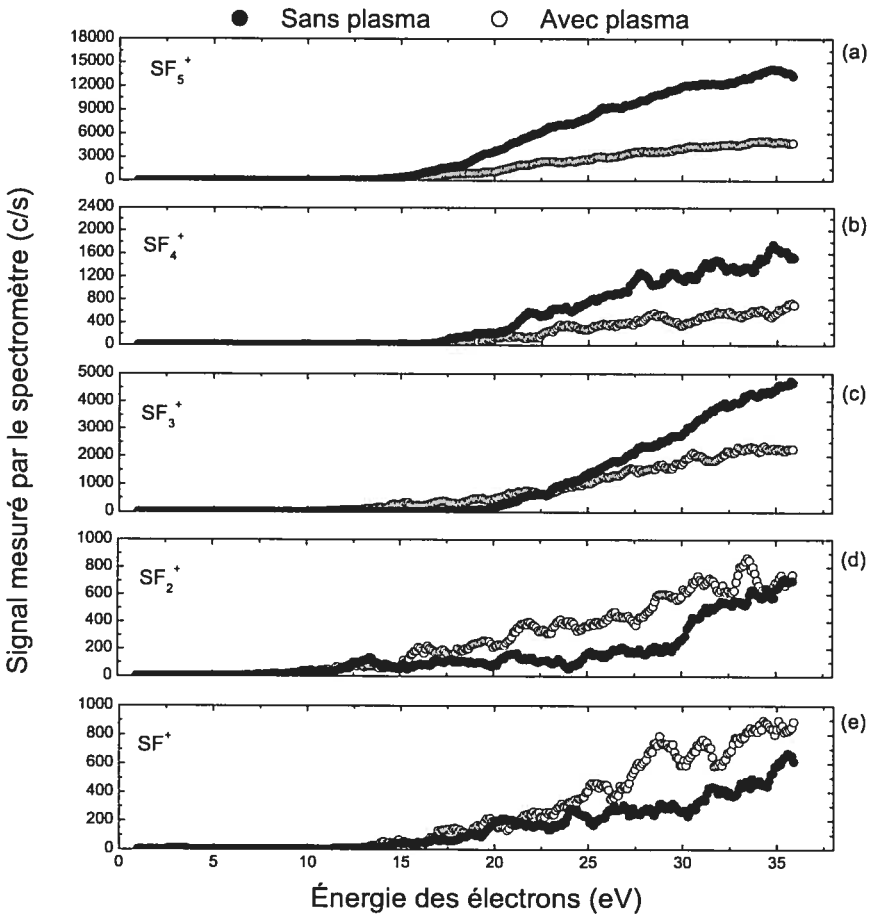

Figure 2.6 : *Spectre APMS pour (a) SF_5^+, (b) SF_4^+, (c) SF_3^+, (d) SF_2^+ et (e) SF^+. Les conditions opératoires sont : P_{abs}=250 W, B_0=900 G, 98%SF_6 – 2%Ar, p=10 mTorr.*

Contrairement aux cas de SF_5^+ et SF_4^+ pour lesquels les signaux sans plasma sont toujours plus élevés qu'avec plasma, les figures 2.6c à 2.6e montrent que ceci n'est pas toujours vérifié pour SF_3^+, SF_2^+ et SF^+. Ceci indique une certaine contribution des produits de dissociation du SF_6 avec plasma. Ce phénomène est particulièrement marqué pour SF_2^+ et SF^+ pour lesquels les signaux avec plasma sont plus importants que sans

plasma pour toute la gamme d'énergie électronique utilisée. Ces résultats indiquent que la chaîne de dissociation du SF_6 dans le plasma n'est pas linéaire (i.e. $SF_6 \rightarrow SF_5 + F \rightarrow SF_4 + 2F \rightarrow SF_3 + 3F \rightarrow SF_2 + 4F \rightarrow SF + 5F \rightarrow S + 6F$) et conduit plutôt préférentiellement à des composés SF_3, SF_2 et/ou SF sans étapes intermédiaires par SF_4 ou SF_5. Remarquons toutefois que les signaux de SF_2^+ et SF^+ peuvent provenir de la dissociation de SF_3. Cependant, il nous a été impossible de caractériser davantage les concentrations de SF_3, SF_2 et SF pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ces signaux sont faibles et généralement bruités. Cet aspect devient évidemment de plus en plus critique lorsque la pression diminue. De plus, les seuils d'ionisation des diverses réactions conduisant à la formation de SF_2^+ et SF^+ sont voisins de sorte que les signaux mesurés peuvent donner lieu à plusieurs interprétations.

	Ionisation par impact électronique	**Seuil (eV)**
R1	$e+SF_6 \rightarrow SF_5^+ + F + 2e$	15.5
R2	$e+SF_6 \rightarrow SF_4^+ + F_2 + 2e$	18.5
R3	$e+SF_6 \rightarrow SF_3^+ + F_2 + F + 2e$	20.0
R4	$e+SF_6 \rightarrow SF_2^+ + 2F_2 + 2e$	24.0
R5	$e+SF_6 \rightarrow SF^+ + 2F_2 + F + 2e$	30.0
R6	$e+SF_5 \rightarrow SF_5^+ + 2e$	11.7
R7	$e+SF_5 \rightarrow SF_4^+ + F + 2e$	15.5
R8	$e+SF_5 \rightarrow SF_3^+ + F_2 + 2e$	16.2
R9	$e+SF_5 \rightarrow SF_2^+ + F_2 + F + 2e$	21.0
R10	$e+SF_5 \rightarrow SF^+ + 2F_2 + 2e$	26.2
R11	$e+SF_4 \rightarrow SF_4^+ + 2e$	13.0
R12	$e+SF_4 \rightarrow SF_3^+ + F + 2e$	14.5
R13	$e+SF_4 \rightarrow SF_2^+ + F_2 + 2e$	18.5
R14	$e+SF_4 \rightarrow SF^+ + F_2 + F + 2e$	24.5
R15	$e+SF_3 \rightarrow SF_3^+ + 2e$	10.6
R16	$e+SF_3 \rightarrow SF_2^+ + F + 2e$	15.4
R17	$e+SF_3 \rightarrow SF^+ + F_2 + 2e$	20.6
R18	$e+SF_2 \rightarrow SF_2^+ + 2e$	12.8
R19	$e+SF_2 \rightarrow SF^+ + F + 2e$	18.8
R20	$e+SF \rightarrow SF^+ + 2e$	14.7

***Tableau 2.1** : Réactions d'ionisation des molécules SF_x par impact électronique. (D'après [25])*

Nous avons déterminé dans quelle proportion le SF_6 est dissocié dans le plasma. Or, le degré de dissociation du SF_6 est défini comme

$$\tau_{SF_6} = 1 - \frac{n_{SF_6}^{avec}}{n_{SF_6}^{sans}}, \qquad (2.1)$$

où $n_{SF_6}^{avec}$ et $n_{SF_6}^{sans}$ sont respectivement les densités de SF_6 lorsque le plasma est allumé et éteint. En supposant que près du seuil les sections efficaces d'ionisation par impact électronique varient à peu près linéairement avec l'énergie des électrons et en se rappelant que le signal de SF_5^+ est proportionnel à la concentration de SF_6, on peut montrer que τ_{SF6} peut s'écrire comme

$$\tau_{SF_6} = 1 - \left(\frac{\lambda_{SF_6 \to SF_5^+}^{avec}}{\lambda_{SF_6 \to SF_5^+}^{sans}} \right), \qquad (2.2)$$

où $\lambda_{SF_6 \to SF_5^+}^{avec}$ et $\lambda_{SF_6 \to SF_5^+}^{sans}$ représentent respectivement les pentes du graphique du signal APMS pour SF_5^+ avec et sans plasma. Notons que l'on peut également utiliser le signal de SF_4^+, ce qui conduit à des valeurs similaires de τ_{SF6}. La figure 2.7 indique que τ_{SF6} diminue lorsque la pression augmente, passant de pratiquement 100% à 0.1 mTorr à environ 60% à 10 mTorr. Ce comportement est fort semblable à celui observé dans le cas de la molécule de Cl_2 (*voir Sec. 2.3.1*). Puisque la chaîne de dissociation du SF_6 n'est pas linéaire, le plasma est donc formé en grande partie de SF_3, SF_2, et SF à basse pression. Au contraire, il contient une quantité de SF_6 significative à plus haute pression.

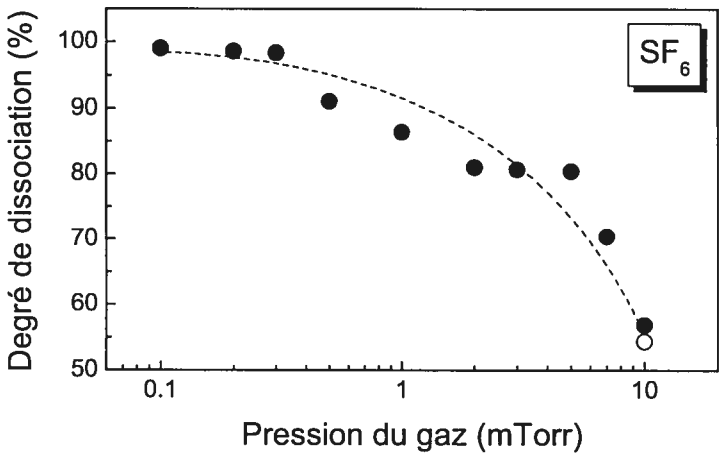

Figure 2.7 : *Influence de la pression sur le degré de fragmentation du SF_6. Les ronds pleins proviennent du signal de SF_5^+ alors que le rond vide résulte de SF_4^+. P_{abs}=250 W, B_0=900 G.*

Bien que la dissociation du SF_6 puisse conduire à une grande variété de produits de réaction, l'espèce la plus susceptible d'influencer le processus de gravure chimique est très certainement le fluor atomique. Ce dernier possède en effet une très grande probabilité de réaction chimique avec nombre de matériaux, alors que les espèces moléculaires comme le SF_6 et le SF_3 s'adsorbent rarement et demeurent habituellement dans la phase gazeuse. Afin de caractériser la densité de F, nous avons fait appel à la méthode d'actinométrie développée par Coburn et Chen [26]. À cette fin, nous avons mesuré l'intensité relative des raies F I 703.7 nm et Ar I 750.4 nm en fonction de la pression du gaz. Afin d'obtenir des densités de F absolues et non relatives comme c'est le cas habituellement en actinométrie, nous avons utilisé le coefficient de proportionnalité déterminé par Donnelly et ses collaborateurs [27]. Ces derniers ont en effet montré que le rapport des raies $I_{F\,I}\left(703.7\text{ nm}\right)/I_{Ar\,I}\left(750.4\text{ nm}\right) = C\,n_F/n_{Ar}$, où $C \approx 2.84$. Connaissant la densité d'atomes d'argon n_{Ar} introduit dans le plasma, on peut alors déterminer la densité de fluor atomique n_F.

La figure 2.8 compare l'influence de la pression du gaz sur la densité de fluor atomique obtenue par actinométrie. Pour des pressions inférieures à ~0.4 mTorr, la densité de F varie linéairement avec la pression du gaz. Dans ce régime, la cinétique de fragmentation est donc indépendante de la pression du gaz, ce qui est similaire au comportement de τ_{SF6} présentés à la figure 2.7. Par contre, au-delà de ~0.4 mTorr, n_F augmente plus lentement que la pression, ce qui indique que le degré de fragmentation du SF_6 ou des SF_x diminue au détriment du fluor atomique. Considérant que dans nos conditions opératoires la température des neutres est voisine de 300 K, les valeurs de densité présentées à la figure 2.8 correspondent à des flux de F de l'ordre de $10^{17}\,cm^{-2}s^{-1}$ à 0.1 mTorr et de $2\times10^{18}\,cm^{-2}s^{-1}$ à 10 mTorr.

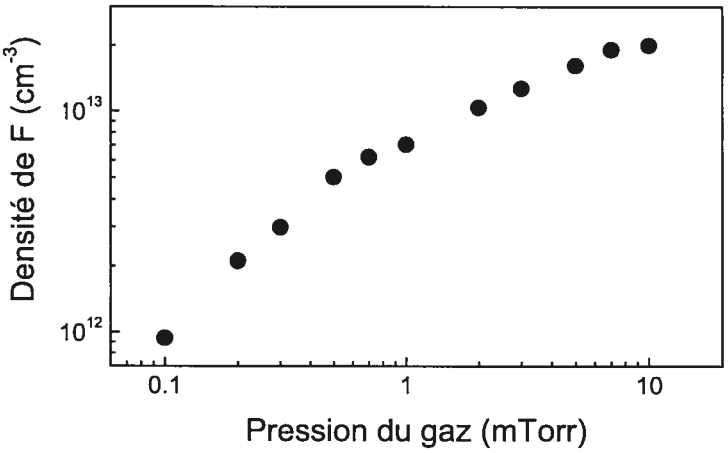

Figure 2.8 : *Influence de la pression sur la densité de fluor atomique obtenue par actinométrie sur le F en utilisant Ar comme gaz actinomètre. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 2.7.*

(II) Étude de la composition en ions positifs

Afin d'étudier l'influence de la phase gazeuse du plasma sur sa composition ionique, nous avons déterminé la concentration relative des différents ions positifs par spectrométrie de masse [10,13]. Les principales espèces observées sont F^+, S^+, SF^+, SFO^+, SF_2^+, SF_3^+, et SF_5^+. Notons que le SFO^+ provient de la recombinaison de produits de dissociation du SF_6 avec l'oxygène atomique présent en impuretés dans le plasma. La présence d'oxygène atomique dans les plasmas de SF_6 a été notée par plusieurs auteurs et résulte de l'interaction du plasma avec le tube de silice [28].

La figure 2.9 présente l'influence de la pression du gaz sur la concentration relative de F^+, S^+, SF^+, SFO^+, SF_2^+, SF_3^+, et SF_5^+. Dans les conditions étudiées, l'ion moléculaire SF_3^+ domine la phase gazeuse sur toute la gamme de pression étudiée, ce qui est tout à fait consistant avec les travaux présentés par Pelletier et ses collaborateurs [28]. À basse pression, on remarque également d'importantes concentrations de S^+, SFO^+ et SF_2^+. Au fur et à mesure que la pression augmente, la contribution d'espèces plus lourdes comme SF_3^+ et SF_5^+ devient de plus en plus significative. À l'évidence, cette dépendance de la concentration des différents ions positifs sur la composition de la

phase gazeuse est très similaire à celle observé dans le cas du chlore (*voir Sec. 3.2.1*). En effet, lorsque le plasma est essentiellement composé de neutres moléculaires (i.e. lorsque τ_{SF6} ou τ_{Cl2} sont faibles), les ions moléculaires sont également majoritaires.

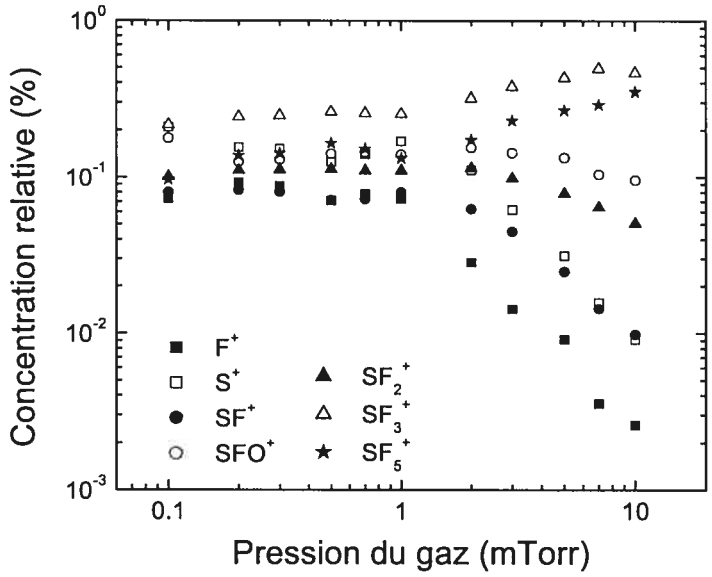

Figure 2.9 : *Influence de la pression sur la concentration relative des ions dominants du plasma. Les mesures ont été obtenues par spectrométrie de masse sur les ions positifs. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 2.7.*

Afin de déterminer la concentration des différentes espèces ioniques en valeur absolue, nous avons mesuré la densité totale des ions positifs au moyen d'une sonde électrostatique. Cette densité a été extraite à partir de la valeur du courant ionique collecté par la sonde en définissant une masse ionique effective [13,17]

$$\overline{M_+} = \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{\xi_i}{\sqrt{M_{+i}}} \right)^{-2}, \qquad (2.3)$$

où M_{+i} et ξ_i correspondent respectivement à la masse et à la concentration relative de l'ion i. Dans nos conditions, on trouve que la masse effective varie de ~55 u.m.a. à 0.1 mTorr à ~95 u.m.a. à 10 mTorr, ce qui est consistant avec l'augmentation de la concentration relative des espèces moléculaires lorsque la pression augmente.

La figure 2.10 présente la variation de la densité totale d'ions positifs en fonction de la pression du gaz. Tout d'abord, on observe une diminution de $\sim 4\times10^{10}$ à $\sim 2\times10^{9}\,cm^{-3}$ lorsque la pression augmente de 0.2 à 10 mTorr. Une telle diminution s'explique en partie par l'accroissement de la densité d'ions négatifs par rapport à celle d'électrons. En effet, nous avons montré à la figure 2.7 que la concentration de neutres moléculaires augmente avec la pression. Or, l'attachement électronique s'effectue principalement sur ces espèces moléculaires selon le schéma $e+SF_6 \rightarrow SF_6^-$, $e+SF_6 \rightarrow SF_5^- + F$, $e+SF_6 \rightarrow SF_5 + F^-$, et $e+F_2 \rightarrow F^- + F$ [29]. Globalement, moins d'électrons sont donc disponibles pour ioniser les neutres, ce qui entraîne une diminution de la densité d'ions positifs. Nous n'avons cependant pas pu déterminer le rapport des densités d'ions négatifs et positifs au moyen des ondes acoustiques ioniques, celles-ci étant très fortement atténuées. Toutefois, des mesures de photodétachement des ions négatifs induit par laser effectuées par St-Onge *et al.*[12] dans des conditions très semblables aux nôtres démontrent effectivement que le rapport entre la densité des ions négatifs et positifs augmente considérablement avec la pression de SF_6.

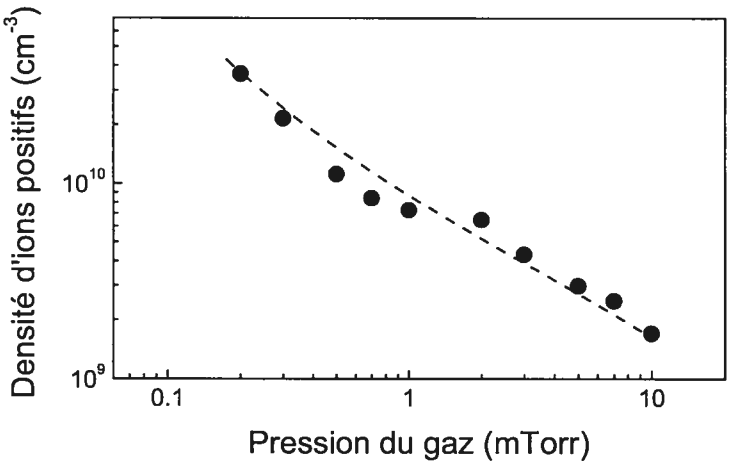

Figure 2.10 : *Influence de la pression sur la densité totale d'ions positifs obtenue au moyen d'une sonde électrostatique. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 2.7.*

Si l'on compare la cinétique du plasma de SF_6 à celle du Cl_2, on observe clairement des similitudes en matière de comportement. Par contre, les densités d'ions positifs mesurées dans le Cl_2 sont en général nettement plus élevées que dans le SF_6. Par

exemple, pour les mêmes conditions de puissance (250 W), de champ magnétique (~600 G) et de pression (~1 mTorr), n_+~3×10^{10} cm^{-3} dans le plasma de Cl_2 alors que n_+~7×10^9 cm^{-3} dans le plasma de SF_6. Dans nos conditions, ces valeurs correspondent à des flux d'ions positifs de l'ordre de 9×10^{15} $cm^{-2}s^{-1}$ dans le Cl_2 et de 2×10^{15} $cm^{-2}s^{-1}$ dans le SF_6. Cette différence s'explique principalement par le meilleur bilan énergétique dans le plasma chloré, lequel se traduit par une valeur de la puissance dissipée en moyenne par électron plus faible [16]. Ceci est le résultat de plusieurs phénomènes. D'une part, dans le SF_6, les électrons sont perdus en plus grand nombre par attachement, la section efficace d'attachement étant près de 50 fois plus élevée pour le SF_6 que pour le Cl_2 [25,30]. D'autre part, la dissociation du SF_6 est caractérisée par une section efficace plus élevée que dans le cas du Cl_2 et les seuils de dissociation sont aussi plus grand (quelques dizaines d'eV au lieu de quelque eV pour le Cl_2). Tous ces éléments concourent à détériorer le bilan énergétique dans le SF_6, ce qui se traduit concrètement par des valeurs de densité d'ions positifs plus faibles

2.3.3 Plasmas Ar/Cl_2 et Ar/SF_6

Comme nous venons de le voir, l'usage de plasmas formés de gaz halogénés conduit à une densité ionique relativement faible par rapport à l'argon. Tel qu'expliqué, ces réductions proviennent essentiellement du caractère moléculaire et électronégatif des molécules de Cl_2 et de SF_6. Or, pour la gravure, il est souvent souhaitable d'obtenir à la fois une densité de neutres réactifs élevée et un flux d'ions positifs important. À cette fin, il est préférable d'avoir recours à des mélanges constitués d'un gaz rare (e.g. Ar) et d'un gaz réactif (e.g. Cl_2 ou SF_6). L'étude de ces mélanges fait l'objet de la présente section.

Les figures 2.11a et 2.11b présentent l'influence de la concentration du gaz halogéné sur la densité d'ions positifs pour différentes pressions dans Ar/Cl_2 (Fig. 2.11a) et Ar/SF_6 (Fig. 2.11b). Sur la figure 2.11a, on remarque que n_+ diminue lorsque la concentration de Cl_2 augmente, cette diminution étant d'autant plus marquée que la pression est élevée. La figure 2.11b montre des résultats forts similaires pour le plasma Ar/SF_6. Par contre, les variations y sont beaucoup plus marquées puisque comme nous

l'avons vu, la densité ionique est beaucoup plus faible dans le SF_6 que dans le Cl_2. En autres, on constate que l'ajout d'une très petite quantité de SF_6 dans l'argon (~ 10%) est suffisant pour faire chuter la densité de plus de deux ordres de grandeur.

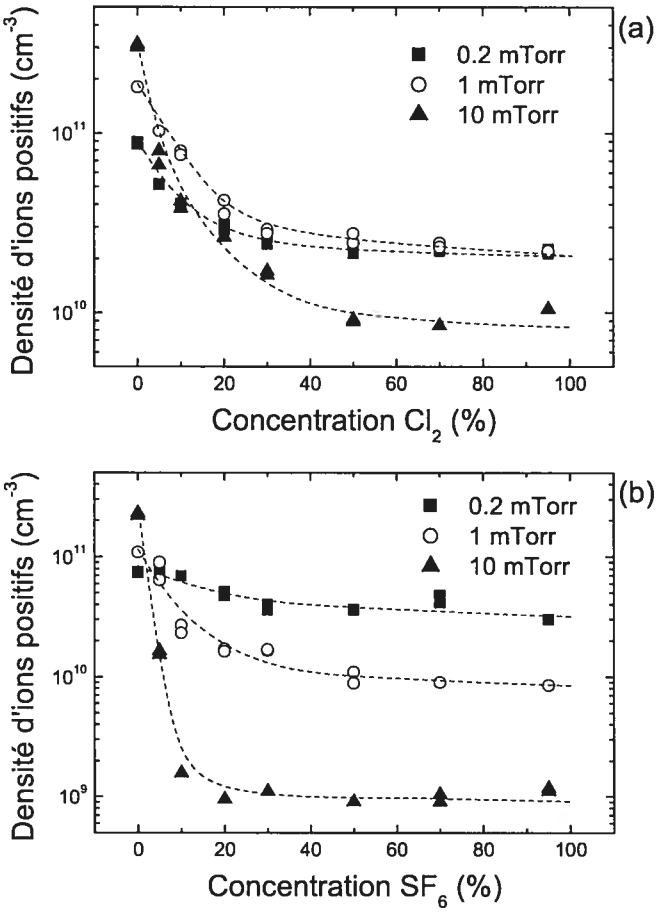

***Figure 2.11** : Influence de la concentration du gaz halogéné sur la densité d'ions positifs totale pour différentes pressions dans Ar/Cl_2 (Fig. 2.11a) et Ar/SF_6 (Fig. 2.11b). P_{abs}=250 W, B_0=600 G.*

2.3.4 Mesures de la température du gaz

Dans les sections précédentes, nous avons considéré que la température des espèces neutres est identique à la température ambiante. Or, nos mesures expérimentales récentes semblent démontrer que, malgré les faibles pressions utilisées et la faible densité de puissance appliquée, la température du gaz peut dévier de 300 K. Le compte-rendu de conférence suivant présente les résultats préliminaires d'une étude des

mécanismes de chauffage des espèces neutres dans les plasmas de haute densité. La référence complète de la publication est L. Stafford & J. Margot, « Measurements of the neutral gas temperature in Ar, Ar/Cl_2 et Ar/SF_6 high-density plasmas », soumis pour publication à *CD-Proceeding of the 6th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-6) and 23th Symposium on Plasma Processing (SPP-23)*, 24-27 Janvier 2006, Matsushima/Sendai (Japon).

Measurements of the neutral gas temperature in Ar, Ar/Cl_2 and Ar/SF_6 high-density plasmas

Luc Stafford, Joëlle Margot

Département de physique, Université de Montréal, C.P. 6128, Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada

This paper reports measurements of the neutral gas temperature in a high-density plasma. It is found that even in the low-pressure (less than 10 mTorr) and low-power density (2.5 mW/cm^3) conditions investigated, heating of neutral gas species can be significant (up to about 600 K). While gas heating is essentially due to ion-neutral collisions in a pure argon environment, it mainly results from electron-impact dissociation in Cl_2 and SF_6 plasmas.

I. Introduction

Over the last two decades, several articles have dealt with the development of plasma diagnostics aiming to characterize the physics and chemistry of high-density plasmas (HDPs). Among works reporting the experimental characteristics of various HDP mixtures, only a few attempted to measure the neutral gas temperature. Nevertheless, this parameter is crucial for understanding and controlling many plasma processes since the kinetics of several plasma-surface interactions strongly depends on the gaseous reactant temperature. In this work, we report measurements of the neutral gas temperature in Ar, Ar/Cl_2 and Ar/SF_6 HDPs obtained by using a simple and versatile plasma sampling mass spectrometry technique.[1] This knowledge is crucial for understanding and controlling the etching dynamics of a wide variety of materials, including materials with novel applications such as ferroelectrics.[2]

II. Experimental set-up

The HDP reactor under investigation is based on the propagation of a 190 MHz electromagnetic surface wave.[3] The plasma is subjected to an axial magnetic field, whose strength was maintained at 600 G during the course of the current experiments. The RF power was kept constant at 250 Watts, yielding an averaged power density of about 2.5 mW/cm^3. The gas pressure was varied from 0.2 to 10 mTorr by adjusting a throttle valve located at the entrance of the pumping system while keeping the total mass flow rate at 10 sccm. The neutral gas temperature (T_g) was determined by introducing a tracer consisting in a small amount of Ar (5%) added to the Cl_2 and/or SF_6 plasma. Argon neutrals were then analyzed using a Plasma Sampling Mass Spectrometer (PSMS). The neutral flow emanating from the 200 μm diameter aperture of the PSMS reaches the ionizer biased in a such a way that the energy of the electrons is set to 70 eV. Considering that the Ar mass flow rate passing through the PSMS remains the same under plasma on and off conditions, one can write

$$n_{Ar}^{on}\, v_{Ar}^{on} = n_{Ar}^{off}\, v_{Ar}^{off}\,, \qquad (1)$$

where n_{Ar}^{on} and n_{Ar}^{off} are the argon number densities with the plasma on and off respectively, and where v_{Ar}^{off} and v_{Ar}^{on} are the corresponding average Ar neutral velocities. In the case of an ideal gas, the average velocity is given by $v = \sqrt{8k_B T_g / \pi M}$, where k_B is the Boltzamnn constant and M the mass of Ar atoms. Assuming that the signal measured by the PSMS is proportional to the neutral gas density, the temperature of Ar atoms T_{Ar}^{on} can thus be determined according to

$$\frac{T_{Ar}^{on}}{T_{Ar}^{off}} = \left(\frac{n_{Ar}^{off}}{n_{Ar}^{on}} \right)^2 = \left(\frac{S_{Ar}^{off}}{S_{Ar}^{on}} \right)^2 , \qquad (2)$$

where S_{Ar}^{off} and S_{Ar}^{on} are the time-averaged argon beam signals measured before and after plasma ignition respectively, T_{Ar}^{off} being equal to 300 K. Considering that Ar atoms are in thermal equilibrium with the other neutral gas species, one can therefore conclude that $T_g \approx T_{Ar}^{on}$.

III. Results and discussion

Figures 1a-1c present the influence of gas pressure on T_g measurements obtained in Ar (Fig. 1a) and in 95%Cl_2-5%Ar (Fig. 1b) and 95%SF_6 - 5%Ar (Fig. 1c) gas mixtures. In Fig. 1a, it can be seen that T_g increases from 375 K at 0.2 mTorr to 475 K at 2 mTorr and then slowly decreases. In chlorinated plasmas, Fig. 1b indicates that T_g remains close to 300 K below 1 mTorr and then significantly increases up to about 550 K in the 5-10 mTorr range. Similar results are obtained in SF_6 plasmas (Fig. 1c).

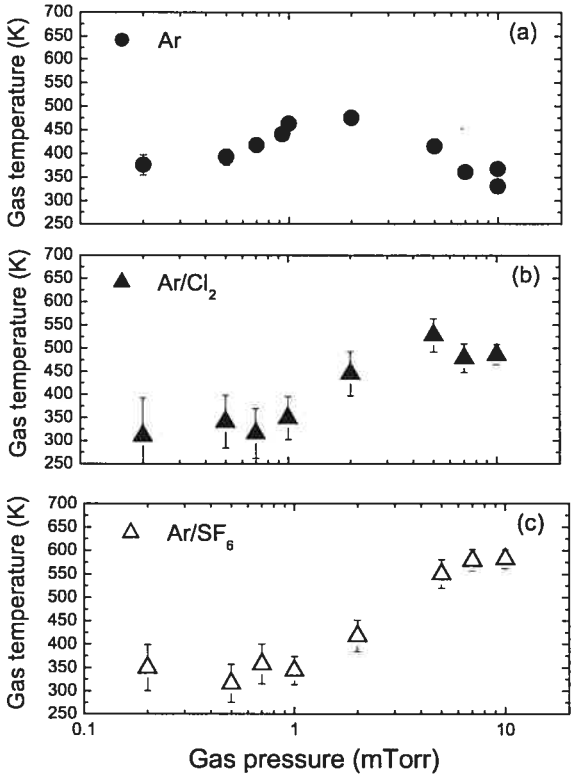

***Fig. 1**: Influence of gas pressure on the gas temperature. The measurements were obtained in various gas mixtures: (a) 100% Ar, (b) 95%Cl_2-5%Ar and (c) 95%SF_6-5%Ar.*

Several possible mechanisms can be invoked to explain neutral gas heating in discharges operated at very low pressure. First, power can be transferred from the electrons to the gas by electron-impact dissociation, dissociative attachment, dissociative ionization, rotational excitation, and momentum transfer. Due to the generation of very hot neutral fragments by electron-impact dissociation of molecules (typically a few eVs), this mechanism usually dominates over all other electron-induced heating processes.[4,5] Power transfer can also occur from the ions when they collide with the neutral gas in the sheath region and when they scatter off the walls. The total power transferred from the charged species to the gas P_H can therefore be written as [5]

$$P_H = W_i + W_e \approx J_+ \left(\frac{A_w}{V_{pl}} \right) \left(\delta_{is} + \delta_{iw} \right) + \sum k_d n_e n_x \delta_x \,, \qquad (3)$$

where the first and second terms account for ion (W_i) and electron-induced (W_e) heating processes respectively. In the first term, J_+ is the positive ion flux impinging onto the wall, V_{pl} is the plasma volume, A_w is the effective wall area, δ_s is the energy transferred to neutrals per ion collision in the sheath and δ_w is the energy of the "ions" (presumably neutralized) scattered from the walls. As noted by Malyshev and Donnelly [5], $(\delta_s+\delta_w) \sim T_e/2$, where T_e is the electron temperature. Therefore, ion heating scales like J_+T_e. In the second term of Eq. (3), summation is performed over all possible electron-impact dissociation reactions, k_{dj} being the electron-impact dissociation rate, n_e is the electron density, n_x is the density of the molecule x and δ_x is the energy released into each neutral fragments. Assuming that all k_d's follow an Arrhenius law, electron-heating thus scales like $n_e n_x \exp(-E_d/T_e)$, where E_d is the threshold electron energy for electron-impact dissociation.

In order to examine the dominant heating mechanisms for the conditions of Figs. 1a-1c, we have compared our values of T_g to independent measurements of W_i. The results are displayed in Fig. 2. Here, J_+ and T_e were determined by means of a Langmuir probe.[3] As for V_{pl}/A_w, it was estimated to 7 cm for the reactor under investigation. In a pure argon atmosphere, W_i slowly increases with pressure, reaches a maximum in the 5 mTorr range and then decreases. This behavior is very similar to that observed in Fig. 1a, thereby suggesting that heating of neutral gas species essentially results from ion-induced processes. The values of W_i are much lower in Cl_2 and SF_6 plasmas. In addition, W_i remains roughly independent of pressure in Cl_2 while it monotonously decreases in SF_6. Since T_g and W_i do not behave similarly for both Cl_2 and SF_6, one can conclude that in such plasmas, gas heating is likely to result from electron-induced processes.

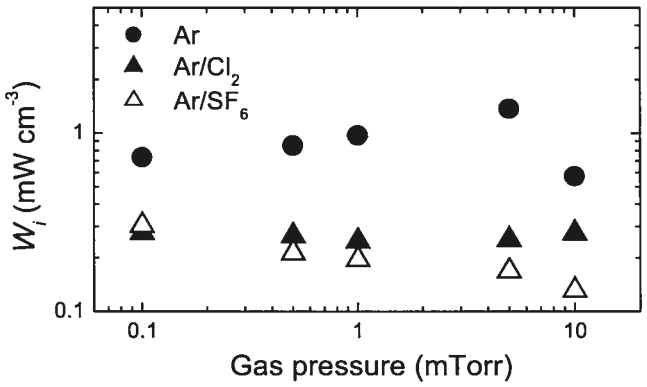

***Fig. 2**: Influence of gas pressure on W_i.*

Figure 3 shows the experimental values of W_e in the chlorinated plasma mixture for which the plasma properties are relatively well-characterized.[3] Here, it was assumed that δ_{Cl2}~1 eV.[5] At low-pressure (below 1 mTorr), the density of Cl_2 molecules is very low so that W_e< 1mW/cm^3. In this regime, T_g remains close to 300 K. As pressure increases, W_e sharply increases up to a few mW/cm^3. Such a dependence is very similar to that observed for T_g, which confirms that electron-impact dissociation should be the dominant process for heating of neutral gas species. Similar explanations are expected to apply for the Ar/SF_6 plasmas.

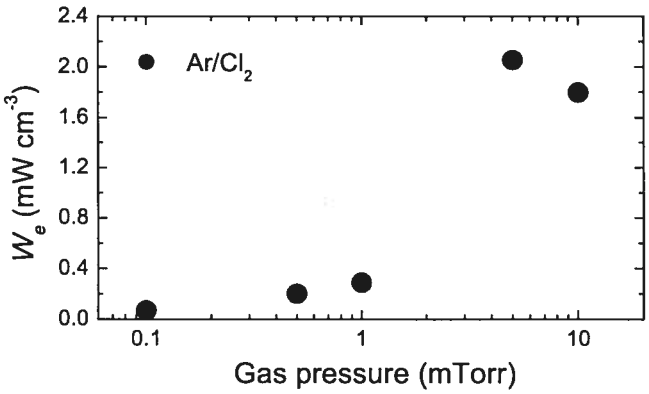

***Fig. 3**: Influence of gas pressure on W_e.*

IV. Conclusion

In summary, it was found in this work that even in the low-pressure and low-power density conditions investigated, heating of neutral gas species can be significant. While gas heating is essentially due to ion-neutral collisions in a pure argon environment, it mainly results from electron-impact dissociation in Cl_2 and SF_6 plasmas.

References

1 H. Singh, J.W. Coburn, & D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 718 (2001).

2 T. Shibano, T. Takenaga, K. Nakamura, & T. Oomori, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 2080 (2000).

3 L. Stafford, J. Margot, F. Vidal, M. Chaker, K. Giroux, J.-S. Poirier, A. Quintal-Léonard, & J. Saussac, J. Appl. Phys. **98**, 063301 (2005).

4 M.A. Lieberman & A.J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing", (Wiley, NY, 1994), Chap. 8, p. 225.

5 V.M. Donnelly & M.V. Malyshev, Appl. Phys. Lett. **77**, 2467 (2000).

À partir des résultats présentés dans ce compte-rendu de conférence, on note que même pour de faibles densités de puissance (2.5 mW/cm^3) et de faibles pressions d'opération (inférieure à 10 mTorr), la température des espèces neutres peut tout de même atteindre presque 600 K. Alors que dans un plasma d'argon le chauffage résulte essentiellement de collisions ion-neutre, il est principalement dû à la dissociation par impact électronique des molécules dans les plasmas de Cl_2 et de SF_6. Remarquons pour conclure que la vitesse thermique des espèces neutres dans un gaz varie comme la racine carrée de la température. Une variation de la température du gaz par un facteur 2 induit donc une incertitude d'au plus un facteur $\sqrt{2}$ sur le flux. En conséquence, nous pouvons raisonnablement supposer que, dans nos conditions opératoires, la température du gaz influera peu l'interprétation des vitesses de gravure chimique.

2.4 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que les propriétés des plasmas de haute densité sont extrêmement dépendants de la nature du gaz plasmagène. En présence de gaz halogénés comme le Cl_2 ou le SF_6 par exemple, la cinétique dominante du plasma et conséquemment la concentration relative des diverses espèces neutres et chargées peut varier de manière significative. Dans les chapitres suivants, nous mettons à profit les résultats de cette caractérisation des propriétés du plasma pour comprendre les mécanismes de gravure de différents matériaux.

Bibliographie du chapitre 2

[1] F. F. Chen, *Plasma Diagnostic Techniques*, R. H. Huddlestone & S. L. Leonard Eds. (Academic Press, New York) (1965).

[2] M. Shindo, S. Uchino, R. Ichiki, S. Yoshimura, & Y. Kawai, Rev. Sci. Instrum. **72**, 2288 (2001).

[3] P. F. Williams, *Plasma processing of semiconductors*, P. F. Williams Ed. Nato ASI Series E: Applied Science (Kluwer, Dordrecht) (1997).

[4] N. Sadeghi, J. Derouard, & J. P. Booth, *Plasma processing of semiconductors*, P. F. Williams Ed. Nato ASI Series E: Applied Science (Kluwer, Dordrecht) (1997).

[5] J. Perrin, *Plasma processing of semiconductors*, P. F. Williams Ed. Nato ASI Series E: Applied Science (Kluwer, Dordrecht) (1997).

[6] M. Bacal, Rev. Sci. Instrum. **71**, 3981 (2000).

[7] L. St-Onge, « Caractérisation d'un magnétoplasma de SF_6 », Thèse de doctorat, Département de physique, Université de Montréal (1996).

[8] F. Bounasri, « Étude de la gravure du tungstène, du silicium, du carbure de silicium et d'une résine en fonction de la température du substrat dans un magnétoplasma à onde de surface », Thèse de doctorat, Département de physique, Université de Montréal (1996).

[9] O. Pauna, « Étude de la physico-chimie d'un magnétoplasma de chlore pour la gravure sous-micrométrique », Thèse de doctorat, Département de physique, Université de Montréal et Centre de physique des plasmas et de leurs applications de Toulouse, Université Paul-Sabatier (2000).

[10] O. Langlois, « Étude de la gravure physico-chimique du titanate de baryum dans un plasma de SF_6 », Mémoire de maîtrise, Département de physique, Université de Montréal (2005).

[11] J. Margot, F. Vidal, M. Chaker, T. W. Johnston, A. Aliouchouche, M. Tabbal, S. Delprat, O. Pauna, & D. Benhabid, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 556 (2001).

[12] L. St-Onge, M. Chaker, & J. Margot, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 2363 (2000).

[13] L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, & O. Pauna, J. Appl. Phys. **93**, 1097 (2003).

[14] L. St-Onge, J. Margot, & M. Chaker, Plasma Sources Sci. Technol., **7**, 154 (1998).

[15] L. St-Onge, J. Margot, & M. Chaker, Appl. Phys. Lett., **72**, 290 (1998).

[16] J. Margot, M. Chaker, L. St-Onge, M. Tabbal, A. Aliouchouche, O. Pauna, C. Alinot, & C. Kliagine, J. Phys. IV, **7**, 295 (1997).

[17] L. Stafford, J. Margot, F. Vidal, M. Chaker, K. Giroux, J.-S. Poirier, A. Quintal-Léonard, & J. Saussac, J. Appl. Phys. **98**, 063301 (2005).

[18] V.M.M. Glaude, M. Moisan, R. Pantel, P. Leprince, & J. Matec, J. Appl. Phys. **51**, 5693 (1980).

[19] S. Pasquiers, C. Boisse-Laporte, A. Granier, E. Bloyet, P. Leprince, & J. Marec, J. Appl. Phys. **65**, 1465 (1989).

[20] A.B. Sá, C.M. Ferreira, S. Pasquiers, C. Boisse-Laporte, P. Leprince,& J. Marec, J. Appl. Phys. **70**, 4147 (1991).

[21] M. Chaker & M. Moisan, J. Appl. Phys. **57**, 91 (1985).

[22] F. Vidal, T.W. Johnston, J. Margot, M. Chaker, & O. Pauna, IEEE Trans. Plasma Sci. **27**, 727 (1999).

[23] J. Margot, M. Moisan, & M. Fortin, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 2890 (1995).

[24] H. Singh, J.W. Coburn, & D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A 19, 718 (2001).

[25] L.G. Christophorou & J.K. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data **29**, 267 (2000).

[26] J.W. Coburn & M. Chen, J. Appl. Phys. **51**, 3134 (1980).

[27] M.J. Schabel, V.M. Donnelly, A. Kornblit, & W.W. Tai, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 555 (2002).

[28] B. Petit & J. Pelletier, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 825 (1987).

[29] S. Rauf, P.L. Ventzek, I.C. Abraham, G.A. Hebner, & J.R. Woodworth, J. Appl. Phys. **92**, 6998 (2002).

[30] L.G. Christophorou & J.K. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data **28**, 131 (1999).

CHAPITRE 3

Mécanismes et modèles de gravure par plasma

3.1 Introduction

Afin de graver de manière optimale des matériaux au moyen d'un plasma, il est évidemment nécessaire de comprendre les principes fondamentaux gouvernant l'interaction plasma-matériau. Bien que la littérature actuelle comporte des centaines d'articles sur le sujet, la physique de la gravure par plasma demeure néanmoins très élémentaire. Dans ce chapitre, nous effectuons une synthèse des fondements physico-chimiques de l'interaction plasma-matériau pour chacun des mécanismes de gravure présentés au chapitre 1, à savoir, (*i*) la gravure physique, (*ii*) la gravure chimique spontanée et (*iii*) la gravure chimique assistée par les ions. Nous proposons également des modèles permettant de prédire l'évolution des vitesses de gravure de matériaux

simples comme Si, W et Pt et les oxydes simples comme SiO_2 et ZnO et nous les validons au moyen de données expérimentales fournies dans la littérature scientifique.

3.2 Gravure physique : principes de l'interaction ion-matériau

Le phénomène responsable de la gravure physique est la pulvérisation. Cette dernière se définit comme un arrachement mécanique d'atomes d'un solide par l'action d'un bombardement ionique sur la surface. Pour quantifier ce phénomène, on fait généralement appel au rendement de pulvérisation Y_{phys}, i.e. au nombre d'atomes éjectés du matériau par ion incident. Plusieurs études expérimentales démontrent que cette quantité physique dépend de plusieurs paramètres, notamment l'énergie, la nature et la masse de la particule incidente, leur angle d'incidence sur la surface, la masse des atomes de la cible, le type de solide (amorphe, polycristallin, cristallin), l'orientation cristalline et l'énergie de liaison des atomes de la surface..

3.2.1 Rendement de pulvérisation

La pulvérisation, qu'elle soit due à un faisceau d'ions ou à un plasma, implique une suite complexe de collisions (cascade de collisions) faisant intervenir une série de déflexions angulaires et de transferts d'énergie entre l'ion incident et les atomes du matériau. L'éjection d'un atome de la surface se produit lorsque celui-ci acquiert suffisamment d'énergie pour vaincre la barrière de potentiel qui le lie au matériau (potentiel interatomique). Ce gain d'énergie peut résulter soit d'une collision directe avec un atome cible situé en surface ou dans le volume (Fig. 3.1a) ou encore de collisions indirectes par suite du déplacement d'atomes voisins (Fig. 3.1b). Au fur et à mesure que l'énergie des ions croît, la profondeur de pénétration dans le matériau, et conséquemment, l'importance relative des collisions indirectes augmentent.

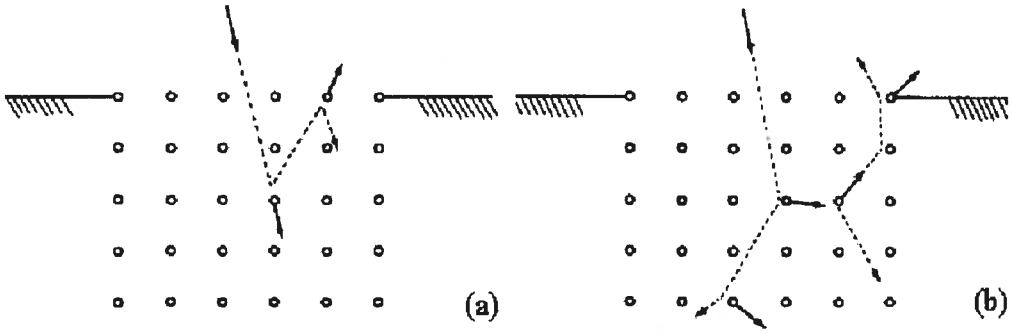

Figure 3.1 : *Schéma des deux types de collisions pouvant conduire à la pulvérisation physique : (a) collision directe avec l'ion incident et (b) collision indirecte par suite du déplacement d'atomes voisins. (D'après [1])*

(I) Modèle de Sigmund

Bien que le recours à la dynamique moléculaire ou à des techniques Monte-Carlo permette de modéliser la cascade de collisions, les modèles analytiques simples (tout en restant réalistes) constituent des outils beaucoup plus rapides et accessibles pour les utilisateurs. Plusieurs modèles de ce type ont été proposés pour décrire la dynamique du processus de pulvérisation [2,3,4]. Dans le réputé modèle de Sigmund [2], la cascade de collisions est traitée comme une suite de collisions binaires élastiques (cascade linéaire). Dans ce cas, Y_{phys} est proportionnel à l'énergie F_D déposée par collisions nucléaires

$$Y_{phys} = \Lambda F_D , \tag{3.1}$$

où Λ est le facteur du matériau qui dépend de la masse de l'ion incident M_+, de la masse des atomes du matériau M_t, du numéro atomique de l'ion incident Z_+, du numéro atomique des atomes Z_t et de l'énergie de liaison U_0 des atomes de surface. De manière générale, F_D s'exprime comme [3]

$$F_D = \alpha N_t S_{nuc} , \tag{3.2}$$

où N_t est la densité d'atomes du matériau, S_{nuc} le pouvoir d'arrêt nucléaire et α un facteur de correction empirique s'exprimant sous la forme [5]

$$\alpha = 0.10 + 0.155\left(M_+/M_t\right)^{-0.73} + 0.001\left(M_+/M_t\right)^{-1.5} . \tag{3.3}$$

Les expressions de Λ et S_n dépendent de la distribution spatiale du potentiel interatomique $V_r(r)$, où r est la distance de séparation interatomique. L'approximation la plus souvent utilisée pour $V_r(r)$ est celle du potentiel en loi de puissance qui tient compte à la fois de l'interaction coulombienne et de l'effet d'écrantage par le nuage électronique [5]. Pour un tel potentiel, le pouvoir d'arrêt nucléaire prend la forme [3,5]

$$S_{nuc} = \frac{C_m E_+^{1-2m}}{1-m} \gamma^{1-m}, \tag{3.4}$$

où m=1, 1/2, 1/3, 1/4, etc. selon la gamme d'énergie des ions incidents E_+ et où $\gamma = 4M_+M_t/(M_+ + M_t)^2$ est le coefficient de transfert d'énergie par collision binaire élastique. Dans l'Eq. (3.4), C_m est une fonction de M_+, M_t, Z_+, Z_t qui varie selon la valeur de m. Pour ce même type de potentiel, Λ peut s'écrire comme

$$\Lambda = \frac{\Gamma_m}{8(1-2m)} \frac{1}{N_t C_m U_0^{1-2m}}, \tag{3.5}$$

où Γ_m est une constante numérique (e.g. $\Gamma_{1/2} = 0.361$, $\Gamma_{1/3} = 0.452$, et $\Gamma_{1/4} = 0.491$) [3]. Pour des ions faiblement énergétiques (i.e. $E_+ \leq 1$ keV), Winters et Taglauer [6] ont proposé la valeur m=1/4, ce qui donne

$$Y_{phys} = 0.163 \frac{\alpha}{U_0^{1/2}} \gamma^{3/4} E_+^{1/2}. \tag{3.6}$$

Afin de tenir compte du fait que la cascade de collisions est inachevée pour des énergies de l'ordre du seuil de pulvérisation [7], l'équation (3.6) est écrite comme

$$Y_{phys} = 0.163 \frac{\alpha}{U_0^{1/2}} \gamma^{3/4} E_+^{1/2} \left(1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E_+}}\right), \tag{3.7}$$

où la fonction $\left(1-\sqrt{E_{th}/E_+}\right)$ a été introduite par Matsunami *et al.*[8], E_{th} étant le seuil de pulvérisation du matériau. Selon l'équation (3.7), lorsque $E_+ < E_{th}$, l'énergie de l'ion incident est insuffisante pour briser les liaisons atome-atome du matériau de sorte que Y_{phys} est nul. Par contre, lorsque $E_+ > E_{th}$, Y_{phys} augmente linéairement avec la vitesse des ions incidents. Bien qu'il n'existe aucune expression universelle pour E_{th}, plusieurs expressions semi-empiriques déterminées à partir des mesures expérimentales ont été proposées par divers auteurs. Pour $M_+/M_t < 0.2$, on a

$$E_{th}/U_0 = 1/\gamma(1+\gamma), \tag{3.8}$$

tandis que pour $M_+/M_t \geq 0.2$, on peut considérer que

$$E_{th}/U_0 \approx 8(M_+/M_t)^{2/5}. \tag{3.9}$$

Tel qu'illustré par la figure 3.2, les expressions (3.8) et (3.9) de E_{th}/U_0 proposées par Bohdansky *et al.*[4] présentent un très bon accord avec l'expérience.

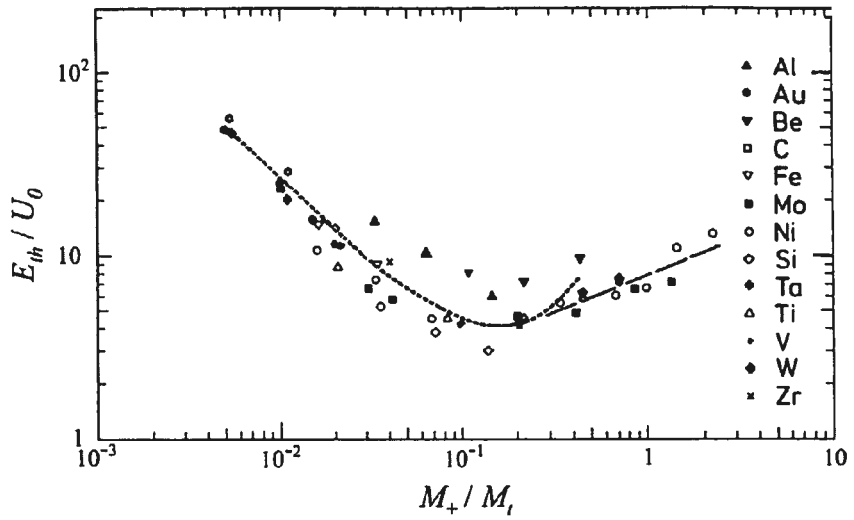

Figure 3.2 : *Influence du rapport M_+/M_t sur E_{th}/U_0. La ligne pointillée pour $M_+/M_t<0.2$ correspond à l'équation* (3.8) *tandis que les traits pour $M_+/M_t>0.2$ correspondent à l'équation* (3.9). *(D'après [4])*

(II) Validation du modèle

Nous avons examiné la validité du modèle de Sigmund pour décrire dans le régime de très basse énergie l'évolution du rendement de pulvérisation de matériaux simples avec différents paramètres. Tout d'abord, la figure 3.3 présente l'influence du rapport M_+/M_t sur le rendement de pulvérisation du tungstène pour E_+=70, 100 et 200 eV. Les valeurs expérimentales ont été obtenues par différents auteurs au moyen de faisceaux d'ions en faisant varier l'énergie ainsi que la nature du faisceau d'ions incidents (e.g. Ar^+, Kr^+, Xe^+, Cd^+ et Hg^+)[1]. Pour les calculs, nous avons utilisé les équations (3.7), (3.8) et (3.9) en considérant que l'énergie de liaison des atomes de la surface correspond approximativement à l'énergie de cohésion des atomes du matériau,

i.e. U_0=8.90 eV pour W [5]. À la figure 3.3, les mesures expérimentales indiquent que Y_{phys} décroît lorsque M_+/M_t croît, cette décroissance étant de plus en plus marquée au fur et à mesure que E_+ diminue. De toute évidence, pour le cas présenté, l'accord entre les prédictions du modèle et les valeurs expérimentales est très bon, et ce, pour toutes les valeurs d'énergie étudiées. Selon l'équation (3.7), la décroissance observée résulte de la variation des paramètres α, γ et/ou E_{th}. En ce qui concerne α et γ, la figure 3.4 montre que lorsque M_+/M_t croît, α décroît de manière monotone alors que $\gamma^{3/4}$ présente un maximum à M_+/M_t=1. En analysant soigneusement la dépendance de Y_{phys} sur les paramètres α et $\gamma^{3/4}$, on arrive à la conclusion que les matériaux dont les atomes sont plus fortement liés (valeurs plus élevées de U_0 et de E_{th}) ont un rendement de pulvérisation plus bas et qui décroît plus rapidement avec l'augmentation de M_+/M_t.

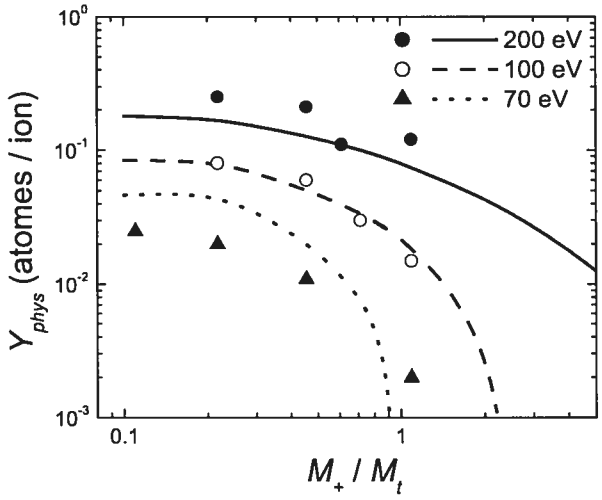

Figure 3.3 : *Influence du rapport M_+/M_t sur le rendement de pulvérisation du tungstène calculé à partir des équations (3.7), (3.8) et (3.9) pour différentes énergies des ions incidents avec U_0=8.90 eV. Les mesures expérimentales sont extraites de [1].*

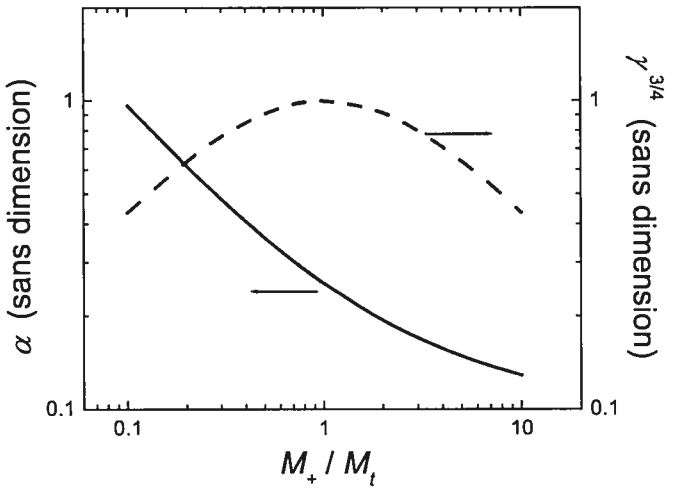

***Figure 3.4** : Influence du rapport M_+/M_t sur les paramètres α et $\gamma^{3/4}$.*

Le modèle de pulvérisation décrit par l'équation (3.7) prédit une variation linéaire de Y_{phys} avec la racine carrée de l'énergie des ions incidents. Ce comportement a été confirmé expérimentalement par plusieurs auteurs, et ce, pour plusieurs matériaux soumis à divers types d'ions incidents. À titre d'exemple, la figure 3.5 présente les valeurs expérimentales du rendement de pulvérisation du platine, du palladium, de l'or et de l'argent telles qu'obtenues par Steinbrüchel [7] au moyen d'un faisceau d'ions Ar^+. On remarque que Y_{phys} varie effectivement comme $\sqrt{E_+}$ pour tous les matériaux présentés. De plus, la figure 3.5 indique que la pente en fonction de $\sqrt{E_+}$ est conforme aux prédictions du modèle présenté plus haut (Eq. (3.7)) puisque $U_0^{Pt} = 5.84\,\text{eV} > U_0^{Pd} = 3.89\,\text{eV} > U_0^{Au} = 3.81\,\text{eV} > U_0^{Ag} = 2.95\,\text{eV}$. Nous verrons ultérieurement que cette dépendance de Y_{phys} sur l'énergie des ions s'applique aussi bien à la gravure par faisceau d'ions que par plasma.

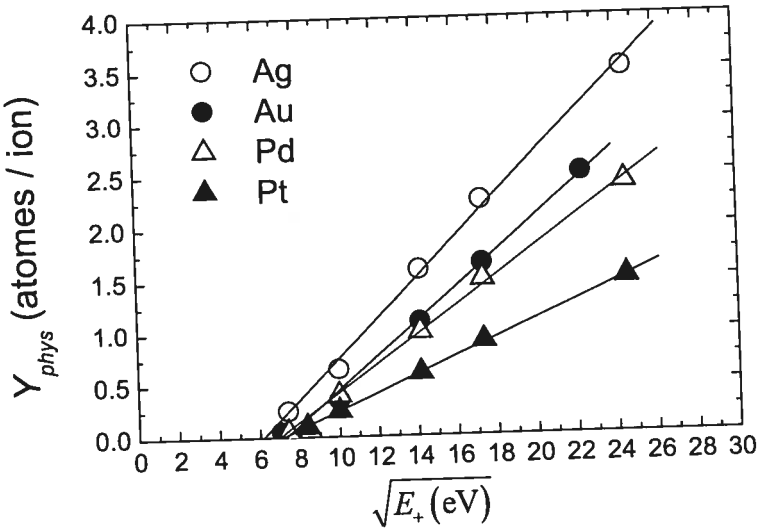

Figure 3.5 : *Rendement de pulvérisation de l'argent, de l'or, du palladium et du platine en fonction de l'énergie des ions. (D'après [7])*

3.2.2 Vitesse de gravure physique

Pour les études de gravure des matériaux, on fait habituellement appel à la vitesse de gravure (i.e. l'épaisseur gravée par unité de temps) plutôt qu'au rendement de pulvérisation (i.e. nombre d'atomes éjectés par ion incident). Ce paramètre est en effet directement mesurable. Dans le cas de la pulvérisation, la vitesse de gravure physique V_{phys} est définie comme [9]

$$V_{phys} = J_+ Y_{phys} / N_t \,, \tag{3.10}$$

où J_+ est le flux d'ions positifs incidents sur la surface, Y_{phys} le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident et N_t la densité d'atomes du matériau. En présence de plasma, on peut supposer que J_+ dépend des propriétés de la décharge selon

$$J_+ \approx n_{0+} v_B \,, \tag{3.11}$$

où n_{0+} est la densité d'ions positifs à la frontière entre la gaine et le plasma et v_B la vitesse de Bohm. Pour un plasma électropositif, on a

$$v_B \approx \sqrt{k_B T_e / M_+} \,, \tag{3.12}$$

tandis que pour des plasmas électronégatifs, on a plutôt

$$v_B \approx \sqrt{\frac{k_B T_e}{M_+}\left(\frac{1+(n_-/n_e)}{1+(n_-/n_e)(T_e/T_i)}\right)}, \qquad (3.13)$$

où n_-/n_e est le rapport des densités d'ions négatifs et d'électrons, T_e et T_i étant respectivement les températures électronique et ionique [10].

3.2.3 Influence des propriétés du plasma

Lorsque le libre parcours moyen des ions incidents est suffisamment faible par rapport aux dimensions de l'enceinte, i.e. lorsque la pression du gaz est suffisamment basse, on peut montrer que la densité d'ions positifs au bord de la gaine est voisine de celle du plasma, i.e. $n_{0+} \approx n_+$ [10]. Par conséquent, lorsque les conditions opératoires du plasma varient, la vitesse de gravure physique augmente proportionnellement à la densité d'ions positifs, à condition que les variations correspondantes de T_e, n_-/n_e, et T_e/T_i soient très faibles. Nous avons examiné la validité de cette hypothèse à partir des mesures expérimentales de Delprat *et al.*[11] pour la gravure physique du platine dans un plasma d'argon. Ces mesures ont été obtenues en faisant varier l'intensité du champ magnétique de confinement à pression constante (1 mTorr). La figure 3.6 montre qu'à l'intérieur des barres d'erreurs (estimées à environ 10 %), la vitesse de gravure physique varie linéairement avec la densité d'ions positifs quelle que soit la tension d'auto-polarisation. Ceci confirme que, dans les conditions étudiées, la vitesse de Bohm est à peu près constante.

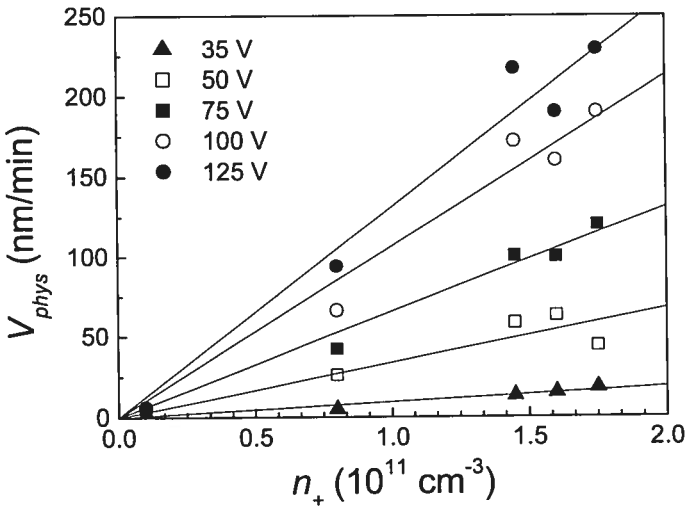

Figure 3.6 : *Vitesse de gravure physique du platine en fonction de la densité d'ions positifs mesurée au moyen des sondes. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 2.4. (D'après [11])*

Lorsqu'un matériau en contact avec un plasma est soumis à une polarisation externe (CC ou RF), Liebermann et Lichtenberg [10] ont démontré que l'épaisseur de la gaine s'ajuste afin de maintenir le flux d'ions positifs sur la surface constant. Par conséquent, V_{phys} varie avec E_+ comme Y_{phys}, i.e. selon $\left(\sqrt{E_+}-\sqrt{E_{th}}\right)$. Afin de confirmer cette dépendance de V_{phys} sur l'énergie, nous nous sommes servis des mesures expérimentales obtenues par Delprat [12] pour différents matériaux soumis à différentes tensions d'auto-polarisation V_{CC}. La figure 3.7 présente l'influence de l'énergie des ions incidents sur la vitesse de gravure physique du platine, de l'iridium et de la photorésine obtenus dans un plasma d'argon. Les valeurs de E_+ ont été déterminées en supposant une fonction de distribution en énergie des ions suffisamment étroite pour que $E_+ = \left|\phi_p - \phi_w\right| + \left|V_{CC}\right|$. La figure 3.7 confirme que V_{phys} varie effectivement de manière linéaire avec $\sqrt{E_+}$ pour les trois matériaux présentés. De plus, à partir de l'abscisse à l'origine, on peut déterminer $\sqrt{E_{th}}$. Dans le cas du platine, on obtient un seuil de l'ordre de 43 eV, ce qui est très voisin de la valeur obtenue par Steinbrüchel (*voir Fig. 3.5*). Pour l'iridium, on trouve plutôt $E_{th}\approx$52eV, ce qui signifie que le seuil requis pour éjecter un atome d'iridium est 1.21 fois plus grand que celui

nécessaire à l'éjection d'un atome de platine. Or, selon l'équation (3.9), le rapport entre les seuils de pulvérisation physique du platine et de l'iridium est donné par

$$\frac{E_{th}^{Ir}}{E_{th}^{Pt}} = \frac{U_0^{Ir}}{U_0^{Pt}} \left(\frac{M_t^{Pt}}{M_t^{Ir}} \right)^{2/5} . \tag{3.14}$$

Puisque $M_t^{Ir} \approx M_t^{Pt}$ et que $U_0^{Ir} = 6.94\,\text{eV}$ et $U_0^{Pt} = 5.84\,\text{eV}$ [5], on trouve que $E_{th}^{Ir} / E_{th}^{Pt} \approx 1.19$, en excellent accord avec les données expérimentales. Par ailleurs, selon les équations (3.7) et (3.10), le rapport $X_{Ir/Pt}$ des pentes correspondant à l'iridium et au platine a pour expression

$$X_{Ir/Pt} = \sqrt{\frac{U_0^{Pt}}{U_0^{Ir}}} \frac{N_t^{Pt}}{N_t^{Ir}} \frac{\alpha^{Ir}}{\alpha^{Pt}} \left(\frac{\gamma^{Ir}}{\gamma^{Pt}} \right)^{3/4} . \tag{3.15}$$

Comme $\alpha^{Pt} \approx \alpha^{Ir}$, $\gamma^{Pt} \approx \gamma^{Ir}$, $N_t^{Pt} = 6.61 \times 10^{22}\ \text{cm}^{-3}$ et $N_t^{Ir} = 7.05 \times 10^{22}\ \text{cm}^{-3}$ [5], la valeur attendue de $X_{Ir/Pt}$ devrait être 0.86, ce qui est tout à fait comparable à celle déterminée à partir des mesures présentées à la figure 3.7 ($X_{Ir/Pt} = 0.82$). Dans le cas de la photorésine, l'analyse devient plus difficile à cause de sa structure moléculaire complexe, à l'image de la plupart des polymères.

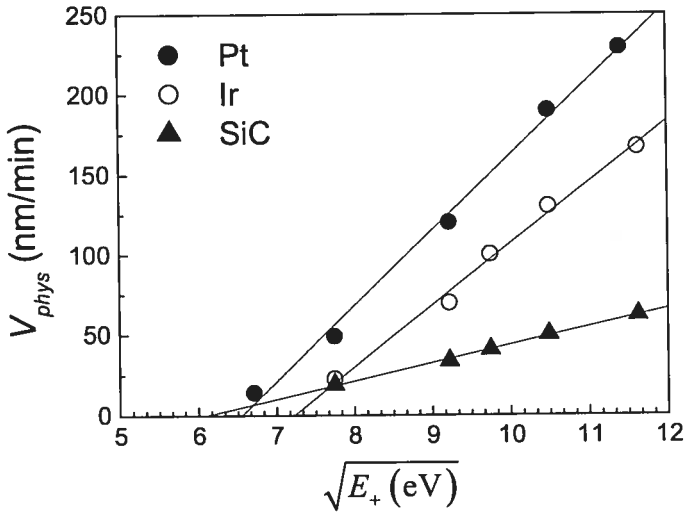

Figure 3.7 : *Vitesse de gravure physique du platine en fonction de l'énergie des ions. Les conditions opératoires sont : p= 1 mTorr, P_{abs}=250 W et B_0=600 G.*

Ainsi, bien que l'approche et les diverses approximations proposées par Sigmund et les auteurs subséquents soient relativement simples, elles permettent néanmoins de décrire correctement Y_{phys} et V_{phys} même pour des énergies de l'ordre du seuil de pulvérisation.

3.2.4 Influence du redépôt

Bien que la pression du milieu environnant n'intervienne pas explicitement dans l'équation (3.10), elle peut jouer un rôle très important dans la dynamique du processus de gravure physique par plasma, particulièrement pour les échantillons métalliques. En effet, le nombre de collisions entre les particules présentes dans le plasma augmente avec la pression. Au voisinage du matériau, ceci peut affecter d'une part la trajectoire des ions incidents par collisions avec les atomes neutres. D'autre part, ces derniers peuvent entrer en collision avec les espèces pulvérisées [13]. Compte tenu de la force d'attraction exercée par le matériau sur les espèces éjectées, ces dernières ont alors tendance à se redéposer sur la surface, ce qui se traduit par une diminution de la vitesse de gravure physique effective.

Afin d'illustrer plus clairement l'influence de la pression du gaz sur le phénomène de redépôt, nous avons présenté à la figure 3.8 les mesures de vitesse de gravure physique du platine (Pt) et de la photorésine (PR) obtenues à la référence [9] sous la forme V_{phys}/J_+. Pour Pt, on remarque que ER/J_+ diminue d'environ un facteur 10 lorsque la pression croît de 0.1 à 10 mTorr. Dans le cas de la photorésine, aucune variation significative n'est observable, ce qui indique que l'effet de redépôt est nettement moins important. Tel que mentionné plus haut, le redépôt des espèces pulvérisées suite aux collisions avec les neutres découle principalement de la force d'attraction à longue portée entre ces espèces pulvérisées et les atomes de la surface du matériau (force de Wan der Waals). Cette force ayant une intensité plus élevée pour les éléments lourds et les atomes composant la photorésine étant légers (e.g. C, O, et H), on comprend que le redépôt devrait être moins important pour la photorésine. Une autre explication pourrait être liée à la nature des produits pulvérisés. Il est en effet possible que la pulvérisation de la résine conduise à l'éjection d'agrégats polymériques

possédant moins de liaisons pendantes que les atomes métalliques, de sorte que leur probabilité de redépôt serait plus faible.

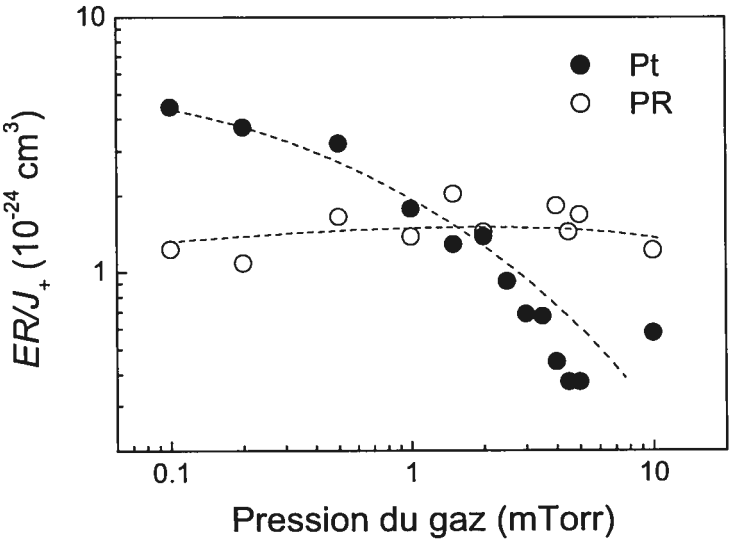

Figure 3.8 : *Influence de la pression sur le rendement de pulvérisation effectif du platine et de la photorésine. Les conditions opératoires sont :* V_{CC}*=-50V,* P_{abs}*=250 W et* B_0*=600 G.*

Afin d'inclure l'effet de redépôt dans l'expression de la vitesse de gravure physique, nous avons récrit l'équation (3.10) sous la forme

$$V_{phys} = (1 - RR) J_+ Y_{phys} / N_t , \qquad (3.16)$$

où *RR* représente le fraction de redépôt. Dans le cas du Pt, puisque $N_t^{Pt} = 6.61 \times 10^{22}$ cm^{-3} et que $Y_{phys}^{Pt} \sim 0.3$ dans les conditions étudiées (*voir Fig. 3.5*), on en déduit alors que *RR*≈0 à 0.1 mTorr, *RR*≈60% à 1 mTorr et *RR*≈90% à 10 mTorr. L'augmentation de *RR* avec la pression du gaz peut également être mise en évidence à partir des profils de gravure. À titre d'illustration, la figure 3.9 présente les observations de Delprat *et al.*[9] pour la gravure du platine. Pour une durée d'exposition au plasma donnée, on remarque une diminution de l'épaisseur de Pt gravée (Δx) lorsque la pression augmente, ainsi qu'un accroissement significatif de la taille des ailes de gravure. À 15 mTorr, la figure 3.9 indique que le volume gravé équivaut approximativement au volume redéposée, ce qui veut dire que la quasi-totalité de la matière éjectée est redéposée sur les parois du profil, en accord avec la valeur de *RR*

déterminée. Ainsi, le redépôt des produits éjectés joue un rôle majeur dans la dynamique du processus de pulvérisation, particulièrement au-dessus du mTorr. Au fur et à mesure que les facteurs de formes augmentent, cet aspect risque évidemment de devenir de plus en plus critique [13].

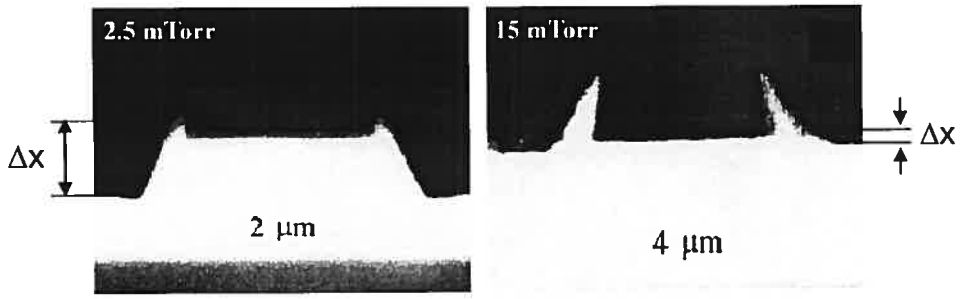

Figure 3.9 : *Influence de la pression sur la qualité des profils de gravure du platine après enlèvement de la photorésine. Sauf pour la pression, les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 3.8. (D'après [9])*

En conclusion, la pulvérisation de matériaux simples constitue un processus relativement bien compris. En effet, nous avons montré que les vitesses de gravure physique sont bien prédites par des modèles analytiques simples. Il est à noter que la vitesse de gravure physique est généralement faible en comparaison de celle obtenue en présence d'espèces chimiques réactives [14]. De plus, elle peut s'avérer peu sélective par rapport au masque. Afin d'augmenter la vitesse de gravure et la sélectivité par apport au masque, on a donc souvent recours à des plasmas réactifs, ce qui permet de profiter simultanément des effets chimiques et physiques de la gravure. Dans les deux prochaines sections, nous décrivons la cinétique des processus de gravure chimique spontanée et chimique assistée par les ions.

3.3 Gravure chimique spontanée : cinétique d'adsorption et de désorption spontanée

La gravure chimique spontanée traduit l'existence de réactions chimiques entre des particules neutres réactives et les atomes de la surface du matériau. Les produits de

ces réactions sont des composés suffisamment volatils à la température du procédé pour que leur éjection de la surface se fasse sans bombardement ionique. En présence de plasma, la gravure chimique spontanée manifeste son existence par une érosion isotrope du matériau mise en évidence par exemple en dessous des régions masquées. Afin d'assurer une bonne anisotropie de gravure, il est nécessaire de bien comprendre les mécanismes séquentiels mis en jeu dans la gravure chimique spontanée, à savoir, (*i*) l'adsorption des espèces neutres réactives, (*ii*) la formation des produits de réaction volatils et (*iii*) la désorption des produits de réaction volatils [15]. Dans ce qui suit, nous présentons un bref aperçu de la cinétique réactionnelle associée à chacun de ces processus. Puis, nous synthétisons des modèles développés dans un contexte spécifique par différents auteurs. À partir de ces modèles, nous proposons un cadre général permettant de décrire l'évolution de la vitesse de gravure chimique spontanée avec la concentration de neutres réactifs et la température du matériau.

3.3.1 Cinétique d'adsorption des espèces neutres réactives et de désorption des produits de réaction

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec un solide, une fraction des atomes du gaz s'accroche à la surface du matériau. Cette adsorption résulte de la force d'attraction à longue portée entre l'espèce réactive incidente et les atomes de la surface du solide. À titre d'exemple, considérons le cas de l'adsorption du fluor sur du silicium mise en évidence dans de nombreuses expériences, soit avec des plasmas fluorés, soit directement à partir de F_2 ou de XeF_2. Dans le cas des plasmas fluorés, l'adsorption s'effectue principalement à partir du fluor atomique provenant de la dissociation en volume du gaz plasmagène. Dans les autres cas (F_2, XeF_2), la fluoruration de la surface de silicium s'effectue par adsorption dissociative. Vers la fin des années 1980, Petit et Pelletier [16] ont démontré que dans le cas de l'adsorption du F sur une surface de Si(100), il existe de fortes interactions répulsives entre les espèces de fluor adsorbées occupant deux sites rapprochés. Selon les auteurs, pour que l'ordre à courte et à grande distance puisse s'établir sur la surface entre les atomes adsorbées, l'adsorption du fluor ne s'effectue pas de manière aléatoire sur toute la surface, mais plutôt selon le mécanisme séquentiel présenté à la figure 3.10. Au début du processus, les atomes de

fluor s'attachent selon le schéma I. Par la suite, l'adsorption de F continue selon la séquence proposée jusqu'à ce que toutes les liaisons pendantes du Si soient occupées par un atome de fluor, conduisant à la formation d'une couche SiF_2 (schéma IV).

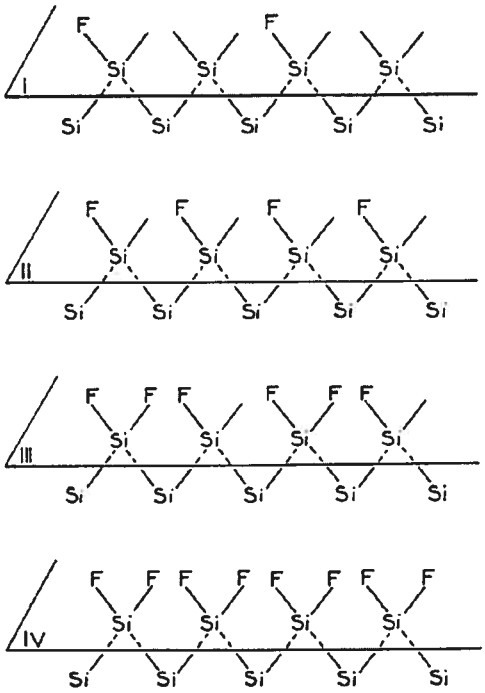

Figure 3.10 : *Mécanisme d'adsorption séquentielle des atomes de fluor proposé par Petit et Pelletier[16] pour une surface non reconstruite de Si(100).*

Par ailleurs, dans le cas de l'adsorption du fluor sur une surface de Si, plusieurs travaux indiquent que si l'on poursuit la fluoruration au-delà de la formation de la monocouche SiF_2, le fluor est alors incorporé en volume par le biais d'un mécanisme similaire à l'oxydation, à savoir, l'échange d'anions et de cations par substitution et diffusion résultant de champs électriques [17]. Comme nous le verrons plus loin, cette pénétration des atomes de fluor dans la matrice de silicium constitue en fait la clé pour la formation du SiF_4, un produit de réaction susceptible de désorber spontanément. Notons toutefois que cette incorporation d'espèces réactives dans le volume n'est pas un processus applicable à tous les couples neutres réactifs-matériau. Par exemple, pour le système silicium-chlore, l'étape de pénétration du Cl dans le volume n'existe pas

parce que les atomes de Cl devraient alors franchir une énorme barrière de potentiel. [18,19]. Il en résulte que pour des températures inférieures à environ 600 K, aucune gravure chimique spontanée du silicium ne se produit en présence de chlore [19].

En gravure chimique spontanée, la désorption des produits de réaction a lieu spontanément lorsque la pression de vapeur de ces produits est supérieure à la pression environnante. Dans le cas contraire, la désorption des produits de réaction nécessite une augmentation de la température du matériau ou le recours à un bombardement ionique (gravure chimique assistée par les ions). Le taux de désorption des produits de réaction volatils étant habituellement très rapide, la formation des produits de réaction constitue généralement l'étape limitatrice de la désorption. Or, plusieurs auteurs ont indiqué que la formation des produits de réaction volatils s'effectue par réaction bimoléculaire entre espèces chimisorbées en situation de proches voisins [16,18,20]. Pour la gravure du Si par un plasma de SF_6 par exemple, on a $SiF_2 + SiF_2 \rightarrow SiF_4 + Si$, SiF_4 étant un produit de réaction hautement volatil dans les conditions de pressions et de températures habituelles (*voir Fig. 1.6*).

3.3.2 Modélisation de la gravure chimique spontanée : généralisation

Plusieurs modèles ont été proposés afin d'expliquer la cinétique du processus de gravure chimique spontanée [17,21,22,23]. Ces modèles demeurent néanmoins généralement descriptifs et leur validité se limite souvent à la gravure d'un matériau particulier (e.g. Si) dans une chimie spécifique (e.g. chimie fluorée). Afin d'obtenir une description plus générale du processus de gravure chimique spontanée, nous avons travaillé à la mise au point d'un modèle cinétique applicable à tous les systèmes neutre réactif-matériau.

Adsorption des espèces neutres réactives

On suppose en premier lieu que le mécanisme d'adsorption séquentielle proposé par Petit et Pelletier [16] n'est pas limité au système silicium-fluor. En effet, l'existence de fortes interactions répulsives entre espèces adsorbées occupant deux sites rapprochés

constitue probablement une hypothèse applicable à la plupart des cas, à condition qu'aucune force externe ne soit susceptible de rompre l'ordre à courte et grande distance. Nous supposons également que la probabilité d'adsorption chimique est la somme d'une chimisorption directe entre les espèces réactives incidentes et la surface du matériau et d'une chimisorption indirecte passant par un état précurseur faiblement lié (i.e. physisorbé) [24,25]. La figure 3.11 illustre ces deux mécanismes d'adsorption.

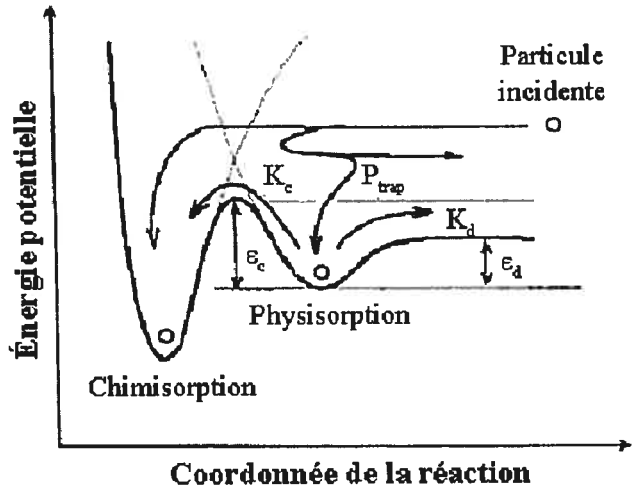

Figure 3.11 : *Modèle pour l'adsorption des espèces neutres réactives au cours de la gravure chimique spontanée. Tel qu'illustré, il existe deux types d'adsorption : (i) la chimisorption directe et (ii) la chimisorption indirecte via un état précurseur physisorbé. (Adapté de [24])*

À partir de la figure 3.11, on constate que si la particule réactive incidente est suffisamment énergétique pour vaincre la barrière d'énergie associée à la chimisorption, l'adsorption s'effectue directement vers l'état chimisorbé. Par contre, à plus faible énergie, l'adsorption se fait via un état précurseur physisorbé. Puisque l'adsorption d'espèces réactives constitue généralement un processus exothermique [20], la particule physisorbée pourra éventuellement acquérir l'énergie nécessaire pour vaincre la barrière énergétique et passer à l'état chimisorbé. Considérant que les espèces neutres réactives sont généralement à la température ambiante et donc peu énergétiques, cette description du processus d'adsorption correspond bien aux conclusions pionnières de Winters *et al.*[17]. En effet, les auteurs stipulaient justement que dans la plupart des situations, l'adsorption des espèces neutres

réactives au cours de la gravure chimique s'effectue non pas directement, mais plutôt via un état précurseur faiblement lié.

Rappelons qu'une hypothèse implicite du modèle d'adsorption séquentielle présenté à la figure 3.10 est que les espèces adsorbées soient capables de diffuser librement à la surface. Cette hypothèse est en effet indispensable afin de respecter la séquence d'adsorption. De toute évidence, la diffusion s'explique bien dans le cadre du modèle d'adsorption illustré à la figure 3.11. En effet, les espèces directement chimisorbées ne peuvent diffuser aisément aux températures utilisées puisque leur énergie de liaison typique est de l'ordre de quelques eVs. Par contre, les énergies de liaison pour la physisorption sont de l'ordre de 10-100 meV, ce qui est davantage propice à la diffusion. L'importance de la diffusion du fluor pour la gravure chimique spontanée du silicium par plasma de SF_6 a aussi été notée par Verdonck *et al.*[26,27].

Dans le cadre de notre modèle, on suppose que la cinétique d'adsorption des espèces neutres réactives sur une monocouche suit une isotherme de Langmuir [28]

$$\upsilon_{ads} = S_n J_n \left(1-\theta_n\right), \tag{3.17}$$

où υ_{ads} est le flux d'espèces réactives adsorbées, θ_n le rapport du nombre de sites d'adsorption occupés par rapport au nombre total de sites d'adsorption disponibles sur une monocouche (degré de recouvrement) et où S_n et J_n sont respectivement la probabilité de réaction chimique et le flux d'espèces neutres réactives. Dans l'équation (3.17), $(1-\theta_n)$ représente la fraction de la surface non-recouverte par les espèces neutres réactives. Selon le modèle illustré à la figure 3.11, S_n peut s'écrire comme

$$S_n \approx S_{dir} + P_{trap}\frac{K_c}{K_d}, \tag{3.18}$$

où S_{dir} est la probabilité de chimisorption directe, P_{trap} la probabilité que l'espèce neutre réactive soit piégée dans un site physisorbé, K_c le taux de réaction associé à la chimisorption indirecte et K_d le taux de réaction associé à l'éjection des espèces physisorbées de leur site de physisorption. En considérant que K_c *et* K_d représentent les taux de réaction de processus activés thermiquement, on peut alors écrire K_c *et* K_d sous la forme d'une loi d'Arrhenius, i.e.

$$K_j = K_{0j} \exp\left(-\varepsilon_j / k_B T\right), \tag{3.19}$$

où ε_j est l'énergie d'activation pour le processus j (c : chimisorption, d : désorption), k_B la constante de Boltzmann $\left(k_B = 8.6\times10^{-5} eV/K\right)$ et T la température du matériau, K_{0j} étant un facteur de proportionnalité. En introduisant l'équation (3.19) dans l'équation (3.18), on obtient

$$S_n \approx S_{dir} + P_{trap} \frac{K_{0c}}{K_{0d}} \exp\left(-\left(\varepsilon_c - \varepsilon_d\right)/k_B T\right). \tag{3.20}$$

Tel que mentionné précédemment, si l'énergie de la particule incidente est importante, $S_n \approx S_{dir}$, alors que pour une énergie voisine de celle correspondant à la température ambiante, $S_n \approx P_{trap}\left(K_{0c}/K_{0d}\right)\exp\left(-\left(\varepsilon_c - \varepsilon_d\right)/k_B T\right)$ [24,25]. En présence de plasma, considérant que les espèces neutres réactives sont généralement de l'ordre de 25 meV, S_n prend donc la forme

$$S_n = S_0 \exp\left(-\varepsilon_{ads}/k_B T\right), \tag{3.21}$$

où $\varepsilon_{ads} = \varepsilon_c - \varepsilon_d$ est une énergie d'activation effective positive ou négative selon les valeurs de ε_c et ε_d et où S_0 est un facteur qui dépend des valeurs de P_{trap}, K_{0c} et K_{0d}.

À titre d'exemple, la figure 3.12 présente l'influence de la température du matériau sur la probabilité de réaction chimique du fluor avec les surfaces de Si et de SiO_2 telle qu'obtenues par Flamm *et al.*[29,30]. Des valeurs similaires de S_n peuvent également être déduites des travaux de Vasile et Stevie [31]. On constate que S_n diminue de manière exponentielle avec $1/T$, ce qui indique que pour les deux matériaux, Si et SiO_2, on a $\varepsilon_c > \varepsilon_d$. La figure 3.12 montre également que la valeur de S_n pour le système silicium-fluor est supérieure à celle du système SiO_2-F. Cette observation suggère que les sites disponibles pour la chimisorption sur le SiO_2 sont soit saturés plus rapidement, soit présents en plus faible quantité que sur la surface de Si. De toute évidence, cette observation est tout à fait cohérente avec le fait que sur le silicium, la chimisorption de F s'effectue sur les liaisons pendantes de Si alors qu'à la surface du SiO_2, les liaisons pendantes proviennent en grande partie des atomes d'oxygène [23], ce qui limite la formation de liens Si-F.

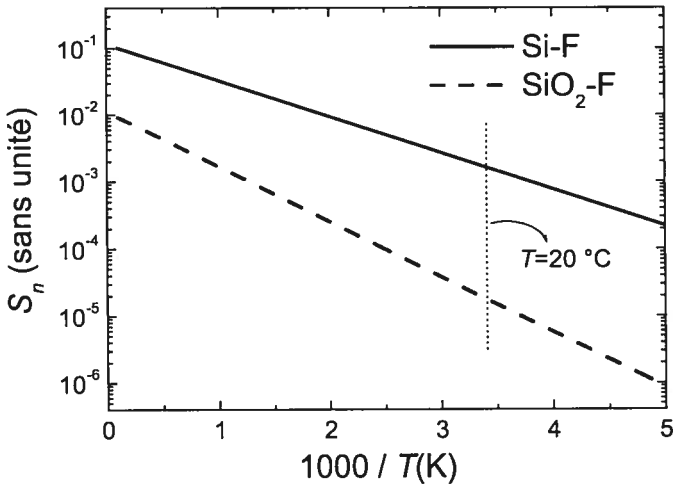

***Figure 3.12** : Influence de la température du matériau sur la probabilité de réaction chimique des atomes de fluor sur des surfaces de Si et de SiO_2. (D'après [29])*

Désorption des produits de réaction

Tel que mentionné plus haut, la formation des produits de réaction volatils constitue généralement l'étape limitatrice pour la désorption. Pour la gravure du Si par plasma fluoré par exemple, on a $SiF_2 + SiF_2 \rightarrow SiF_4 + Si$, où SiF_4 est un produit de réaction volatil. Pour cet exemple, on peut écrire la cinétique du processus de désorption spontanée comme $\upsilon_{des} = k_{SiF_2}\theta_{SiF_2}$, où υ_{des} est le flux des produits de réaction volatils désorbés, θ_{SiF2} le degré de recouvrement en SiF_2 et k_{SiF2} le taux de réaction pour la réaction bimoléculaire sur une surface saturée (θ_{SiF2}=1). En admettant la validité du mécanisme de chimisorption séquentielle défini précédemment, on constate qu'il existe un degré de recouvrement critique en dessous duquel la réaction bimoléculaire entre deux SiF_2 entre situation de proches voisins devient impossible. En effet, selon la figure 3.10, l'apparition de deux SiF_2 en situation de proches voisins à la surface du Si(100) se produit uniquement pour un degré de recouvrement en atomes de fluor supérieur à 3/4, i.e. θ_F>3/4. Dans cet exemple, θ_{SiF2} peut ainsi s'écrire comme $\theta_{SiF2} = \theta_F - 0.75$. Par analogie, on peut alors supposer que pour des cas plus généraux

$$\upsilon_{des} = k_n\left(\theta_n - \theta_n^c\right), \tag{3.22}$$

où k_n est le taux de réaction bimoléculaire sur une surface saturée et θ_n^c le degré de recouvrement critique. Dans l'équation (3.22), k_n et θ_n^c varient évidemment selon la nature du matériau et des espèces adsorbées, l'orientation cristalline de la surface, etc.

Par ailleurs, on considère dans ce modèle que les réactions bimoléculaires sont des processus activés thermiquement de sorte k_n peut s'écrire comme

$$k_n = k_0 \exp\left(-\varepsilon_{bim}/k_B T\right), \tag{3.23}$$

où ε_{bim} est l'énergie d'activation de la réaction bimoléculaire, k_0 étant une constante de proportionnalité. Considérant que k_n est en grande partie relié à la capacité des anions chimisorbés à se mouvoir sous l'effet du champ électrique coulombien [17], ε_{bim} représente alors une barrière énergétique de la diffusion des espèces réactives dans le volume du matériau [32,33].

3.3.3 Vitesse de gravure chimique spontanée

Selon notre modèle, la gravure chimique spontanée par plasma se résume ainsi à une succession d'étapes, à savoir : (*i*) physisorption des atomes neutres réactifs à partir de la phase gazeuse, (*ii*) diffusion des espèces physisorbées vers des états chimisorbés selon un mécanisme séquentiel, (*iii*) réaction bimoléculaire conduisant à la formation de produits de réaction volatils et (*iv*) désorption des produits de réaction volatils. Pour rendre ce modèle quantitatif, il est fondamental de déterminer l'expression du degré de recouvrement en atomes réactifs chimisorbés. Or, à l'état stationnaire, on peut admettre qu'il existe un équilibre entre le nombre d'atomes neutres réactifs adsorbés et celui désorbés, à condition que le flux de neutres réactifs soit supérieur à un flux critique, i.e. $J_n > J_n^c$. En effet, si $J_n < J_n^c$, le taux d'adsorption des neutres réactifs n'est pas suffisamment rapide pour contrebalancer la perte rapide d'espèces réactives due à la réaction bimoléculaire. La condition d'équilibre peut alors s'écrire comme

$$S_n\left(J_n - J_n^c\right)\left(1-\theta_n\right) = \beta k_n\left(\theta_n - \theta_n^c\right), \tag{3.24}$$

où β est le nombre d'espèces neutres réactives par produit de réaction volatil (e.g. β=4 pour SiF_4). De l'équation (3.24), on obtient

$$\theta_n = \frac{1+\left[\beta k_n \theta_n^c / S_n\left(J_n - J_n^c\right)\right]}{1+\left[\beta k_n / S_n\left(J_n - J_n^c\right)\right]}. \qquad (3.25)$$

Puisque la vitesse de gravure chimique spontanée V_{spont} est directement proportionnelle au nombre d'atomes du matériau désorbés par produit de réaction volatil, on peut écrire $V_{spont} = \upsilon_{des}/N_t$, ce qui donne finalement

$$V_{spont} = \frac{k_n}{N_t}\frac{\left(1-\theta_n^c\right)}{1+\left[\beta k_n / S_n\left(J_n - J_n^c\right)\right]}. \qquad (3.26)$$

On remarque que l'équation (3.26) est caractérisée par deux régimes limites. Lorsque $\beta k_n >> S_n\left(J_n - J_n^c\right)$, on obtient $V_{spont} = S_n\left(J_n - J_n^c\right)\left(1-\theta_n^c\right)/\beta N_t$. C'est le *régime limité par l'adsorption*. Au contraire, lorsque $\beta k_n << S_n\left(J_n - J_n^c\right)$, on trouve $V_{spont} = k_n\left(1-\theta_n^c\right)/N_t$. C'est le *régime limité par les réactions de surface*.

3.3.4 Influence de la concentration de neutres réactifs

La plupart des modèles de gravure chimique spontanée existants supposent que V_{spont} varie linéairement avec J_n dès que J_n>0. Au contraire, selon le modèle présenté dans ce travail, V_{spont} varie non linéairement avec J_n. Ce résultat est en excellent accord avec plusieurs résultats de la littérature, notamment ceux des figures 3.13 et 3.14 qui montrent la vitesse de gravure latérale du tungstène (Fig. 3.13) et du silicium (Fig. 3.14) mesurée par Durandet *et al.*[34] dans un plasma de SF_6. Pour ces deux exemples, les produits de réaction volatils issus de la gravure chimique spontanée sont SiF_4 selon $SiF_2 + SiF_2 \rightarrow SiF_4 + Si$ et WF_6 selon $WF_3 + WF_3 \rightarrow WF_6 + W$. De toute évidence, les mesures des figures 3.13 et 3.14 indiquent qu'aussi bien pour W que pour Si, il existe un seuil de concentration en atomes de fluor en dessous duquel la gravure chimique spontanée cesse. De plus, pour le tungstène, V_{spont} atteint un plateau à une

concentration de F suffisamment élevée. De tels comportements sont très bien expliqués par l'équation (3.26).

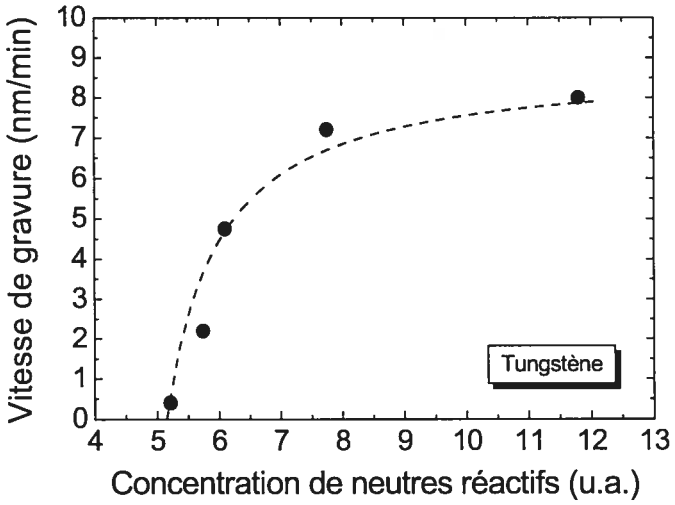

Figure 3.13 : *Influence de concentration de fluor atomique sur la vitesse de gravure latérale du tungstène dans un plasma de SF_6. Les mesures expérimentales proviennent de Durandet et al.[34] tandis que la ligne pointillée correspond aux prédictions du modèle.*

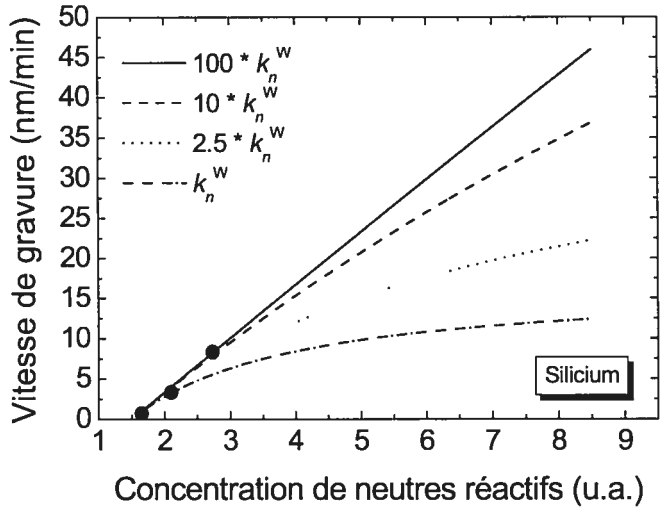

Figure 3.14 : *Influence de concentration de fluor atomique sur la vitesse de gravure latérale du silicium dans un plasma de SF_6. Les mesures expérimentales proviennent de Durandet et al.[34] tandis que les lignes correspondent aux prédictions du modèle.*

D'un point de vue plus quantitatif, pour le tungstène, $V_{spont} = k_n\left(1-\theta_n^c\right)/N_t \approx 8$ nm/min dans le régime limité par les réactions de surface. Puisque $N_t^W = 6.32\times10^{22}$ cm^{-3} et $\theta_n^c \sim 5/6$, on obtient $k_n \approx 5.5\times10^{15}$ cm^{-2}s^{-1}. Par ailleurs, la figure 3.13 conduit à une valeur de concentration d'atomes de fluor critique de 5.15 u.a. Puisque les concentrations d'atomes de fluor ont été obtenues selon la méthode d'actinométrie présentée au chapitre 2, cette valeur de concentration d'atomes de fluor critique correspond à un flux de neutre réactifs critique $J_n^c = 5.15\,k$, où k est une constante de proportionnalité tenant compte à la fois de la constante d'actinométrie et de la vitesse des espèces neutres réactives. En reportant ces différentes valeurs dans l'expression (3.26) et en choisissant convenablement la valeur de S_n, on obtient la courbe représentée en pointillés sur la figure 3.13. L'accord entre les prédictions du modèle et les valeurs expérimentales est à l'évidence excellent pour $S_n \approx 4\times10^{16}$ cm^{-2}s$^{-1}/k$.

Pour Si, en utilisant la linéarité de V_{spont} près du seuil, et sachant que $N_t^{Si} = 5\times10^{22}$ cm^{-3}, $\theta_n^c \sim 3/4$ et β=4, on trouve $S_n \approx 9.0\times10^{15}$ cm^{-2}s$^{-1}/k$. Cette valeur est environ 4.5 fois plus faible que celle déterminée pour le système tungstène-fluor. La figure 3.14 compare les prédictions de notre modèle aux valeurs expérimentales du système silicium-fluor pour différentes valeurs de k_n. Pour ces calculs, nous avons utilisé la valeur de S_n trouvée plus haut ainsi que la valeur seuil $J_n^c = 1.5\,k$. Au fur et à mesure que k_n augmente, on remarque que le régime limité par les réactions de surface s'établit pour des concentrations de fluor de plus en plus élevées. Par exemple, pour $k_n^{Si} = 100 * k_n^W$, la vitesse de gravure demeure partout limitée par le flux de neutres réactifs. Du point de vue expérimental, pour le système silicium-fluor, plusieurs auteurs ont montré que la vitesse de gravure augmente linéairement avec le flux de neutres réactifs, ce qui nous permet de conclure que le taux de réaction bimoléculaire pour le Si est au moins 100 fois plus élevé que celui du tungstène. Ceci résulte probablement d'une plus faible probabilité de pénétration des atomes de fluor dans la matrice de W que dans la matrice de Si.

3.3.5 Influence de la température du matériau

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'influence de la température du matériau sur la vitesse de gravure chimique spontanée. Pour mettre en évidence cet effet, les mesures de vitesse de gravure sont généralement présentées sous la forme d'un diagramme d'Arrhenius à partir duquel on détermine une énergie d'activation typiquement de l'ordre de 10-100 meV. À titre d'exemple, la figure 3.15 présente l'influence de la température sur la vitesse de gravure chimique spontanée du Si par le fluor atomique. On voit que V_{spont} décroît exponentiellement avec l'augmentation de $1/T$. L'énergie d'activation correspondante est d'environ 0.03 eV.

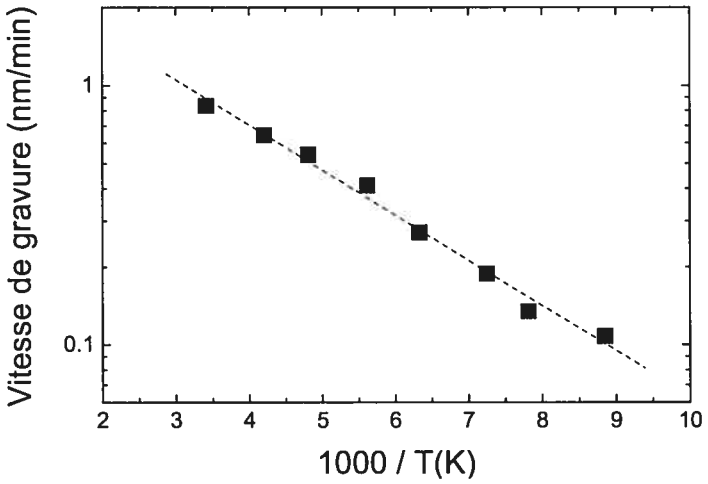

Figure 3.15 : *Diagramme d'Arrhenius pour la gravure du Si sous atmosphère fluorée. (D'après [35])*

Nous avons comparé ces mesures aux prédictions de notre modèle de gravure chimique spontanée. Dans ce modèle, deux processus dépendent de la température du matériau, à savoir, l'adsorption des espèces neutres réactives et la formation des produits de réaction volatils. Dans le cas de la gravure du Si par le fluor, la vitesse de gravure est limitée par l'adsorption (*voir Fig. 3.14*), i.e.

$$V_{spont} = \frac{S_n\left(J_n - J_n^c\right)\left(1-\theta_n^c\right)}{\beta N_t} = \frac{\left(J_n - J_n^c\right)\left(1-\theta_n^c\right)}{\beta N_t} S_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ads}}{k_B T}\right). \tag{3.27}$$

La signification physique du diagramme d'Arrhenius est donc claire : la pente correspond à $-\varepsilon_{ads}/k_B$, où $\varepsilon_{ads} = \varepsilon_c - \varepsilon_d$ représente l'énergie d'activation effective pour l'adsorption. Pour ce système, $\varepsilon_c > \varepsilon_d$, ce qui est consistant avec les mesures de la figure 3.12. Notons que dans la littérature, l'énergie d'activation mesurée est souvent interprétée comme la barrière énergétique pour la diffusion des atomes adsorbés dans le volume [36]. Dans notre modèle, cette énergie d'activation correspond à ε_{bim}, la barrière énergétique pour la réaction bimoléculaire. Si la signification physique de l'énergie d'activation mesurée à la figure 3.15 était vraiment ε_{bim}, nous serions alors dans le régime limité par les réactions de surface pour lequel

$$V_{spont} = \frac{k_n\left(1-\theta_n^c\right)}{N_t} = \frac{\left(1-\theta_n^c\right)}{N_t} k_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{bim}}{k_B T}\right). \qquad (3.28)$$

Cependant, dans ce régime, V_{spont} est indépendant de la concentration de neutres réactifs, ce qui est évidemment incohérent avec les mesures de la figure 3.14.

Pour la gravure du Si par le chlore, plusieurs études ont montré qu'il y a adsorption des espèces neutres réactives à la surface du Si [37]. Cependant, l'énergie d'activation pour la pénétration des atomes de Cl dans la matrice de Si est très élevée (de l'ordre de la dizaine d'eV) [38]. Selon l'Eq. (3.23), ceci indique que pour le système silicium-chlore, la valeur de k_n est extrêmement faible. Par conséquent, selon l'équation (3.26), la vitesse de gravure chimique spontanée est limitée par les réactions de surface, i.e. $V_{spont} = k_n\left(1-\theta_n^c\right)/N_t$. Puisque $k_n \to 0$ à la température ambiante, la vitesse de gravure chimique spontanée tend ainsi également vers zéro dans ce régime, ce qui est consistant avec les mesures expérimentales [19].

En somme, nous avons démontré dans cette section que la cinétique du processus de gravure chimique spontanée est beaucoup plus complexe que celle généralement admise dans la littérature. En se basant sur plusieurs travaux publiés par divers auteurs, il nous a été possible de mettre au point un modèle cohérent applicable à l'ensemble des procédés de gravure chimique spontanée. Ce modèle prédit l'évolution

de la vitesse de gravure chimique spontanée de n'importe quel matériau, pourvu que l'on connaisse certains paramètres caractéristiques du système.

3.4 Gravure chimique assistée par les ions : cinétique d'adsorption et de désorption assistée par les ions

Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, un des mécanismes possible de gravure est la gravure chimique assistée par les ions, mise en évidence de manière indéniable en 1979 par Coburn et Winters [14] pour le silicium. Les résultats de l'expérience menée par les auteurs sont présentés à la figure 3.16. Durant les 200 premières secondes, la surface est exposée à une source de XeF_2. Dans une deuxième phase, on soumet le silicium simultanément au XeF_2 et à un faisceau d'ions Ar^+ ($200\ s < t < 650\ s$). À $t > 650$ s, le flux de XeF_2 est interrompu et la surface est alors exposée seulement au faisceau Ar^+. De toute évidence, la figure 3.16 indique qu'en présence de XeF_2 seulement (gravure chimique spontanée) et de Ar^+ seulement (pulvérisation), la vitesse de gravure du Si est de plus d'un ordre de grandeur inférieure à celle mesurée lorsque à la fois XeF_2 et Ar^+ sont présents (gravure chimique assistée par les ions). Ce comportement met clairement en évidence l'*effet de synergie ion-neutre* pour la gravure chimique assistée par les ions [14]. Dans ce chapitre, nous examinons les principaux mécanismes conduisant à cette synergie. Nous verrons que l'impact ionique peut influencer chaque étape de la gravure, à savoir, (*i*) l'adsorption des espèces réactives, (*ii*) la formation des produits de réaction volatils et (*iii*) la désorption des produits de réaction volatils et non-volatils [15].

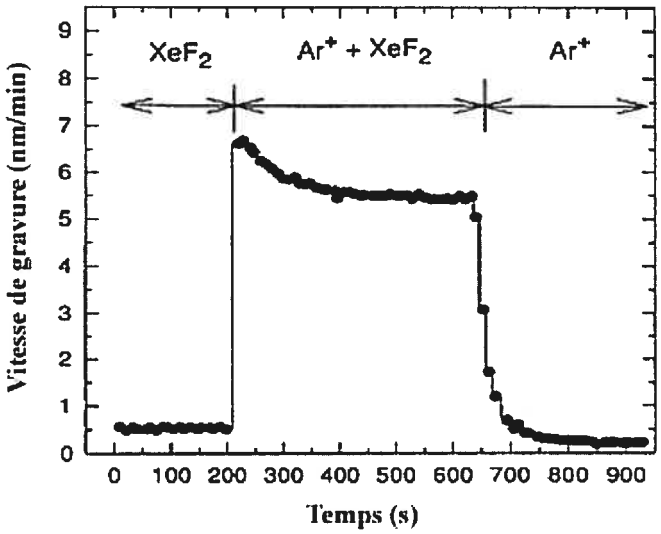

Figure 3.16 : *Démonstration expérimentale de l'effet de synergie ion-neutre. (D'après [14])*

La littérature fait état de plusieurs modèles élaborés pour décrire la gravure chimique assistée par les ions soit pour des systèmes plasma-matériau spécifiques ou plus universels. Cependant, ces modèles ne permettent pas de mettre en évidence de manière simultanée, la dépendance de la vitesse de gravure sur l'ensemble des paramètres qui l'influe. Par exemple, le modèle proposé par Gottscho *et al.* [39] fournit une excellente description de l'influence des flux de neutres réactifs et d'ions positifs, mais n'explicite pas l'influence de l'énergie des ions. Dans ce chapitre, nous bâtissons sur les modèles de gravure existants afin de mettre au point une description générale permettant de prédire l'évolution de la vitesse de gravure chimique assistée par les ions avec les flux d'ions positifs et de neutres réactifs et l'énergie des ions.

3.4.1 Cinétique d'adsorption des espèces réactives

Lors de la gravure par un plasma formé d'un gaz réactif, plusieurs auteurs ont mentionné que l'adsorption pouvait résulter aussi bien d'espèces neutres réactives que d'ions positifs réactifs [13]. La contribution des ions positifs devrait bien sûr être plus significative pour les plasmas de haute densité que pour les décharges capacitives. Toutefois, malgré le degré d'ionisation relativement élevé des plasmas de haute densité,

la contribution des ions positifs réactifs au processus d'adsorption demeure faible par rapport à celle des espèces neutres réactives [40] puisque $J_+/J_n \sim 1$ % (*voir Chap. 2*). Par conséquent, la cinétique d'adsorption est similaire à celle correspondant à la gravure chimique spontanée, i.e.

$$\upsilon_{ads} = S_n J_n \left(1-\theta_n\right). \tag{3.29}$$

Bien que les équations (3.29) et (3.17) soient identiques, il est possible que la valeur de S_n donnée par l'équation (3.20) diffère sous l'effet d'un bombardement ionique. En effet, l'expression de S_n fait apparaître un terme $P_{trap}\left(K_c/K_d\right)$ qui exprime la contribution de la chimisorption indirecte via un état précurseur physisorbé $\left(K_c = K_{0c}\exp\left(-\varepsilon_c/k_BT\right)\right)$ et de la désorption des espèces physisorbées $\left(K_d = K_{0d}\exp\left(-\varepsilon_d/k_BT\right)\right)$. Il est possible que l'apport d'énergie procurée par le bombardement ionique favorise, d'une part, la chimisorption en permettant aux espèces physisorbées de franchir la barrière de potentiel ε_c, et d'autre part, la désorption des espèces physisorbées en les pulvérisant. Par ailleurs, dans le cas des oxydes, le bombardement ionique conduit généralement à une pulvérisation préférentielle des atomes d'oxygène en surface [23], ce qui résulte en la formation de sites disponibles pour l'adsorption, et conséquemment, entraîne une augmentation de S_n. Que la valeur de S_n diffère ou non en présence de bombardement ionique, nous supposerons dans ce qui suit qu'elle est indépendante du flux et de l'énergie des ions.

3.4.2 Cinétique de formation et de désorption des produits de réaction

Alors que la gravure chimique spontanée est liée exclusivement à la formation de produits de réaction volatils (e.g. SiF_4 ou $SiCl_4$), la gravure chimique assistée par les ions conduit également à la désorption de produits de réaction non-volatils (e.g. SiF_2 ou $SiCl_2$) [13,17,35,41]. Par conséquent, la désorption des produits de réaction est à la fois spontanée et assistée par les ions, c'est-à-dire que

$$\upsilon_{des} = k_n\theta_n + J_+ Y_{sat}\theta_n. \tag{3.30}$$

Dans l'équation (3.30), le premier terme correspond à la désorption des produits de réaction volatils tandis que le second correspond à la désorption des produits de réaction non-volatils par impact ionique, Y_{sat} étant le nombre d'atomes désorbés par ion incident sur une surface saturée en neutres réactifs. De manière générale, les valeurs de υ_{des} sont plus élevées que celles obtenues pour la gravure chimique spontanée, ce qui est essentiellement dû au fait que la cascade de collisions permet aux atomes réactifs de pénétrer davantage dans le volume du matériau au lieu de rester confinés au voisinage de la surface. Cette pénétration conduit à une épaisseur effective de la couche « réactive » de l'ordre de plusieurs monocouches. Cet effet de mixage ionique est lié à l'importante densité d'énergie transférée au système sous forme de phonons durant la cascade de collisions. Ces phonons s'ajoutent aux phonons thermiques existants, ce qui se traduit par une plus grande mobilité des espèces, et par suite, par la formation d'une plus grande densité de produits de réaction faiblement liés [42,43].

3.4.3 Vitesse de gravure chimique assistée par les ions

Afin de déterminer l'expression du degré de recouvrement en espèces neutres réactives θ_n de la surface, nous avons supposé qu'à l'état stationnaire, les flux d'atomes neutres réactifs adsorbés et désorbés s'équilibrent. Il en résulte que

$$\theta_n = \frac{1}{1+\left(\frac{\beta_1 k_n + \beta_2 J_+ Y_{sat}}{S_n J_n}\right)}, \tag{3.31}$$

où β_1 et β_2 sont respectivement le nombre d'atomes réactifs par produit de réaction volatil et non-volatil. Pusique $V_{chim} = \upsilon_{des}/N_t$, la vitesse de gravure chimique assistée par les ions V_{chim} peut alors s'écrire comme

$$V_{chim} = \frac{\left(k_n + J_+ Y_{sat}\right)/N_t}{1+\left(\frac{\beta_1 k_n + \beta_2 J_+ Y_{sat}}{S_n J_n}\right)}. \tag{3.32}$$

Notons que pour $k_n << J_+ Y_{sat}$, l'équation (3.32) prédit une dépendance sur J_+ et J_n similaire à celle proposée par Gottscho et al.[39]. Lorsque $S_n J_n >> \left(k_n + J_+ Y_{sat}\right)$,

l'équation (3.32) indique que la vitesse de gravure est *limitée par la désorption des produits* tandis que si $S_n J_n << (k_n + J_+ Y_{sat})$, la vitesse de gravure est plutôt *limitée par l'adsorption*. L'existence de ces deux régimes a été mise en évidence expérimentalement par plusieurs auteurs. À titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de Gray *et al.*[21] pour la gravure du Si et du SiO_2 par des ions Ar^+ sous atmosphère fluorée et de Chang *et al.*[44] pour la gravure du poly-Si par des ions Ar^+ sous atmosphère chlorée.

3.4.4 Influence du bombardement ionique

Le modèle de gravure chimique assistée par les ions que nous venons de présenter a été comparé à des mesures expérimentales présentées dans la littérature. Dans un premier temps, nous avons analysé les mesures de vitesse de gravure verticale obtenues par Durandet *et al.*[34] pour le Si et le W dans un plasma de SF_6 en fonction de la concentration de fluor atomique. Les résultats sont présentés à la figure 3.17.

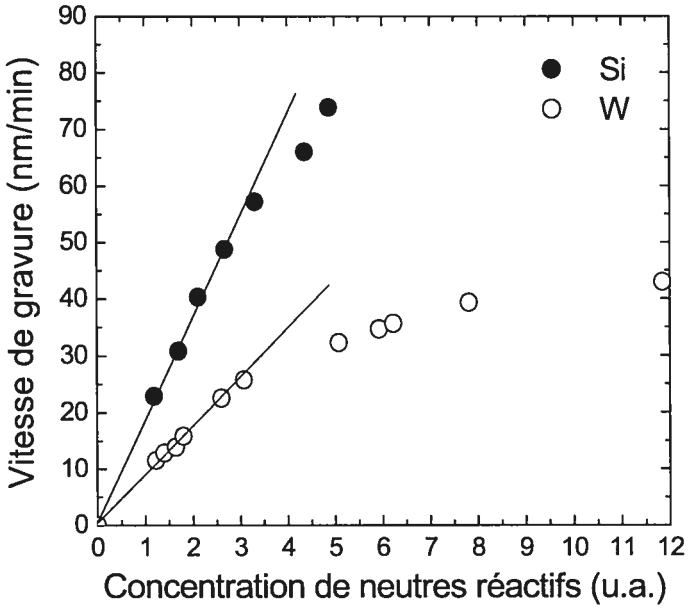

Figure 3.17 : *Influence de concentration de fluor atomique sur la vitesse de gravure verticale du tungstène et du silicium dans un plasma de SF_6. (D'après [34]).*

Dans le cas du Si, la relation est quasi-linéaire, ce qui indique que le processus de gravure chimique assistée par les ions est limité par l'adsorption (i.e. par le flux de neutres réactifs). Dans le cas du W, on s'éloigne d'une simple variation linéaire. Selon l'équation (3.32), ces différences entre Si et W sont attribuables à une différence significative de probabilité de réaction chimique S_n et/ou à une importante différence des taux de désorption des produits de réaction (k_n et Y_{sat}). La valeurs de S_n a été déterminée en effectuant un lissage linéaire de la vitesse de gravure du Si et du W dans le régime limité par l'adsorption, i.e. pour de faibles valeurs de flux de neutres réactifs (*voir Fig. 3.17*). Lorsque les produits de réaction sont principalement volatils (SiF_4 pour Si et WF_6 pour W), on a $\beta_1 k_n >> \beta_2 J_+ Y_{sat}$ de sorte que V_{chim} se réduit à $V_{chim} = S_n J_n / \beta_1 N_t$. On trouve alors $S_n \approx 6.4\times10^{15}$ cm^{-2}s$^{-1}/k$ pour Si et $S_n \approx 5.9\times10^{15}$ cm^{-2}s$^{-1}/k$ pour W. Lorsque les produits de réaction sont principalement non-volatils (SiF_2 pour Si et WF_3 pour W), on a plutôt $\beta_1 k_n << \beta_2 J_+ Y_{sat}$ de sorte que V_{chim} se réduit à $V_{chim} = S_n J_n / \beta_2 N_t$. Dans ce cas, on trouve $S_n \approx 3.2\times10^{15}$ cm^{-2}s$^{-1}/k$ pour Si et $S_n \approx 2.9\times10^{15}$ cm^{-2}s$^{-1}/k$ pour W. Les valeurs de S_n étant très similaires pour Si et W dans tous les cas, la différence observée à la figure 3.17 peu donc être attribuée au terme de désorption de l'équation (3.32). Il est toutefois impossible de pousser l'analyse plus loin. En effet, la concentration d'atomes de fluor apparaissant à la figure 3.17 a été obtenue en faisant varier la pression du gaz, ce qui implique également une variation de J_+ (*voir Fig. 2.10*), et par conséquent, du taux de désorption des produits de réaction.

On remarque que les valeurs de S_n déterminées à partir de la vitesse de gravure verticale (Fig. 3.17) sont plus faibles que celles déduites de la vitesse latérale (Figs. 3.13 et 3.14), et de façon plus marquée pour W. Nous en concluons que cette diminution est due au bombardement ionique. Celle-ci pourrait s'expliquer par la pulvérisation des atomes précurseurs physisorbés, résultant en une plus forte valeur de K_d, et conséquemment, une plus faible valeur de S_n (*voir Eq. (3.18)*).

Quant à l'influence de l'énergie des ions positifs, il est généralement admis dans la littérature que V_{chim} varie de la même manière que V_{phys}, i.e. selon $\left(\sqrt{E_+} - \sqrt{E_{th}}\right)$ pour $E_+ \leq 1$ keV. À partir du modèle de gravure chimique assistée par les ions présenté ci-dessus, on comprend toutefois que V_{chim} est caractérisé par une dépendance sur E_+ beaucoup plus complexe. Les travaux que nous avons menés à ce sujet ont fait l'objet d'une publication dans laquelle nous avons comparé les prédictions du modèle présenté ci-haut à des résultats expérimentaux publiés dans la littérature. La référence complète de la publication est L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, & S.J. Pearton, « Energy dependence of ion-assisted chemical etch rates in reactive plamas », Appl. Phys. Lett. **87**, 071502 (2005).

Energy dependence of ion-assisted chemical etch rates in reactive plasmas

L. Stafford and J. Margot

Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

M. Chaker

INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, Québec, Canada

S. J. Pearton

Department of Materials Science and Engineering, University of Florida, Gainesville, Florida

In a highly cited paper, Steinbrüchel (C. Steinbrüchel, Appl. Phys. Lett. **55**, 1960 (1989)) has demonstrated that in the sub-keV region the etch yield scales like the square root of the ion energy. Based on this result, many authors have subsequently applied this specific energy dependence to the ion-assisted chemical etch rates of various materials in different etch tools. In this work, it is demonstrated that in contrast to the etch yield, the etch rate cannot universally be modeled by a simple square-root energy dependence. A novel model accounting for the correct energy dependence of ion-assisted chemical etch rates is therefore proposed. Application of this model to the etching of SiO_2 and ZnO in halogenated plasma chemistries provides a quantitative description of the simultaneous dependence of the etch rate on ion energy and on ion and reactive neutral fluxes.

Over the last decade, several rate models have been proposed to describe plasma etching processes. Among these models, the most commonly cited works are those by Gottscho *et al.*[1] and by Steinbrüchel [2]. Gottscho et al.[1] have developed an ion-synergy model based on the original mass transport model presented by Mayer and Barker [3]. Ding and Hershkowitz [4] have extended this model by including plasma deposition. These models have been found to adequately describe the dependence of the etch rate on the ion and reactive neutral fluxes for various materials etched in a wide variety of etch tools.[4,5,6] However, the question of ion energy is not explicitly addressed in these works. It is usually assumed in the literature that the etch rate varies similarly to the etch yield, e.g. according to the square root of the ion energy in the sub-keV region. This assumption is based on the universal energy dependence of physical and ion-assisted chemical etch yield presented by Steinbrüchel [2]. Even though the square-root energy dependence of the etch rate was experimentally observed for several materials, this specific energy dependence is far from being universally applicable, as demonstrated in the present work. This is particularly striking for ZnO and SiO_2 etched in chlorinated and fluorinated plasma chemistries for which the analysis of available experimental data [7,8] shows obvious deviations from a square-root dependence. A novel model accounting for the correct energy dependence of the ion-assisted chemical etch rate in reactive plasmas is therefore proposed. This model explains a number of features that could not be understood in the context of previous works, for example the simultaneous dependence of the etch rate on ion energy and on ion and reactive neutral fluxes.

Figure 1 shows the ion-assisted chemical etch rate of SiO_2 (Fig. 1a) and ZnO (Fig. 1b) as a function of the square root of the ion energy. The SiO_2 data were taken from Lagarde *et al.*[8] and those for ZnO from Lim *et al.*[7] Etching of SiO_2 was performed in a SF_6 distributed electron cyclotron resonance plasma at a gas pressure of 0.4 mTorr and an ion current density of 1.11 mA cm^{-2}. The data in Fig. 1a are plotted as a function of the ion energy calculated as the sum of bias voltage and sheath potential (about 15 V). On the other hand, etching of bulk single crystals ZnO was achieved with an inductively coupled plasma source operated in a 25%Ar - 75%Cl_2 gas mixture at a pressure of 5 mTorr. Figure 1a clearly shows that

the etch rate of SiO_2 does not vary according to the square root of ion energy. Similar observations can be made for the etching of ZnO (Fig. 1b). These results clearly point out that the ion-assisted chemical etch rate does not obey the simple square-root energy dependence often assumed in the literature.

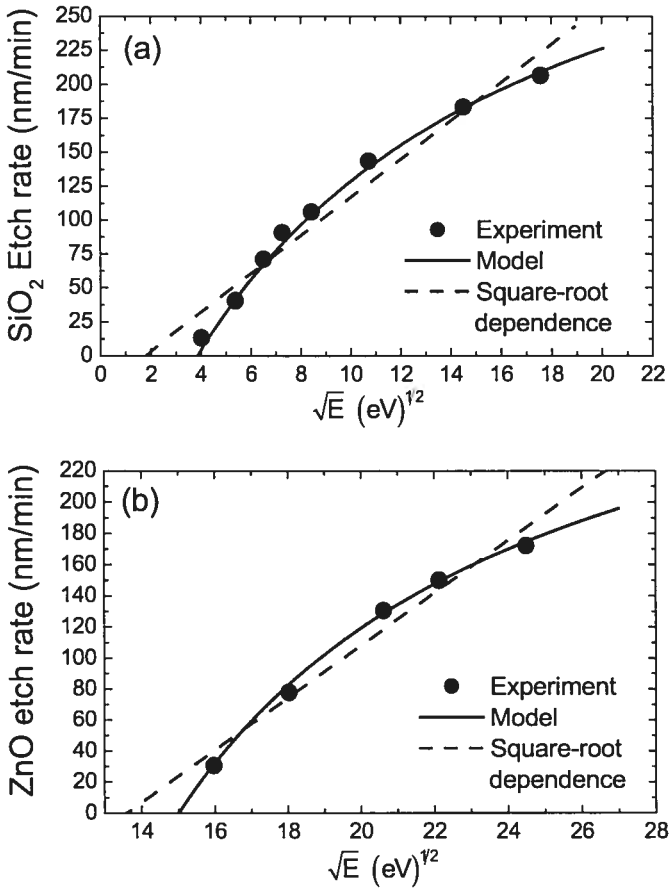

***Fig. 1** :Influence of the ion energy on the etch rate of (a) SiO_2 and (b) ZnO in fluorinated and chlorinated plasmas respectively. Experimental data are from Refs. 7 and 8. Dotted line represents a simple square-root dependence while straight line corresponds to model predictions.*

These features are explained in the context of the model proposed below. Neglecting deposition and pure physical sputtering, the etching channel results from the following processes: (i) formation of an adsorbate in the near-surface

region and (ii) desorption of this adsorbate either spontaneously (thermal desorption) or through ion bombardment (ion-assisted desorption). From the work of Barker et al.[9], it is assumed that the ion-assisted desorption process is governed by a "per ion" event, i.e., as stated by the authors, "each ion collision with its subsequent desorption is an isolated event and the surface relaxes to its equilibrium state before the next collision". Therefore, the ion-assisted desorption rate is proportional to the total positive ion flux impinging onto the surface J_+. Using these assumptions, the total etch rate ER can be expressed as

$$\begin{aligned} ER &= \sum_j ER_{\text{ion-assisted } j} + \sum_j ER_{\text{spontaneous } j} \\ &= \sum_j \left(\frac{J_+ Y_{sat\,j}}{N_t} \right) \theta + \sum_j \left(\frac{k_{sat\,j}}{N_t} \right) \theta \end{aligned} \quad , \tag{1}$$

where summations are performed over all possible reaction channels (adsorbates). In Eq. (1), θ is the surface coverage by reactive species ($0<\theta<1$) and N_t the material density. $Y_{sat\,j}$ is the etch yield on a saturated surface (i.e. the number of atoms desorbed per incident ion for $\theta=1$). As for $k_{sat\,j}$, it denotes the spontaneous desorption rate on a saturated surface. Note that the quantity $Y_{sat\,j}\theta/N_t$ represents the volume of material removed per ion collision event. The expression for θ can be determined using the mass transport model originally proposed by Barker et al.[9] From their Eq. (1), the mass balance of reactive species under steady-state conditions can be written as

$$\begin{aligned} &\left(\sum_{\text{neutrals } i} \alpha_{n\,i} J_{n\,i} S_{n\,i} + \sum_{\text{ions } i} \alpha_{+\,i} J_{+\,i} S_{+\,i} \right) (1-\theta) = \\ &\left(\sum_{\text{products } i} \beta_i \left(J_+ Y_{sat\,i} + k_{sat\,i} \right) \right) \theta \end{aligned} \quad , \tag{2}$$

where the left equation member accounts for adsorption that is assumed to scale like $(1-\theta)$ as available surface sites become filled. The first and second term sum over the incident reactive neutrals and ions respectively. The right member represents the desorption terms (proportional to θ). As in Eq. (1), summation is performed over all possible reaction channels. In Eq. (2), $\alpha_{n\,i}$ and $\alpha_{+\,i}$ represent the number of reactive atoms/ions adsorbed per adsorption event, $J_{n\,i}$ and $J_{+\,i}$ the flux of reactive neutral/ion species impinging onto the surface, $S_{n\,i}$ and $S_{+\,i}$ the reaction probability between reactive neutral/ion species and material. Finally, β_i is the

number of reactive adatoms per reaction product i. Combining Eqs. (1) and (2) to eliminate θ yields

$$ER = \sum_{products\ j} \frac{\left(J_+ Y_{sat\ j} + k_{sat\ j}\right)/N_t}{\left(1 + \frac{\sum_{products\ i} \beta_i \left(J_+ Y_{sat\ i} + k_{sat\ i}\right)}{\sum_{neutrals\ i} \alpha_{n\,i} J_{n\,i} S_{n\,i} + \sum_{ions\ i} \alpha_{+\,i} J_{n\,i} S_{n\,i}}\right)}. \quad (3)$$

Equation (3) is quite general and describes the etch rate for pure chemical and ion-assisted chemical processes. It can be applied to a wide variety of etch processes, including ion-beam and plasma-assisted experiments. In specific configurations, some simplifications can be made. For example, in many cases of materials submitted to reactive plasmas, one can assume that mainly one type of reactive neutral atoms adsorbs to the material surface, i.e. $\sum_{neutrals\ i} \alpha_{n\,i} J_{n\,i} S_{n\,i} >> \sum_{ions\ i} \alpha_{+\,i} J_{+\,i} S_{+\,i} \approx J_n S_n$.

In addition, one can consider that a single reaction pathway dominates so that mainly one type of adsorbate desorbs from the surface. Under such conditions, Eq. (3) reduces to

$$ER = \frac{\left(J_+ Y_{sat} + k_{sat}\right)/N_t}{1 + \beta\left(J_+ Y_{sat} + k_{sat}\right)/J_n S_n}. \quad (4)$$

When spontaneous desorption is negligible with respect to ion-induced desorption, (i.e. $k_{sat} << J_+ Y_{sat}$), the dependence of ER on ion and reactive neutral fluxes is comparable to that obtained by Gottscho *et al.*[1] This specific dependence of the etch rate on J_+ and J_n was observed by many authors for a wide variety of materials using various type of etch tools.[4,5,6] As for the dependence of the etch rate on the ion energy, recall that, according to Steinbrüchel [2], Y_{sat} varies linearly with the square root of the ion energy in the sub-keV region. Therefore, Eq. (4) can be rewritten as

$$ER = \frac{\left[J_+ A_{sat}\left(\sqrt{E} - \sqrt{E_{th}}\right) + k_{sat}\right]/N_t}{1 + \beta\left[J_+ A_{sat}\left(\sqrt{E} - \sqrt{E_{th}}\right) + k_{sat}\right]/J_n S_n}, \quad (5)$$

where A_{sat} is a constant that depends on the particular ion-material combination, E and E_{th} being the ion energy and the threshold energy for ion-induced etching respectively. Note that, as usually assumed in the literature, E and E_{th} are average ion energies that do not consider the ion energy spread.

Equation (5) clearly predicts a non-linear dependence of ER on $\sqrt{E}$. We have fitted Eq. (5) to the case of SiO_2 and ZnO assuming that J_+ and S_n are independent of ion energy. This fit requires three free parameters: $C_1 = J_+ A_{sat}/N_t$, $C_2 = k_{sat}/N_t$ and $C_3 = J_n S_n/\beta N_t$. The results are displayed in Fig. 1a for SiO_2 and Fig. 1b for ZnO. In both cases, the value of C_2 was found to be much lower than $C_1\left(\sqrt{E} - \sqrt{E_{th}}\right)$, thereby indicating that the desorption of the reaction products is mainly ion-assisted, rather than spontaneous. The excellent agreement between model and experiment observed in Figs. 1a and 1b clearly emphasizes the importance of considering Eq. (5) instead of a simple square-root dependence of the etch rate on the ion energy. In the conditions used for the SiO_2 etching experiments, J_+ and J_n are typically 7×10^{15} $cm^{-2}s^{-1}$ and 10^{18} $cm^{-2}s^{-1}$ respectively. Here, the fluorine atom flux was estimated assuming a complete fragmentation of the SF_6 molecule as expected in the very-low pressure regime used for the experiments (according to our investigations realized in similar plasma conditions (unpublished), this is found to be a very reasonable assumption). Assuming SiF_2 as the main reaction product (i.e. β=2),[10] fitting of the SiO_2 experimental data with our model yields S_n=0.03 and A_{sat}=0.152 $eV^{-½}$. Humbird and Graves [10] found a similar S_n value for ion-assisted chemical etching of Si in fluorinated plasmas. It is not surprising that S_n is similar for Si and SiO_2 etching with fluorine atoms since it is well known that during ion-assisted chemical etching of SiO_2 there is preferential sputtering of oxygen atoms.[11] As for A_{sat}, the value obtained is, as expected, higher than that presented by Sawin and his co-workers for physical sputtering of SiO_2 with Ar^+ ions.[12] On the other hand, typical values of J_n and J_+ during ZnO experiments are 10^{18} $cm^{-2}s^{-1}$ and 10^{16} $cm^{-2}s^{-1}$.[13,14,15] Assuming that $ZnCl_2$ is the main reaction product (i.e. β=2),[7] fitting of the ZnO data with our model yields A_{sat}=0.187 $eV^{-½}$ and S_n=0.04. These values are very close to those obtained for etching of SiO_2 in a fluorinated plasma which makes them reasonable. Unfortunately, we cannot go further in this comparison since no S_n and A_{sat} data for the etching of ZnO in chlorinated plasma chemistries are available in the literature.

Equation (5) shows that the energy dependence of the etch rate differs with the ion-to-neutral flux ratio. When $\beta\left[J_+A_{sat}\left(\sqrt{E}-\sqrt{E_{th}}\right)+k_{sat}\right]<<J_nS_n$, the surface is saturated with neutrals and the etch rate becomes ion-flux limited, i.e.

$$ER=\left(J_+A_{sat}\left(\sqrt{E}-\sqrt{E_{th}}\right)+k_{sat}\right)\Big/N_t\,. \qquad (6)$$

In this regime, the etch rate is found to scale linearly with the square root of the ion energy. In contrast, for $\beta\left[J_+A_{sat}\left(\sqrt{E}-\sqrt{E_{th}}\right)+k_{sat}\right]>>J_nS_n$, the surface becomes starved for neutrals so that the etch rate reduces to

$$ER=J_nS_n/\beta N_t\,. \qquad (7)$$

In Eq. (7), i.e. in the neutral-flux limited regime, the etch rate becomes independent of the ion energy.

We have investigated the influence of the ion-to-neutral flux ratio on the energy dependence of the SiO_2 etch rate in a fluorinated plasma chemistry, for which many experimental data are available. For this purpose, we have used the A_{sat} and S_n values given above. The positive ion flux was kept constant at 7×10^{15} $cm^{-2}s^{-1}$ while the neutral flux was arbitrary varied. Figure 2 shows the predictions of the model for J_n=2.5×10^{17}, 10^{18}, 2×10^{18} and 10^{19} $cm^{-2}s^{-1}$. As expected, the specific energy dependence of the etch rate strongly depends on the ion and reactive neutral fluxes. Indeed, at low ion-to-neutral flux ratio (i.e. high reactive neutral fluxes), the etch rate varies quasi-linearly with the square root of ion energy, i.e. according to Eq. (6). On the opposite, at high ion-to-neutral flux ratio (i.e. low reactive neutral fluxes), the etch rate becomes fairly independent of the ion energy, as predicted by Eq. (7). The predictions of the model have been compared to published SiO_2 etch rates taken from ref. [8]. These data correspond to SF_6 pressures of 0.4 and 0.8 mTorr and a constant ion current density of 1.11 mA/cm^2, i.e. J_+=7×10^{15} $cm^{-2}s^{-1}$. The data for 0.4 mTorr are in good agreement with the model predictions for J_n=10^{18} $cm^{-2}s^{-1}$, whereas those for 0.8 mTorr match with J_n=2×10^{18} $cm^{-2}s^{-1}$. We note that the J_n value required to fit the experimental data varies by a factor of two between 0.4 and 0.8 mTorr. Considering that the fragmentation degree of the SF_6 molecules remains fairly the same for these two pressures, this should result in a F flux increasing linearly with pressure, i.e.

enhanced by a factor of 2 as pressure increases from 0.4 to 0.8 mTorr.[16] Therefore, the agreement between model and experiments for both pressures further validates the proposed model. Thus, besides the qualitative description of the key phenomena involved in the etching process, the model quantitatively describes the simultaneous dependence of the etch rate on ion energy and on ion and reactive neutral fluxes, provided S_n and A_{sat} are known.

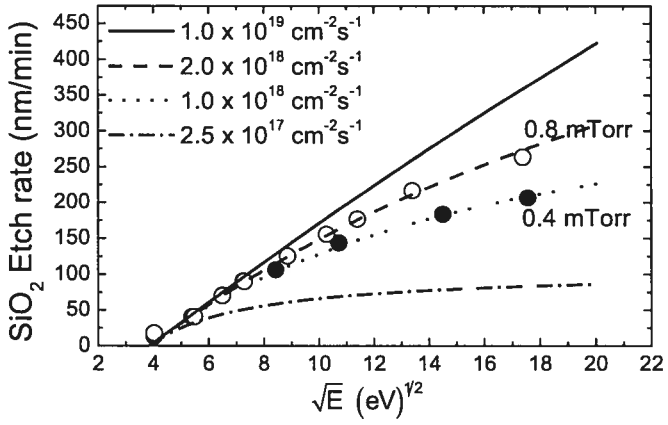

***Fig. 2** : Influence of the reactive neutral flux on the energy dependence of SiO_2 etch rate for a constant positive ion flux (7×10^{15} $cm^{-2}s^{-1}$). Experimental data are from Ref. 8.*

In summary, we have demonstrated that the energy dependence of ion-assisted chemical etch rate in reactive plasmas does not necessarily scales like the square root of the ion-energy in contrast with what is often stated in the literature. A simple and versatile analytical model accounting for the accurate energy dependence of the etch rate was proposed. This dependence was found to be related to the specific ion and reactive neutral fluxes, in very good agreement with the available experimental data. This non-universal energy dependence of the etch rate has important consequences on etching studies, particularly in the development of feature profile simulators in which the kinetic modeling of the various plasma-surface interactions is known to play an important role. Our results are expected to be applicable to a wide variety of materials, including those with complicated structures such as complex oxides. However, for such structures, ion-mixing effects

are anticipated to play an important role in the formation of reaction products capable of spontaneous or ion-enhanced desorption. This work is in progress.

Acknowledgements

The authors are grateful to NSERC for its financial support. The work at UF is partially supported by NSF grant (DMR 0400416, Dr.L.Hess).

References

1 R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen, and D. J. Vitkavage, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 2133 (1992).

2 C. Steinbrüchel, Appl. Phys. Lett. **55**, 1960 (1989).

3 T. M. Mayer and R. A. Barker, J. Vac. Sci. Technol. **21**, 757 (1982).

4 J. Ding and N. Hershkowitz, Appl. Phys. Lett. **68**, 1619 (1996).

5 J. A. Lewinson, E. S. G. Shaqfeh, M. Balooch, and A. V. Hamza, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1902 (1997).

6 J. P. Chang and H. H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 1319 (2001).

7 W. T. Lim, I. K. Baek, J. W. Lee, E. S. Lee, M. H. Jeon, G. S. Cho, Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett. **83**, 3105 (2003).

8 T. Lagarde, J. Pelletier, and Y. Arnal, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 118 (1999).

9 R. A. Barker, T. M. Mayer, and W. C. Pearson, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 37 (1983).

10 D. Humbird and D. B. Graves, J. Appl. Phys. **96**, 791 (2004).

11 D. C. Gray, I. Tepermeister, and H. H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1243 (1993).

12 H. Chae, S. A. Vitale, and H. H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 381 (2003).

13 M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, A. Kornblit, and N. A. Ciampa, J. Appl. Phys. **84**, 137 (1998).

14 M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, J. Appl. Phys. **90**, 1130 (2001).

15 L. Stafford, J. Margot, O. Langlois, & M. Chaker, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 1247 (2003).

16 J. Margot, M. Chaker, L. St-Onge, M. Tabbal, A. Aliouchouche, O. Pauna, C. Alinot, and C. Kliagine, J. Phys. IV **7**, 295 (1997).

Cet article montre que contrairement au rendement de gravure Y_{sat}, la vitesse de gravure chimique assistée par les ions ne varie pas de manière universelle avec l'énergie des ions incidents. De plus, en prenant SiO_2 et ZnO dans des plasmas halogénés comme exemples, nous avons pu décrire quantitativement la dépendance simultanée de la vitesse de gravure sur l'énergie des ions ainsi que sur les flux de neutres réactifs et d'ions positifs.

Dans cet article, nous avons considéré que le bombardement ionique affecte uniquement le taux de désorption des produits de réaction non-volatils (par exemple SiF_2 pour la gravure du SiO_2 dans un plasma de SF_6), et non celui des produits volatils. Il nous semble toutefois beaucoup probable que le taux de formation des produits de réaction volatils k_n soit en fait le résultat d'une contribution thermique et d'une contribution assistée par les ions [45], ce qui voudrait dire que k_n serait fonction de l'énergie apportée au système par la cascade de collisions. Plusieurs auteurs ont en effet noté une augmentation du taux de formation de produits de réaction volatils suite à un impact ionique [13,46]. Ce mécanisme, communément appelé pulvérisation chimique, a été introduit pour la première fois par Tu *et al.*[47]. Tel que mentionné par Gerlach-Mayer *et al.*[18], il résulte d'une augmentation du taux de réaction bimoléculaire et non d'une association entre composés non-saturés (e.g. SiF_2) et des atomes interstitiels (e.g. F) dans le volume du matériau [18].

Tel que mentionné plus haut, la cascade de collisions en présence d'espèces réactives adsorbées conduit à un effet de mixage ionique. Ce dernier se traduit concrètement par une plus grande mobilité des espèces au voisinage de la surface du matériau, et donc, à des espèces plus faiblement liées. En supposant que la contribution thermique à k_n est nettement inférieure à celle assistée par les ions, il nous semble légitime de supposer que

$$k_n \approx J_+ \eta_{sat}\,, \tag{3.33}$$

où η_{sat} représente le nombre d'atomes déplacés par ion incident. Dans le compte-rendu de conférence suivant, nous examinons la cohérence de cette hypothèse pour décrire l'évolution de la vitesse de gravure chimique assistée par les ions du Si et le SiO_2 dans

des plasmas chloré et fluoré en utilisant des mesures de vitesse de gravure publiées dans la littérature. L'excellent accord entre le modèle et les données expérimentales suggère que k_n obéit bien à l'équation (3.33). Il resterait toutefois à confirmer que cette hypothèse s'applique également à d'autres systèmes neutre réactif-matériau. La référence complète de la publication est L. Stafford, J. Margot, & M. Chaker, « Insights into the influence of ion bombardment during ion-assisted chemical etching in reactive plasmas », soumis pour publication à CD-Proceeding of the 6th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-6) and 23th Symposium on Plasma Processing (SPP-23). 24-27 Janvier 2006, Matsushima/Sendai (Japan).

Insights into the influence of ion bombardment during ion-assisted chemical etching in reactive plasmas

Luc Stafford, Joëlle Margot
Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

Mohamed Chaker
INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, Québec, Canada

From literature data, it is shown that the etch rate of Si and SiO_2 in SF_6 and Cl_2 plasmas can exhibit two regimes that are characterized by different dependences on the ion energy. These results can be interpreted in the context of a comprehensive rate model taking into account ion-enhanced chemical reactions and ion-enhanced desorption of reaction products.

I. Introduction

Over the last decades, numerous plasma-assisted and ion-beam etching experiments have demonstrated the beneficial influence of ion bombardment on the etch rate of Si and SiO_2 in chlorinated and fluorinated atmospheres.[1] According to Barone and Graves [2], this so-called ion-neutral synergy effect results from the creation of weakly bounded species that occurs on the collision cascade time scale (10^{-12} s). This in turn influences the rate of the much slower processes such as chemical reactions, diffusion and desorption. In order to gain further insights into the impact of these ion-enhanced mechanisms on the etching dynamics, we examine in the present work the energy dependence of the etch rate of Si and SiO_2 in SF_6 and Cl_2 plasmas.

II. Statement of the problem

Figure 1 shows the etch rate of SiO_2 as a function of the square root of the ion energy in a SF_6 high-density plasma (data from Lagarde et al.[3]). Above some ion energy threshold, the etch rate ER is found to increase non linearly with $\sqrt{E_+}$. This behavior can be explained in the framework of a recently proposed model [4] for ion-assisted chemical etching in reactive plasmas, i.e.

$$ER = \frac{\left(J_+ Y_{sat} + k_{sat}\right)/N_t}{1+\beta\left(J_+ Y_{sat} + k_{sat}\right)/J_n S_n}, \qquad (1)$$

where N_t is the material density, J_+ is the positive ion flux, Y_{sat} is the ion-assisted chemical etch yield on a saturated surface, k_{sat} is the spontaneous desorption rate on a saturated surface, J_n is the flux of reactive neutrals species, S_n is the reaction probability and β is the number of reactive atoms desorbed per reaction product. In this model, etching is assumed to result from the following reaction sequence: (*i*) formation of an adsorbate in the near-surface region and (*ii*) desorption of this adsorbate either spontaneously or through ion bombardment. According to Steinbrüchel [5], $Y_{sat} = A_{sat}\left(\sqrt{E_+} - \sqrt{E_{th}}\right)$ for $E_+ \leq 1$ keV, where A_{sat} is a constant that depends on the particular ion-material combination, E_{th} being the threshold ion

energy for ion-assisted desorption. A fit of the experimental data presented in Fig. 1 with Eq. (1) indicates that $k_{sat} << J_+ Y_{sat}$, which suggests that pure spontaneous reactions are negligible as compared to ion-assisted processes.[4]

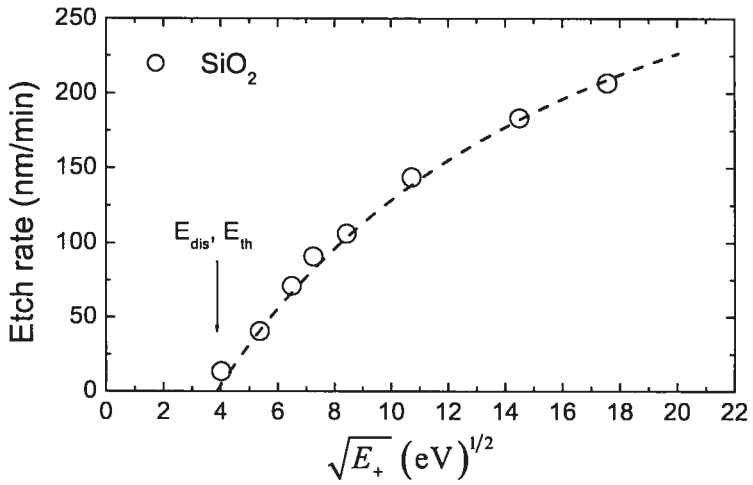

***Fig. 1**: Influence of the ion energy on the etch rate of SiO_2 in a SF_6 plasma. The experimental data were taken from Lagarde et al.[3] The ion energy was calculated as the sum of bias voltage and sheath potential (about 15 V). Dashed line corresponds to the predictions of the model (Eq. (1)).*

On the other hand, Fig. 2 shows the influence of $\sqrt{E_+}$ on the etch rate of Si and SiO_2 in a Cl_2 plasma, as obtained by Sha and Chang.[6] In this case, two regimes occur depending on the range of ion energy. In order to explain such a dependence, the model yielding Eq. (1) needs to include some additional physics.

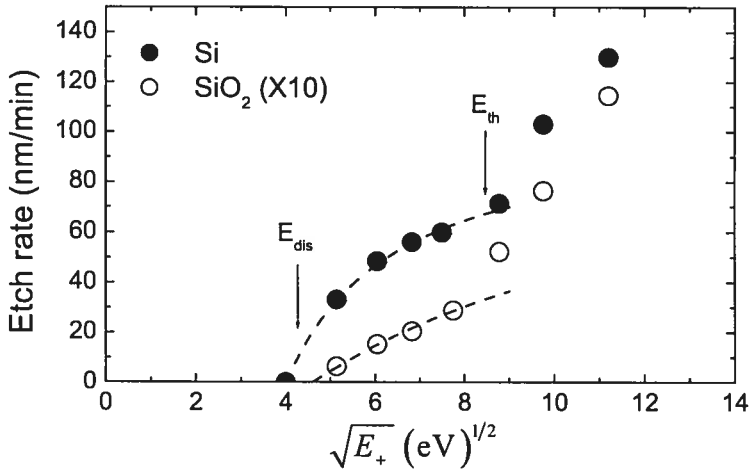

Fig. 2: *Influence of the ion energy on the etch rate of Si and SiO_2 in a Cl_2 plasma. The experimental data are from Ref. 6. Dashed lines correspond to the model predictions (Eqs. (1) and (2)).*

III. Refinement of the model and validation

Equation (1) can be refined by assuming that the spontaneous desorption rate k_{sat} in the presence of ion bombardment is no more constant but depends on the ion impact characteristics (ion flux, ion mass and ion energy). This dependence describes a sequence of ion-assisted chemical reactions leading to the formation of fully coordinated reaction products (e.g. SiF_4 and $SiCl_4$) suitable for spontaneous desorption. This etching mechanism (often called chemical sputtering) was originally proposed by Coburn and Winters.[1] As mentioned by Graves and his co-workers [2,7], it results from the formation of weakly bounded species which increases the motion of atoms in the near surface region, thus leading to an enhanced product formation rate. In this framework, k_{sat} can be expressed as

$$k_{sat} = J_+ \eta_{sat}\,, \qquad (2)$$

where η_{sat} is the number of atoms displaced per incident ion. The detailed expression for η_{sat} obviously depends on the cross-section for ion-assisted atomic displacements, which, for $E_+ \leq 1$ keV, is expected to scale like the square root of the ion energy.[5] Therefore, $\eta_{sat} = B_{sat}\left(\sqrt{E_+} - \sqrt{E_{dis}}\right)$, where B_{sat} is a constant that depends

on the specific ion-material combination, E_{dis} being the threshold energy for atomic displacements. A similar energy dependence for the ion-enhanced diffusion coefficient was recently proposed by Wang and Seebauer .[8]

In general, one would expect $E_{dis} \leq E_{th}$.[9] Thus, for $E_{dis} < E_+ < E_{th}$, the etching process only results from ion-enhanced chemical reactions leading to the formation of volatile reactions products. In contrast, for $E_+ > E_{th}$, etching results from both ion-assisted desorption and ion-assisted chemical reactions, the relative contribution of each mechanism being determined by the constants A_{sat} and B_{sat}. Therefore, if $A_{sat} < B_{sat}$, SiF_4 or $SiCl_4$ are expected to be the main desorbing products whereas if $A_{sat} > B_{sat}$, non-saturated products such as SiF_2 or $SiCl_2$ should dominate.

The proposed rate model (Eqs. (1) and (2)) has been fitted to the experimental data of Fig. 2. The excellent agreement observed for $E_+ < E_{th}$ clearly emphasizes the importance of ion-assisted chemical reactions. Above E_{th}, the etch rate sharply increases due to the additional contribution of ion-assisted desorption. In this range of ion energy, $SiCl_2$ is thus expected to be the main desorbing reaction product, in excellent agreement with the measurements of Coburn [10] at low neutral-to-ion flux ratios with E_+=1 keV.

In SF_6, even though only one threshold energy is observed in the experimental data, ion-assisted chemical reaction may still play an important role in the etching dynamics of SiO_2. Indeed, E_{dis} and E_{th} are probably very close so that the energy dependence can be described by a single parameter accounting for both ion-assisted desorption and ion-assisted chemical reactions (i.e. $A_{sat}+B_{sat}$). The reasons for which $E_{dis} \approx E_{th}$ in SF_6 plasmas need however to be explained. It could result from an easiest incorporation of F atoms in the crystal lattice that would facilitate the creation of weakly bounded species, hence the ion-assisted desorption of unsaturated reaction products. Indeed, Aldao and Weaver [11] have mentioned that F atoms can more easily diffuse towards the sub-surface regions than Cl atoms because the Si-halogen bond length on the top layer is much shorter for SiF_2 than for $SiCl_2$ (1.62 Å vs. 2.13 Å).

IV. Conclusion

In summary, we have shown that during ion-assisted chemical etching of Si and SiO_2 in Cl_2 and SF_6 plasmas, ion bombardment not only promotes the desorption of unsaturated reaction products (e.g. $SiCl_2$ or SiF_2), but also contributes to increase the formation rate of fully coordinated reaction products (i.e. SiF_4 and $SiCl_4$) that are suitable for spontaneous desorption. Even though a very good agreement has been observed between the experimental data reported in the literature and the proposed rate model, further work is still needed in order to examine whether this model can describe the simultaneous dependence of the etch rate on the ion energy and on the ion and reactive neutral fluxes.

References

1 H.F. Winters, J.W. Coburn, Surf. Sci. Rep. **14**, 161 (1992), and references therein.

2 M.E. Barone, D.B. Graves, J. Appl. Phys. **78**, 6604 (1995).

3 T. Lagarde, J. Pelletier, Y. Arnal, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 118 (1999).

4 L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, S.J. Pearton, Appl. Phys. Lett. **87**, 071502 (2005).

5 C. Steinbrüchel, Appl. Phys. Lett. **55**, 1960 (1989).

6 L. Sha, J.P. Chang, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 88 (2004).

7 D. Humbird, D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **23**, 31 (2005).

8 Z. Wang, E.G. Seebauer, Phys. Rev. Lett. **95**, 015501 (2005).

9 T. Takagi, J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 382 (1984).

10 J.W. Coburn, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 1384 (1994).

11 C.M. Aldao, J.H. Weaver, Progr. Surf. Sci. **68**, 189 (2001).

En résumé, nous avons montré que l'impact ionique influence chaque étape de la gravure chimique assistée par les ions, à savoir, (*i*) l'adsorption des espèces neutres réactives, (*ii*) la formation des produits de réaction volatils et (*iii*) la désorption des produits de réaction non-volatils. L'effet de synergie ion-neutre mis en évidence par Coburn et Winters [14] est essentiellement l'effet d'un mixage ionique implicite menant à la formation de composés faiblement liés. En conséquence, le taux de désorption des produits de réaction volatils et non-volatils augmente, conduisant à des vitesses de gravure nettement supérieures à celles habituellement observées pour la gravure physique et la gravure chimique spontanée.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné les différents mécanismes de gravure mis en jeu dans la gravure par plasma. En ce qui concerne la gravure physique, les principaux facteurs influençant les vitesses de gravure sont la nature, l'énergie et le flux d'ions positifs incidents, la pression du gaz et l'énergie de liaison des atomes de la surface. Au cours de la gravure chimique spontanée, la dynamique du processus est influencée par deux facteurs, l'adsorption des espèces neutres réactives et la formation de produits de réaction volatils. Pour la gravure chimique assistée par les ions, les vitesses de gravure sont implicitement reliées au mixage ionique qui influence chacune des étapes de la gravure. Au chapitre suivant, nous examinons comment les modèles de gravure présentés dans ce chapitre et validés sur des matériaux simples s'appliquent à la gravure de matériaux plus complexes, notamment le $SrTiO_3$, le $(Ba,Sr)TiO_3$ et le $SrBi_2TaO_9$.

Bibliographie

[1] H.H. Andersen & H.L. Bay, in *Topics in applied physics: Sputtering by particle bombardment I*, edited by R. Behrisch (Springer-Verlag, New York, 1981), Chap. 4.

[2] P. Sigmund, Phys. Rev. **184**, 383 (1969).

[3] P. Sigmund, in *Topics in applied physics : Sputtering by particle bombardment I*, edited by R. Behrisch (Spriger-Verlag, New York, 1981), Chap. 2.

[4] J. Bohdansky, J. Roth, & H.L. Bay, J. Appl. Phys. **51**, 2861 (1980).

[5] M. Nastasi, J.M. Mayer, & J.K. Hirvoven, *Ion-solid interactions: fundamentals and applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).

[6] H.F. Winters & E. Taglauer, Phys. Rev. B **35**, 2174 (1987).

[7] C. Steinbruchel, Appl. Phys. Lett. **55**, 1960 (1989).

[8] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, M. Morita, & R. Shimizu, Radiat. Eff. Lett. **57**, 15 (1980).

[9] S. Delprat, M. Chaker, & J. Margot, J. Appl. Phys. **89**, 29 (2001).

[10] M. Lieberman & A. Lichtenberg: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Wiley, New York) (1994).

[11] S. Delprat, M. Chaker, & J. Margot, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **38**, 4488 (1999).

[12] S. Delprat, "Étude de la gravure ionique du platine dans un magnétoplasma d'argon", Mémoire de maîtrise, INRS-EMT, Varennes, Québec (1999).

[13] J.W. Coburn, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 1417 (1994).

[14] J.W. Coburn & H.F. Winters, J. Appl. Phys. **50**, 3189 (1979).

[15] J.W. Coburn & H.F. Winters, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 391 (1979).

[16] B. Petit & J. Pelletier, Revue Phys. Appl. **21**, 377 (1986).

[17] H.F. Winters, J.W. Coburn & T.J. Chuang, J. Vac. Sci. echnol. **B1**, 469 (1983).

[18] U. Gerlach-Meyer, J.W. Coburn, & E. Kay, Surf. Sci. **103**, 177 (1981).

[19] E.L. Barish, D.J. Vitkavage, & T.M. Mayer, J. Appl. Phys. **57**, 1336 (1985).

[20] T.J. Chuang, J. Appl. Phys. **51**, 2614 (1980).

[21] U. Gerlach-Meyer, Surf. Sci. **103**, 524 (1981).

[22] D.L Flamm & V.M Donnelly, Plasma Chem. Plasma Proc. **1**, 317 (1981).

[23] D.C. Gray, I. Tepermeister & H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1243 (1993).

[24] D.J.D. Sullivan, H.C. Flaum &A.C. Kummel, J. Phys. Chem. **97**, 12051 (1993).

[25] H. Doshita, K. Ohtani & A. Namiki, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 265 (1998).

[26] P. Verdonck, A. Goodyear, R.D. Mansano, P.R.J. Barroy, & N. St John Braithwaite, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 791 (2002).

[27] P. Verdonck, A. Goodyear, & N. St John Braithwaite, Thin Solid Films **459**, 141 (2004).

[28] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, & M. Katayama, *Surface Science, an introduction* (Springer-Verlag, New York, 2003), Chap. 8.

[29] D.L. Flamm, V.M. Donnelly, & J.A. Mucha, J. Appl. Phys. **52**, 3633 (1981).

[30] D.L. Flamm, C.J. Mogab, & E.R. Sklaver, J. Appl. Phys. **50**, 6211 (1979).

[31] M.J. Vasile & F.A. Stevie, J. Appl. Phys. **53**, 3799 (1982).

[32] F.A. Houle, J. Chem. Phys. **80**, 4851 (1984).

[33] F.A. Houle, J. Chem. Phys. **79**, 4237 (1983).

[34] A. Durandet, Y. Arnal, J. Pelletier, & C. Portnot, J. Appl. Phys. **67**, 2298 (1990).

[35] C.B. Mullins & J.W. Coburn, J. Appl. Phys. **76**, 7562 (1994).

[36] M. Kojima, H. Kato, M. Gatto, S Morinaga, & N. Ito, J. Appl. Phys. **70**, 2901 (1991).

[37] J.E. Rowe, G. Margaritondo, & S.B. Christman, Phys. Rev. B **16**, 1581 (1977).

[38] M. Seel & P.S. Bagus, Phys. Rev. B **28**, 2023 (1983).

[39] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen, & D. J. Vitkavage, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 2133 (1992).

[40] V.M. Donnelly, *Plasma processing of semiconductors*, P. F. Williams Ed. Nato ASI Series E: Applied Science (Kluwer, Dordrecht) (1997).

[41] J.L. Mauer, J.S. Logan, L.B. Zielinsky, & G.C. Schwartz, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 1734 (1978).

[42] R.S. Raymond & S.M. Rossnagel, in *Ion bombardment modifications of surfaces, Fundamentals and applications*, edited by O. Auciello & R. Kelly (Elsevier, New York, 1984), Chap. 7.

[43] M.E. Barones & D.B. Graves, J. Appl. Phys. **77**, 1263 (1995).

[44] J.P. Chang, J.C. Arnold, G.C.H. Zau, H.S. Shin, & H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1853 (1997).

[45] Z. Wang & E.G. Seebauer, Phys. Rev. Lett. **95**, 015501 (2005).

[46] H.F. Winters & J.W. Coburn, J. Vac. Sci. Technol. B **3**, 1376 (1985).

[47] Y.Y. Tu, T.J. Chuang, & H.F. Winters, Phys. Rev. B **23**, 823 (1981).

CHAPITRE 4
Étude expérimentale de la gravure d'oxydes complexes

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons dressé un cadre physique général permettant de décrire la cinétique réactionnelle de l'interaction plasma-matériau au cours de la gravure par plasma de matériaux simples. Dans ce chapitre, à la lumière des modèles que nous avons présentés, nous examinons les mécanismes de gravure de matériaux plus complexes, en nous focalisant sur le $SrTiO_3$ (STO), le $(Ba,Sr)TiO_3$ (BST) et le $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT). Ces matériaux possèdent un énorme potentiel en matière d'applications. Par exemple, le BST et le SBT sont des ferroélectriques et de ce fait présentent un intérêt majeur pour la fabrication de mémoires en remplacement des mémoires dynamiques DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) à base de SiO_2 courantes [1,2,3] ou encore pour la fabrication d'unité de mémoire non-volatiles

FeRAM (*Ferroelectric Random Access Memory*) [1,4,5]. Depuis quelques années, ces matériaux suscitent également de l'engouement dans la domaine des télécommunications à haute fréquence dans le cadre de la fabrication de dispositifs intégrés agiles [6,7]. Quant au STO, bien qu'il ne soit pas un ferroélectrique à la température ambiante mais seulement à très basse température [8], ses propriétés optiques en font néanmoins un matériau de choix pour les applications en photonique [9]. Les mesures présentées dans ce chapitre ont été réalisées au moyen du réacteur à plasma de haute densité OS présenté et caractérisé au chapitre 2. Nous avons, d'une part, étudié la gravure au moyen d'un plasma d'argon, ce qui nous a permis de mettre en évidence les aspects purement physiques de la gravure. D'autre part, en recourant à du Cl_2 et du SF_6, nous avons pu examiner l'influence de la chimie du plasma.

4.2 Gravure purement physique

Au moyen d'un plasma d'argon, nous avons étudié les caractéristiques de gravure physique du STO, du BST et du SBT. Compte tenu de la transparence de ces matériaux dans la région du visible, nous avons pu utiliser une technique d'interférométrie laser pour mesurer la vitesse de gravure. À cette fin, nous avons employé un laser He-Ne (λ = 632.8 nm) et détecté le signal d'interférence au moyen d'une photodiode. L'indice de réfraction mesuré par ellipsométrie est de 2.4 pour le STO et le BST et de 1.8 pour le SBT.

4.2.1 Caractéristiques de pulvérisation du STO, du BST et du SBT

La figure 4.1 présente la vitesse de gravure de couches minces de STO, de BST et de SBT en fonction de la racine carrée de l'énergie des ions incidents E_+. Ces couches ont été déposés sur des substrats de Si(100) par ablation laser sous atmosphère d'oxygène. Dans les conditions de dépôt utilisées, les couches minces obtenues sont polycristallines avec une légère orientation préférentielle selon la direction (110). De la même manière que pour les résultats du platine présentés à la section 3.2.3, l'énergie des ions a été calculée en supposant que $E_+ = |\phi_p - \phi_w| + |V_{CC}|$. La figure 4.1 montre que la

vitesse de gravure varie linéairement avec $\sqrt{E_+}$ et suit donc la dépendance mise en évidence au chapitre 3 pour les matériaux simples. Le modèle de pulvérisation que nous avons présenté s'applique donc bien même pour des matériaux plus complexes. L'abscisse à l'origine permet de déterminer un seuil de pulvérisation similaire pour tous les matériaux, à savoir, $E_{th} \approx 45$ eV.

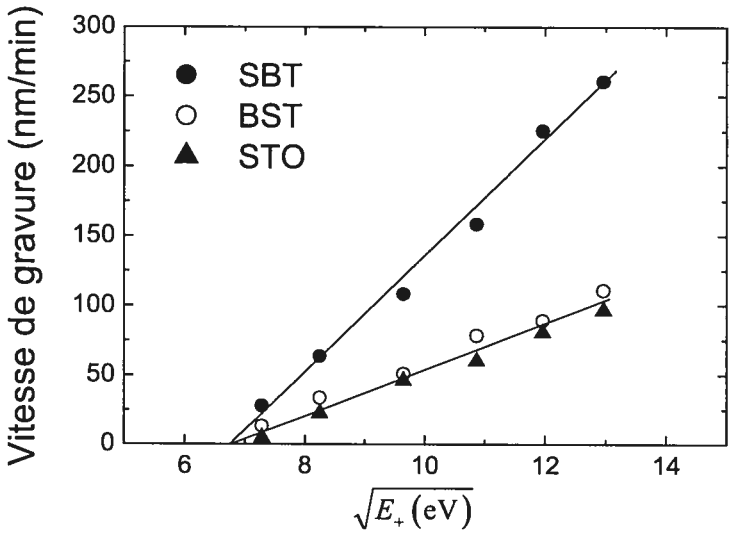

Figure 4.1 : *Influence de l'énergie des ions sur la vitesse de gravure physique du STO, du BST et du SBT. Les conditions opératoires sont : B_0=600 G, P_{abs}=250 W, p=1 mTorr.*

Au chapitre 3, nous avons défini le rendement de pulvérisation Y_{phys} comme le nombre d'atomes éjectés du matériau par ion incident. Pour les matériaux formés de plus d'un type d'atomes, on peut encore utiliser cette définition sans toutefois discriminer quant à la nature des atomes éjectés. À partir des résultats de la figure 4.1, nous avons déterminé le rendement de pulvérisation du STO, du BST et du SBT, en divisant la vitesse de gravure mesurée par le flux d'ions positifs. Nous avons ensuite multiplié ce résultat par la densité d'atomes du matériau calculée à partir du nombre d'atomes dans la maille élémentaire et de son volume déduit de valeurs cristallographiques connues [10,11,12]. Dans la gamme d'énergie étudiée, la figure 4.2 indique que les valeurs de Y_{phys} sont très similaires pour les trois matériaux. En conséquence, tel que nous l'avons indiqué dans la référence [13], les vitesses de gravure

physique observées sur la figure 4.1 ne diffèrent que par la densité d'atomes correspondant à chacun des matériaux. Dans le cas du SBT et du BST, considérant que $RR_{SBT} = RR_{BST}$ (*voir section 4.2.2*), on a

$$\frac{V_{phys}^{SBT}}{V_{phys}^{BST}} = \frac{(1-RR_{SBT})\left(J_+ Y_{phys}^{SBT}/N_t^{SBT}\right)}{(1-RR_{BST})\left(J_+ Y_{phys}^{BST}/N_t^{BST}\right)} \approx \frac{N_t^{BST}}{N_t^{SBT}} \approx \frac{80\ \text{nm}^{-3}}{37\ \text{nm}^{-3}} \approx 2.2\,. \quad (4.1)$$

Ce rapport correspond exactement au rapport expérimental des pentes déterminé à partir des données de la figure 4.1.

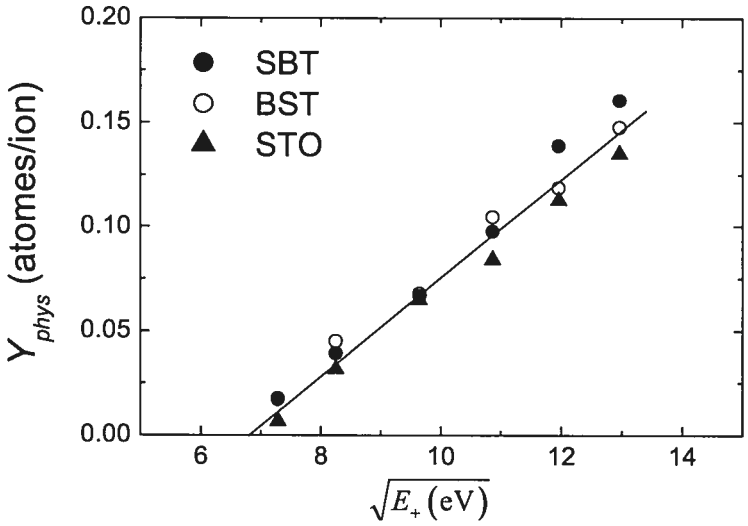

Figure 4.2 : *Influence de l'énergie des ions sur le rendement de pulvérisation du STO, du BST et du SBT. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 4.1.*

Nous avons comparé nos résultats à ceux publiés par Jung et Lee [14] pour la gravure du $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) dans un plasma à couplage inductif d'argon (p=10 mTorr, P_{abs}= 800 W). Ceux-ci sont présentés sur la figure 4.3 en fonction de la racine carrée de l'énergie des ions. Comme pour le STO, le BST et le SBT, la vitesse de gravure physique du PZT augmente linéairement avec $\sqrt{E_+}$. De plus, la valeur de seuil déduite de la figure 4.3 est très voisine de 45 eV. Cependant, la pente observée pour le PZT est environ 1.5 fois plus faible que celle correspondant au BST, bien que les deux matériaux possèdent une structure cristalline et un paramètre de maille très similaires [15]. Il est possible que le flux d'ions positifs soit plus faible que celui obtenu dans nos conditions. Nous ne disposons pas d'information à cet égard. Une autre explication sur laquelle

nous reviendrons dans la prochaine section tient à l'effet de redépôt qui devient important dans les conditions de pression utilisées par Jung et Lee [14].

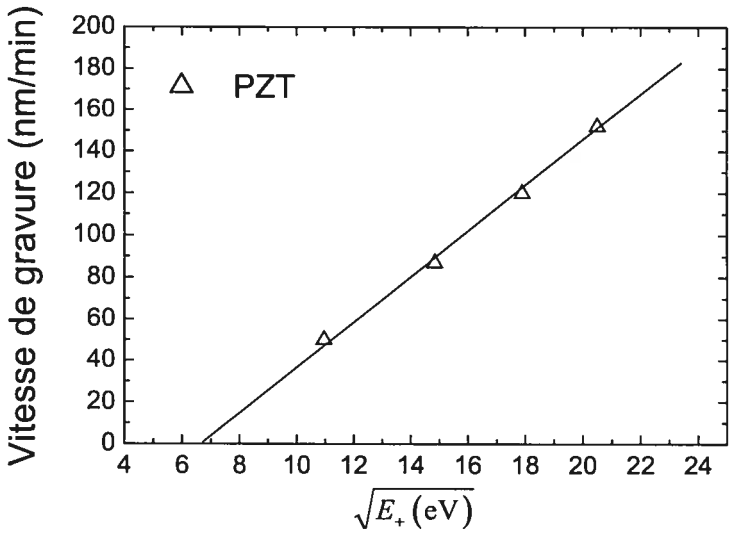

Figure 4.3 : *Influence de l'énergie des ions sur la vitesse de gravure physique du PZT. (D'après [14])*

4.2.2 Influence du redépôt

La figure 4.4 présente l'influence de la pression du gaz sur la vitesse de gravure physique du BST et du SBT. Nous remarquons que pour les deux matériaux, V_{phys} demeure quasi-constant entre 0.1 et 2 mTorr, puis décroît de manière significative au-dessus de 2 mTorr. Nous avons montré à la section 3.2.3 que la vitesse de gravure du platine est caractérisée par une dépendance similaire, laquelle est liée aux caractéristiques du plasma et au redépôt de matière pulvérisée. Comme nous l'avons fait précédemment, nous avons déduit un rendement de pulvérisation à partir des vitesses de gravures de la figure 4.4. Les résultats sont présentés sur la figure 4.5. Le rendement effectif déterminé ici inclut l'effet du redépôt, lequel peut dépendre de la pression. De toute évidence, la figure 4.5 indique que le rendement effectif du BST et du SBT varie très peu à basse pression, puis chute de manière importante au delà de 1 mTorr. Quantitativement, ceci signifie que le redépôt est négligeable à très basse pression (i.e. inférieure à ~0.5 mTorr), atteint environ 50 % à 1 mTorr et 95 % à 10 mTorr. Comme pour les métaux, le redépôt constitue ainsi un paramètre critique pour la gravure physique de matériaux complexes. De ce fait, nous pensons que les différences

observées entre le BST et le PZT dans la section précédente résulte en grande partie d'une augmentation significative de *RR* pour le PZT, compte tenu de la pression de fonctionnement (10 mTorr) de Jung et Lee [14].

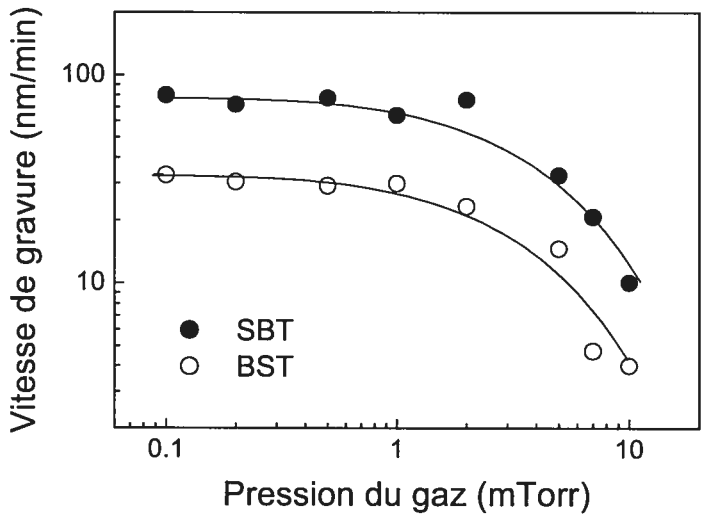

Figure 4.4 : *Influence de la pression sur la vitesse de gravure physique du BST et du SBT. Les conditions opératoires sont : V_{CC}=-50V, P_{abs}=250 W et B_0=600 G.*

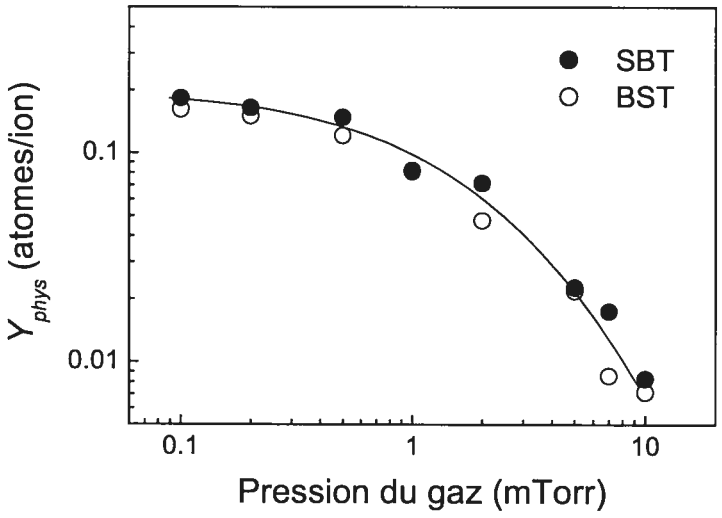

Figure 4.5 : *Influence de la pression sur le rendement de pulvérisation effectif du BST et du SBT. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 4.4.*

Comme pour le platine (*voir Fig. 3.8*), l'augmentation de *RR* conduit à une réduction de la sélectivité par rapport à la photorésine lorsque la pression augmente. Ceci est illustré sur la figure 4.6 qui présente l'influence de la pression sur la sélectivité *S* définie au chapitre 1. De toute évidence, la gravure du BST est du SBT est très sélective à basse pression, mais la sélectivité se détériore à mesure que la pression croît. Le recours à des plasmas de très basse pression (i.e. inférieur au mTorr) est par conséquent intéressant pour obtenir simultanément une vitesse de gravure physique élevée, une faible fraction de redépôt et une très bonne sélectivité par rapport à la photorésine.

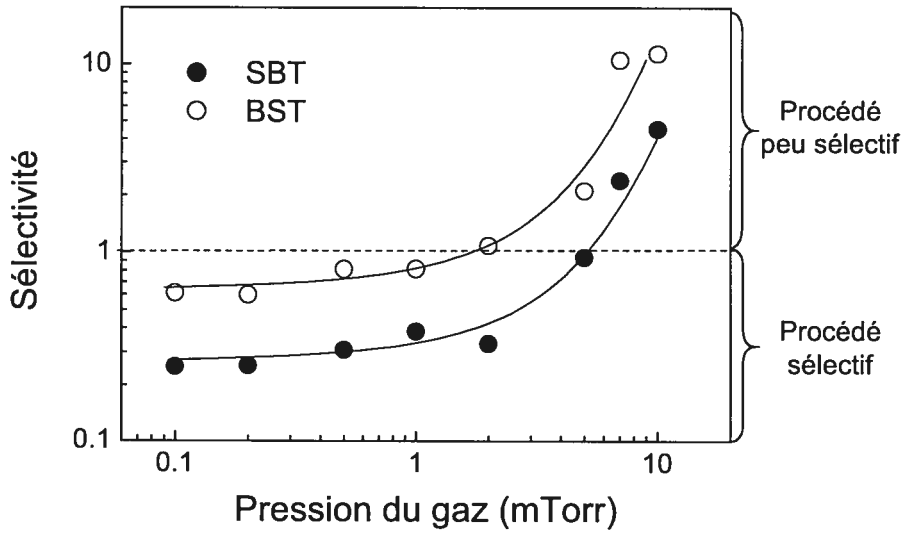

Figure 4.6 : *Influence de la pression sur la sélectivité du BST et du SBT. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 4.4.*

En comparant les résultats obtenus dans cette section avec ceux présentés à la section 3.2.3, on remarque une analogie frappante entre la gravure physique de métaux comme le Pt et la gravure physique d'oxydes comme le STO, le BST et le SBT. Par exemple, dans tous les cas, on assiste à une augmentation notable de *RR* avec la pression, ce qui se traduit par des rendements de pulvérisation effectifs plus faibles. Or, nous avons mentionné au chapitre 3 que le redépôt consécutif aux collisions des espèces pulvérisées avec les neutres découle de la force d'attraction à longue portée entre ces espèces pulvérisées et les atomes de la surface du matériau. Dans le cas de la gravure

d'oxydes, il se produit généralement une pulvérisation préférentielle des atomes d'oxygène [16], laissant place à une surface essentiellement composée d'éléments métalliques. La pulvérisation subséquente de ces éléments métalliques est susceptible d'être régie par une dynamique de redépôt similaire à celle des métaux, d'où une similitude dans les valeurs de *RR* observées.

4.2.3 Influence des propriétés microstructurales sur la vitesse de gravure physique

Selon l'application envisagée, il peut être avantageux de varier les conditions de dépôt d'une couche mince afin d'en modifier les propriétés microstructurales, et conséquemment, les propriétés diélectriques et/ou optiques [17,18]. Pour les couches minces de STO déposées par ablation laser par exemple, il est possible de faire varier l'indice de réfraction entre 1.8 et 2.4 selon la température du substrat et la pression d'oxygène dans le réacteur à dépôt [18]. Afin d'étudier l'influence de ces variations microstructurales sur les vitesses de gravure physique, nous avons effectué la croissance de couches minces de STO sous différentes pressions d'oxygène comprise entre 1 et 100 mTorr. Nous avons effectué une étude complète des propriétés microstructurales des couches de STO ainsi déposées, ce qui nous a permis de noter que (*i*) la couche de STO demeure polycristalline indépendamment de la pression d'oxygène, (*ii*) la taille des cristallites diminue lorsque la pression augmente (i.e. diminution de la qualité de cristallisation), (*iii*) le degré de porosité de la couche augmente avec la pression et (*iv*) le paramètre de maille du STO diminue lorsque la pression augmente [18]. Finalement, nous avons effectué une étude paramétrique de l'influence de la pression de dépôt sur la vitesse de gravure physique du STO obtenue dans un plasma d'argon. Dans l'article suivant, nous effectuons une corrélation entre les propriétés microstructurales de la couche mince et les résultats de gravure physique. La référence complète de la publication est L. Stafford, M. Gaidi, M. Chaker, O. Langlois, J. Margot, F. Schiettekatte, & P. Wei, « Dependence of the sputter-etching characteristics of strontium-titanate-oxide thin films on their microstructural properties », Appl. Phys. Lett. **84**, 2500 (2004).

Dependence of the sputter-etching characteristics of strontium-titanate-oxide thin films on their microstructural properties

L. Stafford

Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

M. Gaidi and M. Chaker

INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, Québec, Canada

O. Langlois, J. Margot, F. Schiettekatte, and P. Wei

Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

Sputter-etching characteristics of polycrystalline strontium-titanate-oxide (STO) thin films are investigated using a high-density argon plasma. STO thin films were grown by means of a reactive pulsed-laser deposition technique in which the buffer oxygen pressure was varied to change the microstructural properties of the films. The sputter-etch rate of the rf-biased films is found to linearly increase with the oxygen deposition pressure. This result is shown to be related to the corresponding decrease of the film density. This dependence of the etch rate on the microstructural properties of the films has very important consequences on etching studies and on the optimization of etching processes.

The control of the etch rate is one of the critical issues related to the patterning of functional thin films relevant for applications in photonics and telecommunications. This etch rate is known to be strongly influenced by the plasma environment (reactive neutral and ion density, ion energy, etc.). For this reason, most studies reported in the literature are devoted to the influence of the plasma parameters on the etch rate in a more or less exhaustive manner. However, in addition to the plasma parameters, it is expected that the film properties somewhat impact the etching characteristics. Even though the crystalline orientation of single-element solids is known to influence sputtering,[1] the role of the film microstructural properties on the etching characteristics was never explicitly addressed in the literature. To examine this question, we investigate here the microstructural dependence of the sputter-etching characteristics of strontium-titanate-oxide (STO) thin films, using a parametric approach. This material is characterized by high transparency in the visible and infrared regions and specific electro-optic properties that make it suitable for integration into photonic devices.

Polycrystalline STO layers were grown on (100) silicon substrates by means of a pulsed-laser-deposition technique, using a KrF excimer laser (wavelength: 248 nm).[2] Ablation was achieved by focusing the laser beam (energy density of 1.5 J/cm^2 and repetition rate of 50 Hz) on a rotating $SrTiO_3$ target. The microstructural properties of the films can be tuned by varying the deposition conditions, for example substrate temperature and oxygen buffer gas pressure.[3-6] Throughout this work, the substrate temperature was kept constant at 540°C while the O_2 pressure was varied from 1 to 100 mTorr. Dry etching of the STO layers was subsequently performed using a magnetized high-density argon plasma sustained by a traveling electromagnetic surface wave.[7-9] The absorbed power (i.e., incident minus reflected power), the magnetic field intensity and the argon pressure were set to 400 W, 600 Gauss and 1 mTorr respectively. The substrate holder was rf-biased using a 13.56 MHz source with a power of 40 W. In such experimental conditions, considering both the DC bias voltage and the sheath potential, the energy of the ions impinging onto the substrate is about 115 eV. The sputter-etch rate of the bare STO layer was determined from He-Ne laser interferometry (λ=632.8 nm),[8,10] using the STO refraction index values measured by variable angle spectroscopic ellipsometry.[6]

For λ=632.8 nm, the refraction index of the layers was found to vary between 2.4 at 1 mTorr and 1.8 at 100 mTorr.

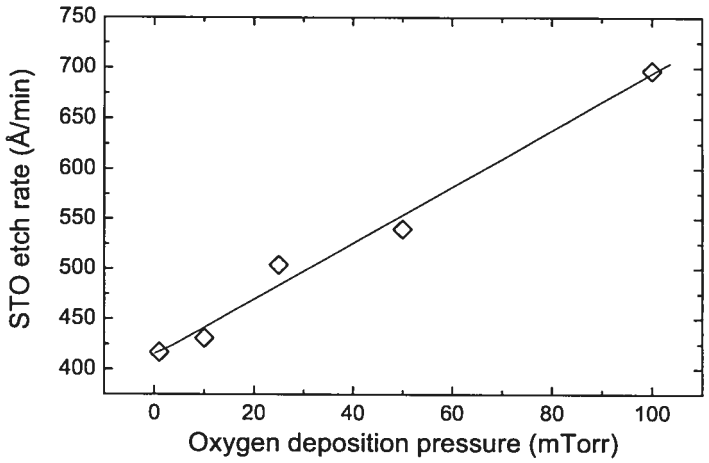

***Fig. 1**: STO sputter-etch rate as a function of the oxygen deposition pressure.*

Figure 1 shows the STO sputter-etch rate as a function of the oxygen pressure used during STO deposition. The etch rate is seen to increase linearly with O_2 pressure, which clearly indicates some dependence on the film properties. To understand this result, we recall that the sputter-etch rate (*ER*) of plasma-immersed substrates is [7,11]

$$ER = (1 - RR) J_+ Y / N_t , \tag{1}$$

where *RR* is the redeposition factor resulting from collisions between sputtered species and plasma particles in the sheath, J_+ the positive ion flux impinging onto the substrate, *Y* the sputtering yield (i.e., the number of atoms ejected per incident ion), and N_t the atomic density of the film. For given plasma conditions, J_+ and *RR* are constants. As a consequence, the only film-dependant variables in Eq. (1) are *Y* and N_t.

The dependence of *Y* and N_t on the deposition conditions was analyzed by examining STO microstructural properties by means of various characterization techniques, including scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction spectrometry, and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). The lattice parameter a was calculated from the (110), (111), and (200) x-ray diffraction peaks, using Bragg's law. The samples were additionally analyzed by RBS using

a 2800 keV $4He^{++}$ ion beam at normal incidence. We have obtained the surface atomic density of the films from the RBS spectra by using RUMP simulations.[12,13] The atomic density was subsequently calculated by dividing this surface atomic density by the sample thickness measured by cross-sectional SEM. The films used in the present work have a typical thickness varying from 350 to 550 nm.

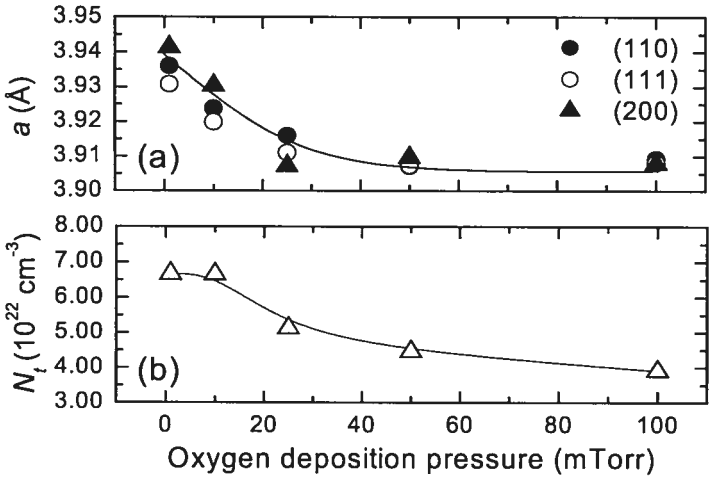

Fig. 2: *Lattice constant a (a) and film density N_t (b) of STO thin films as a function of the oxygen deposition pressure.*

Figure 2 shows the influence of the oxygen deposition pressure on the lattice parameter (Fig. 2a) and on the film density (Fig. 2b). Both a and N_t increase with decreasing pressure. The increase of a at lower O_2 pressure results from the presence of oxygen vacancies in the crystal lattice.[4,6] Therefore, at lower pressure, less atoms are distributed in a larger lattice volume. A priori, this could suggest a decrease of the film atom density with decreasing pressure. However, the RBS results (Fig. 2b) clearly show that N_t increases. This apparent contradiction can be resolved considering that when the pressure increases, the films contain more voids between crystallites, resulting in a larger free volume (or pore). This is supported by SEM observations (see Fig. 3) that show a larger concentration of grain boundaries at higher deposition pressure. A similar observation was reported by other authors in the case of tin oxide thin films grown by pulsed-laser-deposition.[14] The observation of Figs. 2b and 3 thus clearly indicates that it is the free volume between the crystallites

rather than the lattice expansion that controls the pressure dependence of N_t. Note that the measured film density remains lower than that of the bulk $SrTiO_3$ target ($N_t = 8.4 \times 10^{22}$ cm^{-3}) while approaching it at lower O_2 pressure.

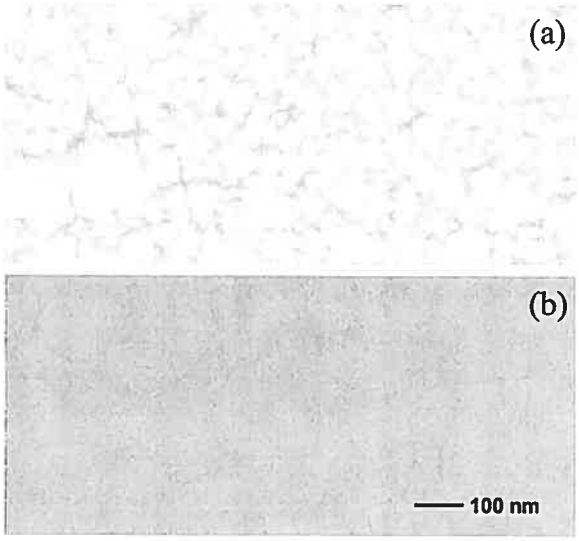

***Fig. 3**: Scanning electron microscopy images of STO thin films at two different oxygen deposition pressure : a) 100 mTorr, b) 10 mTorr. The scale is 100 nm for both pictures.*

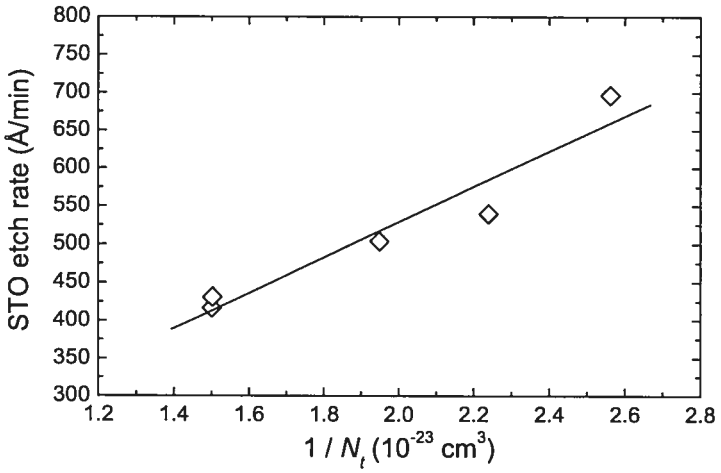

***Fig. 4**: STO sputter-etch rate as a function of the inverse of the film density.*

The dependence of the STO sputter-etch rate on the film density is illustrated in Fig. 4 where *ER* is plotted as a function of $1/N_t$. The experimental data can be well fitted using a linear regression. According to Eq. (1), this indicates that Y is not influenced by the deposition conditions, i.e., by the film

microstructural properties. To confirm this result, sputtering yield values were estimated from the experimental etch rate data using Eq. (1). The positive ion flux J_+ was measured using the positive ion saturation current of a cylindrical Langmuir probe placed near the substrate. Here, we found $J_+ \approx 5.9 \times 10^{16}$ cm^{-2} s^{-1}. Because of the very low argon pressure employed in our etching experiments, the redeposition effects can be neglected, i.e., $RR \approx 0$.[7] The corresponding Y values are presented in Fig. 5 as a function of the oxygen pressure used during STO deposition. The observed Y values are similar to the pure Ti sputtering yield under comparable conditions.[15] Figure 5 also shows that Y is independent of the O_2 pressure, thereby confirming that for polycrystalline STO films, Y is not influenced by the film properties.

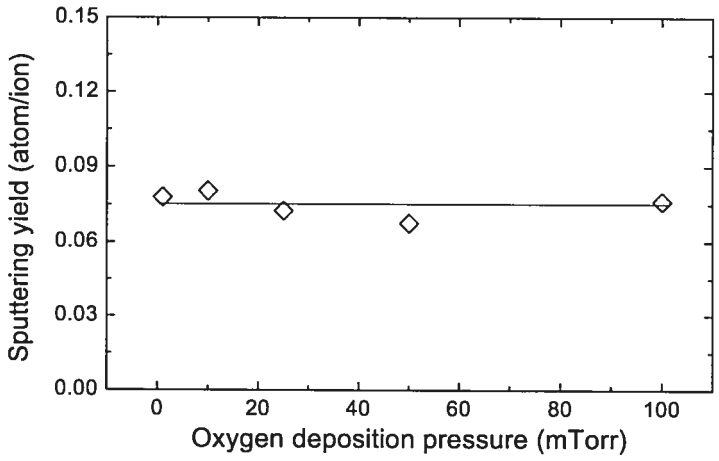

***Fig. 5**: STO sputtering yield as a function of the oxygen deposition pressure.*

The complexity of the film structure together with the complicated behavior of the sputtering yield for multi-component structures make difficult to quantitatively support the observed independence of Y on the film microstructural properties. Moreover, sputtering yield models are not well documented for the low range of ion energies employed in our experiments. In order to achieve some qualitative understanding of our observations, recall that the generally accepted Sigmund's model for physical sputtering predicts that Y varies inversely to the surface binding energy.[16] According to Hiratani et al.[4], the lattice expansion observed at lower O_2 pressure is a consequence of an increase of the bond distance between atoms. We believe that this should result in lower surface binding energies between Sr, Ti and O atoms. Thus, the results

displayed in Fig. 5 clearly indicate that such variations in surface binding energies are not significant for the sputter-etching process of polycrystalline STO films.

In summary, we have examined the influence of the film microstructural properties on the sputter-etching characteristics of pulsed-laser-deposited STO thin films. Our results demonstrate that the film density is a crucial factor governing the etch rate. This has very important consequences on etching studies. For example, to identify an optimized process for a given material, one should be very careful in comparing the optimized etching conditions achieved by various authors, since the characteristics of the etched thin films is likely to differ from one author to the other. Finally, note that the conclusions reached in this letter are expected to be applicable to other thin films, especially those having complex compositions. They should also remain valid for chemically-assisted etching processes, provided ion bombardment plays a significant role.

Acknowledgements

The authors would like to thank A. Amassian & D. Riabinina for their technical assistance. Useful discussions with Prof. R.W. Cochrane are also gratefully acknowledged. This work was supported by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT). M. Chaker is grateful to the Canada Research Chair program for salary support.

References

1 H. E. Roosendaal, Sputtering yields of single crystalline targets, in Sputtering by particle bombardment I: Physical sputtering of element solids, R. Behrisch, ed., Topics in Applied Physics Vol. 47 (Springer-Verlag, Berlin), pp. 219-260 (1981).

2 M. A. El Khakani, M. Chaker, & E. Gat, Appl. Physl. Lett. **69**, 2027 (1996).

3 M. H. Yeh, K. S. Liu, & I. N. Lin, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 2447 (1995).

4 M. Hiratani, K. Imagawa, & K. Takagi, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 254 (1995).

5 F. Sanchez, M. Varela, X. Queralt, R. Aguiar, and J. L. Morenza, Appl. Phys. Lett. **61**, 2228 (1992).

6 L. Stafford, M. Gaidi, M. Chaker, O. Langlois, J. Margot, & M. Kulishov, 50th Intl. Symp. of the American Vacuum Society, November 2003, Baltimore, Maryland ; M. Gaidi, L. Stafford, A. Amassian, M. Chaker, J. Margot, L. Martinu, & M. Kulishov, article in preparation.

7 S. Delprat, M. Chaker, & J. Margot, J. Appl. Phys. **89**, 29 (2001).

8 L. Stafford, J. Margot, S. Delprat, M. Chaker, & D. Queney, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 530 (2002).

9 J. Margot, F. Vidal, M. Chaker, T. W. Johnston, A. Aliouchouche, M. Tabbal, S. Delprat, O. Pauna, & D. Benhabid, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 556 (2001).

10 L. Stafford, J. Margot, O. Langlois, & M. Chaker, J. Vac. Sci. Technol. A **21**. 1247 (2003).

11 M. Lieberman & A. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharge and Materials Processing (Wiley, New York), Chap. 10 (1994).

12 L.R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth. B **15**, 227 (1986).

13 K. C. Park, K. B. Kim, I. J. M. M. Raaijmakers, & K. Ngan, J. Appl. Phys. **80**, 5674 (1996).

14 R. Dolbec, M. A. El Khakani, A. M. Serventi, M. Trudeau, & R. G. Saint-Jacques, Thin Solid Films **419**, 230 (2002).

15 H. Oechsner, Z. Phys. **261**, 37 (1973).

16 P. Sigmund, Phys. Rev. **184**, 383 (1969).

Dans cet article, nous avons montré que les propriétés microstructurales de la couche peuvent grandement influencer la vitesse de gravure physique. Bien que dans le cas du STO il se produise une expansion de la maille élémentaire lorsque la pression de dépôt diminue, ce paramètre joue un rôle mineur dans la dynamique de pulvérisation. En fait, l'accroissement de la vitesse de gravure physique avec la pression de dépôt résulte essentiellement d'une augmentation du degré de porosité de la couche, i.e. d'une diminution de la densité macroscopique du matériau.

En somme, la pulvérisation d'oxydes complexes tels que le STO, le SBT et le BST se comporte de manière similaire à celle des matériaux simples. De plus, le rendement de pulvérisation est semblable pour les trois matériaux de sorte que la vitesse de gravure n'est influencée que par le flux d'ions positifs, la pression du gaz et les propriétés microstructurales de la couche.

4.3 Gravure sous atmosphère réactive

Dans cette section, nous examinons l'influence de la chimie sur la gravure d'oxydes complexes, en particulier le STO. Nous avons mentionné au chapitre 1 que les deux conditions fondamentales pour qu'une gravure chimique ait lieu sont : (*i*) l'existence d'au moins un produit de réaction volatil et (*ii*) la stabilité du produit de réaction tel que décrit par l'équilibre thermodyamique. Pour la gravure du STO en présence de chlore et de fluor, les réactions suivantes sont thermodynamiquement favorisées : $Ti + xCl \rightarrow TiCl_x$, $Sr + xCl \rightarrow SrCl_x$, $Ti + xF \rightarrow TiF_x$ et $Sr + xF \rightarrow SrF_x$. De plus, dans les conditions de température habituelles, $TiCl_4$ et TiF_4 sont des produits de réaction volatils [19]. Ainsi, il est possible que la vitesse de gravure du STO soit accrue par l'ajout de Cl ou de F dans le gaz plasmagène. Dans ce qui suit, nous examinons la dynamique de la gravure d'oxydes dans des plasma halogénés. Notons toutefois que contrairement à la gravure physique, il est difficile d'obtenir des conclusions applicables à l'ensemble des systèmes plasma-matériau, puisque chaque matériau est constitué d'éléments présentant des réactivités différentes avec l'espèce

réactive. Nous avons ici décidé de nous restreindre à un exemple, celui du STO soumis à des plasmas Ar/Cl_2 et Ar/SF_6.

4.3.1 Mécanisme de gravure du $SrTiO_3$ dans Ar/Cl_2

La figure 4.7 présente l'influence de la concentration de Cl_2 dans Ar/Cl_2 sur la vitesse de gravure du STO. Ces mesures ont été obtenues en variant les débits de Ar et de Cl_2 tout en gardant le débit total constant (10 sccm) et la pression du gaz constante (1 mTorr). La puissance RF appliquée au porte-échantillon a été ajustée de manière à garder l'énergie des ions constantes, i.e. E_+~200 eV. Sur la figure 4.7, on note que la vitesse de gravure du STO diminue par un environ un facteur 10 lorsque le gaz passe de l'argon au chlore pur. Afin d'interpréter ces résultats, nous les avons comparés au flux d'ions positifs, présenté également à la figure 4.7. La similitude du comportement de la vitesse de gravure et du flux suggère une très forte corrélation entre les deux quantités. Afin de la mettre en évidence, nous avons tracé sur la figure 4.8 la vitesse de gravure du STO en fonction du flux d'ions positifs. On constate que la vitesse de gravure augmente linéairement avec J_+.

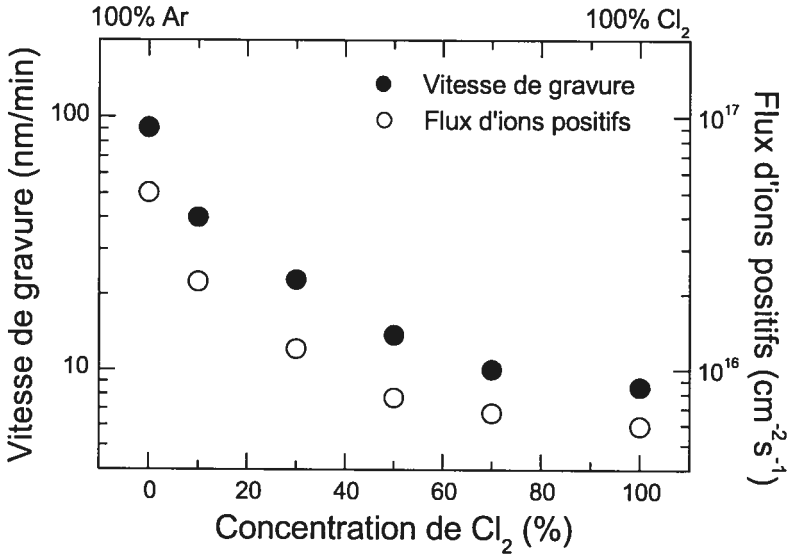

***Figure 4.7** : Influence de la concentration de Cl_2 sur la vitesse de gravure du STO. Les conditions opératoires sont : B_0=600 G, P_{abs}=250 W, p=1 mTorr, et E_+=200 eV. À titre de comparaison, les valeurs de J_+ obtenues à partir des sondes sont également présentées.*

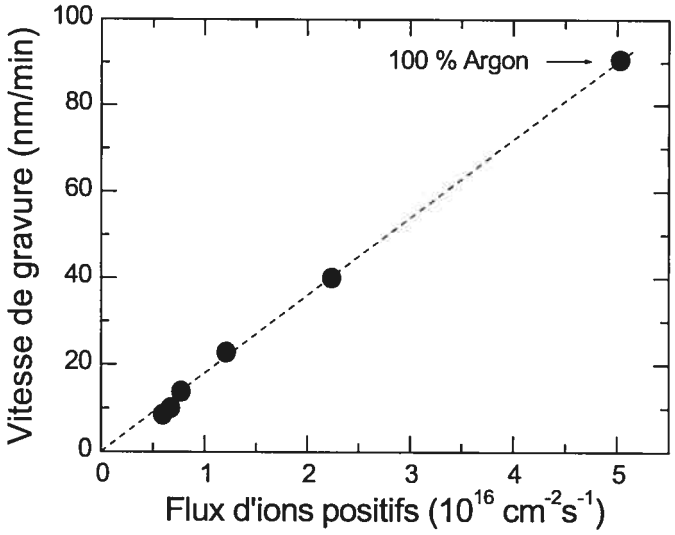

***Figure 4.8** : Corrélation entre le flux d'ions positifs et la vitesse de gravure du STO. Les mesures proviennent de la figure 4.7.*

Afin de comprendre la signification physique de ces mesures, rappelons que de manière générale, la vitesse de gravure V_g obtenue dans un plasma réactif résulte de la somme d'une contribution chimique et d'une contribution physique, i.e.

$$V_g = V_{chim} + V_{phys}. \tag{4.2}$$

Selon les expressions (3.16) et (3.33), l'équation (4.2) peut s'écrire comme

$$V_g = \frac{\left(k_n + J_+ Y_{sat}\right)}{N_t}\theta_n + \left(1 - RR\right)\frac{J_+ Y_{phys}}{N_t}\left(1 - \theta_n\right), \tag{4.3}$$

où $\theta_n = \left[1 + \left(\left(\beta_1 k_n + \beta_2 J_+ Y_{sat}\right)/S_n J_n\right)\right]^{-1}$ est le degré de recouvrement de la surface en atomes réactifs. Dans l'équation (4.3), $\left(1-\theta_n\right)$ représente la fraction de la surface non recouverte par les atomes neutres réactifs. Par simplicité, nous supposerons que les produits de réactions sont principalement non-volatils de sorte que l'équation (4.3) peut s'écrire sous la forme

$$V_g = \frac{J_+ Y_{sat}}{N_t}\theta_n + \left(1 - RR\right)\frac{J_+ Y_{phys}}{N_t}\left(1 - \theta_n\right), \tag{4.4}$$

où $\theta_n = \left[1+\left(\beta_2 J_+ Y_{sat}/S_n J_n\right)\right]^{-1}$. L'équation (4.4) ne permet d'expliquer le comportement observé sur la figure 4.8 que pour deux cas limites, à savoir (*i*) le régime limité par la désorption des produits de réaction (i.e. $\theta_n \to 1$, ce qui conduit à $V_g \approx J_+ Y_{sat}/N_t$) ou (*ii*) le régime limité par la pulvérisation (i.e. $\theta_n \to 0$, ce qui conduit à $V_g \approx J_+ Y_{phys}/N_t$). Afin d'examiner dans quel régime se situent nos résultats, nous avons étudié l'influence de l'énergie des ions positifs sur la vitesse de gravure du STO. Selon la figure 4.9, la vitesse de gravure augmente linéairement avec la racine carrée de l'énergie des ions. Au chapitre 3, nous avons montré que V_{phys} augmente toujours de manière linéaire avec $\sqrt{E_+}$. Quant à V_{chim}, nous avons trouvé qu'elle varie linéairement avec $\sqrt{E_+}$ uniquement lorsque la surface est saturée en espèces neutres réactives (i.e. $\theta_n \approx 1$) [20]. Ainsi, les mesures de la figure 4.9 confirment que la gravure du STO dans nos conditions est bien limitée soit par la désorption des produits de réaction soit par la pulvérisation, mais n'apporte pas d'informations nouvelles pour l'instant.

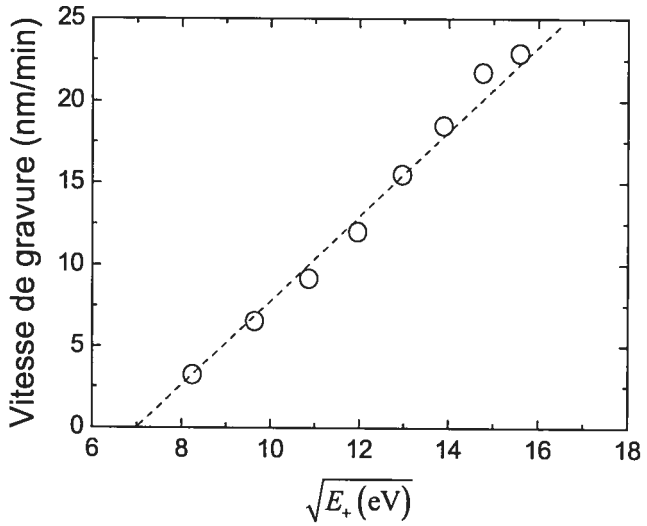

Figure 4.9 : *Influence de l'énergie des ions sur la vitesse de gravure du STO dans un plasma 30%Cl_2-70%Ar. Les conditions opératoires sont : B_0=600 G, P_{abs}=250 W, p=0.5 mTorr.*

À partir des mesures présentées à la figure 4.9, nous avons calculé le rendement de gravure, i.e. le nombre d'atomes éjectés par ion incident en utilisant la même méthode qu'à la section 4.2.1. La figure 4.10 compare la valeur du rendement à celle de Y_{phys} obtenue dans un plasma d'argon pour les mêmes conditions opératoires. La similitude des résultats indique alors que dans nos conditions expérimentales, la vitesse de gravure du STO n'est pas limitée par la désorption des produits de réaction (gravure chimique assistée par les ions), mais est plutôt régie par un mécanisme de pulvérisation identique à celui présenté à la section 4.2.

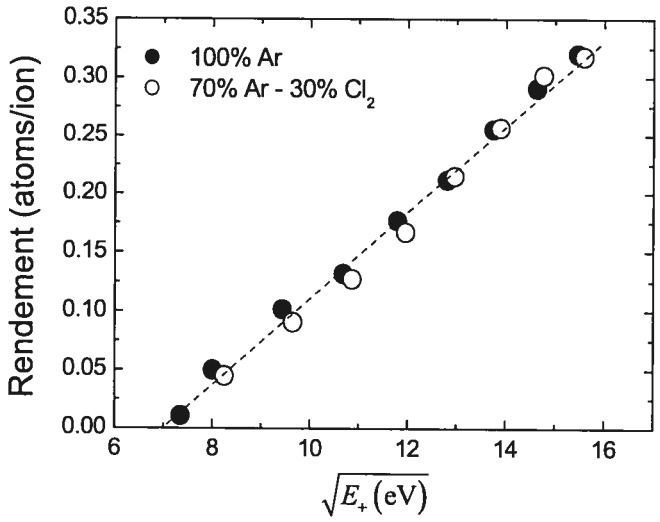

Figure 4.10 : *Influence de l'énergie des ions sur le rendement de gravure du STO dans un plasma 30%Cl_2-70%Ar. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'à la figure 4.9. Les mesures de Y_{phys} obtenues dans un plasma d'argon sont également représentées.*

Bien que dans les conditions étudiées la gravure du STO soit contrôlée par la pulvérisation, ceci n'est probablement pas toujours vrai. Par exemple, la figure 4.11 montre la vitesse de gravure du BST obtenue dans un plasma Ar/Cl_2 [21]. On remarque que dans Ar/Cl_2, la vitesse de gravure suit une variation linéaire avec le flux d'ions positifs. Par contre, le point obtenu dans l'argon pur se situe nettement en dessus de la courbe. Ceci indique que la gravure du BST est influencée par la chimie du plasma. Par conséquent, elle n'est pas limitée par la pulvérisation, mais plutôt par la désorption des produits de réaction. On peut donc établir une condition critique pour laquelle la gravure

passe du régime physique au régime chimique assisté par les ions. En effet, selon l'équation (4.4), V_{phys} et V_{chim} sont égales lorsque

$$\frac{J_+ Y_{sat}}{N_t}\theta_n = (1-RR)\frac{J_+ Y_{phys}}{N_t}(1-\theta_n). \qquad (4.5)$$

Puisque $\theta_n = \left[1+(\beta_2 J_+ Y_{sat}/S_n J_n)\right]^{-1}$, l'équation (4.5) peut être récrite sous la forme

$$(1-RR)Y_{phys} = (S_n/\beta_2)(J_n/J_+). \qquad (4.6)$$

L'équation (4.6) montre que la gravure chimique assistée par les ions (terme de droite) est favorisée (*i*) en accroissant le rapport entre le flux de neutres réactifs et le flux d'ions positifs croît, (*ii*) en abaissant l'énergie des ions (diminution de Y_{phys}) et (*iii*) en augmentant la pression du gaz (augmentation de *RR*). Dans le cas des mesures de vitesses de gravure du BST présentées à la figure 4.11, c'est l'énergie des ions qui a été ramenée à 100 V, au lieu de 200 V dans le cas du STO.

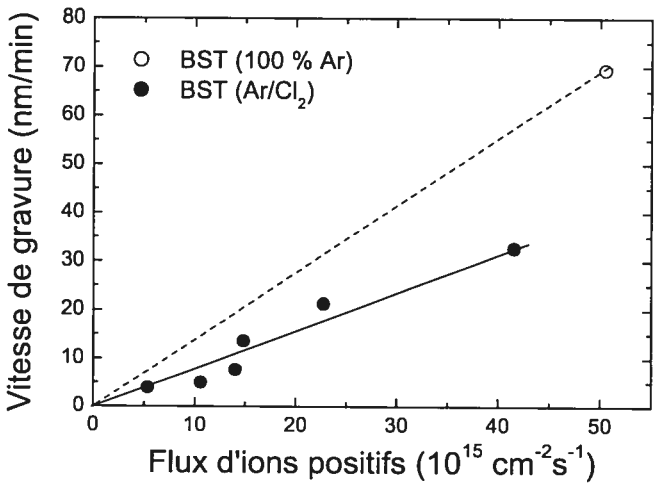

***Figure 4.11** : Corrélation entre le flux d'ions positifs et la vitesse de gravure du STO et du BST. Les mesures pour le BST proviennent de Stafford et al.[21].*

Bien que dans le cas du BST la gravure chimique assistée par les ions dans un plasma de chlore conduise à une réduction du rendement de gravure par rapport à l'argon (*voir Fig. 4.11*), il peut néanmoins être avantageux d'y recourir. En particulier, comme l'illustre la figure 4.12 qui présente le rendement de gravure du BST en fonction

de la pression du gaz [21], le redépôt disparaît. On constate en effet que le rendement de gravure chimique assistée par les ions est indépendant de la pression du gaz. Cette absence de redépôt, même à des pressions de 10 mTorr, résulte probablement de la nature des produits de réaction désorbés. En effet, nous avons mentionné au chapitre 3 que pour la gravure de polymères, il y a éjection d'agrégats polymériques pauvres en liaisons pendantes. De tels agrégats ont une plus faible probabilité de se redéposer sur la surface que les éléments métalliques riches en liaisons pendantes. Or, la gravure chimique assistée par les ions du BST conduit à l'éjection de produits de réaction comme $BaCl_x$, $TiCl_x$ et $SrCl_x$. Par analogie avec la photorésine, on pourrait alors penser que le redépôt des produits de gravure du BST dans Ar/Cl_2 est moins probable que dans 100 % Ar pour lequel les produits éjectés sont des atomes métalliques et de l'oxygène.

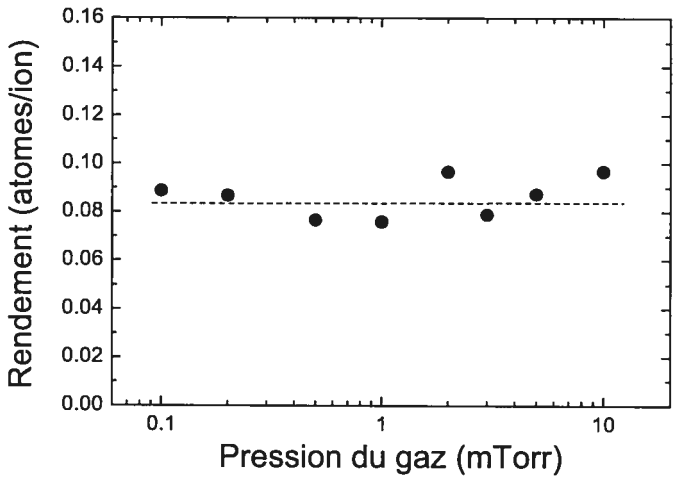

Figure 4.12 : *Influence de la pression sur le rendement de gravure du BST dans un plasma Ar/Cl_2. Les mesures proviennent de Stafford et al.[21].*

4.3.2 Mécanisme de gravure du $SrTiO_3$ dans Ar/SF_6

Comme le montre la figure 4.13, la vitesse de gravure du STO dans un plasma de Ar/SF_6 est notablement plus faible que dans l'argon pur. Même pour une concentration de 10% de SF_6 dans l'argon, la vitesse de gravure a déjà diminué de près d'un ordre de grandeur. On remarque par ailleurs que le flux d'ions positifs suit la même tendance, ce qui suggère, comme dans le cas Ar/Cl_2, une relation linéaire entre V_g et le flux d'ions. Pour examiner la validité de cette remarque, nous présentons sur la figure 4.14 V_g en

fonction du flux d'ions positifs. Il est évident que cette courbe s'écarte substantiellement d'une droite. Nous verrons ultérieurement que cette déviation résulte d'une variation de la composition en ions positifs du plasma.

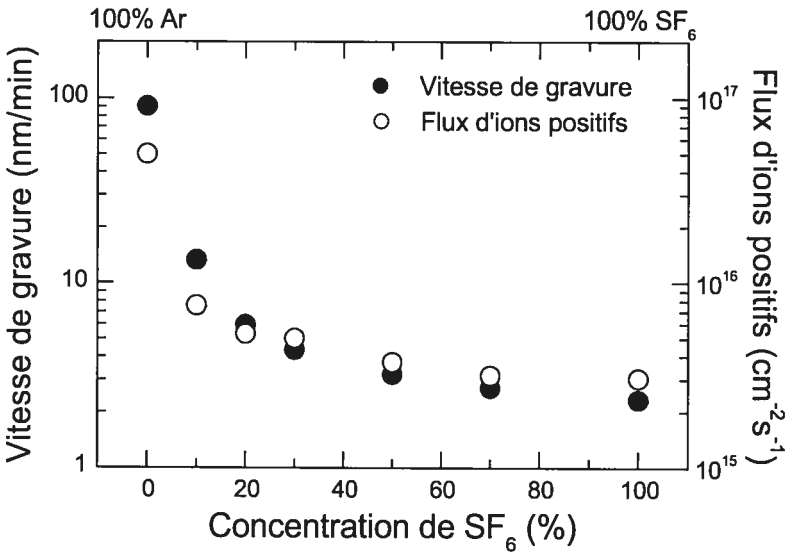

Figure 4.13 : *Influence de la concentration de SF_6 sur la vitesse de gravure du STO dans Ar/SF_6. Les conditions opératoires sont : B_0=600 G, P_{abs}=250 W, p=1 mTorr, et E_+=200 eV. À titre de comparaison, les valeurs de J_+ obtenues à partir des sondes sont également présentées.*

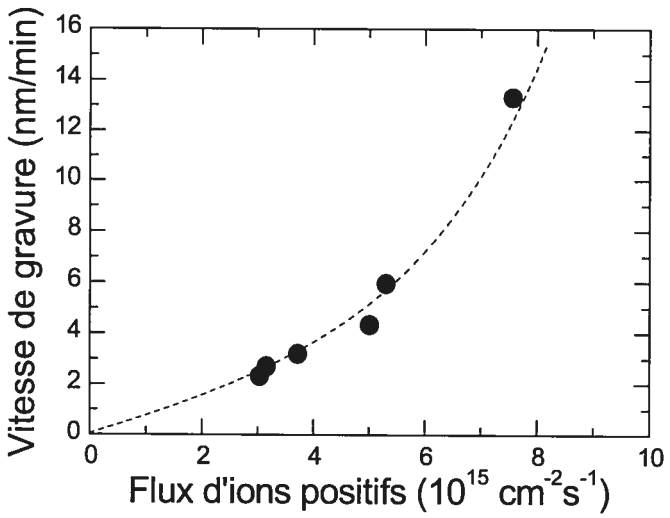

Figure 4.14 : *Corrélation entre le flux d'ions positifs et la vitesse de gravure du STO. Les mesures proviennent de la figure 4.13.*

Par ailleurs, la figure 4.15 compare l'influence de l'énergie des ions incidents sur le rendement de gravure du STO pour l'argon pur et les mélanges Ar/SF_6 et Ar/Cl_2. À l'évidence, dans Ar/SF_6 bien que le rendement augmente linéairement avec la racine carrée de l'énergie des ions incidents, la pente diffère notablement des autres cas et apparaît beaucoup plus faible, ce qui indique que le mécanisme de gravure dominant n'est pas la pulvérisation, mais plutôt la gravure chimique assistée par les ions. Ce résultat est cohérent avec l'équation (4.6) puisque le rapport entre le flux de neutres réactifs et le flux d'ions positifs est nettement plus élevé dans Ar/SF_6 que dans Ar/Cl_2 (*voir Chap. 2*). Notons toutefois que le recours à un plasma fluoré conduit à une réduction du rendement de gravure du STO plutôt qu'à une augmentation, ce qui est similaire aux observations rapportées plus haut pour la gravure du BST dans Ar/Cl_2. Le fluor agit donc ici comme inhibiteur de gravure.

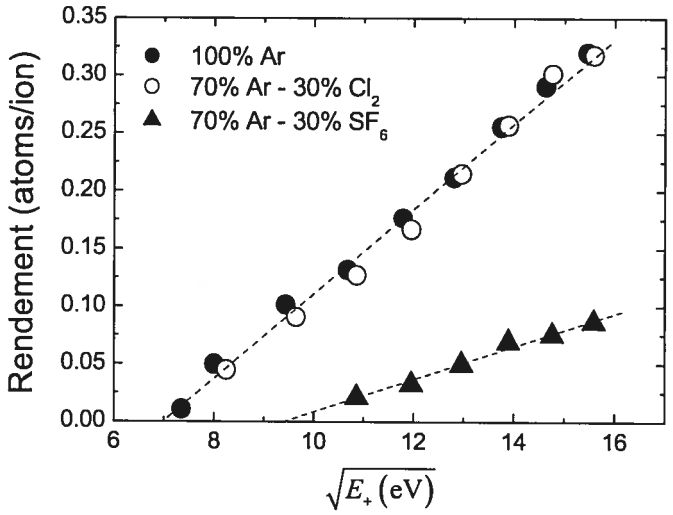

Figure 4.15 : *Influence de l'énergie des ions sur le rendement de gravure du STO dans un plasma 30%SF_6-70%Ar. Les conditions opératoires sont : B_0=600 G, P_{abs}=250 W, p=0.5 mTorr. À titre de comparaison, les résultats de la figure 4.10 sont également représentés.*

4.3.3 Influence de la composition en ions positifs du plasma

Comme nous l'avons vu sur la figure 4.14, la vitesse de gravure du STO ne varie pas linéairement avec le flux d'ions positifs. Afin d'expliquer ce résultat, nous avons fait l'hypothèse que ceci pourrait résulter de variations dans la composition en ions positifs

du plasma. En effet, on pourrait s'attendre à ce qu'un ion plus lourd conduise à une dynamique de désorption différente de celle induite par un ion plus léger. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la composition en ions positifs du plasma de SF_6 dépend fortement des conditions opératoires. Ces variations de composition ont été mises à profit dans l'article suivant pour étudier l'influence de la masse de l'ion incident sur le rendement de gravure du STO. La référence complète de l'article est O. Langlois, L. Stafford, J. Margot, & M. Chaker, « Ion mass dependence of the etch yield of $SrTiO_3$ films in reactive plasmas », Appl. Phys. Lett. **87**, 131503 (2005).

Ion mass dependence of the etch yield of $SrTiO_3$ films in reactive plasmas

O. Langlois, L. Stafford, and J. Margot
Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

M. Chaker
INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, Québec, Canada

The influence of the positive ion composition on the ion-assisted chemical etch yield of $SrTiO_3$ films in Ar/SF_6 plasmas is investigated using a parametric approach. The etch yield is found to decrease as the concentration fraction of molecular ions increases. Introducing the concept of effective mass for both ions and $SrTiO_3$, these experimental results are quantitatively explained in the framework of a well-established model originally developed to describe the sputtering of single-atom materials by noble monoatomic ions.

The rate at which matter can be removed from a solid surface using ion beams is known to depend on various parameters, including ion flux, ion energy and ion mass.[1] Other works have reported the additional influence of a reactive neutral background on the etch yield.[2,3] In a more complex environment such as that provided by plasmas produced in reactive gases like BCl_3, CF_4, and SF_6, several neutral and ion species coexist, thereby making the analysis of the ion-assisted etching mechanisms much more complicated. Moreover, while most studies have mainly focused on the investigation of simple materials like Si, Cu, and Al, those presently involved in advanced integrated systems (e.g. $SrTiO_3$, $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$, $LaMnO_3$, and $SrBiTa_2O_9$) present a much greater complexity.

In this work, we experimentally investigate the influence of the ion mass on the ion-assisted chemical etch yield of advanced materials, using a parametric approach. In order to provide a general framework for the etching of such materials in reactive plasma mixtures, we show that our experimental results can be understood in the context of a well-established sputter-etching model previously proposed for the sputtering of single-atoms materials by noble monoatomic ions. Etching investigations are realized in Ar/SF_6 mixtures for which the overall positive ion content of the plasma (hence the ion mass) significantly varies with the operating parameters. Experiments are performed on $SrTiO_3$ (STO) films that are particularly attractive for various technological applications such as high-density memory devices [4] and waveguides for advanced optical integrated systems [5].

Polycrystalline STO layers were grown on Si substrates by means of a reactive pulsed-laser-deposition technique.[6] Dry etching was performed using a magnetized high-density plasma sustained by electromagnetic surface waves.[7,8] In this work, the SF_6 concentration in Ar was controlled by varying the flow rate of each gas while keeping the total flow rate at 10 sccm. The absorbed power (i.e. incident minus reflected power) and the magnetic field intensity were set to 250 W (power density of about 2.5 mW/cm3) and 900 G respectively, whereas the total gas pressure before plasma ignition was varied from 0.1 to 10 mTorr. The substrate holder was rf-biased at 13.56 MHz. Depending on the operating conditions, the rf

power was varied from 50 to about 100 W in order to maintain the energy of the ions impinging the material constant (200 eV). The wafer temperature was maintained at 10°C using a water-cooling system.

In order to characterize the plasma ion species, mass spectrometry measurements were performed near the substrate surface using a plasma sampling mass spectrometer. The concentration fraction of the various positive ion species was determined by means of a conventional ion mass spectrometry technique.[7,9] Figures 1a and 1b show the influence of the gas pressure (Fig. 1a) and of the SF_6 concentration (Fig. 1b) on the relative density of the main positive ion species. In Fig. 1a, we observe that the positive charge carriers are dominated by SF_3^+, SF_5^+ and SFO^+ over the whole range of pressures investigated. In addition, two regimes can be identified. At low pressure (i.e. below 1 mTorr), the concentration fraction is almost independent of pressure for all positive ions. As pressure increases above 1 mTorr, the concentration fraction of SF_3^+ and SF_5^+ significantly increases, whereas that of all the other ions decreases in a more or less abrupt manner. For example, the concentration fraction of atomic species (F^+ and S^+) decreases more rapidly than that of molecular species like SF^+ and SF_2^+. On the other hand, Fig. 1b indicates that at low SF_6 concentration, the ion population is dominated by Ar^+ up to about 70% SF_6 where the contribution of the other ions becomes noticeable. From these results, we therefore conclude that the ion composition of the discharge is extremely dependent of the operating parameters.

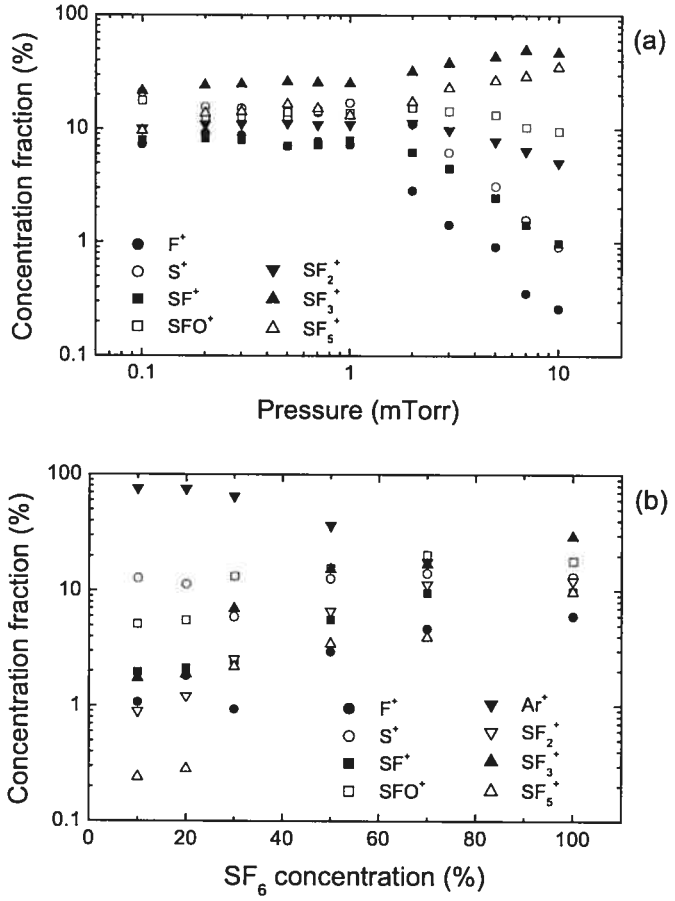

***Fig. 1** : (a) Influence of the gas pressure on the concentration fraction of positive ion species in a 98%SF_6–2%Ar atmosphere. (b) Influence of the SF_6 concentration on the concentration fraction of positive ion species for a pressure of 1 mTorr.*

The STO etch rate ER was measured using He-Ne laser interferometry (λ=632.8 nm) on unpatterned STO samples. The etch rate was derived from the interferometry pattern, using a refraction index of 2.4.[6] Our results show that ER monotonously decreases from 52 Å/min at 0.2 mTorr to 5 Å/min at 5 mTorr. A similar dependence was observed with increasing SF_6 concentration. Note that the point obtained in pure Ar was found to be much higher than that in Ar/SF_6 mixtures, indicating that fluorine atoms inhibit the etching process of STO films. In addition, in the range of experimental conditions investigated, the STO etching

process is ion-flux-limited, i.e. independent of the reactive neutral density. A similar behavior was previously observed for the etching of $(Ba,Sr)TiO_3$ in Ar/Cl_2 plasmas.[9]

Since the etching process of STO films is ion-flux limited, the etch yield for a saturated surface Y_{sat} was determined from the STO etch rate according to [10,11]

$$Y_{sat} = ER\ N_t / J_+ , \qquad (1)$$

where J_+ is the positive ion flux impinging the surface and N_t is the material density (6.6×10^{22} cm^{-3}).[6,8] J_+ was determined from the ion saturation current of a Langmuir probe. Depending on the experimental conditions, it varies from 4×10^{15} to 2.6×10^{16} $cm^{-2}s^{-1}$. On the other hand, an effective ion mass describing the overall ion content of the plasma was calculated from the results presented in Fig. 1a and 1b using a simple average function

$$\overline{M} = \sum_i \xi_i M_i , \qquad (2)$$

where summation is performed over all ion species, ξ_i and M_i being the concentration fraction and the mass of the ion i. In our experimental conditions, this effective ion mass varies from 40 to 90 a.m.u.

Figure 2 presents the STO etch yield as a function of the ion-to-material mass ratio. We have estimated an effective mass of 36.7 a.m.u for STO. This value was calculated assuming that the near-surface region is composed of Sr, Ti and of three O atoms, and ignoring the presence of fluorine atoms (note that including fluorine is expected to decrease the effective mass of the material). The horizontal error bars shown in Fig. 2 were estimated assuming an uncertainty of 15 % for the material mass and 15 % for the ion mass. The uncertainty on the ion mass is related to the choice of the average function required to calculate it (Eq. (2)). That on the material mass is based on the consideration that fluorine atoms are possibly adsorbed on the STO surface. Figure 2 shows that the etch yield decreases with increasing ion mass. This clearly indicates that, in our experimental conditions, heavy molecular ions are less efficient in removing the atoms from the surface than light atomic ions. This observation was also reported by several authors for the sputtering of light targets by heavy ions beams.[1]

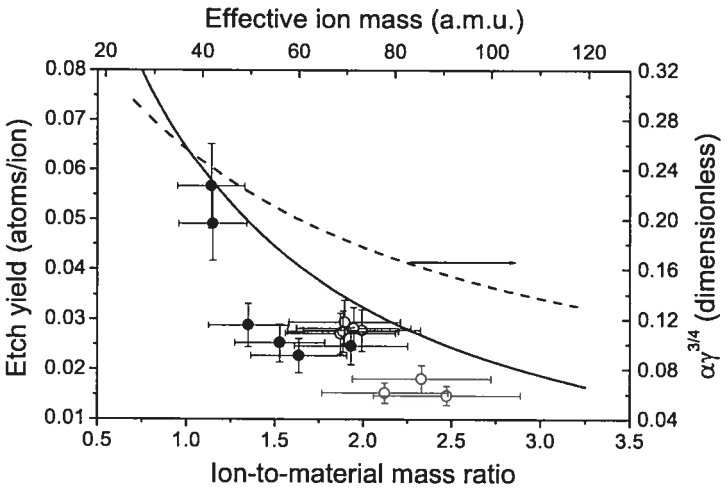

***Fig. 2** : Dependence of the STO etch yield on the ion-to-material mass ratio. The experimental data were obtained by varying either the gas pressure (open circles) or the SF_6 concentration (full circles) whereas the predictions of the model (solid line) were calculated using Eq. (4). The dimensionless function $\alpha\gamma^{3/4}$ (dashed line, right axis) is also shown for comparison.*

The results of Fig. 2 have been compared to the predictions of a sputter-etching model. This model is based on that originally proposed by Sigmund [12,13] for describing the sputtering of single-atom materials by noble monoatomic ions. Sigmund's model assumes that the etch yield is given by the product of the material factor times the energy deposited by incident ions through nuclear collisions. In the framework of Sigmund's model, using the modification to the interaction potential proposed by Winters and Taglauer [14] at very low ion energy (i.e. less than 1 keV), it can be shown that the sputter-etch yield Y reduces to

$$Y \approx 0.163\,\alpha \frac{\gamma^{3/4}}{U_0^{1/2}} E^{1/2}, \qquad (3)$$

where α is a dimensionless factor empirically given by $\alpha = 0.10 + 0.155x^{-0.73} + 0.001x^{-1.5}$ for nearly incident ions [15], x being the ion-to-material mass ratio, $\gamma = 4x/(1+x)^2$ the energy transfer factor for elastic collisions [13,15], U_0 the surface binding energy, and E_+ the ion energy. Accounting for the not fully

developed collision cascade in the near-threshold energy range [16] the etch yield of Eq. (3) modifies as

$$Y \approx 0.163\,\alpha \frac{\gamma^{3/4}}{U_0^{1/2}} E_+^{1/2} \left(1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E_+}}\right), \tag{4}$$

where the function $1-\sqrt{E_{th}/E_+}$ was introduced by Matsunami et al.[17], E_{th} being the threshold energy for sputter-etching. For x>0.3, E_{th} can be empirically expressed as [18]

$$E_{th} \approx 8\,U_0 x^{2/5}. \tag{5}$$

Assuming in a first approximation that E_{th}/E_+ does not significantly contribute in Eq. (4), the only parameters depending on the ion mass are α and γ. In Fig. 2, the experimental results are compared to the function $\alpha\gamma^{3/4}$. Clearly, experiments and $\alpha\gamma^{3/4}$ show a similar behavior, both decreasing with increasing ion-to-material mass ratio. However, the experimental etch yield decreases more rapidly than $\alpha\gamma^{3/4}$, which suggests that the contribution of E_{th}/E_+ in Eq. (4) cannot be ignored. In order to estimate this contribution, E_{th} was measured at a gas pressure of 0.5 mTorr for an SF_6 concentration of 30%. It was found that $E_{th}\approx$90 eV resulting in $U_0 \approx$10.5 eV. Using this U_0 value in Eq. (5), we obtain E_{th} as a function of x. Figure 2 shows that the etch yield calculated using Eq. (4) offers a much better description of the experimental data than $\alpha\gamma^{3/4}$. In addition, quantitative comparison between the model and the experiment indicates that the absolute value of the etch yield is about 1.5 times higher than the experimental etch yield. Considering all the causes of errors and the uncertainties on several quantities involved in the model, this quantitative comparison proves quite satisfactory.

In summary, the etch yield of STO films in Ar/SF_6 plasmas is strongly influenced by the positive ion content of the discharge. Thus, in etching investigations, this parameter should be taken into account in addition to the usually considered parameters (e.g. positive ion and reactive neutral fluxes, ion energy, surface temperature). Introducing the effective mass for both ions and material, it was also found that the experimental results can be explained in the

framework of a well-established model originally proposed for describing the sputtering of single-atom materials by noble monoatomic ions [12]. Therefore, despite the complexity related to the etching of advanced materials in a multi-component plasma environment, the plasma-surface interaction can still be described by means of relatively simple concepts.

Acknowledgments

The authors are grateful to Dr. Mounir Gaidi for providing the STO samples. The financial support of the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) is also acknowledged.

References

1 H. H. Andersen and H. L. Bay, in *Topics in applied physics: Sputtering by particle bombardment I*, edited by R. Behrisch (Springer-Verlag, New York, 1981), Chap. 4.

2 J. Roth, in *Topics in applied physics: Sputtering by particle bombardment II*, edited by R. Behrisch (Spriger-Verlag, New York, 1983), Chap. 3.

3 J. W. Coburn and H. F. Winters, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 391 (1979).

4 P. C. Joshi and S. B. Krupanidhi, J. Appl. Phys. **73**, 7627 (1993).

5 M. Gaidi, L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, R. Morandotti, and M. Kulishov, Appl. Phys. Lett. 86, 86 (2005).

6 M. Gaidi, L. Stafford, A. Amassian, M. Chaker, J. Margot, L. Martinu, and M. Kulishov, J. Mater. Res. **20**, 68 (2005).

7 L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, and O. Pauna, J. Appl. Phys. **93**, 1907 (2003).

8 L. Stafford, M. Gaidi, M. Chaker, O. Langlois, J. Margot, F. Schiettekatte, and P. Wei, Appl. Phys. Lett. **84**, 2500 (2004).

9 L. Stafford, J. Margot, O. Langlois, and M. Chaker, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 1247 (2003).

10 R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen, and D. J. Vitkavage, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 2133 (1992).

11 L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, and S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett. **87**, 071502 (2005).

12 P. Sigmund, Phys. Rev. **184**, 383 (1969).

13 P. Sigmund, in *Topics in applied physics : Sputtering by particle bombardment I*, edited by R. Behrisch (Spriger-Verlag, New York, 1981), Chap. 2.

14 H. F. Winters and E. Taglauer, Phys. Rev. B **35**, 2174 (1987).

15 M. Nastasi, J. M. Mayer, and J. K. Hirvoven, *Ion-solid interactions: fundamentals and applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996), Chap. 9.

16 C. Steinbruchel, Appl. Phys. Lett. **55**, 1960 (1989).

17 N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, M. Morita, and R. Shimizu, Radiat. Eff. Lett. **57**, 15 (1980).

18 J. Bohdansky, J. Roth, and H. L. Bay, J. Appl. Phys. **51**, 2861 (1980).

Dans cet article, nous avons montré que la composition ionique du plasma se répercute sur la dynamique de la gravure chimique assistée par les ions. En effet, en introduisant le concept de masse effective pour les ions et le matériau, nous avons montré que le rendement de gravure diminue lorsque la concentration relative d'ions massifs augmente. De plus, nous avons démontré que ces mesures expérimentales peuvent très bien être expliquées dans le cadre d'un modèle de gravure chimique assistée par les ions originellement conçu pour décrire la gravure physique de matériaux simples par des ions nobles (*voir Sec. 3.2*).

Bien que l'accord entre les mesures expérimentales et les prédictions du précédent modèle soit excellent, un aspect a toutefois été négligé dans ce travail. En effet, certains auteurs ont démontré que les ions moléculaires incidents sur un matériau sont dissociés [22,23]. En conséquence, la gravure n'est pas le fruit de l'impact d'ions lourds comme SF_3^+ possédant une masse de 89 u.m.a., mais plutôt le résultat de plusieurs particules issues de la dissociation (3 F et 1 S dans l'exemple du SF_3^+) se partageant l'énergie initiale de l'ion moléculaire. Afin d'examiner la validité de cette approche pour la gravure du STO dans un plasma Ar/SF_6, nous avons élaboré un modèle de gravure chimique assistée par les ions tenant compte du fait que la population ionique est constituée à la fois d'atomes et de molécules. Les bases physiques de ce modèle proviennent en grande partie des travaux de Steinbrüchel [22] et de Zalm et Beckers [23]. Pour calculer le rendement de gravure Y_{sat}, on suppose que la cascade globale de collisions est la somme de cascades de collisions indépendantes pour tous les ions, c'est-à-dire que

$$Y_{sat} = \sum_i Y_{+i}\,, \tag{4.7}$$

où Y_{+i} est le rendement de gravure dû à l'ion i. L'hypothèse conduisant à l'équation (4.7) est correcte à condition qu'il n'y ait aucun recouvrement entre les diverses zones irradiées de la surface de manière à pouvoir négliger tous les effets non-linéaires. Compte tenu des faibles énergies utilisées lors de la gravure par plasma, cette hypothèse est probablement justifiée. En se basant sur le modèle de pulvérisation présenté à la section 3.2, le rendement de gravure chimique assistée par les ions du STO dans un plasma de Ar/SF_6 peut s'écrire comme

$$Y_{sat} = \frac{0.163}{U_0^{1/2}} \left\{ \begin{array}{l} \alpha_S \gamma_S^{3/4} \left[\begin{array}{l} \xi_{SF_5^+} \sqrt{E_S^{SF_5^+}} + \xi_{SF_3^+} \sqrt{E_S^{SF_3^+}} + \\ \xi_{SF_2^+} \sqrt{E_S^{SF_2^+}} + \xi_{SFO^+} \sqrt{E_S^{SFO^+}} + \\ \xi_{SF^+} \sqrt{E_S^{SF^+}} + \xi_{S^+} \sqrt{E_S^{SF^+}} \end{array} \right] + \\ \alpha_F \gamma_F^{3/4} \left[\begin{array}{l} 5 \times \xi_{SF_5^+} \sqrt{E_F^{SF_5^+}} + 3 \times \xi_{SF_3^+} \sqrt{E_F^{SF_3^+}} + \\ 2 \times \xi_{SF_2^+} \sqrt{E_F^{SF_2^+}} + \xi_{SFO^+} \sqrt{E_F^{SFO^+}} + \\ \xi_{SF^+} \sqrt{E_F^{SF^+}} + \xi_{F^+} \sqrt{E_F^{SF^+}} \end{array} \right] + \\ \alpha_{Ar} \gamma_{Ar}^{3/4} \left[\xi_{Ar^+} \sqrt{E_{Ar^+}^{Ar^+}} \right] + \\ \alpha_O \gamma_O^{3/4} \left[\xi_{SFO^+} \sqrt{E_O^{SFO^+}} \right] \end{array} \right\}. \quad (4.8)$$

Dans l'équation (4.8), le premier terme correspond à la contribution des ions de soufre, le second à celle des ions de fluor, le troisième aux ions d'argon et le quatrième aux ions d'oxygène. Entre crochets, nous avons considéré toutes les sources possibles de chacun de ces ions avec leur concentration relative respective ξ_i. Par exemple, les ions de soufre peuvent provenir du SF_5^+, SF_3^+, SF_2^+, SFO^+, SF^+ et S^+. Compte tenu de la conservation de la quantité de mouvement, l'énergie E_i^j associée à chaque espèce ionique *i* provenant de la dissociation de la molécule *j* peut être déterminée selon un simple rapport de masse, i.e.

$$\begin{aligned} E_S^{SF_x^+} &= \left(\frac{M_{+S}}{M_{+S} + x\, M_{+F}} \right) E_+ \\ E_F^{SF_x^+} &= \left(\frac{M_{+F}}{M_{+S} + x\, M_{+F}} \right) E_+ \\ E_{Ar}^{Ar^+} &= \left(\frac{M_{+Ar}}{M_{+Ar}} \right) E_+ \\ E_O^{SFO^+} &= \left(\frac{M_{+O}}{M_{+S} + M_{+F} + M_{+O}} \right) E_+ \end{aligned} , \quad (4.9)$$

où E_+ est l'énergie des ions avant la dissociation.

Dans un premier temps, nous avons comparé les résultats de ce modèle aux données expérimentales extraites de la référence [24] en négligeant dans le modèle l'influence de l'énergie seuil E_{th} dans la gravure (*voir Chap. 3*). Le désaccord entre le modèle et les résultats expérimentaux nous a alors incité à prendre en compte cette énergie seuil dans nos calculs. En effet, tel que démontré au chapitre 3, celle-ci peut jouer un rôle critique dans la dynamique du procédé de gravure physique et chimique assistée par les ions. Pour tenir compte de ce phénomène, nous avons remplacé la simple dépendance en $\sqrt{E_+}$ dans l'équation (4.8) par une fonction du type $\left(\sqrt{E_+}-\sqrt{E_{th}}\right)$, où $E_{th}\approx 8\left(M_+/M_t\right)^{2/5}U_O$ (*voir Eq. 3.9*). Dans le cas du STO, nous avons estimé une masse effective M_t=36.7 u.m.a.

Les figures 4.16 et 4.17 présentent les résultats du modèle tenant compte de l'énergie de seuil en comparaison des résultats expérimentaux. Notons que pour ces calculs, nous avons utilisé une valeur de $U_0\approx$7 eV, ce qui donne $E_{th}\approx$40.3, 43.1, 53.2 et 57.9 eV pour les ions O^+, F^+, S^+ et Ar^+ respectivement. À l'évidence, l'accord entre les mesures expérimentales et les calculs dans les figures 4.16 et 4.17 est excellent, ce qui confirme l'importance du terme de seuil. Quantitativement, la valeur du rendement de gravure calculée est seulement 2 fois plus élevée que dans l'expérience, sauf dans l'argon pur (figure 4.17).

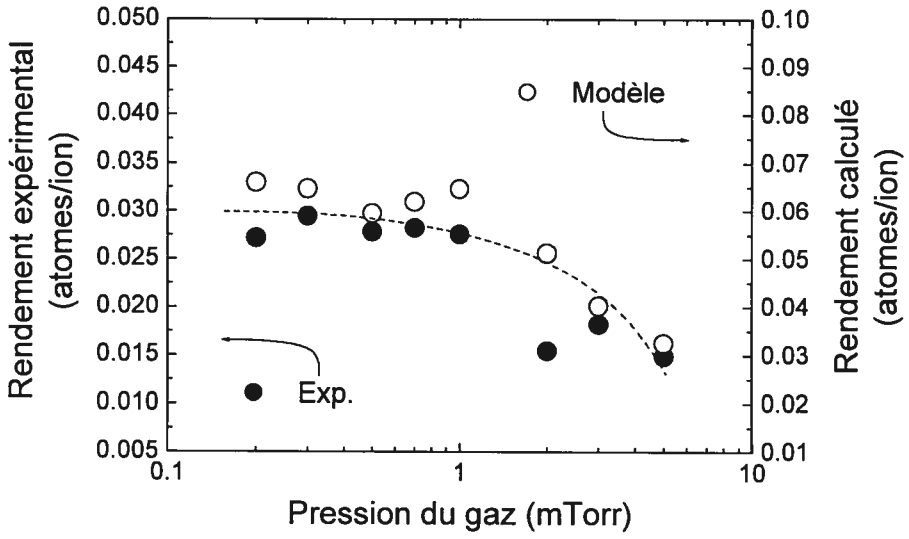

***Figure 4.16** : Influence de la pression sur les rendements de gravure expérimentaux et calculés du STO dans un plasma Ar/SF_6.. Les calculs ont été obtenus en considérant l'effet de seuil.*

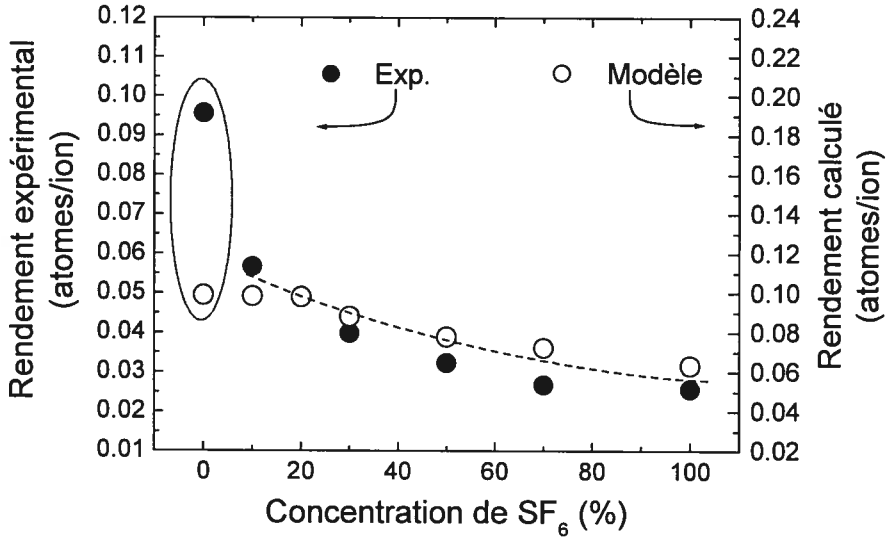

***Figure 4.17** : Influence de concentration de SF_6 sur les rendements de gravure expérimentaux et calculés du STO dans un plasma Ar/SF_6.. Les calculs ont été obtenus en considérant l'effet de seuil.*

Les figures 4.18 et 4.19 montrent la contribution de chaque espèce atomique à la gravure. Sur la figure 4.18, on voit que la gravure résulte essentiellement des particules de soufre. Notons qu'à basse pression, ceux-ci sont principalement produits dans le plasma alors qu'à plus haute pression, ils proviennent de la dissociation des divers ions moléculaires lors de leur impact sur la surface. Lorsque la concentration de SF_6 dans le

plasma diminue, la figure 4.19 indique que la contribution des ions Ar^+ se met à augmenter de manière significative.

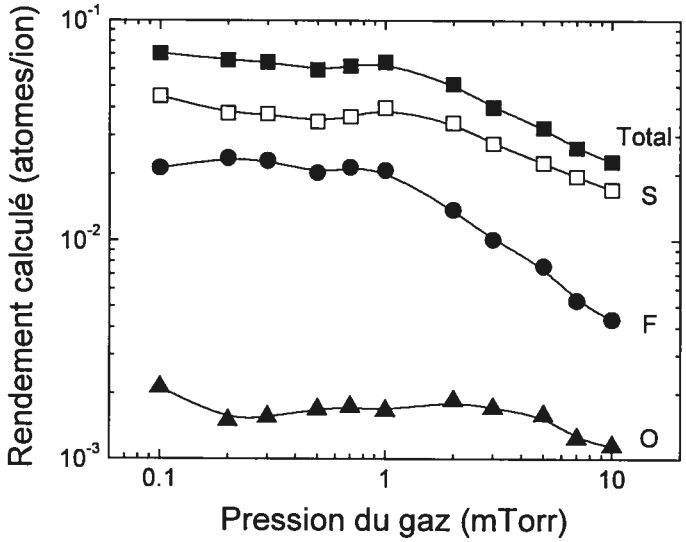

Figure 4.18 : *Influence de la pression sur les rendements de gravure calculés pour chaque ion au cours de la gravure du STO dans Ar/SF_6.*

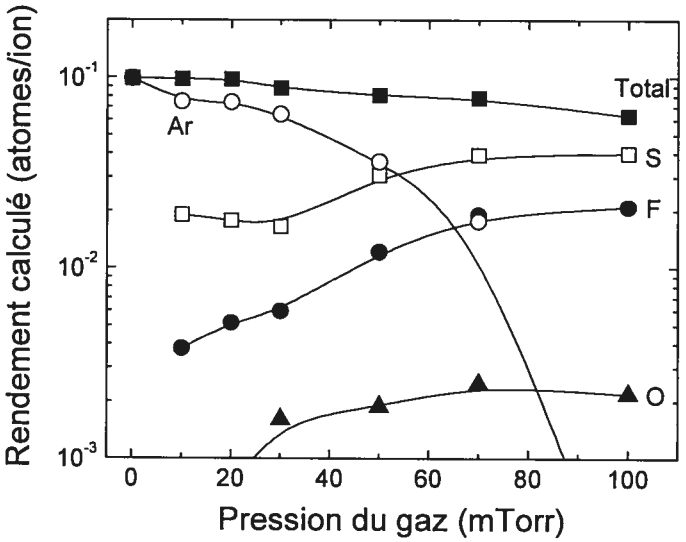

Figure 4.19 : *Influence de concentration de SF_6 sur les rendements de gravure calculés pour chaque ion au cours de la gravure du STO dans Ar/SF_6.*

Notons enfin que les courbes théoriques présentées sur les figures 4.18 et 4.19 dépendent du choix de la valeur de U_0, celle-ci constituant le paramètre fondamental

permettant de définir la contribution relative de chaque ion. Puisque nous ne disposions pas de la valeur de U_0 pour notre système, nous avons essayé plusieurs valeurs dans la gamme 1-15 eV. Celle qui permet la meilleure description des résultats expérimentaux est $U_0 \approx 7$ eV. Or, nous avons mesuré à la figure 4.1 un seuil de l'ordre de 45 eV pour la pulvérisation du STO par les ions Ar^+, ce qui, selon l'équation (3.8), correspond à $U_0 \approx 5.5$ eV. L'obtention d'une valeur supérieure de U_0 dans le plasma Ar/SF_6 signifie physiquement que les atomes sont plus difficiles à éjecter de la surface. Ces résultats confirment donc que l'adsorption du fluor au cours de la gravure du STO conduit à la formation de produits de réaction plus fortement liés que sur une surface de STO sans fluor (i.e. $\theta_n \rightarrow 0$). Conformément à l'équation (3.7), cette inhibition se traduit par des rendements de gravure plus faibles que ceux obtenus sans agents inhibiteurs, ce qui explique le point singulier observé à la figure 4.17 pour l'argon pur.

4.3.4 Analyse de la surface de STO après gravure dans Ar/Cl_2 et Ar/SF_6

Afin de mieux comprendre l'inhibition observée au cours de la gravure du STO par un plasma Ar/SF_6, nous avons comparé des analyses de surface sur les échantillons de STO après la gravure dans Ar/Cl_2 et Ar/SF_6. Pour ce faire, nous avons eu recours à la spectroscopie des photoélectrons (de l'anglais *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*) ainsi qu'à la spectrométrie de masse à temps de vol des ions secondaires (de l'anglais, *Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS)*). La figure 4.20 présente la concentration relative de Cl (Cl 2p) et de F (F 1s) obtenue par XPS pour différents angles de photoémission (notons que le cosinus d'un angle de photoémission nul correspond à la position de la surface). On constate que la concentration relative d'atomes de F mesurée est nettement plus importante que celle de Cl. Par exemple, pour un angle de photoémission de 30°, on trouve que la concentration de fluor atteint 35 % contre environ 5 % pour Cl. La concentration significative de fluor est tout à fait cohérente avec le fait que la vitesse de gravure est contrôlée par la gravure chimique assistée par les ions, celle-ci étant limitée par la désorption des produits de réaction (i.e. $\theta_n \approx 1$). Par ailleurs, la faible valeur obtenue pour le Cl est compatible avec le fait que la gravure est essentiellement régie par un mécanisme de pulvérisation (i.e. $\theta_n \rightarrow 0$).

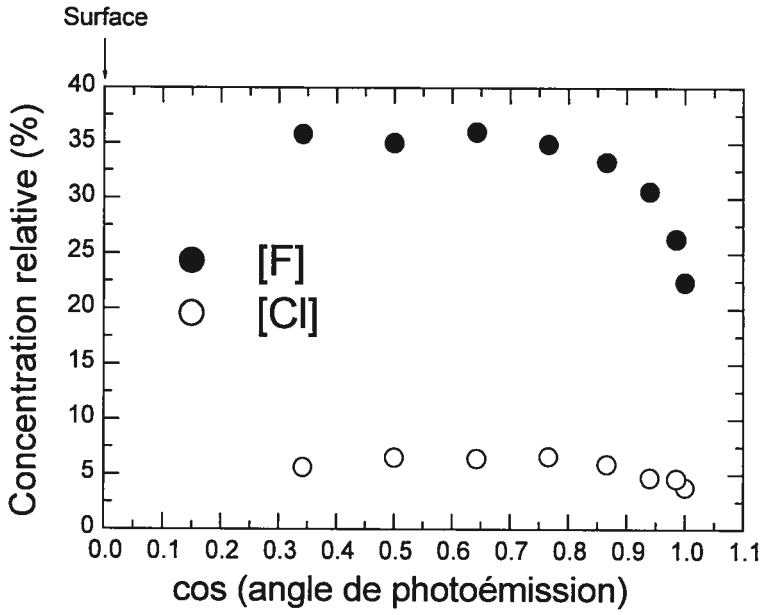

***Figure 4.20** : Influence du cosinus de l'angle de photoémission sur la concentration relative de fluor (F1s) et de chlore (Cl 2p) mesurée sur une surface de STO après gravure dans Ar/SF_6 et Ar/Cl_2.*

La figure 4.21 présente les résultats de l'analyse TOF-SIMS. La méthode TOF-SIMS permet de déterminer par pulvérisation d'un échantillon la composition d'un matériau. L'évolution du signal observé en fonction du temps équivaut à une analyse en profondeur, le temps t=0 définissant la surface. La figure 4.21a présente la distribution des composés SrCl et TiCl après avoir gravé l'échantillon dans un plasma Ar/Cl_2, la figure 4.21b la distribution de SrF et TiF consécutifs à la gravure dans un plasma Ar/SF_6. Dans les deux cas, on observe une accumulation de composés fluorés et chlorés à la surface de l'échantillon, l'épaisseur de cette « région réactive » étant d'environ 5 nm. Pour SrCl et TiCl, l'augmentation des signaux près de la surface par rapport à ceux dans le volume est modérée, ce qui est consistant avec un faible degré de recouvrement de la surface. De plus, le profil en profondeur des deux espèces est similaire. Ceci indique que l'enlèvement de Sr et Ti s'effectue de manière stoechiométrique, ce qui est conforme avec une gravure contrôlée par la pulvérisation. Les comportements sont différents pour SrF et TiF. En effet, l'augmentation des signaux près de la surface par rapport à ceux dans le volume est très significative, en accord avec les mesures XPS. Notons toutefois que cette augmentation est plus importante pour SrF que pour TiF. On en conclut que le TiF est désorbé préférentiellement. Nous croyons

donc que l'effet d'inhibition est dû à l'accumulation de SrF_x à la surface du matériau. Cette hypothèse est appuyée par les valeurs différentes du point d'ébullition de TiF_4 (284°C) et SrF_2 (1473°C), un point d'ébullition plus élevé indiquant que le produit est peu volatil, et a donc plus de difficultés à désorber.

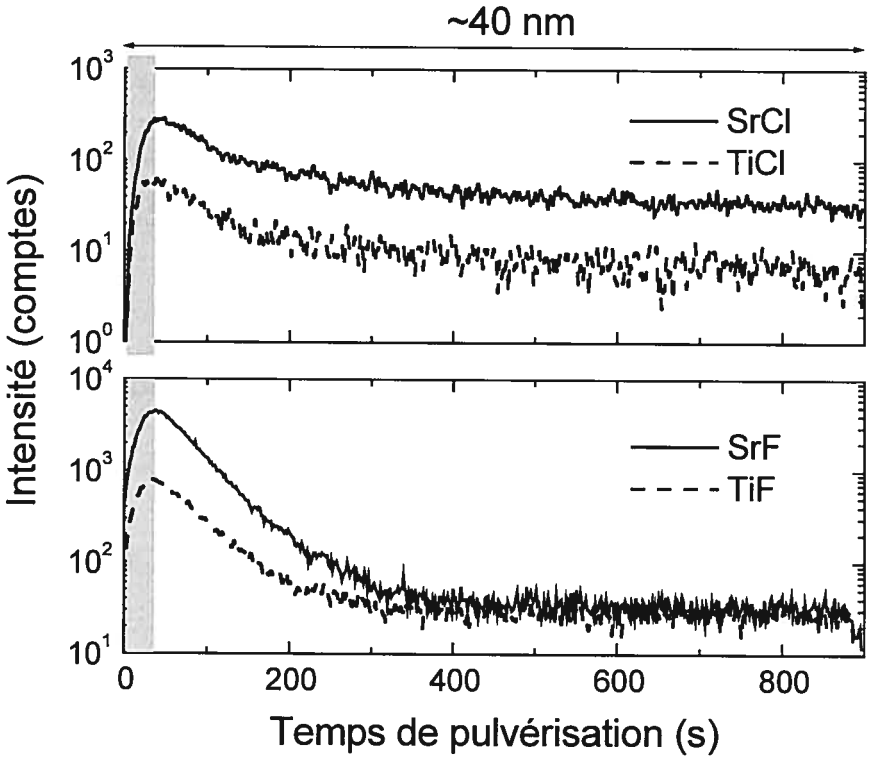

***Figure 4.21** : Profil TOF-SIMS du SrCl et du TiCl (a) et du SrF et du TiF (b) mesurée sur une surface de STO après gravure dans Ar/Cl_2 et Ar/SF_6. La zone grisée représente le voisinage de la surface.*

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les vitesses de gravure d'oxydes complexes peuvent être décrites dans un cadre similaire à celui présenté au chapitre 3 pour des matériaux simples. Par exemple, pour la gravure physique, l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions et de la pression du gaz est fortement similaire à celle observée pour le platine. En plus des propriétés du plasmas, nous avons démontré que la dynamique de gravure d'oxydes complexes dépend

également des propriétés microstructurales, principalement de la densité macroscopique du matériau. Pour les oxydes complexes étudiés, il semble toutefois que l'ajout d'espèces réactives dans le plasma conduise à un effet d'inhibition plutôt qu'à une augmentation des vitesses de gravure. Bien que les vitesse de gravure soient effectivement plus bas que ceux dans l'argon, il est néanmoins possible que la qualité des profils soit tout de même améliorée à cause de la réduction spectaculaire de la fraction de redépôt des produits de réaction. Finalement, nous avons mis en évidence que la dynamique de désorption assistée par les ions dépend fortement de la composition en ions positifs du plasma, en excellent accord avec les prédictions de notre modèle de gravure chimique assistée par les ions.

Bibliographie

[1] O. Auciello, J. F. Scott & R. Ramesh, Phys. Today **51**, 22 (1998).

[2] D.E. Kotecki, Semicond. Int. **19**, 109 (1996).

[3] J. Baliga, Semicond. Int. **22**, 79 (1999).

[4] M. Dax, Semicond. Int. **20**, 84 (1997).

[5] R.E. Jones Jr., Solid State Technol. **40**, 201 (1997).

[6] V.K. Varadan, K.A. Jose, V.V. Varadan, R. Hughes, & J.F. Kelly, J. Microwave **38**, 244 (1995).

[7] F. A. Miranda, R. R. Romanofski, F. W. Van Keuls, C. H. Mueller, R. E. Treece, & T. V. Rivskin, Integr. Ferroelectr. **17**, 231 (1997).

[8] L. Zhang, W.L. Zhong, Y.G. Wang, & C.L. Wang, Phys. Stat. Sol. A **168**, 325 (1998).

[9] M. Gaidi, L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, R. Morandotti, & M. Kulishov, Appl. Phys. Lett. **86**, 221106 (2005).

[10] M. Hiratani, K. Imagawa, & K. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 254 (1995).

[11] K. Ishikawa, H. Funakubo, K. Saito, T. Suzuki, Y. Nishi, & M. Fujimoto, J. Appl. Phys. **87**, 8018 (2000).

[12] B.A. Baumert, L.H. Chang, A.T. Matsuda, T.L. Tsai, C.J. Tracy, R.B. Gregory, P.L. Feres, N.G. Cave, & W. Chen, J. Appl. Phys. **82**, 2528 (1997).

[13] L. Stafford, J. Margot, S. Delprat, M. Chaker, & D. Queney, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 530 (2002).

[14] J.K. Jung, W.J. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **40**, 1408 (2001).

[15] Z.J. Wang, Y. Aoki, C.J. Yan, H. Kokawa, & R. Maeda, J. of Crystal Growth **267**, 92 (2004).

[16] D.C. Gray, I. Tepermeister & H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1243 (1993).

[17] M. H. Yeh, K. S. Liu, & I. N. Lin, *Jpn. J. Appl. Phys*. **34**, 2447 (1995).

[18] M. Gaidi, L. Stafford, A. Amassian, M. Chaker, J. Margot, L. Martinu, & M. Kulishov, J. Mater. Res. **20**, 68 (2005).

[19] D. S. Wuu, F. C. Liao, N. H. Kuo, R. H. Horng, & M. K. Lee, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **39**, 2068 (2000).

[20] L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, & S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett. **87**, 071502 (2005).

[21] L. Stafford, J. Margot, O. Langlois, & M. Chaker, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 1247 (2003).

[22] C. Steinbrüchel, J. Vac. Sci. Technol. B **2**, 38 (1984).

[23] P.C. Zalm & L.J. Beckers, J. Appl. Phys. **56**, 220 (1984).

[24] O. Langlois, L. Stafford, J. Margot, & M. Chaker, Appl. Phys. Lett. **87**, 131503 (2005).

CHAPITRE 5

Fabrication de dispositifs photoniques

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous mettons à profit le procédé de gravure par plasma élaboré dans les chapitres précédents afin de réaliser un guide d'onde optique à moulure (*ridge waveguide*) dans des couches minces de STO. Cette fabrication s'inscrit dans le cadre plus général du développement de microdispositifs optique à structure périodique. Le projet fait l'objet d'une collaboration avec la compagnie Adtek Photomask et implique des chercheurs de l'INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications ainsi que des universités McGill et de Montréal.

5.2 Fabrication de microstructures périodiques actives

5.2.1 Description du projet de microdispositifs à structure périodique

Les structures périodiques intégrées, communément appelées réseaux de diffraction ou réseaux de Bragg, possèdent un grand intérêt pour les systèmes de télécommunications. Par exemple, ces réseaux peuvent servir de coupleur d'entrée et/ou de sortie, de convertisseurs et de filtres de mode et/ou de polarisation, de déflecteurs, de réflecteurs, etc. La plupart des structures périodiques actuelles sont passives, c'est-à-dire que le réseau consiste en une structure d'indices de réfraction périodique statique. On peut cependant mettre à profit le caractère électro-optique de certains matériaux ferroélectriques pour réaliser des structures dynamiques. En effet, les matériaux ferroélectriques sont généralement caractérisés par un indice de réfraction dont la valeur peut être modulée avec l'application d'un champ électrique d'intensité E. Pour ces matériaux, la variation Δn de l'indice de réfraction est habituellement donnée par (effet quadratique ou de Kerr) [1]

$$\Delta n = -\frac{1}{2} R n^3 E^2, \qquad (1)$$

où R est le coefficient électro-optique quadratique du matériau et n l'indice de réfraction en absence de perturbations.

Dans les structures périodiques actives, la périodicité est déterminée par la structure des électrodes servant à l'application du champ électrique. Par exemple, dans le cas d'une structure d'électrodes interdigitales déposées sur la surface (*voir Fig. 5.1*), l'application d'une tension V_0 et $V_0+\delta V$ induit une variation périodique spatiale de l'indice de réfraction n du matériau électro-optique [2], la périodicité étant fixée par le facteur δV. Dans le prototype proposé par les chercheurs de d'Adtek Photomask (*voir Fig. 5.2*), le matériau électro-optique privilégié est le (Pb,La)(Zr,Ti)O_3 (PLZT). Ce dernier possède en effet l'un des plus importants coefficients électro-optique quadratique observé (de l'ordre de 7×10^{-16} m/V [3]) tout en étant transparent dans le domaine des télécommunications (λ~1.55 μm). Dans la structure proposée, deux couches de STO sont utilisées comme couche tampon. Le choix du STO résulte du fait

qu'il possède un indice de réfraction similaire mais néanmoins inférieur à celui du PLZT (ce qui permet à l'onde lumineuse de rester confinée dans le PLZT) tout en étant également transparent à λ=1.55 µm. Afin d'assurer le confinement latéral du faisceau lumineux, permettant ainsi la fabrication de dispositifs à fort degré d'intégration, la capacité de réaliser une moulure (*ridge*) dans le STO constitue une étape cruciale.

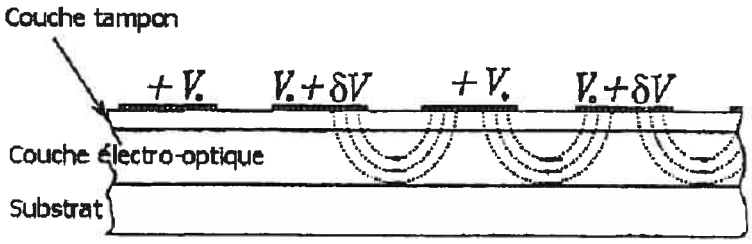

Figure 5.1 : *Exemple de structures d'électrodes interdigitales pour la fabrication de structures périodiques actives.(D'après [2])*

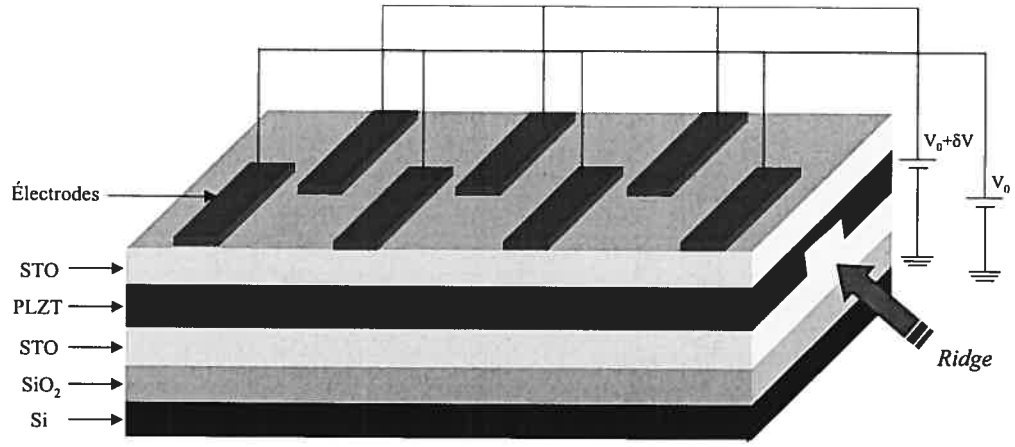

Figure 5.2 : *Schéma de la structure périodique active actuellement à l'étude. Les couches de $SrTiO_3$ et de $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ sont toutes les deux été déposées par ablation laser sous atmosphère d'oxygène [3,4].*

5.2.2 Synthèse et caractérisation du guide d'onde

Au chapitre 4, nous avons montré que dans les conditions d'opération étudiées, la vitesse de gravure du STO par un plasma de Cl_2 ou de SF_6 est très faible par rapport à celle obtenue avec l'argon. Par ailleurs, pour ce qui est de la photorésine, l'ajout de chlore conduit à une augmentation significative de sa vitesse de gravure, ce qui détériore

la sélectivité du procédé. Afin d'obtenir simultanément une bonne vitesse de gravure du STO et une sélectivité raisonnable par rapport à la photorésine, nous avons opté pour un plasma d'argon à très basse pression, ce qui permet en plus de réduire la quantité de matière redéposée.

Afin d'étudier l'influence du procédé de gravure sur les caractéristiques de propagation et d'atténuation dans le guide d'onde de STO, nous avons fabriqué une hétérostructure simple formée de $SrTiO_3/SiO_2/Si$. Pour cette structure, la couche de STO a été déposée par ablation laser sous atmosphère d'oxygène. Les conditions de dépôt ont été préalablement optimisées afin d'obtenir des propriétés similaires à celle du matériau massif, à savoir, une faible porosité et un indice de réfraction près de 2.3 pour λ=1.55 μm [4]. L'article suivant présente les résultats obtenus pour la microfabrication ainsi que la caractérisation complète des propriétés de propagation et d'atténuation dans cette structure. La référence complète de la publication est : M. Gaidi, L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, R. Morandotti, & M. Kulishov, « Microfabricated $SrTiO_3$ ridge waveguides », Appl. Phys. Lett. **86**, 221106 (2005).

Microfabricated $SrTiO_3$ ridge waveguides

M. Gaidi
INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, Québec, Canada

L. Stafford and J. Margot
Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

M. Chaker and R. Morandotti
INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, Québec, Canada

M. Kulishov
Adtek Photomask, Montréal, Québec, Canada

We report the microfabrication and characterization of $SrTiO_3/SiO_2/Si$ ridge waveguides. $SrTiO_3$ films are very attractive for optical integrated systems as they present a high transparency in the visible and infrared wavelength range as well as a relatively high refractive index. In this work, $SrTiO_3$ films were grown by means of a reactive pulsed-laser-deposition technique and patterned using UV photolithography and high-density plasma etching. Propagation and loss characteristics at the telecommunication wavelength of 1.55 μm were investigated using top-view scattering and Fabry-Perot resonance methods. For specific ridge widths, we obtained single-mode propagation with relatively low losses (~1.5 dB/cm), thereby demonstrating the strong potential of $SrTiO_3$ films for guided-wave components for advanced optical integrated systems.

Due to the high degree of integration of advanced devices, electrical interconnects are reaching their limit in terms of speed, packaging, and power dissipation. In this context, optical interconnects have become increasingly interesting, not only for long distance networks, e.g. fiber-based all optical networks, but also for onboard and intra-chip connections. For integration purpose, thin films device technology offers a greater flexibility than waveguides fabricated from bulk material. In particular, a high refractive index contrast between the film and the cladding layer can easily be achieved, enabling fabrication of highly confined waveguides, which in turn allows dense optical wiring in integrated optical circuits. Strontium-titanate-oxide ($SrTiO_3$ or STO) appears to be an excellent material for such applications as it presents a high transparency in the visible and infrared wavelength range, as well as a relatively high refractive index ($n_{STO} \approx 2.4$).[1] In addition, the refractive index of STO films can be tuned by a suitable choice of the growth parameters.[2] STO is also a suitable substrate for depositing various ferroelectrics such as $Pb(Zr,Ti)O_3$ [3] and $Pb(La,Zr)TiO_3$ [4] for active optical waveguide devices.

Over the years, STO has been mainly used for dielectric devices [5,6,7] whereas very little works have been devoted to optical applications.[8] In the present work, we investigate the potential offered by STO films for advanced integrated optical systems. More specifically, we characterize microfabricated ridge waveguides based on STO films by putting the emphasis on the influence of the ridge width on the propagation and loss characteristics. Guided-light transmission with relatively low losses is demonstrated for 5-10 μm-wide ridges, thus showing the strong prospective of $SrTiO_3$ waveguides for integrated optics applications.

Polycrystalline STO layers were deposited on SiO_2/Si(100) substrates by means of a reactive pulsed laser deposition technique using a KrF excimer laser (λ_L =248 nm).[9] Ablation was achieved by focusing the laser beam (fluence of 2.7 J/cm^2, repetition rate of 50 Hz) on a rotating $SrTiO_3$ target. The film properties can be controlled by varying the deposition conditions, in particular the wafer temperature and the oxygen buffer gas pressure.[2,7] In this work, the substrate

temperature and oxygen pressure were kept constant at 560°C and 1 mTorr respectively. In such conditions, the microstructural and optical properties of the films are close to those of bulk $SrTiO_3$ (i.e. high-density material with a refractive index of 2.2 at λ=1.55 μm). More details on the dependence of the growth conditions on the microstructural and optical characteristics of STO films can be found elsewhere.[2,7,10] To further increase the film transparency, the as-deposited STO films were post-annealed in a fused silica tube furnace at 640°C under an oxygen flow of 0.6 l/min. The STO films have a typical thickness of 1 μm.

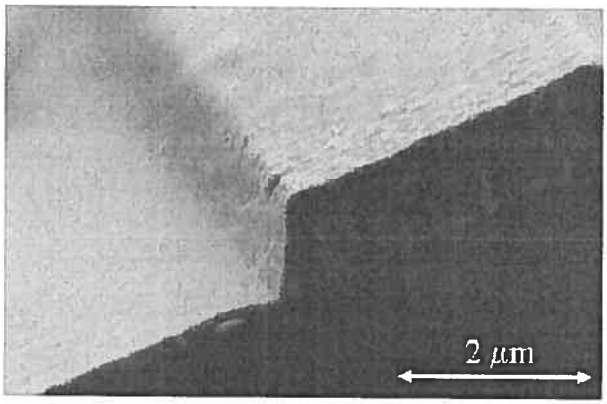

***Fig. 1** : Scanning electron microscopy image of patterned STO films.*

Ridge waveguides with linewidths of 5-10 μm were patterned on the deposited films by means of UV photolithography. Dry etching was subsequently performed using a magnetized high-density plasma. More details on the plasma reactor can be found in Refs.11 and 12. Etching was achieved in a pure argon atmosphere at a pressure of 0.5 mTorr, with a magnetic field intensity of 600 Gauss, a power density of 2.5 mW/cm^3 and a substrate bias voltage of -100 V. The etching time was adjusted such as the etched depth varies between 100 nm and 1 μm. Figure 1 shows the SEM image of the STO film after resist stripping for 1 μm-deep features. Clearly, highly anisotropic features with rather smooth vertical sidewalls can be achieved. The typical roughness of the as-deposited films was about 5 nm, as determined by atomic force microscopy. No significant difference was found after etching, indicating relatively low ion-impact damages.

We have investigated the propagation and loss characteristics of the STO ridge waveguides. The guiding structure is schematically shown in Fig. 2. It is made of a STO film (n_{STO}=2.2 at λ=1.55 μm) deposited on a SiO_2 layer (n_{SiO2}=1.44 at λ=1.55 μm) thermally grown on a Si substrate (n_{Si}=3.48 at λ=1.55 μm). The waveguide length was set to 1.4 cm and the etched depth to 100 nm.

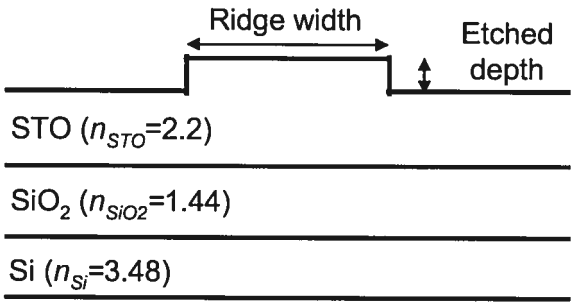

***Fig. 2** : Structure of the $SrTiO_3$/ SiO_2/Si ridge waveguide.*

Propagation in the STO waveguides was analyzed at the telecommunication wavelength of 1.55 μm provided by a tunable laser. The laser beam was sent at the input of an optical fiber and the coupling between the fiber output and STO was achieved by using a X-Y-Z micropositioner. The propagation of light in the structure was first examined by an optical system consisting of an infrared camera located above the surface. As well illustrated in Fig. 3, the structure is successful in guiding light within the ridge.

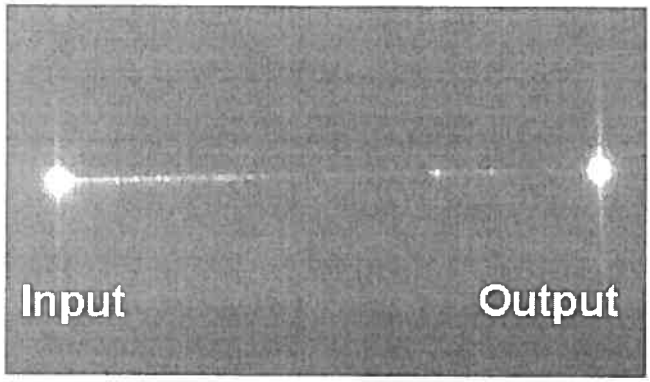

***Fig. 3** : Top-view image of the light scattered from the ridge waveguide.*

The light coming out from the ridge waveguide was further focused by means of an objective lens and detected by a charged coupled device camera. Two examples of observations are shown in Figs. 4a and 4b. In Fig. 4a, a simple pattern is seen, indicating propagation of the fundamental TE_{10} mode, whereas Fig. 4b shows two lobes characteristics of the first order TE_{20} mode.[13] This occurs as soon as the ridge width is larger than or equal to 8 μm. Thus, for an etch depth of 100 nm, ridge widths lower than 8 μm supports propagation on the fundamental mode only while for ridge widths larger than or equal to 8 μm, higher order modes can also be excited.

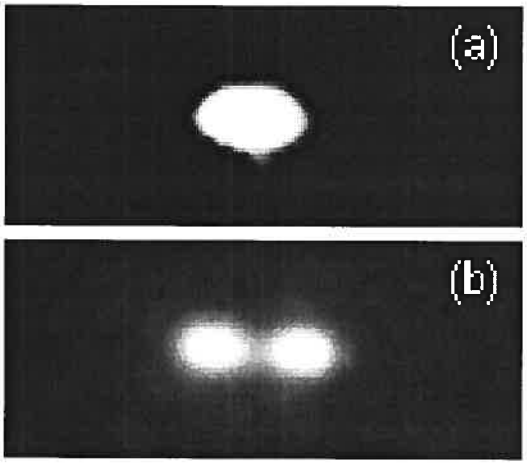

***Fig. 4** : End-view image of the light scattered from the ridge waveguide : (a) fundamental mode (TE_{10}) and (b) higher-order mode (TE_{20}).*

We have measured the losses using two methods: scattering (top view) and Fabry-Perot (FP) resonance. For the top-view scattering technique, the losses are estimated by mapping the decay of light scattered from the upper waveguide surface along the propagation path. This method is based on the assumption that the intensity scattered normal to the waveguide at a given position is proportional to the intensity in the waveguide at that position.[14] In this case, the spatial distribution of the scattered light intensity along the propagation path can be described by an exponential law of the form $I_s(x) = I_0 \exp(-\mu x)$, where Is is the scattered light intensity at a distance x along the travel path, I_0 being the input intensity and μ the attenuation coefficient. This exponential decay law was found to

hold for all the ridge waveguides investigated. As for FP resonance measurements, the losses were estimated using a FP cavity formed by two cleaved opposite facets of the waveguides. The tunable laser beam was coupled to the entrance facet of the waveguide and collected at the output facet. Transmitted light intensity was recorded as the laser wavelength was finely tuned from λ=1.550 to λ=1.565 μm. The cavity acts as a resonator allowing multiple reflection, hence the formation of an interference pattern. By measuring the resulting contrast ratio in the fringe pattern $C = I_{max}/I_{min}$, where I_{max} and I_{min} are the peak and dip intensities of each resonance, the attenuation coefficient in a waveguide of length d can be determined according to $\mu = -\frac{1}{d}\ln\left[\left(\sqrt{C}-1\right)/R\left(\sqrt{C}+1\right)\right]$, where R is the facet reflectivity.[15] From Fresnel equations, the value of R was estimated to 14 %.

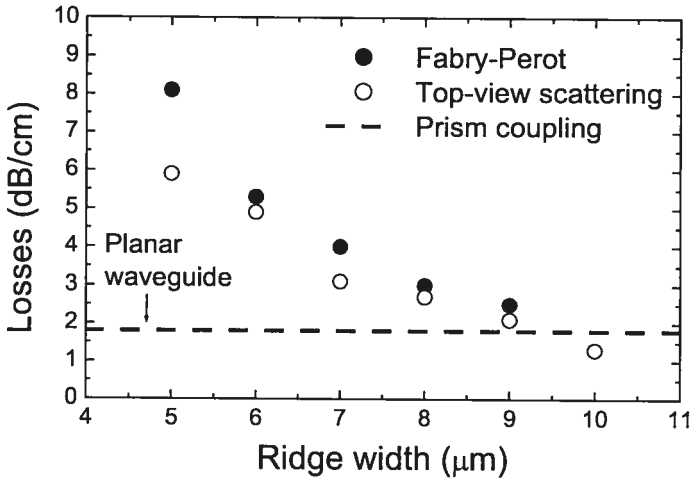

***Fig. 5** : Losses as a function of ridge width obtained from top-view scattering and Fabry-Perot resonance techniques. Losses obtained in a planar STO waveguide using the prism coupling method are also shown for comparison.*

Figure 5 shows the losses as a function of the ridge width obtained from both top-view scattering and FP measurements. Clearly, both methods yields a similar dependence of losses on the ridge width even though the losses obtained from FP are slightly higher than those obtained by top-view scattering. This slight departure probably results from the fact that the reflection coefficient was simply

estimated and from the difficulty of achieving perfectly parallel facets in the cleavage process. In Fig. 5, the losses estimated by the scattering method are seen to increase from about 1.2 dB/cm to 5.8 dB/cm as the waveguide width decreases from 10 to 5 μm. These losses are equal or even lower than the values reported by Gill et al.[16] for channel waveguides fabricated in epitaxial $BaTiO_3$ layers deposited on MgO substrates.

In straight dielectric waveguides, scattering losses usually dominate over absorption and radiation losses.[17] These scattering losses occur in both volume and surface. Volume scattering losses are caused by voids, contaminant atoms and crystalline defects within the waveguide, whereas surface scattering losses are due to surface imperfections. In order to determine the influence of the ridge on the losses, we have fabricated a planar STO waveguide and compared its losses with those achieved in ridge waveguides. This was performed using a prism coupling method.[17] We found that the planar waveguide results in losses of about 1.8 dB/cm. The difference between this value and those obtained for the ridge waveguides (Fig. 5) can therefore be attributed to surface scattering of the ridge sidewalls. As the ridge width decreases, surface scattering losses decrease so that, within the experimental uncertainties, the losses tend towards the 1.8 dB/cm limit of the planar waveguide.

In summary, we have demonstrated that microfabricated $SrTiO_3$ thin films can be potentially used for advanced integrated optics applications. Guided-light transmission with 1.2 dB/cm losses was achieved for 10 μm-wide waveguide ridges. In order to ensure single-mode propagation, narrower ridge widths are however required. Therefore, important efforts are still needed to reduce surface scattering losses, which increase with the sidewall roughness. Major improvement should be achieved by reducing as much as possible this roughness by means of an optimized etching process. Better microstructural properties of STO films as in epitaxial structures may also reduce volume scattering losses. This optimization of the STO growth and etching conditions for advanced integrated optical systems is currently in progress.

References

1 M. Wöhlecke, V. Marello, and A. Onton, J. Appl. Phys. **48**, 1748 (1977).

2 M. Gaidi, L. Stafford, A. Amassian, M. Chaker, J. Margot, L. Martinu, and M. Kulishov, J. Mater. Res. **84**, 3609 (2004).

3 S. H. Hu, X. J. Meng, G. J. Hu, J. H. Chu, N. Dai, L. Xu, L. Y. Liu, and D. X. Li, Appl. Phys. Lett. **84**, 3609 (2004).

4 F. Sanchez, M. Varela, X. Queralt, R. Aguiar, and J. L. Morenza, Appl. Phys. Lett. **61**, 2228 (1987).

5 S. H. Nam and H. G. Kim, J. Appl. Phys. **72**, 2895 (1992).

6 G. M. Rao and S. B. Krupanidhi, J. Appl. Phys. **75**, 2604 (1994).

7 M. H. Yeh, K. S. Liu, and I, Nan, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **34**, 2247 (1995).

8 F. J. Walker, R. A. Mckee, H. W. Yen, and D. E. Zelmon, Appl. Phys. Lett. **65**, 1495 (1994).

9 M. A. El Khakani, M. Chaker, and E. Gat, Appl. Phys. Lett. **69**, 2027 (1996).

10 S. Zollner, A. A. Demkov, R. Liu, P. L. Fejes, R. B. Gregory, P. Alluri, J. A. Curless, Z. Yu, J. Ramdani, R. Droopad, T. E. Tiwald, J. N. Hilffiker, and J. A. Wollam, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 2242 (2000).

11 L. Stafford, M. Gaidi, M. Chaker, O. Langlois, J. Margot, F. Schiettekatte, and P. Wei, Appl. Phys. Lett. **84**, 2500 (2004).

12 L. Stafford, J. Margot, O. Langlois, and M. Chaker, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 1247 (2003).

13 N. Ponnampalam, R. G. DeCorby, H. T. Nguyen, P. K. Dwivedi, C. J. Haugen, and J. N. McMullin, Opt. Express **12**, 6270 (2004).

14 E. Kapon and R. Bhat, Appl. Phys. Lett. **50**, 1628 (1987).

15 R. G. Walker, Electron. Lett **21**, 581 (1985).

16 D. M. Gill, B. A. Block, C. W. Conrad, B. W. Wessels, and S. T. Ho, Appl. Phys. Lett. **69**, 2968 (1996).

17 R. G. Hunsperger, *Integrated optics*, 5th edition (Springer, New York, 2002), Chap. 6.

Dans cet article, nous avons démontré que selon les dimensions du guide d'onde, il est possible d'obtenir une propagation monomode et de relativement faibles pertes (~1.5 dB/cm). Ces résultats témoignent donc de l'énorme potentiel des couches minces de STO pour la fabrication de dispositifs photoniques de pointe.

Bien que les pertes dans la structure STO/SiO_2/Si semblent relativement faibles, la présence d'irrégularités sur les parois latérales de la moulure peut néanmoins devenir très critique lors du transport de signaux optiques sur de longues distances. À partir de l'article précédent, on déduit que l'augmentation des pertes avec la réduction de la taille du guide est en grande partie reliée à la formation de stries nanométriques sur les parois latérales de la structure. Celles-ci peuvent résulter du procédé de lithographie et/ou de gravure par plasma. Selon certains travaux très récents [5], il semblerait que la formation de stries puisse provenir d'une accumulation de charges sur la photorésine conduisant à une détérioration de sa surface au bord des tranchées pendant la gravure. Il en résulterait alors des profils de gravure irréguliers (surface latérale rugueuse). Si tel est le cas, l'optimisation du procédé de gravure nécessiterait alors une étude approfondie des mécanismes conduisant à la détérioration de la surface de la photorésine.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appliqué un procédé de gravure par plasma à la réalisation d'un guide d'onde à moulure à base de STO imbriqué dans une structure STO/SiO_2/Si. Les caractéristiques de propagation et d'atténuation montrent que les pertes sont influencées par la rugosité des parois du STO laquelle est générée par le procédé de gravure. Une étude approfondie des mécanismes à l'origine de ces dommages devrait permettre d'optimiser le procédé de gravure et éventuellement de réduire les pertes. Notons que des études de propagation et d'atténuation dans des structures périodiques microfabriquées complètes comme celle de la figure 5.2 sont actuellement en cours.

Bibliographie du chapitre 5

[1] K. Uchino, *Ferroelectric devices* (Marcel Dekker, New York, 2000).

[2] M. Kulishov, X. Daxhelet, M. Gaidi, M. Chaker, J. Opt. Soc. Am. A **19**, 1632 (2002).

[3] M. Gaidi, A. Amassian, M. Chaker, M. Kulishov, L. Martinu, Appl. Surf. Sci. **226**, 347 (2004).

[4] M. Gaidi, L. Stafford, A. Amassian, M. Chaker, J. Margot, L. Martinu, & M. Kulishov, J. Mater. Res. **20**, 68 (2005).

[5] X. Hua, G.S. Oehrlein, P. Lazzeri, M. Anderle, 52th Symposium of the American Vacuum Society, Boston, MS, 3 Novembre 2005.

Conclusions et perspectives

Le contrôle et l'optimisation des procédés de gravure par plasma sont devenus indispensables pour rencontrer les besoins actuels et futurs d'un certain nombre de secteurs impliquant la fabrication de micro- et nanostructures. Relever ces défis requiert une excellente compréhension de la dynamique de gravure qui demeure encore mal comprise, même pour des matériaux simples comme le silicium. Cette compréhension en est encore à un stade élémentaire pour des matériaux plus complexes tels que ceux présentant un intérêt pour les télécommunications RF et photoniques. C'est dans ce contexte général que se situe notre travail. Plus spécifiquement, cette thèse a consisté en une étude fondamentale des mécanismes de gravure de matériaux de pointe au moyen d'un plasma de haute densité. Il s'agit, nous croyons, d'un apport de tout premier plan à la compréhension de deux aspects touchant à la gravure, à savoir, la physico-chimie du plasma et la physique de l'interaction plasma-matériau. En particulier, nous avons contribué à dresser un cadre général permettant de rendre compte de manière quantitative des différents paramètres pouvant affecter la vitesse de gravure.

Tout d'abord, nous avons étudié la physico-chimie du plasma de haute densité dans plusieurs gaz et mélanges de gaz pertinents pour la gravure de matériaux, à savoir, Ar, Cl_2, SF_6, Ar/Cl_2 et Ar/SF_6. Cette étude comparative nous a permis en particulier de comprendre que les propriétés des plasmas de haute densité sont extrêmement dépendantes de la nature du gaz. En présence de gaz halogénés, comme le Cl_2 ou le SF_6, la cinétique dominante du plasma, et conséquemment, la concentration relative des diverses espèces neutres et chargées peut varier de manière significative. Par exemple, lorsque le plasma est majoritairement composé d'espèces neutres moléculaires comme Cl_2 ou SF_6, la densité d'ions négatifs devient importante par rapport à la densité d'électrons et la densité relative d'ions positifs moléculaires augmente. Dans le cas du SF_6, ces effets sont encore plus notables que dans le Cl_2, ce qui résulte d'une plus grande contribution de l'attachement et de la dissociation par impact électronique à la cinétique réactionnelle du plasma.

Nous avons ensuite mis à profit cette caractérisation des propriétés du plasma à une étude détaillée des mécanismes fondamentaux de gravure de matériaux. Dans un premier temps, nous avons synthétisé plusieurs modèles développés dans un contexte spécifique par différents auteurs et nous avons proposé des modèles globaux permettant de décrire de manière générale la gravure pour en déduire quantitativement des vitesses de gravure physique, chimique spontanée et chimique assistée par les ions. En gravure physique, les principaux facteurs déterminant les vitesses de gravure sont la nature, le flux et l'énergie des ions incidents, la pression du gaz, la nature des produits éjectés et l'énergie de liaison des atomes de la surface. Pour la gravure chimique, qu'elle soit spontanée ou assistée par les ions, la dynamique de gravure est principalement influencée par le taux d'adsorption des espèces neutres réactives, le taux de formation des produits de réaction volatils, ainsi que le taux de désorption des produits de réaction non-volatils. Ces modèles nous ont permis de tirer des conclusions quantitatives en ce qui a trait à la gravure de matériaux simples (e.g. Si, SiO_2, Pt et W) dans des plasmas de gaz rares et réactifs.

Dans un deuxième temps, nous avons mené une étude expérimentale approfondie de la gravure d'oxydes complexes, notamment le STO, le BST et le SBT. Nos travaux ont cherché à examiner l'évolution de la vitesse de gravure avec différents paramètres, notamment l'énergie des ions et leur flux et la composition en ions positifs du plasma. Ces études nous ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes physiques, par exemple, l'influence des propriétés microstructurales de la couche mince sur la vitesse de gravure physique, l'origine du mécanisme de redépôt en gravure assistée par les ions, l'effet d'inhibition des chimies fluorées et chlorées sur les procédés de gravure du STO et du BST, et l'effet de la composition en ions positifs du plasma sur le rendement de gravure assistée par les ions. En confrontant ces résultats avec ceux présentés au chapitre 3, nous avons démontré l'applicabilité de ces modèles à la gravure d'oxydes complexes, ce qui nous a par ailleurs permis d'apporter de nombreux éléments de compréhension des mécanismes mis en jeu.

Enfin, nous avons mis à profit l'ensemble des résultats obtenus pour élaborer et caractériser un guide d'onde à moulure constituant l'une des étapes cruciales de la fabrication de structures périodiques intégrées pour des applications photoniques. Cette étude nous permis de démontrer l'importance des irrégularités nanométriques reproduites à la surface des profils latéraux sur les propriétés du micro-dispositif, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles études fondamentales sur les mécanismes de formation de ces irrégularités en gravure par plasma.

Plusieurs aspects auraient toutefois mérité d'être traités en davantage de profondeur. Parmi ceux-ci, citons quelques exemples qui nous semblent particulièrement pertinents.

(i) Mécanismes de formation du fluor atomique

Le fluor atomique joue évidemment un rôle majeur en gravure chimique spontanée et assistée par les ions. Pour des plasmas fluorés complexes comme SF_6, la chaîne de fragmentation des sous-produits du SF_6 (e.g. SF_3, SF_2, et SF) demeure toujours incomprise. Une étude plus approfondie des populations SF_x par spectrométrie

de masse ou optique devrait permettre une meilleure caractérisation de la cinétique réactionnelle conduisant à la formation du fluor atomique et conséquemment, une meilleure compréhension de la dynamique d'adsorption.

(ii) Distribution spatiale de la température du gaz

Dans notre travail, nous avons démontré que même pour de faibles densités de puissance et de faibles pressions d'opération, la température des espèces neutres dans les plasmas de haute densité est parfois non négligeable. Bien que nous ayons pu identifier l'origine de ce chauffage du gaz, nous ne possédons toutefois aucune information quant à la distribution spatiale de la température des neutres dans le plasma. Cet aspect mérite clairement d'être traité plus en détail afin de s'assurer de l'uniformité spatiale du flux d'espèces neutres réactives.

(iii) Simulation des profils de gravure

Dans notre travail, nous avons mis au point des modèles de gravure permettant de décrire la dynamique des processus de gravure physique, chimique spontanée et chimique assistée par les ions. Il serait intéressant d'intégrer les prédictions de ces modèles dans des simulateurs élaborés pour prédire l'évolution des profils de gravure de matériaux simples et complexes.

(iv) Dommages dans les matériaux de pointe

Tel que mentionné au chapitre 1, la formation de dommages physiques et chimiques au cours de la gravure de matériaux par plasma peut devenir un aspect très critique lors de fabrication de dispositifs. Pour les matériaux ferroélectriques par exemple, on assiste souvent à une détérioration significative de le courbe d'hysteresis ainsi qu'à une fatigue du matériau suite à la gravure par plasma. Cependant, la nature des défauts générés demeure toujours incomprise de sorte qu'aucune solution viable n'a jusqu'à maintenant été proposée. Une étude approfondie de la dynamique de formation des défauts au cours de l'interaction plasma-matériau devrait permettre une meilleure compréhension des différents mécanismes mis en jeu afin de proposer des solutions permettant de pallier la situation.

ANNEXE 1 : Contributions de l'auteur

Afin de mieux situer le jury dans l'évaluation de ma thèse, la présente annexe clarifie ma contribution scientifique pour chacun des articles présentés.

Article 1

L. Stafford, J. Margot, F. Vidal, M. Chaker, K. Giroux, J.S. Poirier, A. Quintal-Léonard, & J. Saussac, "Kinetics driving high-density chlorine plasmas", J. Appl. Phys. **98**(6), 063301 (11 pages) (2005).

Ma contribution à cet article se situe principalement au niveau de la mise au point des diagnostics du plasma et de la prise des mesures expérimentales (en collaboration avec deux stagiaires, K. Giroux et A. Quintal-Léonard) et de la mise en forme des résultats du modèle (en collaboration avec deux étudiants J.S. Poirier et J. Saussac). Bien que je n'aie pas eu à développer le modèle, j'ai toutefois été amené à y apporter plusieurs modifications. J'ai également effectué la majeure partie de l'analyse ainsi que la rédaction du premier jet de l'article.

Article 2

L. Stafford & J. Margot, "Measurements of the neutral gas temperature in Ar, Ar/Cl_2 and Ar/SF_6 high-density plasmas", soumis pour publication dans CD-Proceeding of the 6th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-6) and 23th Symposium on Plasma Processing (SPP-23), 24-27 Janvier 2006, Matsushima/Sendai (Japan).

Ma contribution à cet article se situe au niveau de la mise au point du diagnostic pour la détermination de la température du gaz et de la prise des mesures expérimentales. J'ai également effectué l'analyse des résultats expérimentaux ainsi que la rédaction du premier jet de l'article.

Article 3

L. Stafford, J. Margot, M. Chaker, & S. J. Pearton, "Energy dependence of ion-assisted chemical etch rates in reactive plasmas", Appl. Phys. Lett. **87**(7), 071502 (3 pages) (2005).

Ma contribution à cet article se situe au niveau de l'élaboration du modèle de gravure chimique assistée par les ions. J'ai également effectué une revue complète de la littérature afin de recueillir des mesures expérimentales permettant de valider ce modèle. Finalement, j'ai effectué la majeure partie de l'analyse et la rédaction du premier jet de l'article.

Article 4

L. Stafford, J. Margot, & M. Chaker, "Insights into the influence of ion bombardment during ion-assisted chemical etching in reactive plasmas", soumis pour publication dans CD-Proceeding of the 6th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-6) and 23th Symposium on Plasma Processing (SPP-23), 24-27 Janvier 2006, Matsushima/Sendai (Japan).

Tout comme l'article 3, ma contribution à l'article 4 se situe au niveau de la mise au point du modèle de gravure chimique assistée par les ions et de la recherche de mesures expérimentales permettant sa validation. J'ai également effectué l'analyse et la rédaction du premier jet de l'article.

Article 5

L. Stafford, M. Gaidi, M. Chaker, O. Langlois, J. Margot, F. Schiettekatte, & P. Wei, "Dependence of the sputter-etching characteristics of strontium-titanate-oxide thin films on their microstructural properties", Appl. Phys. Lett. **84**(14), 2500 (3 pages) (2004).

Ma contribution à ce travail se situe au niveau de la prise des mesures de vitesse de gravure physique (en collaboration avec l'étudiant O. Langlois) et de la caractérisation des propriétés microstructurales des couches déposées (en collaboration avec les attachés de recherche M. Gaidi et P. Wei). Ce fut également mon idée de corréler microstructure et vitesse de gravure physique. Finalement, j'ai effectué la majeure partie de l'analyse et la rédaction du premier jet de l'article.

Article 6

O. Langlois, **L. Stafford**, J. Margot, & M. Chaker, "Ion mass dependence of the etch yield of $SrTiO_3$ films in reactive plasmas", Appl. Phys. Lett. **87**(13), 131503 (3 pages) (2005).

Pour cet article, l'étudiant O. Langlois a effectué la plupart des mesures expérimentales. Ma contribution se situe principalement au niveau de l'interprétation des mesures. J'ai également effectué la rédaction du premier jet de l'article.

Article 7

M. Gaidi, **L. Stafford**, J. Margot, M. Chaker, R. Morandotti, & M. Kulishov, "Microfabricated $SrTiO_3$ ridge waveguides", Appl. Phys. Lett. **86**(22), 221106 (2005).

Pour ce travail, j'ai mis au point le procédé de gravure pour la couche de $SrTiO_3$. J'ai également contribué à l'interprétation des résultats expérimentaux (en collaboration avec l'attaché de recherche M. Gaidi).

ANNEXE 2 : Spectrométrie de masse

Afin de décrire plus précisément les méthodes que nous avons utilisées pour analyser les espèces neutres et ioniques au moyen de la spectrométrie de masse, nous rappelons dans cette annexe certains concepts physiques associés à ce diagnostic.

(i) Structure générale d'un spectromètre de masse

De manière générale, un spectromètre de masse est formé de (*i*) un système de lentilles électrostatiques assurant le transport des ions incidents, (*ii*) un séparateur en énergie, (*iii*) un séparateur en masse et (*iv*) un système de détection. Dans le cas où l'on s'intéresse à l'analyse d'espèces neutres, certains spectromètres de masse sont également munis d'un système d'ionisation doté d'un filament (habituellement du tungstène), dans lequel on fait passer un courant électrique de l'ordre de quelques micro-ampères. L'énergie des électrons émis par le filament peut être contrôlée par l'application d'une différence de potentiel. Typiquement, l'énergie des électrons varie entre 0.4 et 150 eV.

Dans le laboratoire de physique des plasmas de l'Université de Montréal, on dispose d'un spectromètre de masse permettant l'analyse des neutres et des ions positifs. Celui-ci, communément appelé *Plasma Sampling Mass Spectrometer*, est commercialisé par la compagnie Hiden Analytical Ltd. Dans ce système, la séparation en énergie des ions s'effectue au moyen d'un analyseur à miroirs cylindriques alors que la séparation en masse est réalisée par un système quadripolaire électrique. Le système de détection employé est un multiplicateur d'électrons.

(ii) Analyse des ions positifs par spectrométrie de masse

L'analyse des ions positifs s'effectue par l'introduction du spectromètre de masse directement à l'intérieur de l'enceinte à plasma. Dans ce cas, les ions positifs sont naturellement accélérés à l'intérieur de l'orifice du spectromètre par le champ électrique de la gaine. Afin de maximiser l'intensité du signal détecté, le filtrage en énergie doit être ajusté de manière à ce que l'énergie des ions collectés corresponde à la tension

d'accélération dans la gaine. Pour un ion positif x, l'intensité mesurée S_x (en comptes par seconde) est proportionnelle au flux d'ions positifs incidents selon

$$S_x \propto n_x v_x T_x, \tag{A2.1}$$

où T_x est un paramètre qui dépend de l'efficacité de transmission du système quadripolaire et du détecteur, n_x la densité de l'ion positif x et v_x la vitesse de Bohm. Dans la plupart des cas, on considère que T_x est grossièrement le même pour toutes les espèces examinées. De plus, à cause du filtrage en énergie, tous les ions détectés ont approximativement la même énergie cinétique K. Puisque $v_x = \sqrt{2K/M_x}$, où M_x est la masse de l'ion, la concentration relative d'une espèce x peut alors être déterminée par

$$\frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{S_x/T_x v_x}{\sum_i S_i/T_i v_i} \approx \frac{S_x\sqrt{M_x}}{\sum_i S_i\sqrt{M_i}}. \tag{A2.2}$$

Dans le cas où la densité totale peut être mesurée au moyen d'un autre diagnostic (par exemple à partir d'une caractéristique de sonde), il devient alors possible de convertir les mesures relatives obtenues par l'équation (A2.2) en valeur absolue.

(iii) Analyse des espèces neutres par spectrométrie de masse

Tel que mentionné précédemment, la plupart des spectromètres offrent la possibilité d'étudier la composition en espèces neutres du plasma. Pour la réaction $x + e \rightarrow x^+ + 2e$, le signal détecté par le spectromètre S_x dépend de la fonction du spectromètre T_x et du nombre d'espèces x ionisées par unité de temps, i.e. $S_x \propto T_x k_x n_e n_x$, où k_x est le taux de réaction associé à l'ionisation, n_e la densité d'électrons, et n_x la densité de l'espèce neutre x. Pour une distribution en énergie des électrons monoénergétique, on peut montrer que $k_x \propto \sigma_x(E_e)$, où E_e est l'énergie des électrons et $\sigma_x(E_e)$ la section efficace pour l'ionisation par impact électronique. Par conséquent, S_x peut s'écrire comme

$$S_x \propto T_x n_x n_e \sigma_x(E_e). \tag{A2.3}$$

Pour l'étude des espèces neutres et des radicaux, on fait souvent appel à la technique *Appearance Potential Mass Spectrometry* (APMS). Cette méthode fut utilisée

par plusieurs auteurs, notamment par Singh *et al.* pour la caractérisation d'un plasma à couplage inductif de CF_4 (H. Singh, J.W. Coburn, & D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol A **19**, 718 (2001)). Brièvement, cette technique exploite la différence de seuil d'énergie entre l'énergie d'ionisation d'un radical (par exemple $SF_5 + e \rightarrow SF_5^+ + 2e$, seuil 11.7 eV) et l'énergie d'ionisation dissociative de l'espèce parente (par exemple $SF_6 + e \rightarrow SF_5^+ + 2e$, seuil 15.5 eV). Puisque l'énergie d'ionisation du radical est généralement inférieure à l'énergie d'ionisation dissociative de l'espèce parente, il est possible de sélectionner une gamme d'énergie permettant soit la détection du radical et de l'espèce parente, soit la détection du radical uniquement.

Pour des valeurs de E_e légèrement supérieures au seuil d'ionisation, on peut généralement supposer que la section efficace augmente linéairement avec l'énergie des électrons. Par conséquent, S_x augmente également linéairement avec E_e. En mesurant la pente du signal de S_x en fonction de E_e, il est alors possible, selon l'équation (A2.3), de déterminer l'évolution de la densité de l'espèce x (en valeur relative). Si l'on connaît les valeurs de la section efficace d'ionisation de l'espèce ainsi que la constante de proportionnalité du spectromètre, on peut donc déterminer des valeurs de densité en valeur absolue.