

**Direction des bibliothèques**

**AVIS**

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

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**

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

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

**Étude fondamentale de la gravure physico-chimique de  $\text{SiO}_2$  dans un plasma  
haute densité**

Par

Antoine Quintal-Léonard

Département de Physique

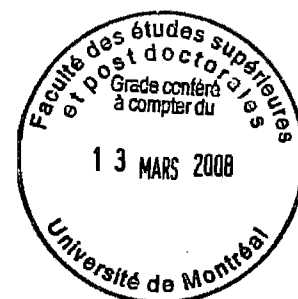
Groupe de Physique des plasmas

Faculté des études supérieures

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de  
maîtrise en physique

25 octobre 2007

© Antoine Quintal-Léonard, 2007



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :  
Étude fondamentale de la gravure physico-chimique du  $\text{SiO}_2$  dans un plasma haute densité

Présenté par :  
Antoine Quintal-Léonard

À été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

M. Michel Moisan	Président du jury
Mme Joëlle Margot	Directrice de recherche
M. Guy Ross	Membre du jury

## Résumé

Les exigences actuelles concernant la qualité des dispositifs électroniques, photoniques ou opto-électroniques requiert une meilleure connaissance de la gravure physico-chimique des matériaux. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressé à la gravure d'un matériau de référence, à savoir le  $\text{SiO}_2$ , dans un plasma Ar- $\text{Cl}_2$ . Premièrement, nous avons caractérisé le plasma pour des pressions variant de 0.1 à 10 mtorr et une concentration de chlore de 0 à 100%. Deuxièmement, nous avons mesuré la vitesse de gravure du  $\text{SiO}_2$  en fonction des conditions opératoires (pression totale, concentration de  $\text{Cl}_2$ ) et des caractéristiques du plasma (densité ionique, flux ionique, flux de neutres, masse effective, concentration de neutres et énergie des ions). Troisièmement, nous avons créé des tranchées de 5 à 10 microns de largeur par photolithographie et nous avons mesuré la verticalité des parois des lignes après gravure. Nous avons aussi déterminé que la vitesse de gravure et la verticalité des profils sont fortement influencées par le flux ionique et le flux de neutres. De plus, nous avons observé que la verticalité des profils est limitée par la gravure latérale du masque. Les résultats ont été comparés à ceux d'un modèle en cours d'élaboration au sein du groupe et s'avèrent en excellent accord avec les prédictions.

Mots clés : Gravure physico-chimique, plasma, profils de tranchées, chlore, photolithographie.

## **Abstract**

New demands on the quality of electronic, photonic and optoelectronic components require a better understanding of the reactive ion etching of materials. In that context, we studied the etching of a reference material, namely SiO<sub>2</sub> in a Ar-Cl plasma. First, we characterized the plasma for pressures varying between 0.1 to 10 mtorr and for Cl<sub>2</sub> concentration varying from 0 and 100%. Second, we measured the etch rate for operating conditions (pressure and concentration) and plasma characteristics (ion density, ion flux, neutral flux, effective mass, neutral concentration and ion energy). Third, we used photolithography to generate lines with widths varying from 5 to 10 microns and we measured the aspect ratio of the trench profiles after etching. We determined that the etch rate and aspect ratio are heavily influenced by the ion and neutral fluxes. We have also observed that the aspect ratio is limited by the lateral etching of the mask. The results were compared to those of a model being presently developed in the group and the agreement is excellent.

**Keywords :** Reactive ion etching, plasma, aspect ratio, chlorine, photolithography.

# Table des matières

<b>Liste des symboles</b>	<b>xiv</b>
<b>Remerciements</b>	<b>xix</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Vitesse de gravure . . . . .	2
1.1.1 Mécanismes de gravure . . . . .	2
1.1.2 Photolithographie . . . . .	3
1.1.3 Caractérisation de la gravure . . . . .	4
<b>2 DIAGNOSTICS</b>	<b>18</b>
2.1 Introduction . . . . .	18
2.2 Description du réacteur . . . . .	19
2.2.1 Ondes de surface . . . . .	19
2.2.2 Description du réacteur RCE-4 . . . . .	19

2.2.3	Le porte-échantillon et la polarisation RF . . . . .	21
2.3	Diagnostics des plasmas . . . . .	23
2.3.1	Sonde électrostatique . . . . .	23
2.3.2	Ondes acoustiques ioniques . . . . .	27
2.3.3	Spectrométrie de masse . . . . .	30
2.3.4	Spectroscopie optique . . . . .	34
2.3.5	Interférométrie laser . . . . .	36
<b>3</b>	<b>CARACTÉRISATION</b>	<b>41</b>
3.1	CARACTÉRISATION DU PLASMA . . . . .	42
3.2	Masse effective . . . . .	44
3.3	Température électronique . . . . .	45
3.4	Densité ionique . . . . .	47
3.5	Concentration d'ions positifs . . . . .	49
3.6	Concentration des ions négatifs . . . . .	52
3.7	Concentration des espèces neutres . . . . .	53
3.8	Flux ionique positif . . . . .	55
3.9	Flux de neutres . . . . .	57
<b>4</b>	<b>GRAVURE DU SiO<sub>2</sub></b>	<b>62</b>

4.1	VITESSE DE GRAVURE . . . . .	63
4.2	VITESSE DE GRAVURE . . . . .	65
4.3	VITESSE DE GRAVURE . . . . .	68
4.4	PROFILS DE GRAVURE . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>78</b>
	<b>Spectromètre de masse</b>	<b>81</b>
5.1	Équations du mouvement . . . . .	81
	<b>Actinométrie</b>	<b>84</b>
5.2	Constante d'actinométrie . . . . .	84



# Table des figures

1.1	Étape de photolithographie . . . . .	4
1.2	Profils présentant des anisotropies différentes . . . . .	5
1.3	Les différents régimes de pulvérisation. a) Collision directe; b) Collision indirecte; c) Mouvement du volume des atomes. Les régimes sont tirés de Sigmund [5] . . . . .	7
1.4	A) rendement de pulvérisation de différents métaux par l'ion Ar <sup>+</sup> . B) Rendement de pulvérisation du Si avec différents types d'atomes incidents. Données tirées de C. Steinbrüchel [8]. . . . .	8
1.5	Démonstration expérimentale de l'effet de synergie entre les mécanismes physiques et chimiques lors de la gravure du Si d'après [7] : a)Ions Ar <sup>+</sup> avec XeF <sub>2</sub> comme gaz réactif; b)Ions Ar <sup>+</sup> avec Cl <sub>2</sub> comme gaz réactif . . .	13
1.6	Influence de l'énergie des ions sur la vitesse de gravure du SiO <sub>2</sub> dans un plasma chloré d'après Stafford <i>et al.</i> [10] . . . . .	13
1.7	Influence de l'énergie des ions sur la vitesse de gravure du Si et de SiO <sub>2</sub> dans un plasma chloré. Les données expérimentales sont issues de [11]. Le pointillé correspond aux équations 1.23 et 1.27 . . . . .	15
2.1	Schéma du réacteur à plasma de haute densité RCE-4 . . . . .	20

2.2	Schéma du porte-échantillon . . . . .	21
2.3	Schéma du système de polarisation RF pour le porte-échantillon . . . . .	22
2.4	A) réaction d'un isolant à une impulsion négative de même polarité : B) Réponse d'un diélectrique à un signal modulé de forme carré . . . . .	23
2.5	Schéma d'une sonde électrostatique . . . . .	24
2.6	Courbe de sonde de Langmuir typique . . . . .	25
2.7	Fonction de distribution en vitesses des électrons : $P_{abs} = 250$ W, $p = 0.5$ mtorr, $[Cl_2] = 100\%$ (vitesses exprimées en énergie) . . . . .	26
2.8	Montage expérimental pour l'excitation et la propagation des ondes acous- tiques ioniques . . . . .	28
2.9	Courbe typique de propagation des ondes acoustiques ioniques . . . . .	29
2.10	Exemple de traitement de l'amplitude des ondes acoustiques afin de déter- miner leur atténuation . . . . .	30
2.11	Schéma du système quadripolaire de filtrage en masse . . . . .	31
2.12	Exemple de fonction de distribution en énergie des ions (FDIE) . . . . .	32
2.13	Exemple de spectre de masse dans un plasma de chlore . . . . .	32
2.14	Schéma de l'ionisation des neutres pour le mode RGA . . . . .	33
2.15	Montage expérimental de spectroscopie optique . . . . .	34
2.16	Montage expérimental pour l'interférométrie par laser . . . . .	36
2.17	Patron d'interférométrie par laser obtenu pour du $SiO_2$ gravé dans un plasma de chlore . . . . .	38

3.1	Influence de la pression sur la masse effective, $[Cl_2]=100\%$ , $P_{abs}=250W$ . . .	45
3.2	Influence de la concentration de chlore dans l'argon sur la température électronique, $p=1.0$ mtorr, $P_{abs}=250W$ . . . . .	46
3.3	Influence de la pression sur la température électronique, $[Cl_2]=100\%$ , $P_{abs}=250W$ . . .	47
3.4	Influence de la concentration de chlore sur la densité ionique, $p=1.0$ mtorr, $P_{abs}=250W$ . . . . .	48
3.5	Influence de la pression sur la densité ionique, $[Cl_2]=100\%$ , $P_{abs}=250W$ . .	49
3.6	Influence de la pression sur la concentration relatives des espèces ioniques positives, $[Cl_2]=100\%$ , $P_{abs}=250W$ . . . . .	50
3.7	Influence de la pression sur la densité d'ions $Cl^+$ et $Cl_2^+$ , $[Cl_2]=100\%$ , $P_{abs}=250W$ . . . . .	51
3.8	Comparaison des profils radiaux ioniques à différentes pressions, $[Cl_2]=100\%$ , $P_{abs}=250W$ (a) $Cl_2^+$ , (b) $Cl^+$ . . . . .	52
3.9	Comparaison des profils radiaux des différents ions pour la même pression, $[Cl_2]=100\%$ , $P_{abs}=250W$ (a) 0.5 mtorr, (b) 5.0 mtorr . . . . .	53
3.10	Rapport des densités d'ions positifs et négatifs en fonction de la pression, $[Cl_2]=100\%$ , $P_{abs}=250W$ . . . . .	54
3.11	Influence de la concentration de $Cl_2$ dans l'argon sur le degré de dissociation de $Cl_2$ , $p=1.0$ mtorr, $P_{abs}=250W$ . . . . .	55
3.12	Influence de la pression sur le degré de dissociation de $Cl_2$ , $[Cl_2]=100\%$ , $P_{abs}=250W$ . . . . .	56
3.13	Influence de la puissance HF absorbée sur le degré de dissociation de $Cl_2$ , $[Cl_2]=100\%$ , $p=1.0$ mtorr . . . . .	57

3.14	Influence de la concentration de $Cl_2$ sur le flux ionique, $P_{abs} = 250W$ , $p=1.0$ mtorr . . . . .	58
3.15	Influence de la pression sur le flux ionique, $[Cl_2] = 100\%$ , $P_{abs} = 250W$ . . . . .	59
3.16	Influence de la pression sur le flux de neutres, $[Cl_2] = 100\%$ , $P_{abs} = 250W$ . . . . .	59
3.17	Influence de la concentration de $Cl_2$ sur le flux de Cl neutres, pour des pressions de 0.5 mtorr et 5.0 mtorr, $P_{abs} = 250W$ . . . . .	60
4.1	Influence de la concentration de $Cl_2$ sur la vitesse de gravure, pour deux valeurs énergie des ions. $[Cl_2] = 100\%$ . . . . .	63
4.2	Influence de la pression sur la vitesse de gravure, pour deux valeurs énergies des ions. $[Cl_2] = 100\%$ . . . . .	64
4.3	Influence de la masse effective sur la vitesse de gravure . . . . .	65
4.4	Influence du flux ionique sur la vitesse de gravure . . . . .	66
4.5	Influence du rapport de flux sur la vitesse de gravure . . . . .	67
4.6	Influence de l'énergie des ions sur la vitesse normalisée de gravure. $P_{abs} =$ $250W$ , $[Cl_2] = 100\%$ , $B_0 = 660 G$ . . . . .	69
4.7	Définition de l'angle $\theta_p$ . . . . .	71
4.8	Dépendance de $\theta_p$ sur la largeur du motif. . . . .	72
4.9	Dépendance de $\theta_p$ en fonction de la pression pour un plasma de chlore et des énergies de 40 et 175 eV. . . . .	73
4.10	Dépendance de $\theta_p$ en fonction de la concentration de $Cl_2$ pour une pression de 0.5 mtorr et des énergies de 40 et 175 eV. . . . .	74

4.11	Comparaison entre le comportement de $\theta_p$ et : A) le rapport des flux , B) le flux de neutres C) l'inverse du flux ionique le tout en onction de la concentration de $\text{Cl}_2$ . . . . .	75
4.12	Comparaison entre les profils et le modèle de gravure . . . . .	76
5.1	Schéma d'un spectromètre de masse quadripolaire . . . . .	83
5.2	Diagramme de Mathieu . . . . .	83
5.3	Intensité des raies en fonction de la puissance pour $B_0 = 875 \text{ G}$ et $p = 0.2$ mTorr [21] . . . . .	84
5.4	Rapport des $I_{\text{Cl}_2}/I_{\text{Xe}}$ en fonction de la puissance pour $B_0 = 875 \text{ G}$ et $p =$ $0.2 \text{ mTorr}$ . . . . .	86

# Liste des tableaux

3.1	Liste de réactions chimiques et physiques importantes dans un plasma de chlore à pression réduite d'après [4] . . . . .	43
3.2	Liste des réactions chimiques et physiques dominantes dans un plasma de chlore à très basse pression ( $< 1$ mtorr), d'après [4] . . . . .	44
4.1	Valeurs tirées des paramètres du modèle obtenues par lissage . . . . .	68

# Liste des symboles

## SIGLES

BST : Titanate de barium et strontium  
DC : Direct Current  
FDEE : Fonction de Distribution en Énergie des Électrons  
HF : Haute fréquence  
IAW : Ion acoustic wave  
IEDF : Ion Energy Distribution Function  
MEB : Microscope électronique à balayage  
QMS : Quadrupole mass spectrometry  
RGA : Reactive gas analysis  
u.m.a. : Unité de masse atomique

## SYMBOLES

$a$  : Constante de proportionnalité en général  
 $a_{i/j}$  : Rapport d'actinométrie  
 $A$  : Gaz réactif d'une réaction chimique  
 $A^*$  : Anisotropie  
 $A(r)$  : Équation de l'enveloppe de la courbe de IAW  
 $A_0$  : Constante  
 $A_{sat}$  : Constante du système ion-matériau  
 $\tilde{A}(T)$  : Terme pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius

AB : Produit volatil issu d'une réaction chimique  
 B : Élément d'une réaction chimique  
 $B_0$  : Induction magnétique  
 $B_{sat}$  : Constante du système ion-matériau  
 C : Constante caractéristique du système ion-matériau  
 $c_S$  : Vitesse du son dans un plasma  
 d : Épaisseur de l'échantillon  
 D : Constante de proportionnalité  
 $D_i$  : Débit du gaz i  
 $D_{tot}$  : Débit total  
 e : Charge élémentaire,  $1.6021 \times 10^{-19} C$   
 $E_a$  : Énergie d'activation de la réaction chimique  
 $E_{dis}$  : Énergie de seuil de déplacement dû aux ions  
 $E_{th}$  : Énergie de seuil de pulvérisation  
 ER : Vitesse de gravure (anglais : Etch-Rate)  
 $ER_{phys}$  : Vitesse de gravure physique  
 $ER_{chim}$  : Vitesse de gravure chimique  
 $ER_L$  : Vitesse de gravure latérale  
 $ER_V$  : Vitesse de gravure verticale  
 EUV : Extreme Ultraviolet (de l'anglais : ultraviolet extreme)  
 $f_e(v)$  : Distribution en vitesse des électrons  
 $F_D$  : Énergie par unité de longueur déposée par impact ionique sur la cible  
 G : Gain à la sortie du multiplicateur  
 h : Distance verticale gravée par rapport à l'interface masque-substrat  
 $I_{act}$  : Intensité d'émission de l'Actinomètre  
 $I_j$  : Intensité d'émission du niveau J excité par impact électronique  
 $I_{s,i}$  : Courant de saturation ionique  
 $J_+$  : Flux d'ions positifs  
 $k(T)$  : Fréquence de création du produit de réaction  
 $k_B$  : Constante de Boltzmann,  $1.380658 \times 10^{-23} JK^{-1}$   
 $k_{sat}$  : Taux de désorption spontanée d'une surface saturée  
 l : Distance latérale gravée par rapport à la normale à la surface



$m$  : Ordre d'interférence  
 $M_1$  : Masse de l'ion  
 $M_2$  : Masse de la cible  
 $M_+$  : Masse des ions positifs  
 $M_{Eff}$  : Masse effective  
 $M_i$  : Masse des ions  
 $n^*$  : Nombre de dynodes secondaires  
 $n$  : Indice de réfraction  
 $n_-$  : Densité des ions négatifs  
 $n_+$  : Densité des ions positifs  
 $n_{0+}$  : Densité d'ions positifs à la lisière de la gaine  
 $n_i^0$  : Densité du gaz à puissance 0 W  
 $n_A^*$  : Densité du produit  $A^*$   
 $n_e$  : Densité électronique  
 $N_t$  : Densité de la cible  
 $n_x$  : Densité de l'espèce x  
 $[n]$  : Densité de l'état fondamental  
 $[n_{act}]$  : Densité de l'état fondamental de l'actinomètre  
 $p$  : Probabilité de générer des électrons secondaires par la première dynode  
 $p_g$  : Pression partielle du gaz  
 $P_{abs}$  : Puissance absorbée  
 $p_{act}$  : Pression partielle de l'actinomètre  
 $q$  : Probabilité de générer des électrons secondaires par chaque dynode secondaire  
 $RR$  : Taux de redépôt  
 $s$  : Épaisseur de la gaine  
 $S_n$  : Probabilité de réaction entre les atomes neutres de la phase gazeuse et le matériau  
 $S_{nuc}$  : Section efficace d'Arrêt nucléaire de la cible  
 $T_e$  : Température électronique  
 $T_i$  : Température ionique  
 $u_x$  : Vitesse de Bohm de l'espèce x  
 $V_0$  : Différence de potentiel dans la gaine  
 $v_A$  : Vitesse de l'espèce A

$v_B$  : Vitesse de Bohm  
 $V_{bias}$  : Potentiel de polarisation  $v_g$  : Vitesse de groupe  
 $V_f$  Potentiel flottant  $V_p$  : Potentiel plasma  
 $v_{therm}$  : Vitesse thermique  
 $v_\varphi$  : vitesse de phase  
 $Y$  : Rendement de gravure  
 $Y_{chim}$  : Rendement de gravure chimique  
 $Y_{phys}$  : Rendement de gravure physique  
 $Y_{sat}$  : Rendement de gravure sur une surface saturée  
 $Z$  : Nombre de charges  
 $\alpha$  : Facteur de correction empirique de  $F_D$   
 $\alpha_s$  : Facteur d'atténuation de l'onde acoustique  
 $\alpha_x$  : Paramètre représentant de l'efficacité de la transmission du quadrupôle et du détecteur  
 $\beta$  : Nombre d'atome de chlore pour les composé (ex :  $SiCl_\beta$ )  
 $\gamma$  : Facteur de transfert d'énergie  
 $\delta$  : Différence de parcours optique  
 $\epsilon_0$  : Permittivité du vide,  $8.854 \times 10^{-12} Fm^{-1}$   
 $\epsilon$  : Rapport des densité  $n_-/n_+$   
 $\Lambda$  : Constante du système ion-cible  
 $\lambda$  : Longueur d'onde  
 $\lambda_D$  : Longueur de Debye  
 $\nu$  : Fréquence  
 $\nu_{exc}$  : Fréquence d'excitation pour le diagnostic d'onde acoustique  
 $\theta$  : Angle d'incidence  
 $\theta_g$  : Angle de gravure  
 $\theta_n$  : Degré de recouvrement de la surface par des espèces neutres  
 $\theta_p$  : Angle des parois de gravure  
 $\xi_i$  : Proportion relative de l'ion i  
 $\sigma_j(v)$  : Section efficace d'excitation par impact électronique du niveau fondamental vers le niveau j  
 $\tau^+$  : Rapport des températures  $T_i/T_e$

$\tau_d$  : Taux de dissociation

# Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Mme Joëlle Margot d'avoir accepté de diriger mon mémoire. Ses précieux conseils et sa grande grande patience m'ont beaucoup aidé tout au long de ce mémoire. Sa connaissance dans les domaines des plasmas, de leurs diagnostics et de la gravure m'ont été de la plus grande utilité.

Je tiens à remercier M. Michel Moisan dont le cours sur la physique des plasmas m'a convaincu de suivre cette voie.

Merci à M. Guy Ross pour le temps qu'il a pris pour lire ce mémoire ainsi que son excellent cours que j'ai suivi avec intérêt à l'INRS.

Je veux tout particulièrement remercier Luc Stafford, qui m'a familiarisé avec le réacteur-plasma RCE-4, les différents diagnostics que j'ai utilisés et pour l'intérêt pour la gravure qu'il a su me communiquer. Je voudrais le remercier particulièrement pour son soutien lors du ISPC-17, où il a réussi à alléger mon stress en me disant que personne ne m'écouterait vraiment lors de ma présentation. Merci !

Je remercie mes nombreux collègues de bureau : Thomas, Jérôme, Laurent, Olivier et Jean-Sébastien (le seul qui n'a pas quitté ou changé de bureau). Je remercie particulièrement Jean-Sébastien qui a toujours réussi à me surprendre et à me faire rire.

Merci à Karim, pour ces magnifiques échanges que nous avons eu dans les corridors, merci à Eduardo pour tous les rires et un merci très particulier à Karl, qui a fait un travail incroyable sur les courbes de sondes.

Je remercie mes parents pour m'avoir donné le goût d'étudier et de faire ce que j'aimais.

Je suis reconnaissant à M. Paul Ndionne pour le masque qu'il m'a prêté et je veux souligner le travail de soutien de nos techniciens, Martin Robert, Robert Martel et Jean-Sébastien Mayer.

Et un merci très particulier à ma copine, qui m'a soutenu dans les moments plus difficiles de ces années et qui sans elle ce mémoire serait rempli d'erreurs du type "...les valeurs sommes déjà connues" et "...sont type change...". Merci

À Princesse,  
Poussin,  
et Romy

# Chapitre 1

## Introduction

Le besoin pour l'industrie micro-électronique de diminuer la taille des dispositifs a fait surgir de nouveaux défis. Atteindre la taille des motifs requise pour les dispositifs de demain demandera une précision de dizaines d'atomes. À cet égard, la photolithographie a progressé de manière importante et on se doit de poursuivre les efforts en matière de procédé de gravure. Pour être utile et implantable, un procédé doit posséder plusieurs qualités. En particulier, il doit être rapide, ne pas causer de dommages au reste de l'échantillon et assurer une gravure directionnelle.

Bien que les plus grands défis en matière de gravure par plasma soient dans le domaine des nouveaux matériaux, principalement celui des oxydes complexes, la gravure de matériaux plus simples comme les métaux (Cu, Au, Pt, Al, etc.) ou celle de matériaux traditionnels comme le silicium (Si) et l'oxyde de silicium ( $SiO_2$ ) est encore mal comprise. Un des objectifs poursuivis dans ce travail est d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de gravures du  $SiO_2$ , notamment par la validation d'un modèle récemment élaboré par Stafford *et al.* [7]

Dans ce travail, nous avons caractérisé la gravure physico-chimique de Si et de  $SiO_2$  dans un plasma de divers mélanges  $Ar - Cl_2$ . Nous commencerons par examiner les propriétés de plasma. Par la suite, nous mesurerons la vitesse de gravure et l'évolution des profils de gravure et nous établirons des liens entre les caractéristiques du plasma et celle

de la gravure.

Le second chapitre sera consacré à l'étude du réacteur, de configuration cylindrique, et à la description des diagnostics utilisés pour le caractériser. Dans le troisième chapitre, nous caractériserons le plasma en nous intéressant spécifiquement à la masse effective des ions, à l'énergie des ions, au flux des espèces neutres et ioniques. De plus, nous caractériserons les profils radiaux des ions positifs, ions négatifs et de la température électronique. Le quatrième chapitre sera consacré à la caractérisation de la gravure physico-chimique de couches minces de  $SiO_2$ . Nous y présenterons une étude de la vitesse et des profils de gravure en fonction des paramètres et des caractéristiques du plasma. Finalement, nous concluons ce travail au chapitre cinq.

## 1.1 Vitesse de gravure

### 1.1.1 Mécanismes de gravure

La gravure est le procédé par lequel une quantité de matière est enlevée de la surface d'un matériau. Les procédés peuvent être de nature chimique, physique ou une combinaison des deux. La gravure chimique consiste à placer l'échantillon dans un milieu contenant des neutres et ions réactifs par rapport à la couche à graver, ce qui conduit à la formation de composés volatils. Lorsque les réactifs sont bien choisis, la vitesse de gravure peut être très élevée. Cependant, elle est isotrope (sauf certains cas spécifiques) c'est-à-dire que la vitesse de gravure est la même dans toutes les directions. Par opposition à la gravure chimique, on trouve la gravure physique. Celle-ci concerne les phénomènes par lesquels des particules, comme des ions, bombardent la surface pour y déloger des atomes et molécules par collisions. La gravure physique est généralement moins rapide que la gravure chimique, mais elle peut être davantage directionnelle, et de ce fait anisotrope. Le plus grand risque associé à la gravure physique est la possibilité que des particules très énergiques causent des dommages structurels au matériau. Bien que la gravure chimique et physique puissent être réalisées par différents moyens, seul le plasma permet d'effectuer, si nécessaire, les deux de manière simultanée.



Certains matériaux restent très difficiles à graver de façon performante. En effet, les ions de basse énergie sont incapables de briser les liaisons de surface alors que les ions de haute énergie peuvent endommager la structure du matériau. Par ailleurs, les produits des réactions chimiques peuvent être non volatils. Pour de tels matériaux, il faut conjuguer les deux types de gravure. On parle alors de gravure physico-chimique ou chimique assistée par les ions. Cette gravure fonctionne de deux manières : les ions fournissent l'énergie nécessaire à la désorption des composés non volatils en brisant des liaisons ou en créant des dommages à la surface, ce qui favorise certaines réactions chimiques.

### 1.1.2 Photolithographie

La lithographie est une technique de reproduction de motifs prédéterminés sur une surface quelconque. Ce procédé est appliqué dans plusieurs domaines : photographie, impression, arts et en traitement de surface. Il existe plusieurs méthodes de lithographie, mais nous nous concentrerons sur la photolithographie qui utilise de la lumière de faible longueur d'onde (UV, EUV, rayon X) pour développer une photo-résine (composé polymérique) servant à reproduire le motif sur la surface. Le principal objectif de la photolithographie est de transférer des motifs selon une géométrie précise et avec une haute résolution sur une superficie aussi grande que possible. La photolithographie possède plusieurs avantages sur les autres formes de lithographie (lithographie par faisceau d'électron, nano-impression, lithographie laser), elle est en effet rapide (temps d'exposition  $\sim 45s$ ), les sources UV sont fiables et efficaces, le montage est simple et les coûts faibles. Toutefois, elle ne permet pas de reproduire des motifs de petite dimension ( $\leq 100$  nm).

La figure 1.1 illustre les étapes usuelles de la photolithographie. La lumière UV modifie la structure de la chaîne polymérique de la photo-résine, la rendant plus ou moins soluble, selon qu'elle soit positive ou négative. Plusieurs techniques ont été développées pour améliorer la résolution ultime.

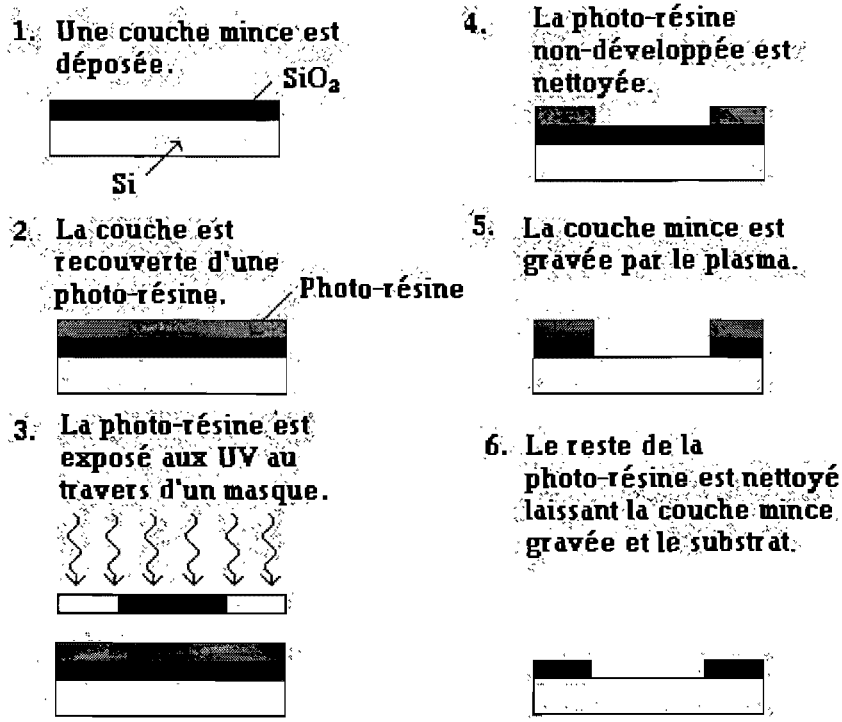


FIG. 1.1 – Étape de photolithographie

### 1.1.3 Caractérisation de la gravure

Les grandeurs qui caractérisent le procédé de gravure sont la vitesse de gravure (etch rate :  $ER$ ), l'anisotropie ( $A$ ), la sélectivité et l'uniformité. La vitesse de gravure est définie comme la quantité de matériau gravée par unité de temps et elle est souvent exprimée en  $\text{\AA}/\text{min}$ . Dans tous les procédés, on cherche à maximiser la vitesse de gravure.

L'anisotropie dépend des vitesses de gravure latérale et verticale. Lorsque ces vitesses sont les mêmes, on dit que la gravure est isotrope. L'anisotropie,  $A$ , est définie comme :

$$A = 1 - \left( \frac{ER_L}{ER_V} \right) = 1 - \left( \frac{l}{h} \right) \quad (1.1)$$

où  $ER_L$  et  $ER_V$  sont respectivement la vitesse de gravure latérale et la vitesse de gravure verticale,  $l$  la distance latérale gravée par rapport à la normale et  $h$  la distance verticale gravée par rapport à l'interface entre le substrat et le masque. Dans le cas  $A=1$ , la gravure est parfaitement anisotrope alors que si  $A=0$ , la gravure est parfaitement isotrope.

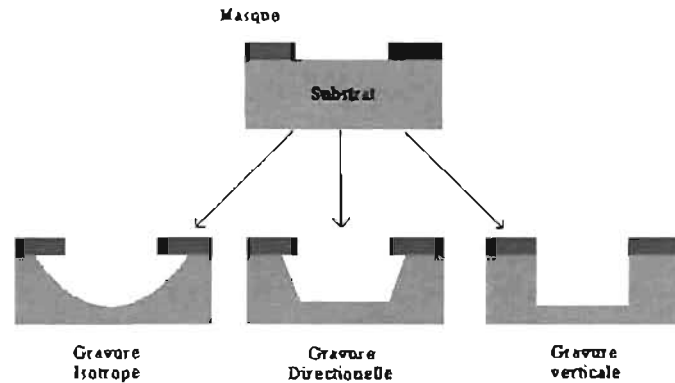


FIG. 1.2 – Profils présentant des anisotropies différentes

La grandeur qui caractérise cet effet est appelée verticalité. La forme des profils obtenus peut être due à plusieurs effets : les ions peuvent frapper la surface avec un certain angle, ils peuvent être réfléchis sur les parois ou les particules éjectées peuvent être redéposés. La verticalité est exprimée par l'angle de gravure  $\theta_g$  défini comme :

$$\theta_g = \left(\frac{\pi}{2}\right) - \arctan\left(\frac{l}{h}\right) \quad (1.2)$$

Pour une gravure parfaitement verticale  $l=0$  et  $\theta_g = 90^\circ$ .

### Gravure physique

La gravure physique, aussi appelée pulvérisation, est le procédé par lequel des atomes sont enlevés d'une surface sous l'effet d'un bombardement par des ions plus ou moins énergiques. Une quantité importante caractérisant la pulvérisation est le rendement de pulvérisation, défini comme le nombre moyen d'atomes délogés de la cible par particule

incidente :

$$Y = \left( \frac{\text{atomes délogés}}{\text{particules incidente}} \right). \quad (1.3)$$

Les particules incidentes peuvent être des atomes, des molécules, neutres ou chargés, des électrons ou même des photons (dans le cas d'un laser). Le rendement de pulvérisation dépend de plusieurs facteurs : l'énergie, la masse et l'angle d'incidence des particules incidentes ainsi que leur masse, l'orientation et la structure cristalline, l'énergie de liaison de la cible. Il est à noter que le rendement de pulvérisation peut être considéré comme indépendant de la température de la cible.

Lorsque l'énergie des particules incidentes est inférieure à une certaine énergie de seuil, aucune pulvérisation n'a lieu. Cette énergie seuil est généralement voisine de 20 eV à 40 eV sous incidence normale. Au-dessus de ce seuil, le rendement augmente jusqu'à atteindre un large maximum qui se situe entre 5 et 50 keV.

La pulvérisation est rarement due à une collision unique, mais plutôt à une suite de collisions (cascade de collision) où il y a échange d'énergie, de quantité de mouvement ou diffusion entre les ions incidents et les atomes de la matrice dans lequel ils sont, il est éjecté. Cette énergie peut résulter soit d'une collision directe (fig.3a : single knock-on regime), d'une collision indirecte venant du déplacement d'un atome voisin (fig.3b : linear cascade regime), ou du fait que la majorité des atomes du volume est en mouvement (fig.3c : spike regime).

Plusieurs modèles décrivent le parcours des ions dans le matériau, mais leur complexité les rend peu accessibles ou lents à utiliser. Dans les circonstances, des modèles analytiques simples peuvent s'avérer des outils très utiles. Sigmund a développé un modèle basé sur l'hypothèse que les interactions ion-matériau sont toutes des collisions binaires élastiques, ce qui est bien vérifié pour les ions lourds (i.e. Ar+, Kr+, etc.) et les faibles énergies (< 1 keV). Dans ce cas, le rendement de pulvérisation,  $Y$ , est défini comme :

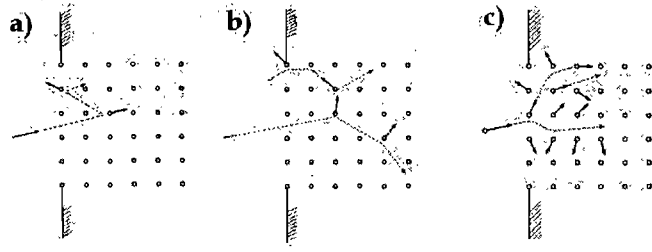


FIG. 1.3 – Les différents régimes de pulvérisation. a) Collision directe; b) Collision indirecte; c) Mouvement du volume des atomes. Les régimes sont tirés de Sigmund [5]

$$Y = \Lambda F_D(E) \quad (1.4)$$

où  $\Lambda$  est une constante reliée au système ion-cible et qui dépend donc de la masse et du numéro atomique de l'ion et de l'énergie de liaison du matériau.  $F_D$  est l'énergie par unité de longueur déposée par impact ionique à la surface de la cible et elle s'exprime comme :

$$F_D = \alpha N_t S_{nuc}(E) \quad (1.5)$$

où  $N_t$  est la densité des atomes de la cible,  $\alpha$  un facteur de correction empirique et  $S_{nuc}(E)$ , la section efficace du pouvoir d'arrêt nucléaire de la cible, laquelle dépend de l'énergie des ions incidents et du facteur de transfert d'énergie entre l'ion et le matériau  $\gamma$  :

$$\gamma = \left( \frac{4M_1M_2}{M_1 + M_2} \right)^2 \cos^2(\theta) \quad (1.6)$$

avec  $M_1$  la masse de l'ion et  $M_2$  la masse de l'atome de la cible. Winters et Taglauer [2] ont démontré qu'à basse énergie,  $S_{nuc}$  varie comme la racine carrée de l'énergie des ions. Pour caractériser le seuil de pulvérisation, Matsunami *et al* [3] proposent une fonction qui, combinée avec l'expression du rendement,  $Y$  (eq. 1.4) donne

$$Y(E) = C(\sqrt{E} - \sqrt{E_{th}}) \quad (1.7)$$

où  $C$  est une constante caractéristique du système ion-matériau considéré. Nous voyons donc que le rendement de pulvérisation est proportionnel à la racine carrée de l'énergie des ions incidents. Des exemples sont présentés sur la fig. 1.4 pour différents ions incidents et différentes cibles.

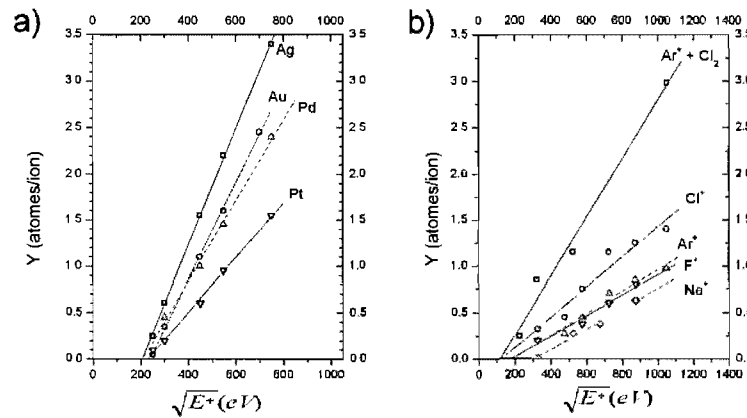


FIG. 1.4 – A) rendement de pulvérisation de différents métaux par l'ion Ar<sup>+</sup>. B) Rendement de pulvérisation du Si avec différents types d'atomes incidents. Données tirées de C. Steinbrüchel [8].

Le paramètre le plus fréquemment utilisé en gravure est la vitesse de gravure (épaisseur gravée par unité de temps) qui, contrairement au rendement de pulvérisation,  $Y$ , est directement mesurable. Dans le cas de la pulvérisation, la vitesse de gravure est définie comme

$$ER_{phys} = \left( \frac{J_+ Y}{N_t} \right) \quad (1.8)$$

où  $J_+$  est le flux d'ions positifs incidents sur la surface et  $N_t$  la densité d'atomes du matériau. Cependant, un aspect important à considérer est le redépôt d'atomes du matériau sur le substrat. En effet, des collisions neutre-neutre au voisinage du substrat permettent à certains atomes éjectés de se redéposer sur le substrat [4], réduisant ainsi

la vitesse de gravure. Tenant compte de ce phénomène, par le biais du taux de redépôt (RR), nous pouvons récrire l'expression de la vitesse de gravure sous la forme

$$ER_{phys} = (1 - RR) \left( \frac{J_+ Y}{N_t} \right) \quad (1.9)$$

Dans le cas où les ions proviennent d'un plasma, la densité de courant ionique  $J_+$  se définit comme :

$$J_+ \approx n_{0+} v_B \quad (1.10)$$

où  $n_{0+}$  est la densité d'ions positifs à la lisière de la gaine et  $v_B$  la vitesse de Bohm. La vitesse de Bohm a deux expressions différentes selon que le plasma est soit électropositif ou électronégatif, à savoir

$$v_B \approx \sqrt{\frac{k_B T_e}{M_+}} \quad (\text{plasma électro-positif}) \quad (1.11)$$

et

$$v_B \approx \sqrt{\frac{k_B T_e}{M_+} \left( \frac{1 + \left(\frac{n_-}{n_e}\right)}{1 + \left(\frac{n_-}{n_e}\right) \left(\frac{T_i}{T_e}\right)} \right)} \quad (\text{plasma électro-négatif}) \quad (1.12)$$

$\epsilon = \frac{n_-}{n_e}$  étant le rapport des densités ionique et électronique et  $T_e$  et  $T_i$  respectivement les températures électronique et ionique du plasma.

De plus,  $J_+$  est aussi déterminé par la loi de Child-Langmuir :

$$J_+ = \frac{4}{9} \epsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{M_+}} \frac{V_0^{3/2}}{s^2} \quad (1.13)$$

où  $s$  est l'épaisseur de la gaine et  $V_0$  la différence de potentiel dans la gaine. En isolant  $s$  dans l'éq. 1.13 et en utilisant la relation 1.10, nous trouvons que l'épaisseur de la gaine,  $s$ , est donnée par :

$$s = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_D \left( \frac{2V_0}{T_e(\text{eV})} \right)^{3/4} \quad \text{avec} \quad \lambda_D^2 = \frac{\epsilon_0 k_B T_e}{ne^2}. \quad (1.14)$$

En substituant ces équations dans l'éq. 1.14 dans 1.13, nous trouvons que :

$$J_+ = \frac{\epsilon_0}{\lambda_D^2} \sqrt{\frac{e}{M_+}} T_e^{3/2} \quad (1.15)$$

où  $T_e$  est exprimé en eV. En substituant l'éq. 1.15 dans l'éq. 1.9, nous pouvons récrire l'expression de la vitesse de gravure comme étant :

$$ER_{phys} = (1 - RR) \frac{\epsilon_0}{\lambda_D^2} \sqrt{\frac{e}{M_+}} T_e^{3/2} \frac{Y_{phys}}{N_t} \quad (1.16)$$

Nous voyons que la vitesse a une dépendance en racine carrée par rapport à l'énergie des ions, tout comme le rendement de pulvérisation. Cependant, lorsque la cible est composée de plusieurs éléments (ex.  $SiO_2$ ,  $BaSrTiO_3$ , etc.), l'expression du rendement de pulvérisation est la somme des rendements individuels de chaque élément [5].

### Gravure chimique

La gravure chimique est l'enlèvement de composés de la cible suite à des réactions chimiques entre les atomes de la cible et les atomes neutres réactifs du milieu. La gravure chimique est le type de gravure le plus sélectif, puisque qu'il est possible de contrôler les réactions chimiques ayant lieu dans le réacteur en ajustant les conditions thermodynamiques. Contrairement à la pulvérisation, où des produits de réactions non volatils sont éjectés par le bombardement ionique, la gravure chimique requiert la formation de composés volatils. Généralement, une gravure purement chimique est isotrope, ce qui selon le procédé, est désirable ou non. Toutefois, il faut noter que les gaz halogènes gravent les composés III-V selon les plans cristallographiques de ces matériaux, ce qui permet donc d'atteindre une anisotropie [6].



Comme nous l'avons dit plus tôt, la gravure chimique est due à des réactions chimiques entre les espèces réactives du plasma et la surface du matériau. Dans le cas de réactions chimiques simples, le respect de la stoechiométrie est défini comme suit :



où A est le gaz réactif, B le matériau et AB le produit volatil. Dans les cas les plus simples, la désorption du produit volatil suit sa formation. La désorption étant spontanée, la réaction est limitée par la formation du produit. Dans le cas d'une réaction de premier ordre dans laquelle la concentration du matériau ne change pas lors de la réaction, le taux de formation des produits s'exprime comme [6] :

$$\frac{dn_{AB}}{dt} = k(T)n_A \quad (1.18)$$

où k est la fréquence de création du produit AB et  $n_A$  la densité du gaz réactif. La constante k dépend de la température conformément à la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = \tilde{A}(T)e^{-E_a/k_B T} \quad (1.19)$$

où T est la température du la cible,  $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction chimique,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $\tilde{A}(T)$  le terme pré-exponentiel, dépend de la vitesse moyenne des particules réactives. En admettant que la vitesse des particules reste voisine de la vitesse thermique,  $\tilde{A}(T)$  est proportionnelle à  $T^{1/2}$ . Nous pouvons alors récrire k(T) comme suit :

$$k(T) = Dv_A e^{-E_a/k_B T} \quad (1.20)$$

où D est une constante de proportionnalité et  $v_A$  la vitesse de l'espèce A. En remplaçant l'éq. 1.20 dans l'éq. 1.18, nous obtenons

$$\frac{dn_{AB}}{dt} = Dv_A n_A e^{-E_a/k_B T} \quad (1.21)$$

Le flux d'atomes neutres réactifs vers la surface étant  $J_A = v_A n_A / 4$  et en supposant que la gravure est limitée par la formation du produit AB, la vitesse de gravure s'exprime sous la forme de :

$$ER = DJ_A e^{-E_a/k_B T} \quad (1.22)$$

Nous remarquons que, d'après ce modèle, la vitesse de gravure dépend principalement du flux d'atomes neutres réactifs, de l'énergie d'activation de la réaction chimique et de la température du matériau.

### Gravure physico-chimique

Il est très rare que la gravure de matériaux ne soit que physique ou chimique. Depuis quelques décennies, on sait qu'il existe un phénomène de synergie lorsqu'il y a présence d'ions et d'atomes neutres réactifs [7]. Cet effet nous indique que la présence d'ions et de neutres réactifs favorise de nouveaux mécanismes de gravure. La figure 5 nous montre très bien que la vitesse de gravure physico-chimique n'est pas la somme de la vitesse de gravure physique et de la vitesse de gravure chimique,  $ER_{phys-chim} \neq ER_{phys} + ER_{chim}$ . Mais quel est le mécanisme responsable de cette synergie ?

Des auteurs, dont Gottscho et al. [9], ont tenté de modéliser les mécanismes et le phénomène de la gravure physico-chimique. Ces modèles décrivent bien la dépendance de la gravure par rapport au flux ionique et au flux des espèces neutres. Cependant, la dépendance en énergie n'est pas décrite de manière explicite. Il est généralement pris pour acquis que la vitesse de gravure varie comme le rendement de pulvérisation, c'est-à-dire est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie. Cependant cette dépendance n'est pas universelle et est clairement non valide dans le cas du  $SiO_2$  et du  $ZnO$  dans un plasma avec une chimie chlorée ou fluorée [10] comme l'illustre la Fig. 1.6. Cette déviation entre

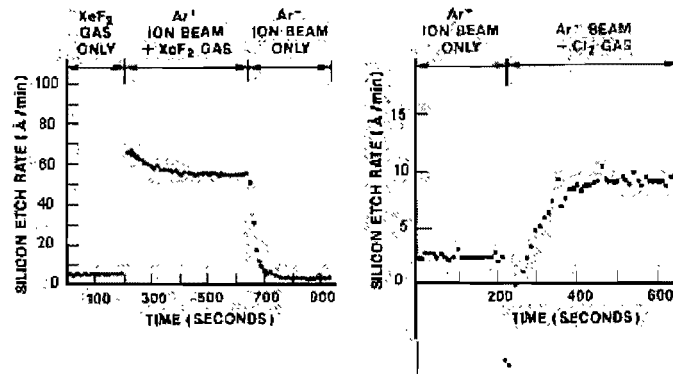


FIG. 1.5 – Démonstration expérimentale de l'effet de synergie entre les mécanismes physiques et chimiques lors de la gravure du Si d'après [7] : a) Ions  $\text{Ar}^+$  avec  $\text{XeF}_2$  comme gaz réactif ; b) Ions  $\text{Ar}^+$  avec  $\text{Cl}_2$  comme gaz réactif

un modèle avec dépendance en racine carrée et les résultats expérimentaux est due à la dépendance en énergie du taux de recouvrement de la surface par les espèces neutres, qui est considéré par le modèle donnant lieu à la courbe en trait plein.

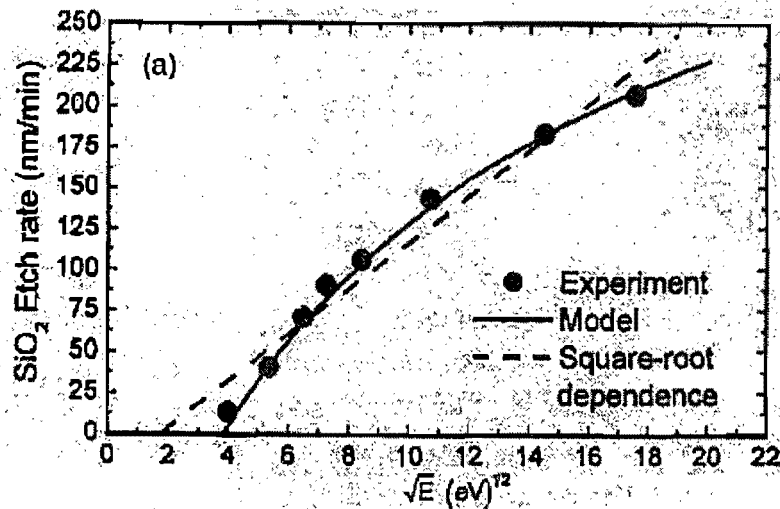


FIG. 1.6 – Influence de l'énergie des ions sur la vitesse de gravure du  $\text{SiO}_2$  dans un plasma chloré d'après Stafford *et al.* [10]

Afin de mieux décrire la vitesse de gravure dans ces conditions, il a été proposé qu'elle dépende simultanément de l'énergie des ions, du flux ionique et du flux de neutres. Cette

approche décrit avec davantage de précision la vitesse de gravure. De plus, l'impact de réactions souvent négligées, telle que la désorption spontanée, semble affecter la vitesse de gravure. L. Sha et J.P. Chang [11] ont démontré que lorsque l'énergie des ions incidents est faible, nous observons un second régime de gravure, qui n'était aucunement décrit par les modèles existants. L. Stafford *et al.* [10] ont proposé un modèle [10] où la gravure est due à deux phénomènes : la désorption de produits non volatils ( $J_+Y_{sat}$ ) et celle de produits volatils ( $k_{sat}$ ). La vitesse de gravure s'écrit alors sous la forme combinée

$$ER = \frac{(J_+Y_{sat} + k_{sat})/N_t}{1 + \beta (J_+Y_{sat} + k_{sat})/J_nS_n}, \quad (1.23)$$

avec

$$Y_{sat} = A_{sat} \left( \sqrt{E} - \sqrt{E_{th}} \right). \quad (1.24)$$

À partir de 1.23, nous voyons que la vitesse de gravure sur l'énergie des ions dépend du rapport des flux d'ions et du flux de neutres. Si  $\beta (J_+Y_{sat} + k_{sat}) \ll J_nS_n$  la surface est saturée par les espèces neutres et la vitesse de gravure est alors limitée que par le flux d'ions. Dans ce cas, on a

$$ER = \left( J_+A_{sat} \left( \sqrt{E} - \sqrt{E_{th}} \right) + k_{sat} \right) / N_t. \quad (1.25)$$

Dans ce régime, la vitesse de gravure varie comme la racine carrée de l'énergie des ions. Dans le cas contraire, lorsque  $\beta (J_+Y_{sat} + k_{sat}) \gg J_nS_n$ , la surface est privée d'espèces neutres et la vitesse de gravure se réduit à

$$ER = J_nS_n/\beta N_t. \quad (1.26)$$

La vitesse de gravure est limitée par le flux d'espèces neutres et devient alors indépendante de l'énergie des ions. Nous avons fait l'hypothèse que les ions possèdent une

fonction de distribution monoénergétique du type  $E = (V_p - V_f) + V_{bias}$ , où  $V_p$  est le potentiel plasma,  $V_f$  le potentiel flottant et  $V_{bias}$  le potentiel de polarisation. La figure 1.6 indique que  $k_{sat} \gg J_+ Y_{sat}$  et que les réactions de désorption spontanée sont négligeables face aux réactions assistées par les ions. Cependant, Sha et Chang [11] ont obtenu la vitesse de gravure pour du Si et  $SiO_2$  dans un plasma de  $Cl_2$ . Leurs résultats, présentés à la figure 1.7, montrent deux régimes distincts en fonction de l'énergie des ions. L'équation 1.23 ne suffit clairement pas à expliquer ce phénomène.

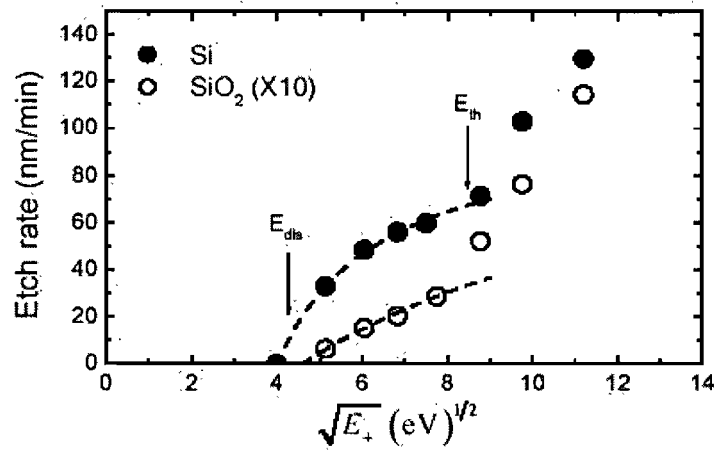


FIG. 1.7 – Influence de l'énergie des ions sur la vitesse de gravure du Si et de  $SiO_2$  dans un plasma chloré. Les données expérimentales sont issues de [11]. Le pointillé correspond aux équations 1.23 et 1.27

Pour tenter d'améliorer l'équation 1.23, nous supposons que contrairement à la gravure chimique spontanée,  $k_{sat}$  dépend aussi du flux ionique, de la masse ionique et de l'énergie des ions, en présence de bombardement ionique, puisqu'il augmente la mobilité des espèces adsorbées. Ceci tient compte de réactions chimiques dont les produits de réaction sont volatils ( $SiCl_4$  dans notre cas) et qui désorbent donc de manière spontanée. Ce mécanisme de gravure fût proposé par Coburn et Winters [12] et il est le résultat de la formation d'espèces faiblement liées, accroissant le taux de réactions chimiques à la surface et augmentant la concentration d'espèces neutres dans les premières couches atomiques sous la surface [13, 14]. En traitant ces deux effets avec un taux de réaction différents,  $k_{sat}$  s'exprime :

$$k_{sat} = J_+ \eta_{sat} \quad (1.27)$$

où  $\eta_{sat}$  est le nombre d'atomes déplacés par ion incident. L'expression complète de  $\eta_{sat}$  dépend de la section efficace pour le déplacement ionique assisté par les ions; qui pour  $E_+ \leq 1keV$ , possède une dépendance en racine carrée de l'énergie des ions [8]. Alors,  $\eta_{sat} = \beta_{sat} (\sqrt{E_+} - \sqrt{E_{dis}})$ , où  $\beta_{sat}$  est une constante qui dépend des ions et du matériau,  $E_{dis}$  étant le seuil d'énergie de déplacement ionique.

Pour le cas où  $E_{dis} < E_+ < E_{th}$ , où  $E_{th}$  est l'énergie de seuil du matériau, la gravure est le résultat de réactions chimiques assistées par les ions menant à la formation de produits volatils. Cependant, pour  $E_+ > E_{th}$ , la gravure est le résultat de la désorption de produits non volatil, assistée par les ions et de réactions chimiques assistées par les ions menant à la formation de produits volatils, avec des importances relatives pouvant être exprimées par les constantes  $A_{sat}$  et  $B_{sat}$ . Si  $A_{sat} < B_{sat}$  nous nous attendons à ce que  $SiCl_4$  soit le principal produit de désorption, alors que si  $A_{sat} > B_{sat}$  nous nous attendons à ce que  $SiCl_2$  soit le principal produit de désorption.

De plus, si la pulvérisation physique devient un mécanisme important dans la gravure, l'équation ( 1.25) doit être modifiée pour en tenir compte. Dans un article récent[7], les auteurs tiennent compte de la pulvérisation et du taux de redépôt en proposant l'équation suivante :

$$ER = (1 - RR) \frac{J_+ Y_{phys}}{N_t} (1 - \theta_n) + \frac{J_+ Y_{sat}}{N_t} \theta_n \quad (1.28)$$

où  $Y_{phys}$  est le rendement de pulvérisation physique,  $Y_{sat}$  est le rendement de gravure assistée par les ions sur une surface saturée en espèces neutres réactives,  $RR$  est le taux de redépôt et  $\theta_n = (1 + \beta J_+ Y_{sat} / S_n J_n)^{-1}$  est le taux de recouvrement de la surface par des espèces neutres, où  $J_n$  est le flux de neutres,  $J_+$  est le flux ionique,  $S_n$  la probabilité de réaction entre un neutre et la surface et  $\beta$  le nombre de neutres réactifs désorbés pour chaque produit de réaction AB réactif.

# Bibliographie

- [1] Stafford, L. Pearton, S.J. ; Margot, J. Source : J. Appl. Phys. v 100, **6**,63309 (2006)
- [2] H.F. Winters et E. Taglauer, Phys. Rev.B, **35**, p 2174 (1987)
- [3] N.Matsunami, Y.Yamamura, Y. Itikawa, N.Itoh, Y.Kazumata, S. Miyagawa, M. Morita et R. Shimizu, Radiat. Eff. Lett, **57**(1980)
- [4] S.Delprat, M. Chaker et J. Margot. Jpn. J. Appl. Phys. vol 38, p :4488-4491 (1999)
- [5] P.Sigmund, *Sputtering by ion bombardement I*, Allemagne, 1981, pp 1-71
- [6] D.M. Manos et D.L. Flamm, *Plasma Etching, an Introduction*. Academic Press É-U. 1989 p : 91- 183
- [7] J.W.Coburn et H.F. Winters. J. Appl. Phys. **50**, p :757-763 (1982)
- [8] C. Steinbrüchel, Appl. Phys. Lett. **55**, 1960 (1989)
- [9] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen and D. J. Vitkavagw, J. Vac. Sci. Technol. B, **10**, 2133 (1991)
- [10] L. Stafford, J. Margot, M. Chaker and S.J. Pearton. Appl. Phys. Lett., **87**, 071502 (2005)
- [11] L. Sha and J.P. Chang, JVSTA, **22**, 88 (2004)
- [12] H.F. Winters et J.W.Coburn, Surf. Sci. Rep. **14**, 161 (1992)
- [13] M.F.Barone, D.B.Graves, J. Appl. Phys.**78**, 6604 (1995)
- [14] D.Humbird, D.B.Graves, J. Vac. Sci.Technol. **A22**, 88 (2005)

## Chapitre 2

# Dispositif expérimental et méthodes de caractérisation du plasma

### 2.1 Introduction

Le réacteur à plasma de haute densité (dénommé RCE-4) utilisé pour les présentes expériences a été conçu en 1992, issu d'une collaboration entre l'Université de Montréal et l'INRS-ÉMT de Varennes. Il a donné lieu à plusieurs études ayant trait à la caractérisation du plasma et de la gravure de matériaux menée dans l'argon, le  $Cl_2$  et le  $SF_6$ . En particulier, l'utilisation du  $Cl_2$  a été motivée par l'étude de la gravure de différents oxydes. Les expériences ont été réalisées avec une décharge haute fréquence (HF) entretenue une fréquence de 190 MHz, puisqu'à une telle fréquence, compte tenu de la pression de fonctionnement, les mécanismes de création du plasma sont contrôlés par les collisions, permettant ainsi d'opérer avec ou sans champ magnétique. Dans ce chapitre, nous décrirons de manière détaillée les ondes de surfaces et le plasma créé par celles-ci. Ensuite, nous examinerons les méthodes de diagnostics utilisées pour caractériser les propriétés électriques (ions et électrons) et chimiques (neutres réactifs) du plasma.



## 2.2 Description du réacteur

### 2.2.1 Ondes de surface

En 1959, Trivelpiece et Gould [1] ont découvert l'existence d'ondes EM guidées par une interface plasma-diélectrique le long d'une colonne de plasma entretenue par une décharge en courant continu : les ondes de surface. En 1970, Tuma a montré que les ondes de surface pouvaient être utilisées pour créer un plasma [2]. À partir de 1974, les premiers excitateurs adaptés au lancement d'ondes de surface furent mis au point par Moisan et al [3]. Depuis ce temps, les dispositifs permettant la création de plasma à l'aide d'ondes de surface ont beaucoup évolué et plusieurs modèles ou types différents ont vu le jour. La grande flexibilité des conditions opératoires, pression et nature du gaz, dimensions de la chambre, intensité du champ magnétique et fréquence de l'onde génératrice, sont les raisons principales du succès des plasmas d'onde de surface. Les plasmas créés par onde de surface peuvent être produits dans une large gamme de fréquence : 100 kHz à 40 GHz . La pression peut varier du régime du sous-millitorr jusqu'à plusieurs atmosphères. La dimension de la chambre peut varier grandement : de 0.5 mm jusqu'à plus de 200 mm pour la géométrie cylindrique. La reproductibilité et la stabilité des plasmas d'onde de surface sont des atouts majeurs par rapport à d'autres types de plasma. La physique des plasmas créés par une onde de surface, contrairement aux décharges à haute fréquences classiques (décharges HF) [4, 5], atteint un niveau de compréhension élevé. Les travaux de Ferreira et de ses collaborateurs, au début des années 1980, ont mené à l'établissement d'une base théorique pour les plasmas à pression réduite et en absence de champ magnétique [6]. Depuis, la compréhension des plasmas d'onde de surface s'est étendue aux plasmas à la pression atmosphérique et aux plasmas soumis à un champ magnétique externe [7, 8, 9].

### 2.2.2 Description du réacteur RCE-4

Le réacteur RCE-4 est schématisé sur la figure 2.1. Le montage comporte 2 sections.

- i) Un tube diélectrique de silice fondue qui soutient l'onde de surface. Les dimen-

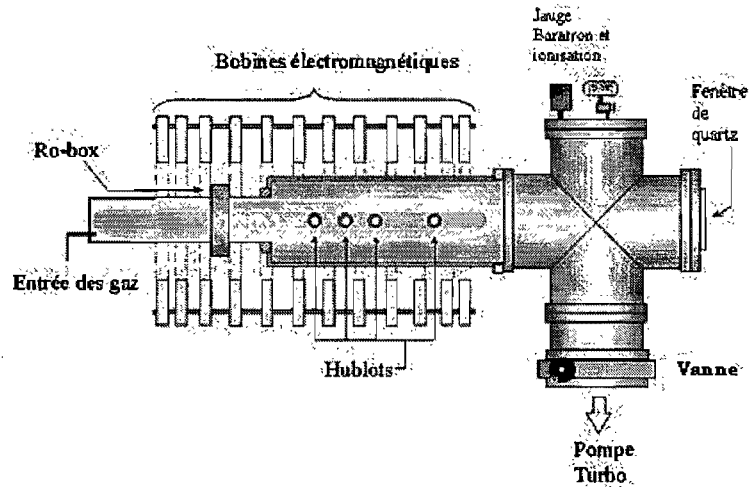


FIG. 2.1 – Schéma du réacteur à plasma de haute densité RCE-4

sions de ce tube sont : 80 cm de longueur, 15.1 cm de diamètre extérieur et 14.5 cm de diamètre intérieur.

ii) Une chambre en acier inoxydable enserrant le tube diélectrique où les moyens de diagnostics sont insérés. Ses dimensions sont : 28 cm de diamètre, 87 cm de longueur jusqu'à la croix et 120 cm jusqu'à la fenêtre de quartz.

Le réacteur est évacué en trois étapes : un vide primaire est effectué par une pompe mécanique sèche à 2 étages Ebara 80X25UERR6M. Le premier étage nous permet d'obtenir un vide de l'ordre du torr et le deuxième étage l'abaisse jusqu'à quelques mtorrs. À partir de cette pression, nous enclenchons une pompe turbomoléculaire Pfeiffer TPH/TPU 2101, traitée pour supporter les gaz corrosifs.

Le réacteur peut être soumis à un champ magnétique axial à l'aide d'une série de 12 bobines électromagnétiques. Les bobines ont 5 cm de largeur et sont espacées de 6 cm, sauf celles aux extrémités qui sont davantage rapprochées pour assurer l'uniformité longitudinale du champ magnétique, compte tenu des effets de divergence du champ B aux extrémités. Un courant variant entre 0 et 700 A circule dans les bobines, ce qui nous permet de contrôler l'intensité du champ magnétique, lequel peut ainsi varier de 0 à 1.4

kG. Les bobines sont refroidies par une circulation d'eau. La puissance HF est fournie à la décharge à l'aide d'un applicateur de champ HP appelé Ro-Box [10] situé à 10 cm de la jonction entre le tube de silice et la chambre d'acier inoxydable. Le Ro-Box est alimenté par un amplificateur HF, qui délivre une puissance variant de 0 à plus de 400 W. L'adaptation d'impédance de la source de plasma à la ligne de transmission peut être ajustée à l'aide d'un piston situé sur le Ro-Box.

### 2.2.3 Le porte-échantillon et la polarisation RF

Pour étudier la gravure, nous avons fait fabriquer un porte-échantillon pouvant être inséré latéralement dans le réacteur. Il possède un diamètre de 3.2 cm et une longueur de 25 cm. Le porte-échantillon est composé de deux parties en acier inoxydable, isolées électriquement par un joint en téflon, à savoir la plaque polarisable et la paroi. Pour éviter une surchauffe du porte-échantillon dû au bombardement ionique, un système de refroidissement à l'eau est utilisé. Ce système permet également de contrôler la température du porte-échantillon et du fait même de l'échantillon. Le refroidissement est indépendant pour les deux parties et la température de l'eau peut varier de 4° à 40° C. La figure 2.2 montre le schéma du porte-échantillon.

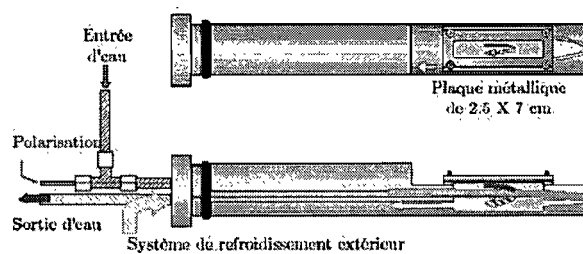


FIG. 2.2 – Schéma du porte-échantillon

Pour fixer nos échantillons sur la plaque polarisable, nous utilisons une laque à base d'argent aux propriétés intéressantes. La laque est un bon conducteur électrique, ce qui évite l'accumulation de charges lors du bombardement ionique, elle demeure à l'état de pâte jusqu'à 1100 K et n'engendre pas de produits volatils par réactions chimiques, ce qui évite de contaminer le plasma lors de la gravure. De plus, elle est facile d'application et

facilement nettoyable, ce qui permet de changer rapidement d'échantillon.

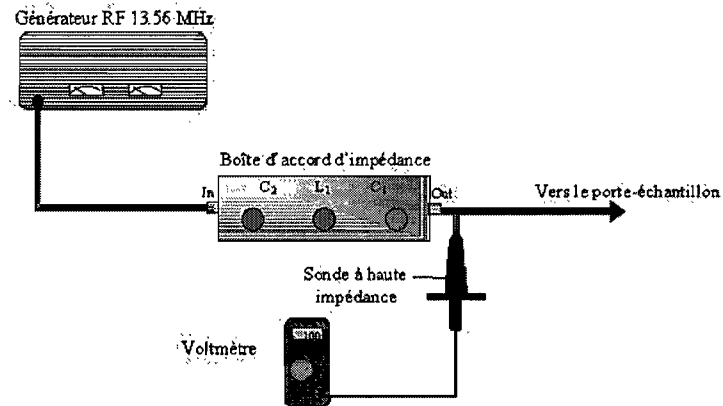


FIG. 2.3 – Schéma du système de polarisation RF pour le porte-échantillon

Nous pouvons appliquer une tension à la plaque polarisable, afin de contrôler l'énergie des ions qui bombardent l'échantillon. La polarisation peut être réglée entre 0 V et 300 V au-dessus de la tension de la gaine. Puisque certains échantillons sont des diélectriques (ex :  $SiO_2$ ) qu'un courant continu ne peut polariser, il faut alors recourir à une polarisation RF (figure 2.3). La polarisation RF s'appuie sur la plus grande mobilité des électrons face à celle des ions positifs [11]. Le signal de polarisation, fourni par un générateur RF à 13.56 MHz, passe dans une boîte d'accord d'impédance (pour minimiser la puissance réfléchie). Le générateur affiche les puissances réfléchie et incidente. Une sonde à très haute impédance permet de mesurer sans perturbation la tension appliquée au porte-échantillon.

Les matériaux isolants perdent graduellement des électrons, ce qui lors de l'application d'une impulsion négative, tend à ramener la tension vers des valeurs plus positives, (figure 2.4a.), le phénomène étant cependant plus rapide pour des impulsions positives. L'application d'un modulé de forme carré à un matériau isolant aura donc pour effet de produire sur le matériau une tension continue de plus en plus négative à chaque période jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur limite, la tension auto-induite (figure 2.4b.), aussi appelée tension d'auto-polarisation.

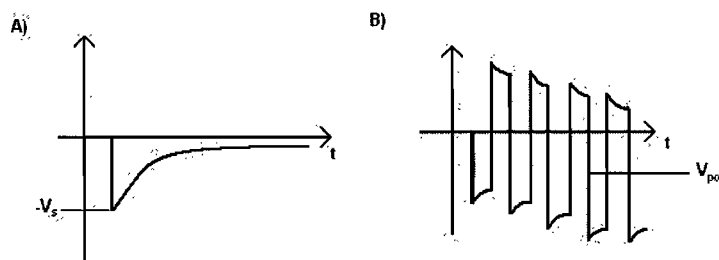


FIG. 2.4 – A) réaction d'un isolant à une impulsion négative de même polarité : B) Réponse d'un diélectrique à un signal modulé de forme carré

## 2.3 Diagnostics des plasmas

Plusieurs méthodes de diagnostic existent pour mesurer les caractéristiques importantes d'un plasma : température électronique, densité électronique, courant ionique, concentration relative des espèces, etc. Les diagnostics utilisés pour la présente étude sont la sonde électrostatique, la spectrométrie de masse, les ondes acoustiques ioniques et quelques méthodes de spectroscopie optique d'émission.

### 2.3.1 Sonde électrostatique

La sonde électrostatique, ou sonde de Langmuir, est l'un des diagnostics les plus utilisés dans les plasmas, car elle très simple à construire et fournit beaucoup d'informations sur les caractéristiques du plasma. Sous sa forme la plus simple, une sonde électrostatique peut être un fil métallique dénudé immergé dans le plasma. La sonde électrostatique permet de déterminer plusieurs paramètres. Cependant, la manière d'obtenir ces paramètres à partir des mesures de sonde électrostatique est loin d'être simple. La théorie classique des mesures de sonde électrostatique dans les plasmas fut d'abord développée par Langmuir et Mott-Smith [12, 13, 14, 15, 16]. Le mode de fonctionnement d'une sonde électrostatique est le suivant la sonde recueille un courant en fonction du potentiel appliqué par rapport au plasma. La courbe courant-tension (I-V) peut être reliée aux caractéristiques du plasma non perturbé de la sonde, à savoir la température électronique,  $T_e$ , la densité électronique  $n_e$  et/ou ionique  $n_+$ , le potentiel du plasma  $V_p$  et la fonction de distribution d'énergie des

électrons FDEE.

Le modèle utilisé pour traiter les courbes de sondes électrostatiques durant notre étude est celui développé par J.E. Allen, R.L.F. Boyd et P. Reynolds (théorie ABR) [17]. Nous tirons  $T_e$  du courant électronique, tandis que  $n_+$  est déterminé à partir du courant de saturation ionique,  $n_e$  étant déduit de la quasi-neutralité du plasma.

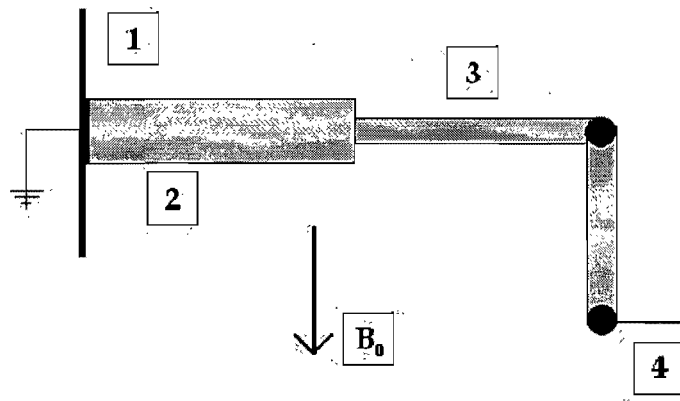


FIG. 2.5 – Schéma d'une sonde électrostatique

La figure 2.5 montre le schéma d'une sonde électrostatique. Celle-ci est le prolongement d'un câble coaxial [3] dont le conducteur interne est relié à un fil de platine de 0.5 mm de diamètre et de 13 mm de longueur (4), constituant la partie active de la sonde celle-ci est orientée perpendiculairement au champ magnétique servant à confiner le plasma. Le conducteur externe est connecté à l'enveloppe en acier inoxydable (3), elle-même reliée à la paroi de la chambre (1). Le diélectrique de la ligne de transmission est de l'alumine (3), matériau constant à l'échauffement.

La figure 2.6 présente une courbe de sonde typique. Pour acquérir une telle courbe, nous appliquons une tension variable de -60 V à 60 V, opération répétée de nombreuses fois pour améliorer le rapport valeur/bruit. La courbe de sonde est constituée de différents régimes. Lorsque la tension est négative par rapport au plasma (partie 1-2), le champ électrique produit par la charge d'espace empêche les électrons d'atteindre la sonde et le

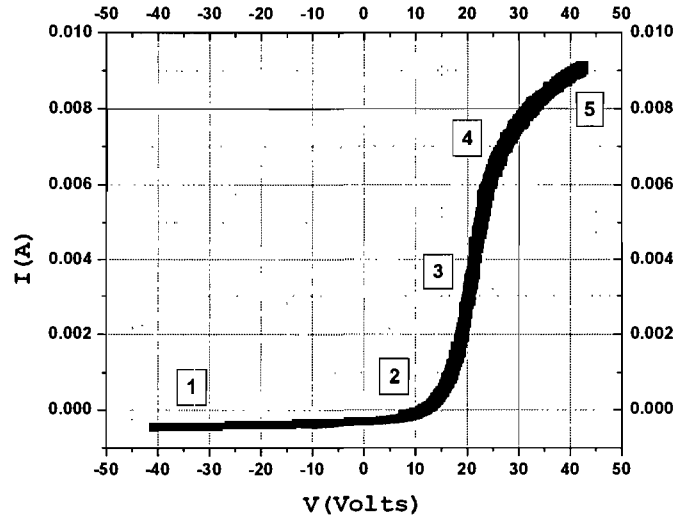


FIG. 2.6 – Courbe de sonde de Langmuir typique

courant recueilli est presque entièrement dû aux ions. Cette partie est appelée zone de courant de saturation ionique. Le courant de saturation ionique est proportionnel à

$$I_{si} \propto n_+ \sqrt{T_e/M_+} \quad (2.1)$$

où  $n_+$  est la densité ionique,  $T_e$  la température électronique et  $M_+$  la masse de l'ion (ou la masse effective dans le cas où il y a plusieurs ions positifs) la masse effective, de ceux-ci est définie comme :

$$M_+ = \left( \sum_i \frac{\xi_i}{M_i} \right)^{-2} \quad (2.2)$$

où  $\xi_i$  est la proportion de l'ion  $i$  et  $M_i$  sa masse. La masse effective peut-être déterminée grâce à la spectrométrie de masse (Voir Sect. 2.3.3, p : 30). Le potentiel pour lequel le courant dû aux ions et celui dû aux électrons se compensent (2) est appelé potentiel flottant : c'est le potentiel auquel toute paroi isolée se fixe spontanément. La partie située entre les points 2 et 4 de la Fig. 2.6 est appelée zone de retardement électronique. Dans

cette partie, au fur et à mesure que la tension  $V$  augmente, un nombre significatif d'électrons vainc la barrière de potentiel et contribue au courant recueilli. Cette partie de la courbe est reliée à la fonction de distribution en vitesses des électrons. Dans le cas d'une distribution maxwellienne, la relation I-V est exponentielle et lorsque représentée sur un graphique semi-logarithmique, l'inverse de la pente fournit la température électronique,  $T_e$ , du plasma. Lorsque le potentiel appliqué à la sonde est nul par rapport au potentiel du plasma (4), alors tous les électrons dont la trajectoire intercepte la sonde sont recueillis. Au-delà de la partie (5), les électrons sont accélérés et le courant ne dépend plus de leur fonction de distribution. Cette partie est appelée zone de saturation électronique. Dans notre cas, le courant de saturation électronique n'est pas utilisé pour l'analyse, pour plusieurs raisons : la sonde cylindrique ne possède pas de saturation à proprement dire. En effet, la présence d'un champ magnétique abaisse le courant électronique à cause du mouvement cyclotronique des électrons, qui réduit leur libre parcours moyen effectif, et finalement la présence d'ions négatifs (pour les gaz électronégatifs), ce qui cause une déformation sur le courant électronique.

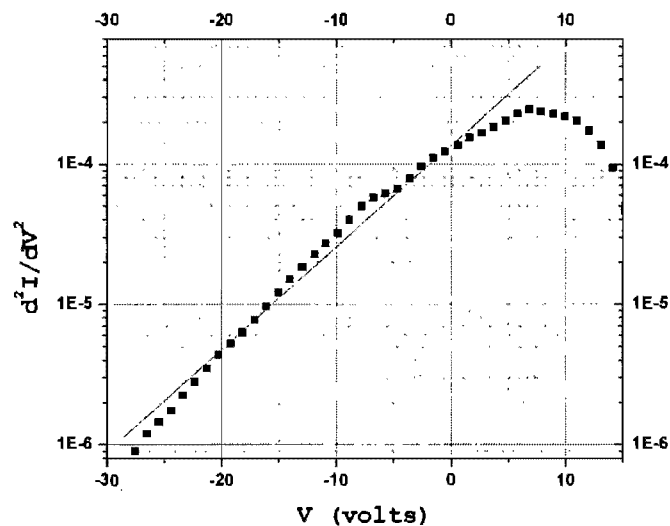


FIG. 2.7 – Fonction de distribution en vitesses des électrons :  $P_{abs} = 250$  W,  $p = 0.5$  mtorr,  $[Cl_2] = 100\%$  (vitesses exprimées en énergie)

Les courbes de sonde nous permettent de vérifier si l'hypothèse d'une distribution des vitesses maxwellienne est raisonnable. À cette fin, nous avons déterminé la dérivée



seconde de la courbe, comme le montre la figure 2.7. Dans l'exemple présenté (Fig. 2.6), la température électronique tirée de l'inverse de la pente est de 5.6 eV. Nous remarquons que la partie montante est presque linéaire ce qui justifie notre hypothèse d'une distribution maxwellienne des vitesses.

### 2.3.2 Ondes acoustiques ioniques

Dans un plasma, la technique la plus couramment utilisée pour déterminer la concentration d'ions négatifs est le photodétachement par laser. Cependant, cette technique demande un laser de forte puissance et un montage complexe à mettre en oeuvre. Une alternative au photodétachement est celle de la propagation des ondes acoustiques ioniques. Dans un plasma électropositif, cette technique permet de déterminer la température électronique à partir de la mesure de la vitesse de phase de l'onde qui est proportionnelle à  $T_e^{1/2}$ . Cependant, D'angelo [18] a montré que dans un plasma électronégatif, la vitesse de phase dépend aussi de la proportion des ions négatifs dans le plasma  $n_-/n_+$ . Nous avons utilisé cette méthode de diagnostic au moyen une technique d'interférométrie similaire à celle utilisée par N. Sato aux ions  $C_{60}^-$  [19].

La détection et l'excitation de l'onde acoustique sont effectuées avec deux antennes planes disposées face à face, perpendiculairement à l'axe du réacteur (donc aux lignes du champ magnétique). Chaque antenne est constituée d'un pièce en platine dont la surface exposée est un disque de 5mm de diamètre. Lors du diagnostic, l'une des antennes est maintenue fixe et l'autre se déplace sur une distance de 1.5 cm. En comparant la phase du le signal recueilli par l'antenne mobile à celui de l'antenne fixe en fonction de la distance entre les deux antennes, on obtient un interférogramme. Le montage expérimental est présenté à la figure 2.8.

La fréquence d'excitation,  $nu_{exc}$ , est choisie de manière à être très supérieure à  $\omega_{ci}$  (ce qui permet de négliger l'influence de  $\vec{B}$ ) et beaucoup plus faible que  $\omega_{pi}$  (pour que l'approximation des grandes longueurs d'ondes soit valide). Nous avons choisi une fréquence de 800 kHz. Puisqu'on s'attend à ce que les ions possèdent une vitesse radiale de dérive, nous avons étudié la propagation de l'onde dans les deux sens (en inversant le rôle des

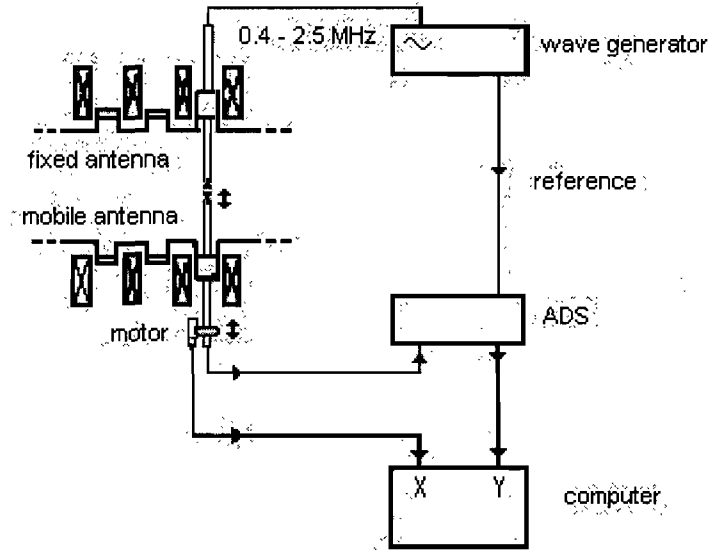


FIG. 2.8 – Montage expérimental pour l'excitation et la propagation des ondes acoustiques ioniques

antennes), ce qui nous permet d'isoler la vitesse de phase de la vitesse de dérive.

La vitesse de phase,  $v_\phi$ , est déterminée à partir de la mesure de la longueur d'onde,  $\lambda$ , en utilisant l'expression 2.3

$$v_\phi = \lambda\nu. \quad (2.3)$$

Quant au rapport  $\epsilon = \frac{n_-}{n_+}$ , on le déduit de la relation [18]

$$v_\phi = c_S \sqrt{\frac{1 + \epsilon}{1 - \epsilon} + 3\tau^+} \pm U \quad (2.4)$$

où

$$c_S = \sqrt{\frac{k_B T_e}{M_+}} \quad \text{et} \quad \tau^+ = \frac{T_i}{T_e}, \quad (2.5)$$

et  $U$  une constante due au mouvement des antennes et de la quasi-neutralité du plasma  $n_+ = n_- + n_e$ . La proximité et la grandeur de la tension appliquées entre les antennes induisent un champ électrique de couplage entre les antennes, appelé couplage capacitif. Les antennes agissent alors comme un condensateur et le signal de l'onde se superpose au couplage capacitif. Une méthode graphique, faisant appel à une fonction polynomiale est ensuite soustraite du signal mesuré afin d'isoler le signal dû à l'onde. Un exemple typique du signal est présenté sur la figure 2.9.

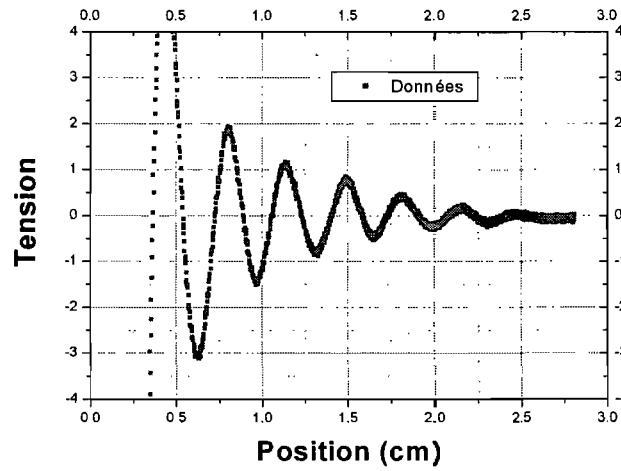


FIG. 2.9 – Courbe typique de propagation des ondes acoustiques ioniques

Dans nos conditions, l'amortissement spatial de l'onde acoustique  $\alpha_s$  est dû à la fois aux collisions et à l'effet Landau. Il est déterminé en supposant que l'enveloppe de la courbe est de la forme :

$$A(r) = A_0 e^{-\alpha_s r} \quad (2.6)$$

En exprimant la valeur absolue du signal en fonction de la distance entre les sondes sur un graphique semi-logarithmique, la pente est alors le coefficient d'atténuation,  $\alpha_s$ . Un exemple est montré à la figure 2.10

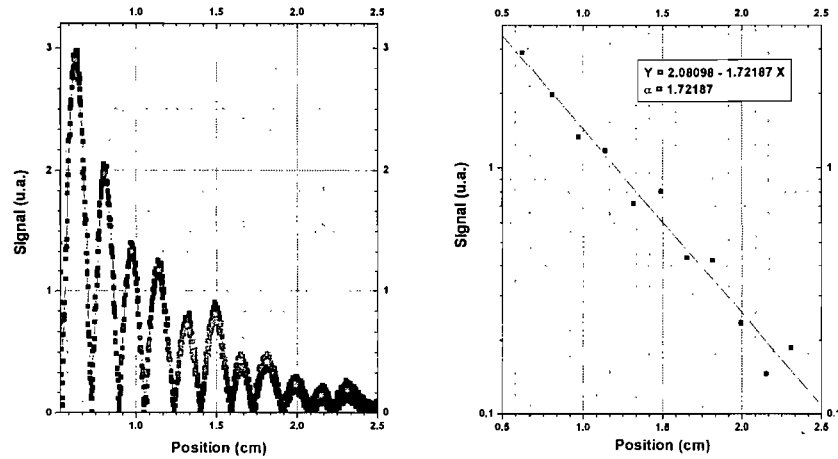


FIG. 2.10 – Exemple de traitement de l’amplitude des ondes acoustiques afin de déterminer leur atténuation

### 2.3.3 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est un terme général qui réfère à un système dans lequel les espèces sont collectées et examinées individuellement. Elle permet d’étudier les espèces neutres et ioniques du plasma et leur rapport  $M/Z$ , leur énergie, leur pression partielle, leur FDEI (fonction de distribution en énergie ionique). La spectrométrie de masse requiert l’acquisition un échantillon du plasma. Le spectromètre de masse doit être maintenu à une pression inférieure aux conditions expérimentales par pompage différentiel ( $10^{-7}$  torr). Les particules pénètrent dans le spectromètre par une ouverture microscopique ( $200 \mu m$  à  $300 \mu m$ ).

La séparation en masse d’ions par un quadripôle électrique impose d’appliquer un signal DC et RF aux tiges cylindriques constituant le quadripôle, tel que montré sur la figure 2.11.

Le système de détection du spectromètre de masse utilisé dans cette étude est un multiplicateur d’électrons. Son fonctionnement est similaire à celui d’un photomultiplicateur avec comme seule différence que la première dynode (qui génère des électrons secondaires avec une probabilité  $p$ ) doit être sensible aux ions et non aux photons. Le potentiel entre

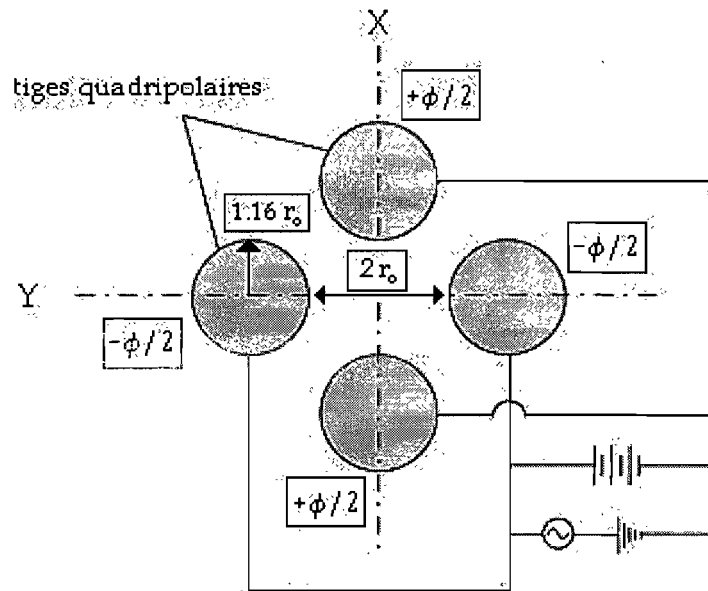


FIG. 2.11 – Schéma du système quadripolaire de filtrage en masse

chaque dynode secondaire est de 100 V et génère des électrons secondaires avec une probabilité  $q$ . Le gain à la sortie du multiplicateur est alors  $G = pq^n$  où  $n$  est le nombre de dynodes secondaires.

L'analyse de la composition du plasma se fait de façon différente pour chaque espèce présente : ions, neutres, radicaux. Les ions sont les plus simples à analyser, car ils pénètrent sans aucune perturbation dans le spectromètre : ils sont naturellement attirés par la chute de potentiel dans la gaine, tandis que la détection des ions négatifs requiert de polariser positivement la première dynode. Il est important de déterminer la distribution en énergie des ions (figure 2.12) avant d'enregistrer un spectre de masse des ions (figure 2.13) de façon à ajuster l'énergie à laquelle le spectre en énergie est fait afin de s'assurer que l'intensité du signal est maximale.

À partir du spectre de masse, nous pouvons déterminer la concentration relative de chaque ion en considérant que le signal recueilli par unité de temps pour une valeur donnée de  $M_i/Z$  a pour expression :

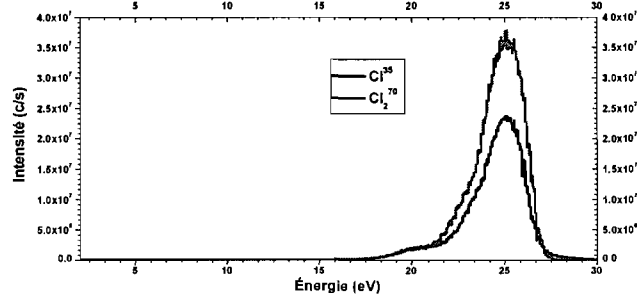


FIG. 2.12 – Exemple de fonction de distribution en énergie des ions (FDIE)

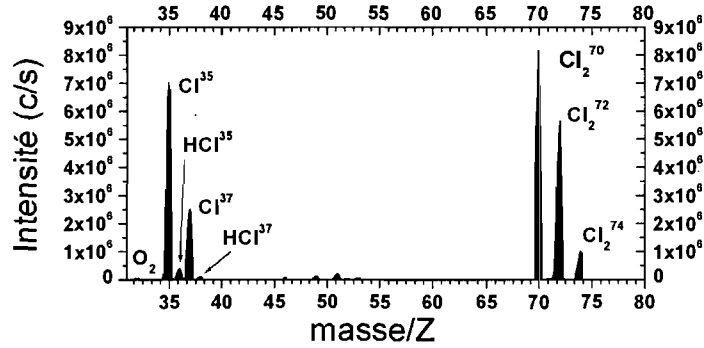


FIG. 2.13 – Exemple de spectre de masse dans un plasma de chlore

$$S_x \propto \alpha_x n_x u_x \quad (2.7)$$

où  $\alpha_x$  est un paramètre dépendant de l'efficacité de la transmission du quadripole et de l'efficacité du détecteur du spectromètre,  $n_x$  la densité de l'espèce ionique  $x$  dans le plasma et où  $u_x$  est sa vitesse de Bohm. Nous pouvons supposer que les paramètres internes du spectromètre sont identiques pour toutes les espèces. De plus, puisque les ions sont accélérés par le système de filtrage, ils acquièrent tous la même énergie cinétique. Sachant que la vitesse de Bohm est :

$$u_x = \sqrt{\frac{k_B T_e}{M_x}}, \quad (2.8)$$

nous pouvons faire le rapport du signal de l'espèce  $x$  et de celui dû aux autres espèces

ioniques de même charge pour aussi déterminer la concentration relative, qui s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{S_x / \alpha_x n_x}{\sum_i S_i / \alpha_i n_i} = \frac{S_x \sqrt{m_x}}{\sum_i S_i \sqrt{m_i}}. \quad (2.9)$$

En connaissant la concentration totale des ions (sonde électrostatique, onde acoustique.), nous pouvons alors déterminer la concentration absolue de chaque espèce dans le plasma.

L'étude des espèces neutres (residual gas analysis, RGA) demande plus de travail, car il est nécessaire d'ioniser les espèces neutres avant de filtrer les ions que nous voulons étudier. Un schéma est présenté à la figure 2.14. Les neutres sont d'abord attirés dans le spectromètre par le gradient de pression. À l'entrée de l'ouverture, un filtre électrostatique permet d'éliminer les ions et de ne laisser que les neutres dans le spectromètre. Ensuite, les espèces neutres passent au travers d'une chambre à ionisation. Celle-ci est composée d'un filament de tungstène émettant des électrons par effet thermo-ionique. Accélérés par un champ électrique, ces électrons servent à ioniser les espèces neutres. Les espèces neutres, maintenant ionisées une fois, peuvent alors être analysées de la même façon que pour les ions du plasma. L'analyse est toutefois compliquée par la diversité des mécanismes de formation des ions qui peut avoir lieu dans le spectromètre de masse.

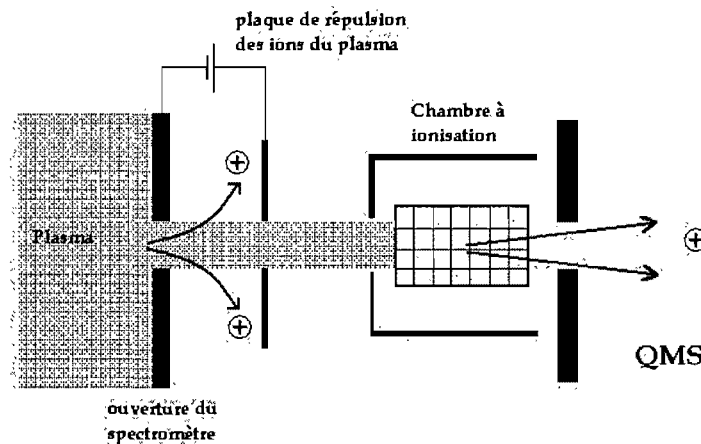


FIG. 2.14 – Schéma de l'ionisation des neutres pour le mode RGA

### 2.3.4 Spectroscopie optique

La spectroscopie optique est constituée d'un ensemble de techniques très utilisées pour le diagnostic des plasmas. La plus utilisée (et la plus ancienne) est la spectroscopie d'émission où l'émission lumineuse du plasma est recueillie et analysée pour obtenir des informations, surtout qualitatives, sur la composition du plasma. Pour obtenir des informations quantitatives sur les espèces présentes, l'actinométrie est une méthode basée sur la spectroscopie qui permet de suivre l'évolution des espèces neutres en fonction des conditions opératoires.

L'émission du plasma est recueillie à l'aide d'une fibre optique ou d'un système de lentilles positionnées visant l'un des hublots de la chambre d'expérience. La lumière est guidée jusqu'à un monochromateur (HR320 : 320 mm de focale et réseau de 2400 traits/mm). Le détecteur, placé à la fente de sortie du monochromateur, est un photomultiplicateur relié à un multimètre ou un détecteur CCD.

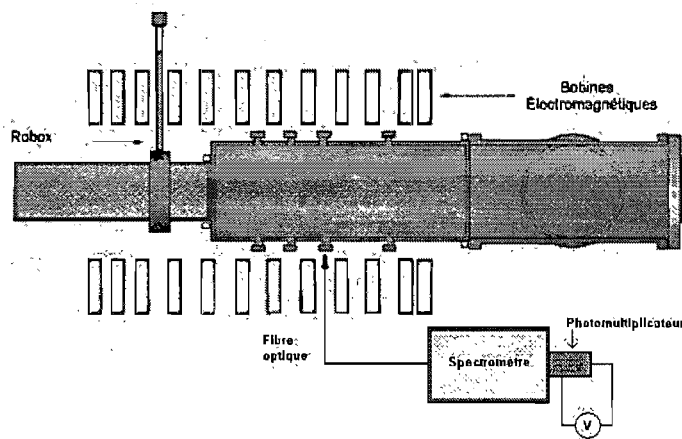


FIG. 2.15 – Montage expérimental de spectroscopie optique

Dans nos conditions opératoires, l'impact électronique est l'un des mécanismes prépondérants pour l'excitation des niveaux électroniques. Dans ce cas, l'intensité d'émission d'un niveau  $j$  excité par impact électronique à partir du niveau fondamental est donnée par :



$$I_j = an_e N \int_0^\infty \sigma_j(v) v^3 f_e(v) dv \quad (2.10)$$

où  $\sigma_j(v)$  est la section efficace microscopique totale d'excitation par impact électronique du niveau fondamental vers le niveau  $j$ ,  $f_e$  la distribution en vitesses des électrons,  $n_e$  et  $N$  respectivement la densité électronique et la densité des neutres,  $a$  étant une constante de proportionnalité tenant compte des propriétés du spectromètre et de l'angle solide intercepté.

La technique d'actinométrie a été développée simultanément par Coburn et Chen [20] et D'Agostino *et al.* [23] pour relier l'intensité d'émission d'une raie atomique ou moléculaire à la densité du niveau fondamental. À cette fin, on introduit une petite quantité d'un gaz rare dans la décharge (concentration connue de façon absolue), l'actinomètre, et on compare l'intensité d'émission d'une raie issue d'un état excité de l'espèce étudiée à une raie émise par l'actinomètre. Le rapport des intensités est proportionnel au rapport des concentrations pour autant que les conditions suivantes soient respectées :

- L'excitation doit résulter d'un impact électronique sur le niveau fondamental pour les deux types d'atomes.
- Les sections efficaces d'excitation doivent présenter un seuil et une dépendance en énergie similaires pour les deux atomes.
- Les niveaux donnant lieu à l'émission doivent être d'énergie voisine pour les deux atomes, ce qui garantit que les électrons à l'origine de l'excitation sont de même énergie.

Advenant que ces trois conditions soient vérifiées, on peut écrire que

$$\frac{I}{I_{act}} \propto \frac{[n]}{[n_{act}]} \quad (2.11)$$

où  $I$  et  $[n]$  sont respectivement l'intensité d'une raie de l'atome étudié et la densité de son état fondamental,  $I_{act}$  et  $[n_{act}]$  étant celles de l'actinomètre.

De manière générale, la constante de proportionnalité entre le rapport des intensités et celui des densités n'est pas connue, sauf pour des cas très spécifiques. L'actinométrie ne

permet donc pas de déterminer la concentration absolue d'espèces, mais plutôt son évolution en fonction des conditions opératoires. Dans le cas du chlore moléculaire par contre, Malyshev et Donnelly [22] ont toutefois proposé une méthode de calibration permettant de remonter aux concentrations absolues.

### 2.3.5 Interférométrie laser

Pour mesurer la vitesse de gravure de matériaux, il est possible d'utiliser une technique d'interférométrie lorsque les conditions le permettent. Cette technique est plus simple et requiert une instrumentation beaucoup moins coûteuse que le MEB. Cependant l'échantillon doit posséder une certaine transparence optique.

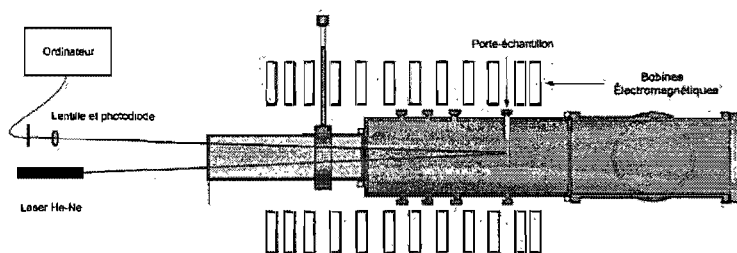


FIG. 2.16 – Montage expérimental pour l'interférométrie par laser

Le montage est présenté sur la figure. 2.16. Un laser He-Ne est pointé à incidence quasi-normale sur l'échantillon et le rayon réfléchi est focalisé à l'aide d'une lentille sur une photodiode connectée à un ordinateur qui enregistre le courant recueilli en fonction du temps. Ce diagnostic nécessite que le matériau gravé soit transparent ou semi-transparent et qu'il soit déposé sur un substrat réfléchissant (Ex : STO sur Si,  $SiO_2$  sur Si.). Le faisceau laser sera en partie réfléchi à la surface de l'échantillon tandis qu'une fraction pénétrera dans le matériau et sera réfléchi sur le substrat permettant de former un patron d'interférence. Puisque l'épaisseur du matériau change en fonction du temps sous l'effet de la gravure, on obtient une suite d'interférences destructives et constructives. La différence de parcours optique entre les deux faisceaux est donnée par :

$$\delta = \frac{4\pi n}{\lambda} d \cos(\theta) \quad (2.12)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction,  $d$  l'épaisseur de l'échantillon,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau laser et  $\theta$  l'angle d'incidence. Les lois de l'optique géométrique nous indiquent que les extrema d'interférence dans le cas de l'incidence quasi-normale ont lieu lorsque l'épaisseur de l'échantillon répond au critère suivant :

$$d = m \frac{\lambda}{2n} \quad (2.13)$$

où  $m$  est l'ordre d'interférence. L'épaisseur gravée entre deux minima ou maxima d'interférence successifs est donc :

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2n}. \quad (2.14)$$

La vitesse de gravure est définie comme étant  $\Delta d / \Delta t$ , où  $\Delta t$  est l'intervalle de temps séparant les deux minima, ce qui après substitution dans l'équation 2.14 donne :

$$v_g = \frac{\lambda}{2n\Delta t}. \quad (2.15)$$

La figure 2.17 montre un exemple typique de courbe du courant capté par la photodiode en fonction du temps. On voit qu'il est très simple de déterminer  $\Delta t$  à partir d'un tel graphique.

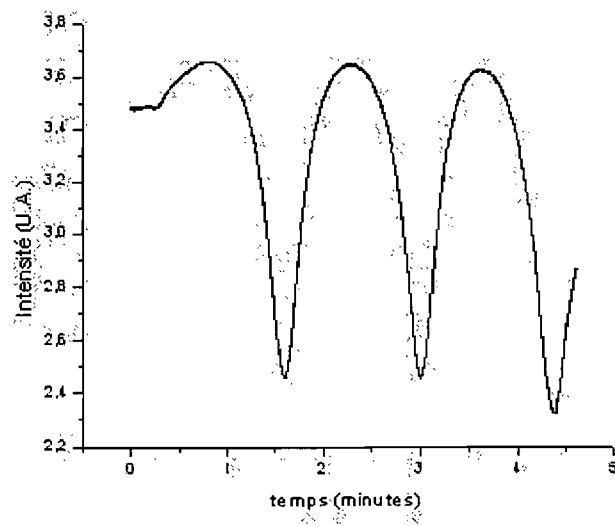


FIG. 2.17 – Patron d'interférométrie par laser obtenu pour du  $SiO_2$  gravé dans un plasma de chlore

# Bibliographie

- [1] Trivelpiece, A.W. et Gould, R.W. J. Appl. Phys.**30**, 1784-1793 (1959)
- [2] Tamir. T. and Oliner .A.A Proc IEEE 51, 317-332 (1963)
- [3] M. Moisan, C. Beaudry et P. Leprince, IEEE trans. Plasma. Sci. 3,55 (1975)
- [4] M. Moisan et Z. Zakrzewski, Radiative Processes in Discharge Plasmas, Plenum, NY, 1986. pp :381-430
- [5] M. Moisan et Z. Zakrzewski, Microwave Excited Plasmas, Elsevier, Amsterdam, Chap 5, (1992)
- [6] C.M. Ferreira, J. Phys. D **14**, 1811 (1981)
- [7] J. Margot, M. Moisan, J. Phys. D, **24**, 1765, (1991)
- [8] J. Margot, M. Moisan et M. Fortin, J. Vac. Sci. Technol. A. **13**, 6. 2890
- [9] I.Pèrès, M. Fortin et J. Margot. Plasmas. Sources. Sci. Technol, **5**, 653 (1996)
- [10] M.Moisan et Z. Zakrezewski, J. Phys. D **24**, 1025 (1991)
- [11] D.C. Duckworth et R.K. Marcus. Anal. Chem. Vol : **61**, p1879-1886 (1989)
- [12] I. Langmuir, *Science*, **58**, 290. (1923)
- [13] I. Langmuir, *Gen. Elect. Rev.* , **26**, 731. (1923)
- [14] I. Langmuir, *J.Franklin Inst.*, **196**, 751. (1923)
- [15] I. Langmuir, H. Mott-Smith, *Gen. Elect. Rev*, **27**, 449, 538, 616, 762, 810. (1924)
- [16] H. Mott-Smith, I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **27**, 727. (1926)
- [17] J.E. Allen, R.L.F. Boyd and P. Reynolds. Proc. Phy. Soc. London, Sect. B **70**, 297 (1957)

- [18] N. D'angelo, S. Von.Goeler et T. Ohe, Phys. Fluids **3**, 1605 (1996).
- [19] N. Sato, T. Mieno, T. Hirata, Y. Yagi, R. Hataheyama et S. Iizuka, Phys. Plasmas, **1**, 3480
- [20] J.W. Coburn and M. Chen J. Appl. Phys. **51**,(n 6), pp :3134-3136 (1980)
- [21] O. Pauna. Thèse de doctorat(2000) *Étude physico-chimie d'un magnétoplasma de chlore pour la gravure sous-micrométrique*, Centre de physique des plasmas et de leurs applications de Toulouse, Université Paul Sabatier.
- [22] Malyshev, M.V., Donnelly, V.M. J. Appl. Phys., v **88**, n 11, p 6207-15, (2000)
- [23] d'Agostino, R.Cramarossa F.De Benedictis, S. et Ferraro, G., J. Appl. Phys. **52**, pp :1259-1265, (1981)

## Chapitre 3

# Caractérisation du plasma

Le but de ce travail étant de contribuer à la compréhension de la gravure par plasma de matériaux dans un plasma haute densité, il est primordial de bien caractériser celle-ci. Ce chapitre se concentrera sur la caractérisation des paramètres ayant un impact direct sur la gravure tels que la masse effective, la densité, le flux et l'énergie des ions, la température électronique, et la concentration d'espèces neutres. La caractérisation du plasma a été effectués à l'aide des diagnostics décrits au chapitre précédent, à savoir la sonde électrostatique (section 2.3.1), la spectrométrie de masse (section 2.3.3), les ondes acoustiques ioniques (section 2.3.2) et l'actinométrie (section 2.3.4).

La sonde électrostatique nous a permis de mesurer la température électronique, la densité électronique et le flux ionique. Par spectrométrie de masse, nous avons déterminé la masse effective et la concentration relative des différentes espèces ioniques et neutres. Enfin, l'actinométrie nous a permis de mesurer la concentration relative de chlore atomique. Les mesures par sonde électrostatique et par actinométrie ont été réalisées à une distance axiale de 60 cm du Ro-Box, alors que celles de spectrométrie de masse ont été effectuées à 80 cm de celui-ci, soit la position où s'effectue la gravure. Cette différence de distance entre les mesures par sonde [1] et par spectrométrie de masse a cependant peu d'impact sur les résultats, le plasma demeurant sensiblement le même à ces deux positions.

Sauf mention contraire, les résultats ont été pris dans les conditions suivantes : fré-

quence d'excitation de 190 MHz, puissance absorbée de 250 W, champ magnétique de 660 G, et débit total de gaz de 10 sccm.

Les mesures ont été effectuées en variant une seule condition d'opération à la fois afin d'être en mesure d'isoler son influence sur les propriétés du plasma. Les valeurs de pressions (p) choisies varient de 0.1 à 10.0 mtorr et les concentrations de chlore de 0 à 100%.

### 3.1 Principales réactions

La plasma est un milieu dynamique dans lequel se déroulent de nombreuses réactions chimiques qu'il est important de bien comprendre. Les réactions d'ionisation et de dissociation possibles dans un plasma de chlore sont regroupées dans le tableau 3.1 avec le taux de réaction qui leur est associé.



#	Mécanisme	Réaction	Taux (cm <sup>3</sup> /s)
1	Ionisation de Cl <sub>2</sub> par impact électronique	Cl <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	$\beta_1 = 9.214 \times 10^{-8} \exp(-12.9/T_e)$
2	Ionisation de Cl par impact électronique	Cl + e <sup>-</sup> → Cl <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	$\beta_2 = \sqrt{T_e} / 12.96 \exp(-12.96/T_e) \sum_{i=0}^5 a_i [\log(12.96/T_e)]^i$ $a_0 = 1.419 \times 10^{-7}$ ; $a_1 = -1.864 \times 10^{-8}$ ; $a_2 = 3.306 \times 10^{-8}$ $a_3 = -3.54 \times 10^{-9}$ ; $a_4 = -2.915 \times 10^{-8}$
3	Ionisation Dissociative de Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → Cl <sup>+</sup> + Cl + 2e <sup>-</sup>	$\beta_3 = 3.881 \times 10^{-8} \exp(-15.5/T_e)$
4	Détachement par impact électronique	Cl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Cl + 2e <sup>-</sup>	$\beta_4 = 2.627 \times 10^{-8} \exp(-5.375/T_e)$
5	Recombinaison dissociative	Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → 2Cl	$\beta_5 = 5.1 \times 10^{-7} (0.025/T_e)^{0.43}$
6	Attachement dissociatif	Cl <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → Cl <sup>-</sup> + Cl	$\beta_6 = 3.69 \times 10^{-10} \exp(\sum_{i=1}^5 a_i/T_e^i)$ $a_1 = -1.68$ ; $a_2 = 1.457$ ; $a_3 = -0.44$ ; $a_4 = 0.0572$ ; $a_5 = -0.0026$
7	Recombinaison Ion-ion	Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Cl <sup>+</sup> → Cl <sub>2</sub> + Cl <sup>+</sup>	$\beta_7 = 5 \times 10^{-8}$
8	Recombinaison Ion-ion	Cl <sup>+</sup> + Cl <sup>+</sup> → 2Cl <sup>+</sup>	$\beta_8 = 5 \times 10^{-8}$
9	Dissociation polaire	Cl <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → Cl <sup>-</sup> + Cl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	$\beta_9 = 8.549 \times 10^{-10} \exp(-12.65/T_e)$
10	Transfert de charge	Cl <sup>+</sup> + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Cl	$\beta_{10} = 5.4 \times 10^{-10}$
11	Dissociation par impact électronique	Cl <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → 2Cl + e <sup>-</sup>	$\beta_{11} = 3.80 \times 10^{-8} \exp(-3.824/T_e)$
12	Recombinaison à la surface	Cl + paroi → 1/2 Cl <sub>2</sub>	

TAB. 3.1 – Liste de réactions chimiques et physiques importantes dans un plasma de chlore à pression réduite d'après [4]

Plusieurs de ces réactions ont des taux très faibles de sorte que la création et la perte d'espèces sont souvent dominées par un ou deux mécanismes. De plus, les réactions dominantes diffèrent selon la pression. Par exemple, les réactions indépendantes de la température électronique : transfert de charge, recombinaison ion-ion et recombinaison dissociative, sont plus importantes à haute pression (10 mtorr). Ceci nous est démontré par la faible variation radiale (fig 3.5) du profil de  $n_{Cl_2^+}$  à haute pression (> 1 mtorr) contrairement à la forte variation de  $T_e$ . La liste des réactions dominantes apparaît dans le tableau 3.2.

Espèces chargées	Mécanismes de créations dominantes	Mécanismes de pertes dominantes
Électrons	Ionisation par impact électronique	Attachement dissociatif Recombinaison dissociative
Ions négatifs	Attachement dissociatif	Recombinaison ion-ion
$\text{Cl}^-$	Ionisation de Cl par impact électronique	Transfert de charge Recombinaison ion-ion
$\text{Cl}_2^+$	Transfert de charge Ionisation de $\text{Cl}_2$ par impact électronique	Recombinaison ion-ion Recombinaison dissociative

TAB. 3.2 – Liste des réactions chimiques et physiques dominantes dans un plasma de chlore à très basse pression ( $< 1$  mtorr), d'après [4]

### 3.2 Masse effective

Le diagnostic du plasma par la sonde électrostatique nécessite la connaissance de la masse des ions ou, dans le cas où plusieurs ions sont présents, de leur masse effective,  $M_+$ . Cette dernière est déterminée grâce à l'équation 2.2 en utilisant les mesures de concentrations relatives obtenues par spectrométrie de masse. La figure 3.1 montre l'évolution de  $M_+$  entre 0.1 et 10.0 mtorr.

Nous voyons que la masse effective présente deux plateaux en fonction de la pression, l'un au-dessous 1 mtorr et l'autre au-dessus de 1 mtorr. Cette variation de la masse effective est due au changement du degré de dissociation en fonction de la pression (voir Sect : 3.7). La figure 3.1 montre bien que le plasma est dominé par le chlore atomique à des pressions inférieures à 1 mtorr et par le chlore moléculaire au-dessus de 4 mtorr.

Bien que le plasma soit dominé par le chlore atomique à très basse pression, nous remarquons que la masse effective est supérieure à la masse du chlore atomique (47 a.m.u. comparé à 35 a.m.u.). Ceci s'explique par le fait que la composition du plasma est environ de 60% Cl et de 40%  $\text{Cl}_2$ . Plus de détails seront donnés dans la section 3.5.

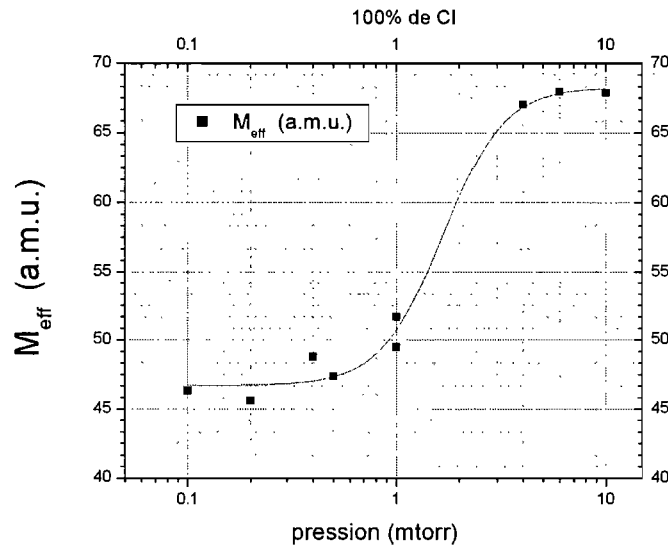


FIG. 3.1 – Influence de la pression sur la masse effective,  $[\text{Cl}_2]=100\%$ ,  $P_{\text{abs}}=250\text{W}$ .

### 3.3 Température électronique

La température électronique,  $T_e$ , est la mesure de l'énergie cinétique des électrons. Elle présuppose une distribution en vitesse maxwellienne. Nous avons mesuré  $T_e$  grâce au diagnostic de la sonde électrostatique (voir section 2.3.1). Puisque plusieurs mécanismes dépendent fortement de  $T_e$  (voir section 3.1), nous voyons l'importance de bien connaître la dépendance de cette caractéristique.

Les figures 3.2 et 3.3, montrent la variation de  $T_e$  respectivement en fonction de la concentration de  $\text{Cl}_2$  et de la pression. Le comportement de  $T_e$  est quasiment indépendant de la concentration de  $\text{Cl}_2$  dès qu'une quantité de  $\text{Cl}_2$  supérieure à quelques % est introduite dans l'argon. Nous remarquons aussi que la valeur de  $T_e$  est beaucoup plus faible que celle obtenue dans un plasma d'argon (0% de  $\text{Cl}_2$ ).

Sur le figure 3.3, nous remarquons qu'au-dessous du mtorr, la température décroît quand la pression augmente. Cette diminution de  $T_e$  témoigne de l'importance non négligeable de la diffusion vis-à-vis des pertes en volume. Toutefois, la croissance observée au-dessus de 1 mtorr semble indiquer que les pertes en volume prennent de l'importance

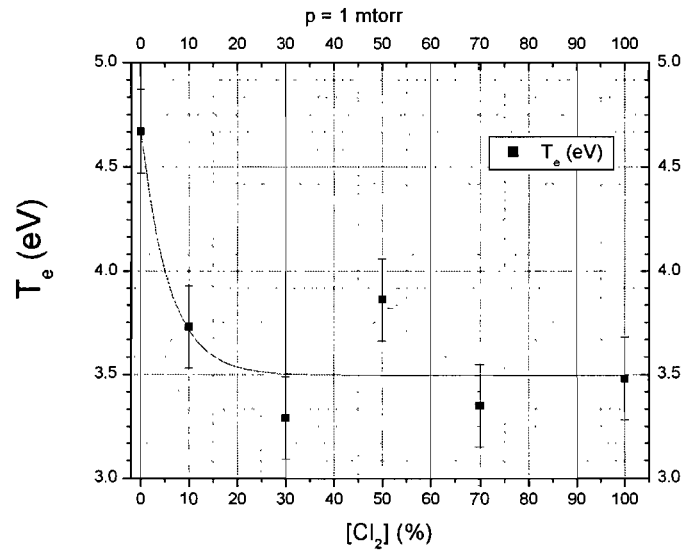


FIG. 3.2 – Influence de la concentration de chlore dans l'argon sur la température électronique,  $p=1.0$  mtorr,  $P_{abs}=250$ W.

au fur et à mesure que la pression croît.

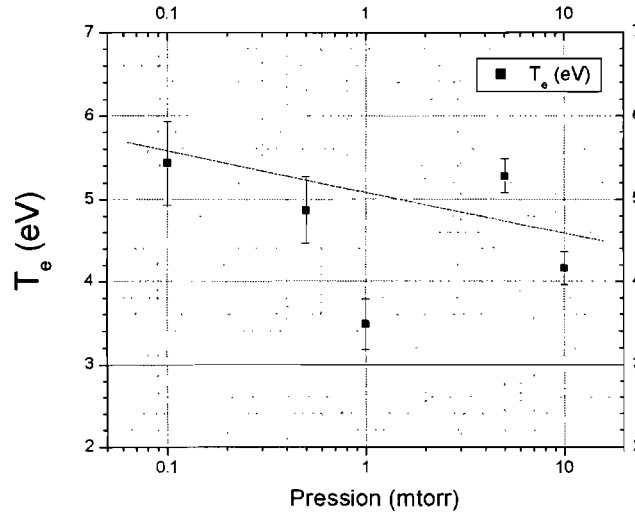


FIG. 3.3 – Influence de la pression sur la température électronique,  $[Cl_2]=100\%$ ,  $P_{abs}=250W$ .

### 3.4 Densité ionique

La densité ionique,  $n_+$ , est le nombre d'ions par unité de volume dans le plasma. Nous l'avons mesurée avec le diagnostic de la sonde électrostatique (Sect. 2.3.1) grâce à l'équation 2.1 (p : 25). La densité ionique est une caractéristique importante ayant une grande influence sur la vitesse de gravure, puisque le flux ionique,  $J_+$ , et la vitesse (ER) de gravure en dépendent (éq. 1.23 p : 14)

L'addition d'argon dans le plasma de chlore résulte en une augmentation de la densité ionique. Cette augmentation reste faible tant que le chlore est majoritaire ( $>50\%$ ), mais très forte lorsque l'argon domine la phase gazeuse (figure 3.4). Nous remarquons aussi que la densité ionique du plasma d'argon est supérieure d'un ordre de grandeur à celle du plasma de chlore, pour les conditions étudiées. Toutefois, cette différence n'affecte pas proportionnellement la vitesse de gravure, car la gravure chimique et des effets de synergie entre les ions et les atomes neutres de chlore participent aux mécanismes de gravure dans le cas d'un plasma de chlore.

Sur la figure 3.5, nous remarquons qu'augmenter la pression conduit à une diminution

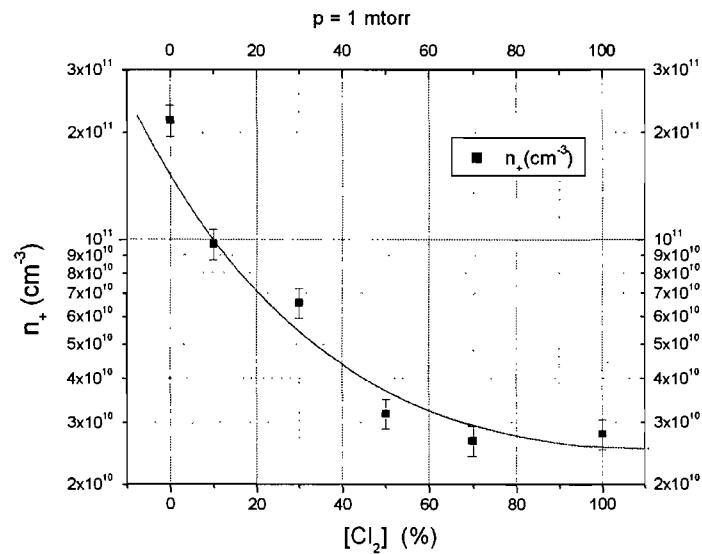


FIG. 3.4 – Influence de la concentration de chlore sur la densité ionique,  $p=1.0$  mtorr,  $P_{abs}=250W$

de la densité ionique du plasma par un facteur 4. Cette diminution est plus rapide à haute pression qu'à basse pression. L'accroissement des pertes telles que la recombinaison ion-ion et la recombinaison dissociative en est à l'origine. Cette dépendance est très similaire à celle observée dans le  $SF_6$ , un autre gaz électro-négatif [3].

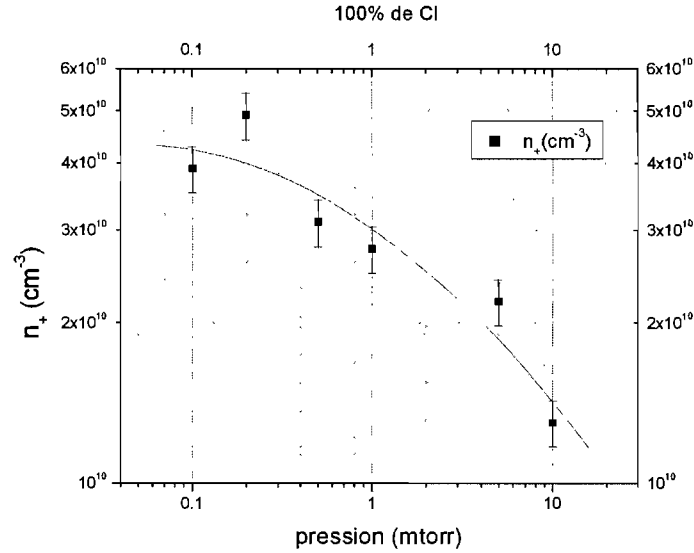


FIG. 3.5 – Influence de la pression sur la densité ionique,  $[Cl_2]=100\%$ ,  $P_{abs}=250W$

### 3.5 Concentration d'ions positifs

Dans un gaz moléculaire comme le chlore, la densité ionique ne contient pas toutes l'information sur la composition ionique du plasma puisque la dissociation de la molécule crée deux types d'ions positifs,  $Cl^+$  et  $Cl_2^+$ . La concentration relative de chaque ion peut être mesuré par spectrométrie de masse (Sec : 2.3.3) et leur densité absolue déduite de la détermination des concentrations relatives compte tenu de la mesure de la densité totale (Sec : 3.4).

La figure 3.6 montre le comportement de la concentration relative des espèces ioniques positives du plasma en fonction de la pression. Nous remarquons que le porteur de charge dominant du plasma change autour d'une pression de 1 mtorr, la plasma passant d'un régime atomique à un régime moléculaire. Lorsque nous examinons les densités absolues (figure 3.7), nous remarquons le même phénomène, la densité de  $Cl_2^+$  étant supérieure à celle de  $Cl^+$  pour des pressions supérieures à 1 mtorr.

Un autre phénomène intéressant que nous remarquons sur la figure 3.7 est que les densités des deux espèces ioniques ont des comportement très différents. En effet,  $n_{Cl^+}$

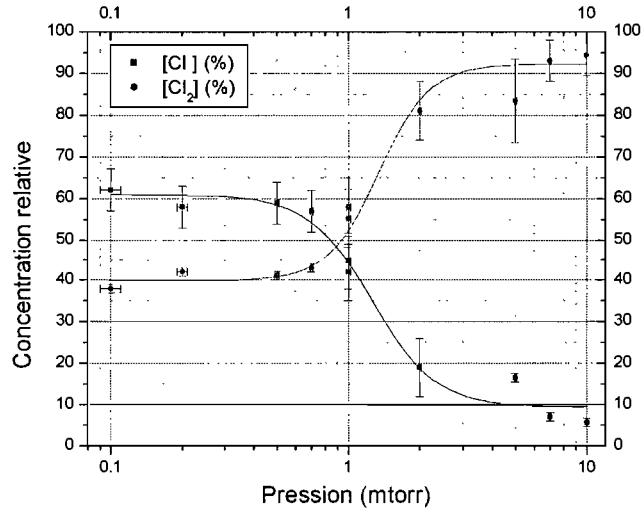


FIG. 3.6 – Influence de la pression sur la concentration relatives des espèces ioniques positives,  $[Cl_2]=100\%$ ,  $P_{abs}=250W$

diminue quand la pression croît et chute très rapidement pour des pressions supérieures à 1 mtorr, tandis que  $n_{Cl_2^+}$  a une faible décroissance linéaire. Ceci nous indique que les mécanismes de création et de perte des porteurs de charges sont très différents à haute et basse pression.

La figure 3.8 nous permet de comparer les profils radiaux de densité pour un même ion à haute (5 mtorr) et basse (0.5 mtorr) pressions. Nous remarquons que le profil de  $Cl^+$  ne semble pas dépendre de la pression. La densité varie peu avec la position jusqu'à  $r = 8$  cm, puis chute abruptement lorsqu'on se rapproche davantage des parois. Dans le cas de  $Cl_2^+$ , nous remarquons une forte dépendance sur la pression. À basse pression, le profil ressemble à celui du  $Cl^+$ , alors qu'à haute pression la décroissance est lente et monotone.

En comparant les profils des deux types d'ions pour une même pression, figure 3.9, nous remarquons que leurs profils à basse pression ont un comportement identique. Dans le cas des profils à haute pression, nous voyons que le comportement des deux espèces d'ions est très différent. Le profil de  $Cl^+$  chute très fortement à plus de 8 cm du centre, tandis que le profil de  $Cl_2^+$  décroît de manière monotone.



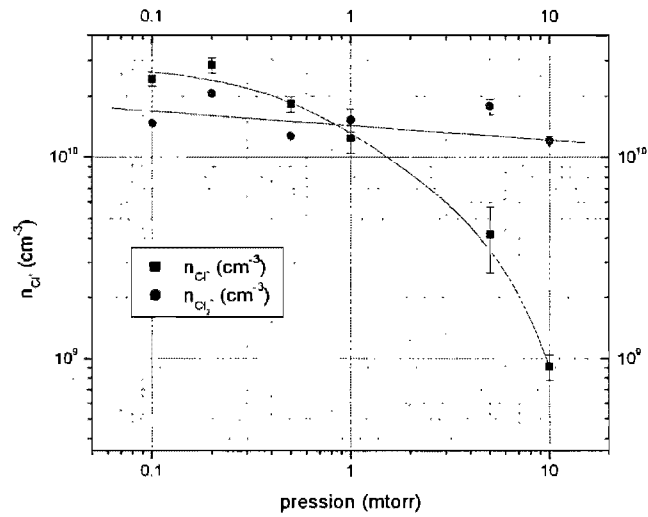


FIG. 3.7 – Influence de la pression sur la densité d'ions  $Cl^+$  et  $Cl_2^+$ ,  $[Cl_2]=100\%$ ,  $P_{abs}=250W$

Ces différences ont permis de démontrer que les réactions indépendantes de la température électronique sont beaucoup plus importantes à haute pression [5].

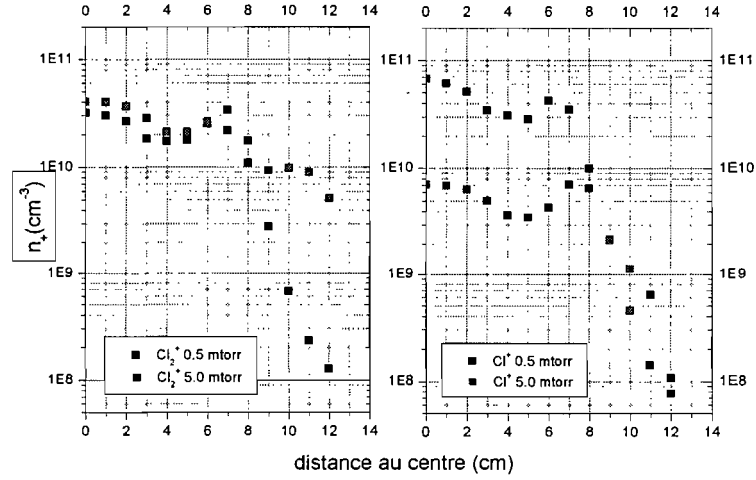


FIG. 3.8 – Comparaison des profils radiaux ioniques à différentes pressions,  $[Cl_2]=100\%$ ,  $P_{abs}=250W$  (a)  $Cl_2^+$ , (b)  $Cl^+$

### 3.6 Concentration des ions négatifs

Le chlore étant un gaz électro-négatif, des ions négatifs  $Cl^-$  sont donc présents dans le plasma. Leur densité a été déterminée à l'aide des ondes acoustiques (Sec : 2.3.2). Une quantité intéressante à étudier est la fraction d'ions négatifs,  $\frac{n_-}{n_+}$ , car elle nous renseigne sur l'ion dominant dans le plasma (nommé régime), il peut être atomique ( $Cl^+$ ) ou moléculaire ( $Cl_2^+$ ), dans lequel se trouve le plasma. En effet, un lien entre la composition des porteurs de charges et ce régime a déjà été établi [4].

La figure 3.10 présente la fraction  $\frac{n_-}{n_+}$  en fonction de la pression. On y observe un plateau pour des pressions inférieures à 0.5 mtorr, suivi d'une diminution rapide et d'un minimum autour de 1 mtorr, puis finalement d'une croissance quasi-linéaire au-delà. Ainsi, un changement de régime se produit autour de 1 mtorr. Selon la référence [4], ce changement de régime traduit le passage d'une situation où le plasma est majoritairement atomique, au-dessous de 1 mtorr, à une situation où il est surtout moléculaire.

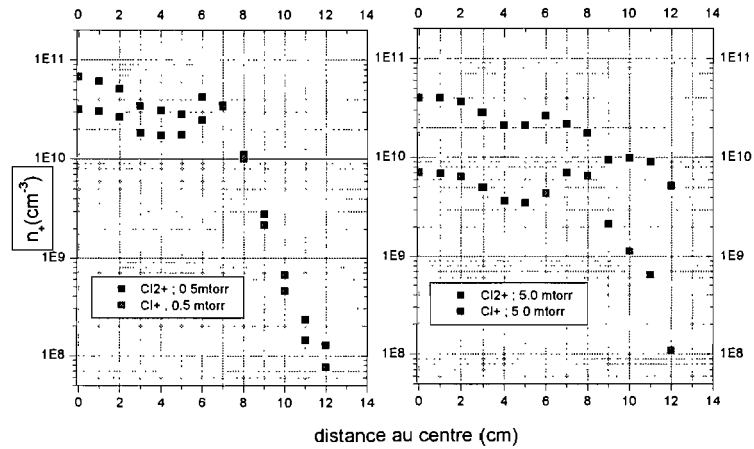


FIG. 3.9 – Comparaison des profils radiaux des différents ions pour la même pression,  $[Cl_2]=100\%$ ,  $P_{abs}=250W$  (a) 0.5 mtorr, (b) 5.0 mtorr

### 3.7 Concentration des espèces neutres

On s'attend à ce que la vitesse de gravure dépende de la composition des neutres du plasma, puisque le chlore atomique est chimiquement réactif. Afin de déterminer la concentration des espèces neutres, nous avons mesuré à l'aide de deux diagnostics le degré de dissociation de  $Cl_2$ , notamment l'actinométrie sur  $Cl_2$  p : 34 et la spectrométrie de masse p : 30, qui représente la fraction de chlore moléculaire dissocié en chlore atomique.

La figure 3.11 montre l'influence de la concentration de  $Cl_2$  dans l'argon sur le degré de dissociation, on remarque qu'à faible concentration de  $Cl_2$ ,  $\tau_d$  est voisin de 90% puis diminue lentement pour finalement chuter abruptement jusqu'à 76% lorsque le plasma est entièrement composé de chlore.

Ainsi l'addition d'argon augmente le degré de dissociation, ce qui est principalement dû à l'augmentation de la densité et de la température électroniques (Voir fig. 3.4 et fig. 3.2). On s'attend à un tel comportement puisque la température et la densité électroniques sont impliquées dans la réaction de dissociation par impact électronique (Voir tableau : 3.1).

En ce qui concerne l'influence de la pression sur le degré de dissociation comme le

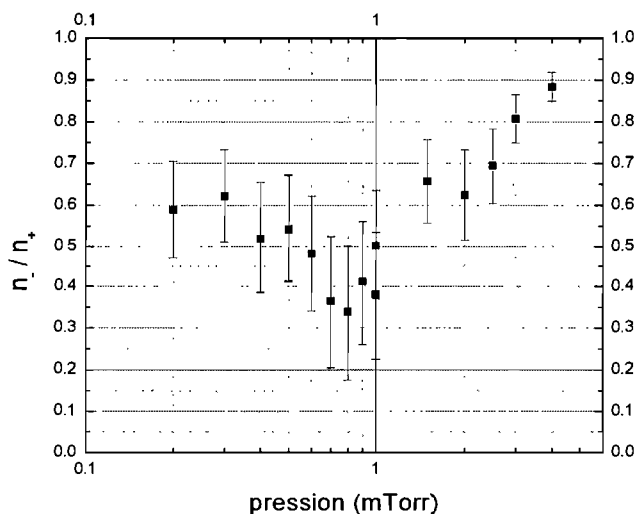


FIG. 3.10 – Rapport des densités d'ions positifs et négatifs en fonction de la pression,  $[Cl_2]=100\%$ ,  $P_{abs}=250W$

montre la figure 3.12, on observe deux régimes distincts, l'un au-dessus et l'autre dessous de 1 mtorr. En effet, le degré de dissociation décroît, mais de manière plus lente à basse pression ( $< 1$  mtorr) qu'à haute pression. À faibles pressions ( $< 1$  mtorr), le degré de dissociation est supérieur à 80%, alors qu'il se situe en dessous de 50% pour des pressions supérieures à 5 mtorr.

Le comportement du degré de dissociation avec la puissance absorbée dans le plasma est tout à fait intuitif. En effet, plus la puissance absorbée est grande, plus grand est le degré de dissociation, celui-ci tendant asymptotiquement vers 100%. Nos mesures de gravure étant prises à 250W, le degré de dissociation correspondant se situe autour de 80% pour une pression de 1 mtorr.

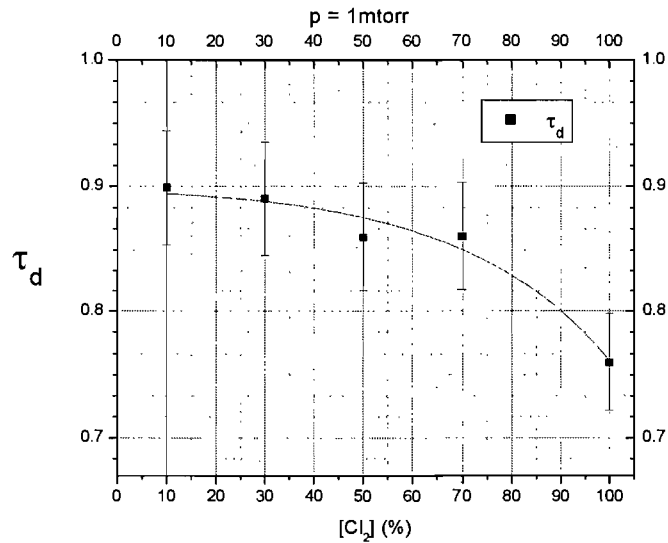


FIG. 3.11 – Influence de la concentration de  $Cl_2$  dans l'argon sur le degré de dissociation de  $Cl_2$ ,  $p=1.0$  mtorr,  $P_{abs}=250W$

### 3.8 Flux ionique positif

Le flux ionique est une caractéristique importante du plasma puisque la gravure physique et la gravure physico-chimique en dépendent fortement (voir Sec 1.1.3). Le flux ionique est déterminé à l'aide du courant de saturation ionique de la courbe de sonde électrostatique (Sect. 2.3.1), divisé par l'aire de la sonde et la charge des ions,  $e$  dans notre cas puisque les atomes sont majoritairement ionisés qu'une fois. Les figures 3.14 et 3.15 montrent respectivement la variation du flux ionique avec la concentration de  $Cl_2$  et la pression.

Selon la figure 3.14, alors que le flux d'ions diminue lorsque la concentration de  $Cl_2$  augmente, cette décroissance a lieu beaucoup plus rapidement à 10 mtorr qu'à 1 mtorr. Ainsi, à 1 mtorr,  $J_+$  diminue d'environ un facteur 5 quand la concentration de  $Cl_2$  croît de 0 à 50%, alors qu'à 10 mtorr, une décroissance d'environ une décade est déjà observée pour seulement 10% de  $Cl_2$ . Cependant, dans les deux cas nous remarquons que le flux ionique atteint un plateau dès qu'une concentration suffisante de chlore est introduite dans la décharge.

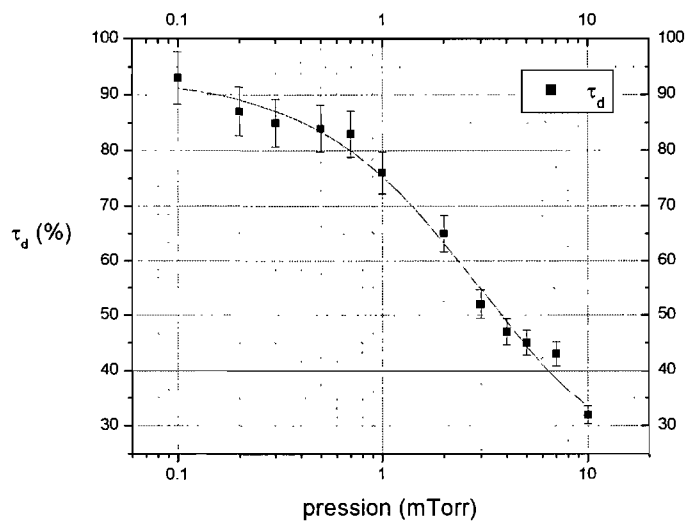


FIG. 3.12 – Influence de la pression sur le degré de dissociation de  $Cl_2$ ,  $[Cl_2]=100\%$ ,  $P_{abs}=250W$

D'autre part, comme le montre la figure 3.15, le flux ionique est pratiquement indépendant de la pression en dessous de 1 mTorr et diminue de manière monotone au-delà.

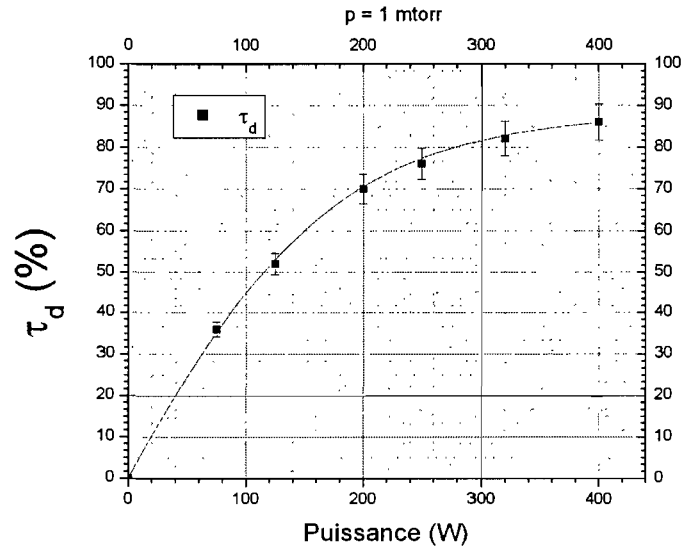


FIG. 3.13 – Influence de la puissance HF absorbée sur le degré de dissociation de  $Cl_2$ ,  $[Cl_2]=100\%$ ,  $p=1.0$  mtorr

### 3.9 Flux de neutres

Le flux de neutres est directement relié à la densité de chlore atomique. Il est calculé à partir de la relation :

$$J_n = 1/4 n_n v_{therm} \quad (3.1)$$

où  $v_{therm}$  est la vitesse thermique des neutres réactifs supposés être à la température de la pièce ( $T = 300K$ ).

La figure 3.16 montre le comportement de  $J_n$  en fonction de la pression. On observe que le flux suit environ une loi de la forme

$$J_n \propto p\gamma \quad (3.2)$$

où  $\gamma \approx 1$ . Par ailleurs, selon la figure 3.17, le flux de neutres réactifs augmente avec la concentration, la croissance étant plus rapide pour les concentrations inférieures à 30%. Ce comportement est très similaire à celui observé pour le  $SF_6$  [3].

Nous disposons à présent d'un ensemble de caractéristiques du plasma qui nous met

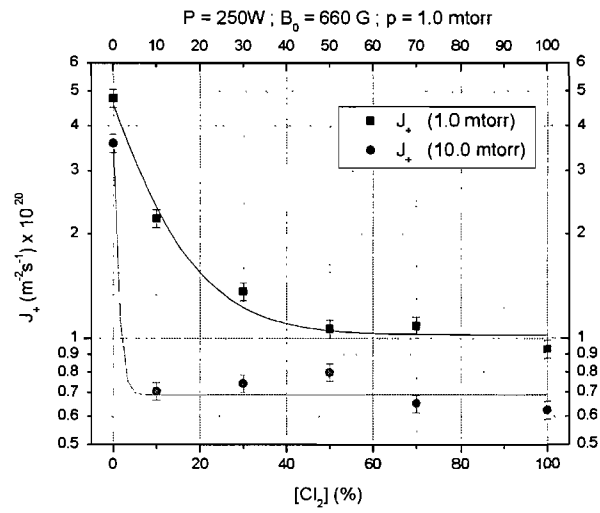


FIG. 3.14 – Influence de la concentration de  $Cl_2$  sur le flux ionique,  $P_{abs} = 250\text{W}$ ,  $p=1.0\text{ mtorr}$

en position de corrélérer les résultats de gravure aux flux d'ions et des atomes neutres de Cl.



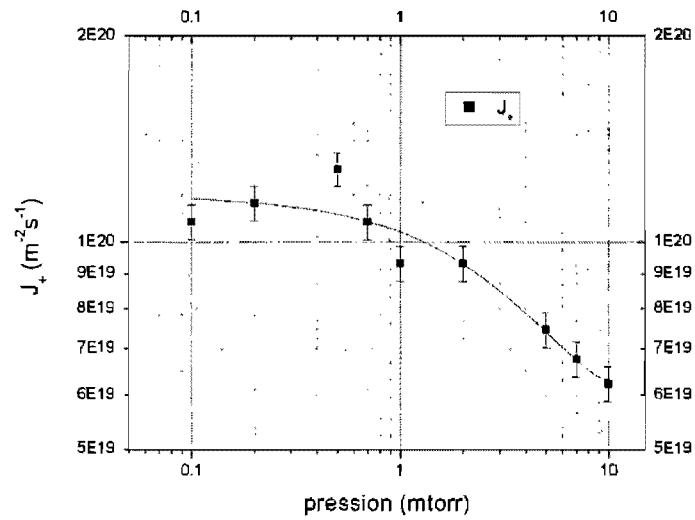


FIG. 3.15 – Influence de la pression sur le flux ionique,  $[Cl_2] = 100\%$ ,  $P_{abs} = 250W$

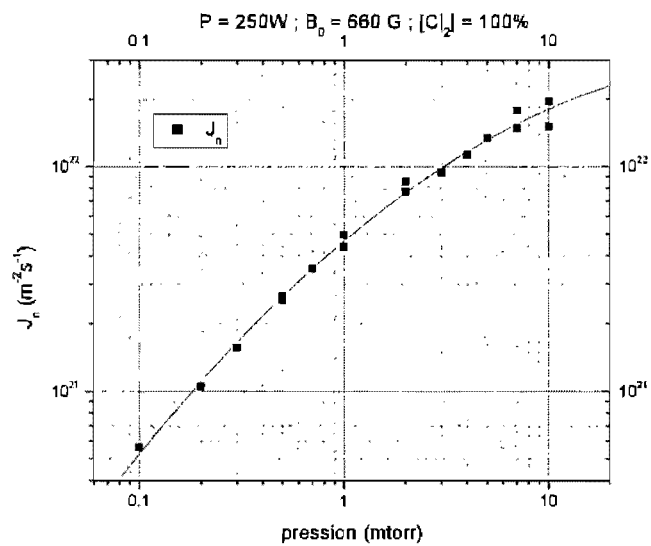


FIG. 3.16 – Influence de la pression sur le flux de neutres,  $[Cl_2] = 100\%$ ,  $P_{abs} = 250W$

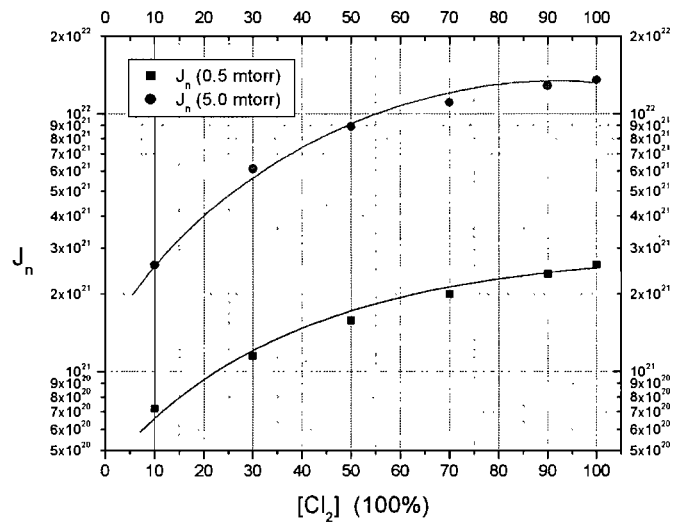


FIG. 3.17 – Influence de la concentration de  $Cl_2$  sur le flux de Cl neutres, pour des pressions de 0.5 mtorr et 5.0 mtorr,  $P_{abs} = 250W$

# Bibliographie

- [1] J.Margot, F.Vidal, M.Chaker, T.W.Johnson, A.Aliouchouche, M.Tabbal, S.Delprat, O. Pauna et D.Benhabib (2001). Plasma Sources Sci. Technol.**10**, 556-566
- [2] L.Stafford, J.Margot, M.Chaker et O.Pauna, J. Appl. Phys. **93**. (2003)
- [3] O.Langlois, mémoire de maîtrise, Département de physique, Université de Montréal. (2005)
- [4] Stafford, L. ; Margot, J. ; Vidal, F. ; Chaker, M. ; Giroux, K. ; Poirier, J.-S. ; Quintal-Lonard, A. ; Saussac, J. J. Appl. Phys., **98**, p 063301, (2005)
- [5] A. Quintal-Léonard, L. Stafford, J. Margot, K. Giroux, J.-S. Poirier, F. Meunier, M. Chaker, ISPC 17, p 362, (2005)

## Chapitre 4

# Étude de la gravure du $SiO_2$ par un plasma de chlore

Dans ce chapitre, nous étudierons les caractéristiques de la gravure de couches minces de  $SiO_2$  dans un plasma chloré. Nous commencerons par considérer la dépendance de la vitesse et du profil de gravure en fonction des conditions opératoires, à savoir, pression et concentration de  $Cl_2$ . Cette étude a été réalisée à deux valeurs d'énergies, des ions pour caractériser chacun des régimes de gravure, soit 40 eV et 175 eV. Ensuite, nous corrélons la vitesse et le profil de gravure aux caractéristiques du plasma : densité ionique, flux ionique, flux de neutres et rapport des flux. Nous étudierons aussi l'évolution de la vitesse de gravure avec l'énergie de ions. Finalement, nous comparerons nos résultats avec le modèle de gravure proposé au chapitre 1 (Eq : 1.23, p : 14)

Toutes les mesures sont effectuées pour un champ magnétique de  $B_0=660$  G, un débit de gaz de 10 sccm, une puissance absorbée de 250 W et à une distance Ro-Box-échantillon de 80 cm. Les mesures de gravure sont réalisées par interférométrie laser (Sect : 2.3.5) et celle du profil à l'aide d'un MEB. Les échantillons de  $SiO_2$  sont constitués d'un oxyde thermique d'épaisseur égale à  $1\mu m$ , un substrat de Si(100) de type n. Ces échantillons de  $SiO_2$  ont un indice de réfraction de 1.43 et une densité moléculaire de  $2.51 \times 10^{22} cm^{-3}$ .

## 4.1 Vitesse de gravure en fonction des conditions opérations

Lors de l'étude de la vitesse de gravure, nous avons examiné l'influence de la concentration de  $\text{Cl}_2$  pour deux pressions, l'une basse (0.5 mtorr) et l'autre élevée (5.0 mtorr). Nous avons aussi étudié l'influence d'ions de faibles et de fortes énergies, i.e.  $\sim 40\text{eV}$  et  $\sim 175\text{eV}$ . En observant la figure 4.1, nous remarquons que pour une même pression, le comportement de la vitesse de gravure avec la concentration de chlore est similaire peu importe l'énergie des ions. À basse pression, la vitesse de gravure change assez peu avec la concentration de chlore. L'augmentation de l'énergie des ions ne modifie pas ce comportement, mais fait croître la vitesse de gravure d'environ  $200 \text{ \AA}/\text{min}$  à  $1500 \text{ \AA}/\text{min}$ . À haute pression, le comportement est extrêmement différent. En effet, la vitesse de gravure est maximale lorsque le plasma est composé d'argon pur et diminue rapidement avec l'ajout de chlore. Comme à basse pression, l'augmentation de l'énergie des ions ne modifie pas vraiment le comportement de la vitesse de gravure, mais accroît sa valeur. Ainsi pour des concentrations de chlore suffisamment élevées, la vitesse de gravure se situe autour de  $\sim 80 \text{ \AA}/\text{min}$  à  $175 \text{ eV}$ , mais seulement à  $\sim 9 \text{ \AA}/\text{min}$  à  $40 \text{ eV}$ .

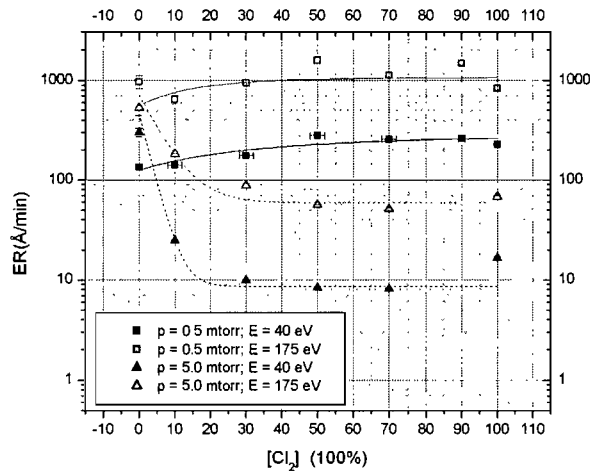


FIG. 4.1 – Influence de la concentration de  $\text{Cl}_2$  sur la vitesse de gravure, pour deux valeurs énergie des ions.  $[\text{Cl}_2] = 100\%$

Ces observations s'expliquent par le comportement de la densité ionique (Sect. 3.5). En effet, à haute pressions, l'addition de chlore fait chuter de façon abrupte la den-

sité ionique, alors que l'effet est négligeable à basse pression, car à haute pression les mécanismes de perte telle que la recombinaison ion-ion et la recombinaison dissociative prennent beaucoup d'importance. On peut donc conclure de ces résultats que la gravure n'est pas purement chimique puisque, dans ce cas, la vitesse varierait de manière monotone avec l'augmentation de la concentration de chlore.

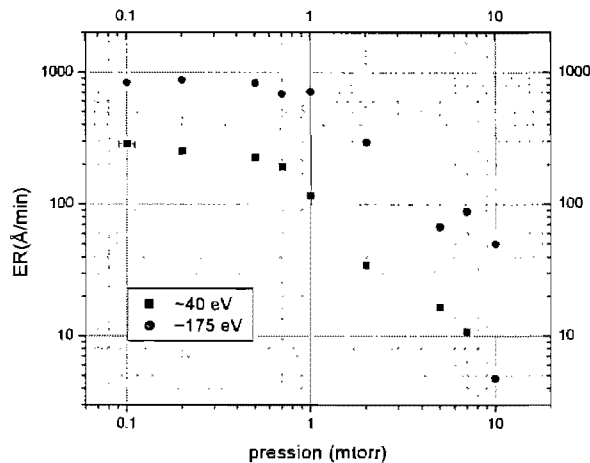


FIG. 4.2 – Influence de la pression sur la vitesse de gravure, pour deux valeurs énergies des ions.  $[\text{Cl}_2] = 100\%$

Le comportement de la vitesse de gravure avec la pression du plasma est présenté à la Fig. 4.2. Cette vitesse diminue lorsque la pression augmente, la diminution étant cependant beaucoup plus lente à basse ( $< 1$  mtorr) qu'à haute pression. Cette diminution rapide est probablement due à une combinaison de facteurs, notamment à une diminution de la densité ionique, qui entraîne une diminution du flux ionique, et une augmentation du taux de redépôt des produits de gravure à haute pression, ce qui fait baisser la vitesse effective de gravure. Nous croyons que la chute de la densité ionique n'est pas la seule cause de la diminution de la vitesse, car elle entraîne une diminution du flux ionique d'un facteur 2 alors que la vitesse de gravure diminue d'un facteur 10. On observe par ailleurs que l'énergie des ions ne modifie pas la forme de la courbe, mais seulement les valeurs de la vitesse de gravure.

Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine du redépôt. L. Stafford *et al.* [2] suggèrent

cependant que le redépôt est dû à la rétrodiffusion des espèces éjectées de la surface lorsqu'elles entrent en collision avec les espèces neutres de la phase gazeuse du plasma. Cette rétrodiffusion est d'autant plus importante que la pression du plasma est élevée.

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

Après avoir observé les caractéristiques du plasma en fonction des paramètres opératoires, nous sommes en mesure d'examiner comment ces caractéristiques du plasma influencent la gravure. Nous allons nous attarder sur trois caractéristiques, à savoir le flux ionique, le flux de neutres et le rapport des flux, puisque le modèle proposé à la section 1.1.3 exprime la vitesse de gravure en fonction des flux d'ions et de neutres. Ceci nous permettra de vérifier la validité de ce modèle. Nous avons aussi caractérisé le comportement de la vitesse de gravure en fonction de la masse ionique effective.

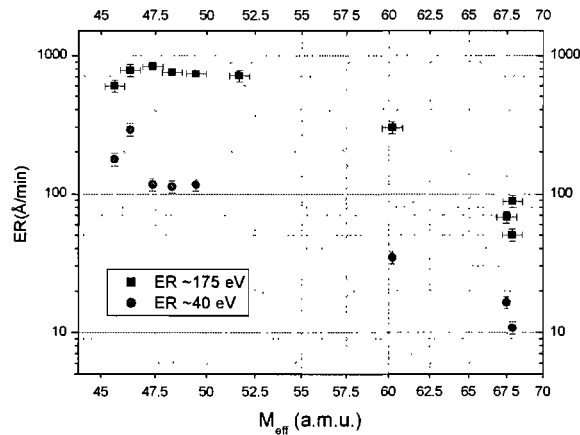


FIG. 4.3 – Influence de la masse effective sur la vitesse de gravure

La figure 4.3 montre que la vitesse de gravure est constante à faible masse effective (régime atomique) et qu'elle diminue à masse plus élevée (régime moléculaire). Ceci est très similaire à la dépendance observée par O. Langlois dans un plasma de  $\text{SF}_6$  [3]. Cependant, cette dépendance sur la masse effective est trompeuse et est probablement due à la variation des flux plus qu'au changement de masse. En effet, le changement de masse effective dans un plasma de  $\text{Cl}_2$  est d'un facteur 1.4 tandis que la vitesse varie d'un facteur

dix.

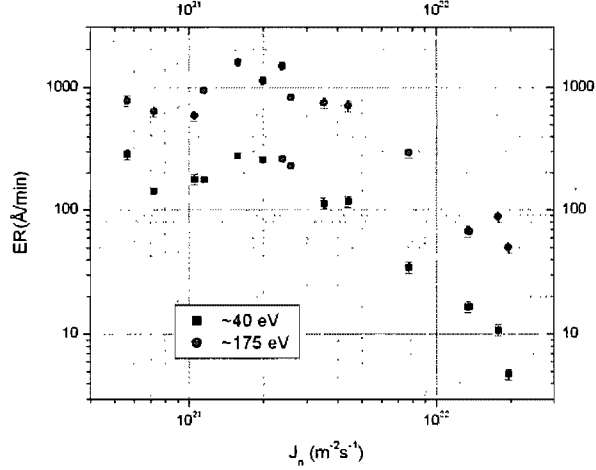


FIG. 4.4 – Influence du flux ionique sur la vitesse de gravure

Le modèle présenté précédemment (sect : 1.1.3) fait apparaître une dépendance de la vitesse de gravure sur les flux  $J_+$  et  $J_n$ . Comme nous le voyons sur la figure 4.4, cette vitesse est constante jusqu'à environ  $J_n = 5 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , puis chute au-delà de cette valeur, ce qui est très similaire au comportement de  $J_n$  observé en fonction de la pression (Voir Fig. 3.16, p : 59). Ce comportement était prévisible, puisque le flux de neutres est proportionnel à la pression. Ces résultats semblent indiquer que la surface devient saturée en neutres et la gravure est par conséquent limitée par le flux ionique sur la surface.

Dans le modèle présenté au chapitre 1, nous pouvons exprimer la vitesse de gravure en fonction du rapport  $J_n/J_+$ . En observant le comportement de  $ER/J_+$  en fonction de  $J_n/J_+$ , nous pouvons déterminer un paramètre important lors de la gravure, soit la probabilité de réaction,  $S_n$ , entre un atome neutre et la surface. Pour ce faire, nous avons paramétrisé l'équation suivante :

$$ER = (1 - RR) \frac{J_+ Y_{phys}}{N_t} (1 - \theta_n) + \frac{J_+ Y_{sat}}{N_t} \theta_n \quad (4.1)$$

où  $Y_{phys}$  est le rendement de pulvérisation physique,  $Y_{sat}$  est le rendement de gravure assisté par les ions sur une surface saturée et  $\theta_n = (1 + \beta J_+ Y_{sat} / S_n J_n)^{-1}$ , le taux de



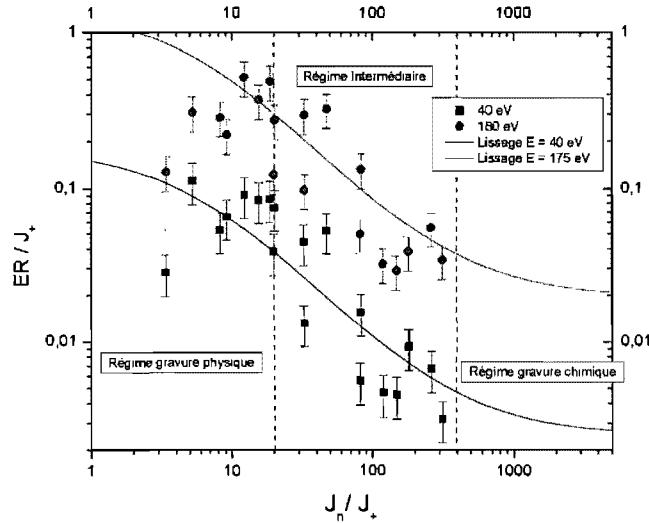


FIG. 4.5 – Influence du rapport de flux sur la vitesse de gravure

recouvrement de la surface par des espèces neutres,  $J_n$  le flux de neutres,  $J_+$  le flux ionique,  $S_n$  la probabilité de réaction entre un neutre et la surface et  $\beta$  le nombre de neutres réactifs désorbés par produit de réaction. La figure 4.5 montre la paramétrisation des résultats expérimentaux par l'éq.4.1. Les valeurs de  $J_n$ ,  $J_+$  et  $N_t$  sont déjà connues et nous avons supposé que  $\beta = 2$  pour le cas où  $E = 175$  eV et  $\beta = 4$  pour le cas où  $E = 40$  eV. Ceci est supporté par un article de Stafford *et al.* [7], où il est montré que, dans nos conditions, le produit dominant de gravure est  $\text{SiCl}_2$ .

Nous avons recueilli les valeurs de  $ER/J_+$  en fonction de  $J_n/J_+$  à la figure 4.5. Les fortes incertitudes sont dues aux difficultés à déterminer les extremums dans le patron d'interférence lorsque ses périodes sont très longues. De plus, lorsque les périodes de gravure sont du domaine de l'heure ou plus, il se peut que les flux fournis par les débitmètres fluctuent et influencent les concentrations, ce qui induit une erreur sur la vitesse de gravure.

La figure 4.5 montre trois régimes distincts. À basses valeurs de  $J_n/J_+$ ,  $\theta \rightarrow 0$  et nous nous retrouvons dans le régime de gravure physique alors que pour des  $J_n/J_+$  élevés nous

sommes dans un régime de gravure chimique assistée par les ions. Les valeurs de  $ER/J_+$  sont plus élevées dans le cas de la gravure physique, ce qui suggère que l'ajout de chlore n'a pas d'effet de synergie ion-neutre, mais produit plutôt une inhibition de la gravure, puisque la vitesse de gravure diminue avec l'augmentation de la concentration de  $\text{Cl}_2$ . Des travaux confirment que le rendement de gravure est substantiellement plus élevé dans l'argon pur [2], ce qui confirme que la chimie du chlore inhibe les mécanismes de gravure. Certains auteurs ont observé un comportement inverse [1], [4], [5], [6]; ceci provient de l'effet du redépôt, qui diminue la contribution de la gravure physique. En effet, si le taux de redépôt est très haut, la contribution physique est fortement diminuée via le facteur  $(1-RR)Y_{phys}$  et cela donne l'apparence d'un effet positif de la chimie.

Lorsque nous augmentons l'énergie des ions, le comportement de la courbe ne se modifie pas. Une augmentation de l'énergie des ions ne fait qu'augmenter la vitesse de gravure. Ce comportement est attendu, puisqu'il a été observé en fonction de la concentration (Fig. 4.1), de la pression (Fig. 4.2), de la masse effective (Fig. 4.3) et du flux de neutres (Fig. 4.4).

Les valeurs que nous avons déterminées grâce au lissage sont regroupées dans le tableau 4.1. Ces valeurs sont similaires à celles généralement trouvées dans la littérature [2] [7]. De plus, en nous référant à la figure 1.4 à la page 8, nous voyons que  $Y_{phys} = 0.18$  sur cette figure, ce qui est la valeur trouvée par lissage.

$Y_{sat}$	$0.0025 \pm 0.0005$
$Y_{phys}$	$0.18 \pm 0.03$
$S_n$	$0.002 \pm 0.0008$

TAB. 4.1 – Valeurs tirées des paramètres du modèle obtenues par lissage

### 4.3 Vitesse de gravure en fonction de l'énergie des ions

Le modèle de gravure que nous avons décrit à la section 1.1.3 fait apparaître une dépendance de la vitesse de gravure sur l'énergie des ions. Dans ce cadre, nous avons introduit la notion d'énergie de déplacement ( $E_{dis}$ ) en de prendre compte l'existence d'un

seuil de pulvérisation ( $E_{th}$ ). Ceci a mené à la mise en évidence de deux régimes de gravure : l'un où  $E_{dis} < E_+ < E_{th}$  et l'autre où  $E_+ > E_{th}$ , caractérisés par des mécanismes de gravure différents.

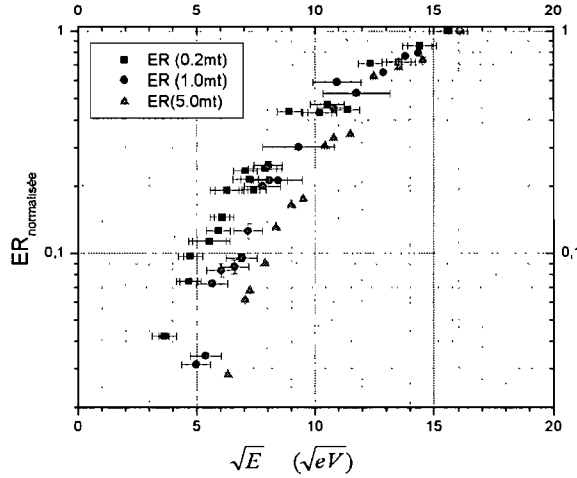


FIG. 4.6 – Influence de l'énergie des ions sur la vitesse normalisée de gravure.  $P_{abs} = 250\text{W}$ ,  $[Cl_2] = 100\%$ ,  $B_0 = 660\text{ G}$

Pour vérifier que, dans nos conditions, la gravure présente bien ces deux régimes, nous avons mesuré la vitesse de gravure en fonction de l'énergie des ions pour 3 pressions différentes : 0.5 mtorr, 1 mtorr et 5 mtorr. Toutes ces mesures sont faites en gardant les paramètres suivants constants :  $P_{abs} = 250\text{ W}$ ,  $B_0 = 660\text{G}$  et  $[Cl_2] = 100\%$ . Nos résultats sont présentés sur la figure 4.6. Les courbes sont normalisées à l'unité à la valeur maximale afin de faciliter la comparaison entre les différentes pressions. Nous voyons que les valeurs augmentent en fonction de l'énergie et que chaque courbe est bien caractérisée par deux régimes. La pente est plus abrupte pour les basses énergies, puis s'atténue au-delà de  $\sqrt{E} \approx 8 - 9\sqrt{eV}$ . Le changement de pente survient autour de la même valeur d'énergie, le seuil de pulvérisation ( $E_{th}$ ). De plus, puisque dans chaque cas la vitesse de gravure sous  $E_{th}$  est non nulle, cela nous indique l'importance du phénomène de désorption chimique spontanée à toutes les pressions observées. Les constantes  $A_{sat}$  et  $B_{sat}$  apparaissant dans les équations 1.25 et 1.27 qui nous renseignent sur l'importance relative des produits de désorption, sont très complexes à déterminer dans notre cas, puisque nous ne sommes

pas certains que la surface est saturée d'atomes neutres. Comme nous l'avons vu à la section 1.1.3, la condition pour que la surface soit saturée est  $\beta (J_+ Y_{sat} + k_{sat}) \ll J_n S_n$ , ce qui n'est pas le cas pour 0.2 mtorr et 1 mtorr.

Pour ce qui est du cas à 5 mtorr, nous sommes à la limite de la validité de la condition pour supposer que nous avons un recouvrement de la surface et nous avons trouvé que  $A_{sat} = 0,009 \pm 0,001 \text{ eV}^{-1/2}$  et  $B_{sat} = 0,005 \pm 0,002 \text{ eV}^{-1/2}$ . Ceci semble indiquer que le produit dominant de gravure est  $\text{SiCl}_2$ . Pour déterminer ces valeurs, nous avons tout d'abord déterminé la valeur de  $B_{sat}$  en n'utilisant que les valeurs de vitesse sous  $E_{th}$  pour paramétriser l'équation 1.23 puisque la contribution de la gravure assistée par les ions est alors nulle, donc  $A_{sat} = 0$  dans ce cas. Ensuite, nous avons soustrait cette contribution pour déterminer la valeur de  $A_{sat}$ . Le faible nombre de données et les grandes incertitudes sur la vitesse de gravure à faible énergie contribuent à la forte incertitude sur la valeur de  $B_{sat}$ .

#### 4.4 Profil de gravure en fonction des paramètres du plasma

Nous avons également étudié l'aspect des profils de gravure dans le  $SiO_2$ . À cette fin, nous avons utilisé un masque dont les motifs sont des lignes doubles ayant des largeurs de 5, 6, 7, 8, 9 et 10 microns chacune espacées de 102.5 microns. Nous avons utilisé de la photorésine S1813 à une épaisseur de 1.56 micron, que nous avons exposée avec une lampe UV de mercure ( $\lambda = 436$  nm). Nous avons ensuite gravé la totalité du  $SiO_2$ . Au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB), nous avons observé le profil des lignes dans le  $SiO_2$ . Le paramètre que nous utiliserons pour quantifier l'aspect des profils est l'angle des parois verticales par rapport à l'horizontale,  $\theta_p$ , que nous définissons comme :

$$\theta_p = \arctan \left( \frac{h}{l} \right), \quad (4.2)$$

représenté à la figure 4.7 :

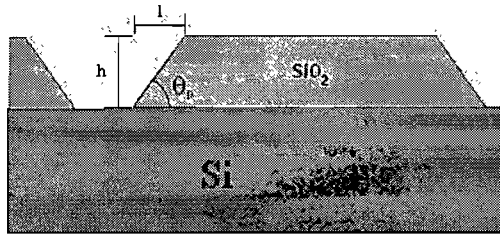
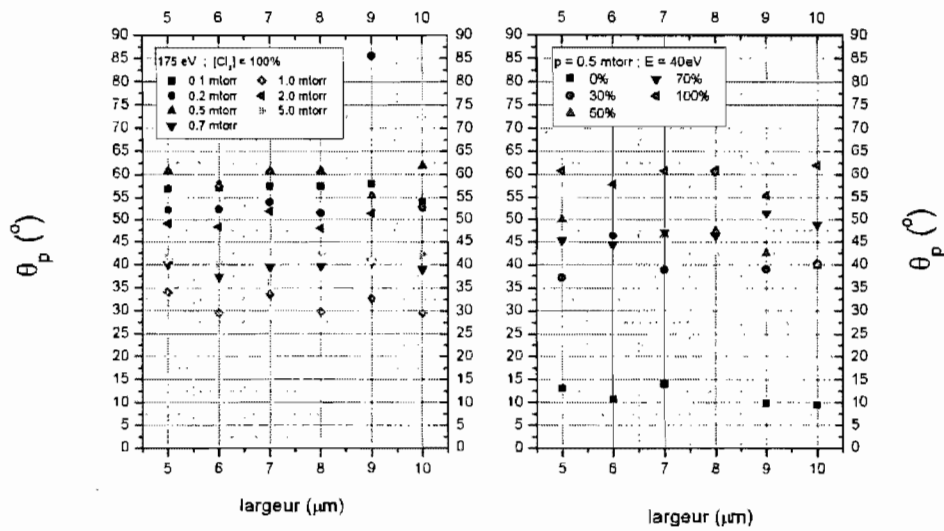


FIG. 4.7 – Définition de l'angle  $\theta_p$

La figure 4.8 montre que  $\theta_p$  est indépendant de la largeur du profil. De plus, selon la figure 4.9, la pression n'a pas d'effet majeur sur la valeur de  $\theta_p$  bien que les flux d'ions et de neutres en dépendent. On observe que  $\theta_p$  décroît de manière linéaire, de  $60^\circ$  à faible pression à  $40^\circ$  pour les hautes pressions. Par ailleurs, conformément à la figure 4.10, l'augmentation de la concentration de  $Cl_2$  affecte  $\theta_p$  de manière significative, la verticalité s'accroissant avec la quantité de  $Cl_2$ .

FIG. 4.8 – Dépendance de  $\theta_p$  sur la largeur du motif.

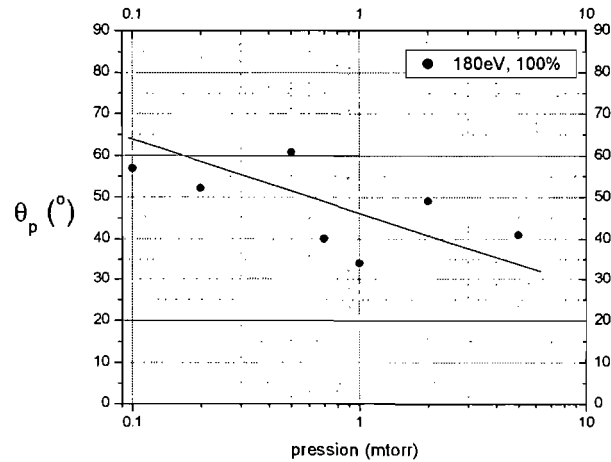


FIG. 4.9 – Dépendance de  $\theta_p$  en fonction de la pression pour un plasma de chlore et des énergies de 40 et 175 eV.

On y observe en fait deux parties bien distinctes. Lorsque le plasma est composé presque exclusivement d'argon,  $\theta_p$  se situe autour de  $10^\circ - 20^\circ$ . Au-delà de quelques % de  $\text{Cl}_2$  dans l'argon, la verticalité des parois augmente rapidement pour se stabiliser aux environs de  $45^\circ - 50^\circ$  à 100% de  $\text{Cl}_2$ .

Pour comprendre les phénomènes dominants qui affectent la gravure dans notre cas, nous avons comparé le comportement de  $\theta_p$  avec celui de  $J_+$ ,  $J_n$  et  $J_n/J_+$ . La figure 4.11, montre les flux et la verticalité en fonction de la concentration de chlore. Nous avons ajusté les échelles pour que les courbes utilisent le même espace graphique.

Nous remarquons à faible concentration de  $\text{Cl}_2$ , que  $\theta_p$  semble varier comme l'inverse du flux ionique. La verticalité semble donc être limitée par le flux ionique, ce qui démontre que la gravure de la photorésine est le facteur limitatif de la verticalité dans cette région. Cependant, lorsque nous sommes dans un plasma à haute concentration de chlore,  $\theta$  varie comme le rapport des flux, ce qui sous-entend que l'aspect chimique du plasma est important. Donc, à forte concentration, la verticalité est limitée par les neutres réactifs.

Dans le but de comprendre comment s'établissent les profils de gravure, nous avons développé un code de simulation basé sur un modèle cellulaire en deux dimensions où les

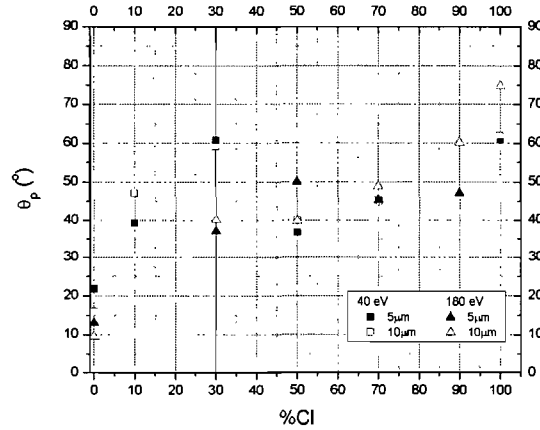


FIG. 4.10 – Dépendance de  $\theta_p$  en fonction de la concentration de  $\text{Cl}_2$  pour une pression de 0.5 mtorr et des énergies de 40 et 175 eV.

cellules sont discrétisées selon une grille. Chaque cellule est identifiée par un état qui le caractérise comme le vide, le masque ou le matériau à graver. Chaque cellule contient un certain nombre d'atomes en accord avec sa dimension et la densité du matériau. Ensuite, les ions et les neutres sont initialement positionnés de manière aléatoire au-dessus du motif, leur nombre étant déterminé par les flux incidents et la dimension du motif. On calcule ensuite la trajectoire des particules en accord avec leur distribution en vitesse (par exemple gaussienne étroite pour les ions et isotrope pour les neutres).

Lorsqu'une particule entre en contact avec une cellule du type masque ou matériau, on calcule l'angle d'incidence par rapport à la pente locale formée par les cinq cellules de surfaces voisines et on applique le rendement de gravure approprié :  $Y$  pour les ions et  $S_n$  pour les neutres. S'il y a gravure, on réduit le nombre d'atomes dans cette cellule. Lorsqu'une cellule dans l'état masque ou matériau ne contient plus d'atomes, son état change alors pour le type vide.

Ces simulations décrivent très bien le comportement des profils expérimentaux si l'on suppose que le masque est gravé par les ions. Nous avons comparé les résultats des simulations et avec ceux de l'expérience pour un plasma d'argon, un plasma majoritairement de chlore et pour un mélange  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$ . Les résultats sont présentés à la figure 4.12.



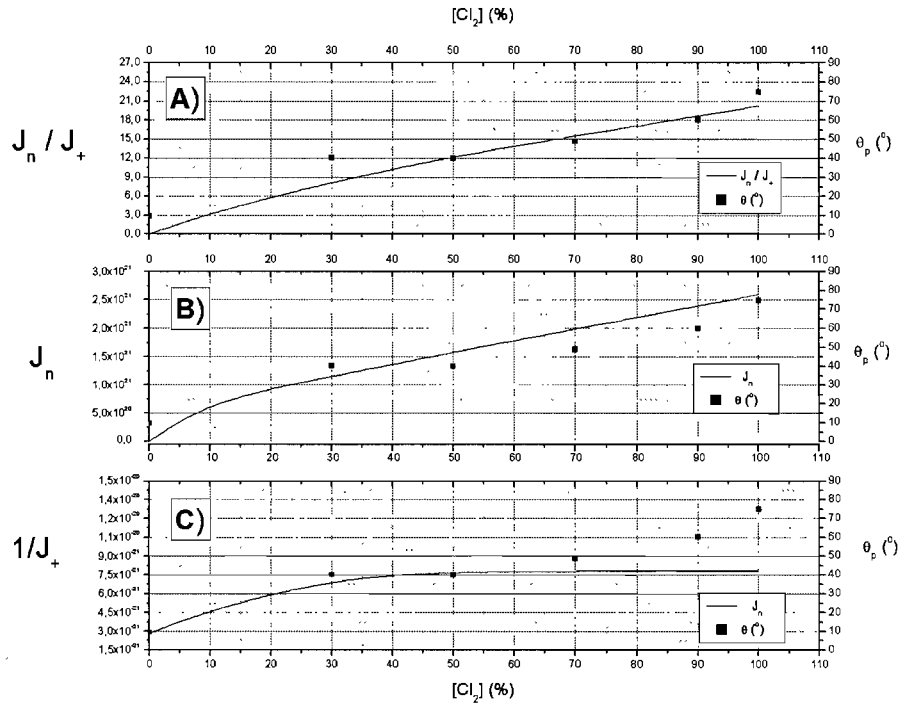


FIG. 4.11 – Comparaison entre le comportement de  $\theta_p$  et : A) le rapport des flux , B) le flux de neutres C) l'inverse du flux ionique le tout en onction de la concentration de  $\text{Cl}_2$ .

Dans un plasma d'argon pur, la simulation prédit un  $\theta_p$  de  $16^\circ$  et le résultat expérimental nous donne un  $\theta_p$  de  $16^\circ$ . À 90% de chlore, les pentes sont beaucoup plus verticales, la simulation prédisant  $\theta_p = 47^\circ$  alors que le résultat expérimental nous donne  $\theta_p = 45^\circ$ . Nous remarquons que la gravure du masque dans le plasma d'argon est beaucoup plus importante que dans le plasma de chlore, ce qui nous a mène à conclure que la verticalité des parois est déterminée par la gravure du masque. La diminution de  $J_+$  pour des concentrations de chlore plus élevées occasionne très probablement cette forte diminution de la gravure de la photorésine.

Pour le cas des valeurs intermédiaires, les résultats des simulations divergent davantage des résultats expérimentaux, ce qui demeure encore mal compris. Cependant, nous savons que les atomes neutres réactifs peuvent conduire à une passivation des surfaces dont le modèle ne tient pas encore compte. Il est possible que dans les plasmas de  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$  les

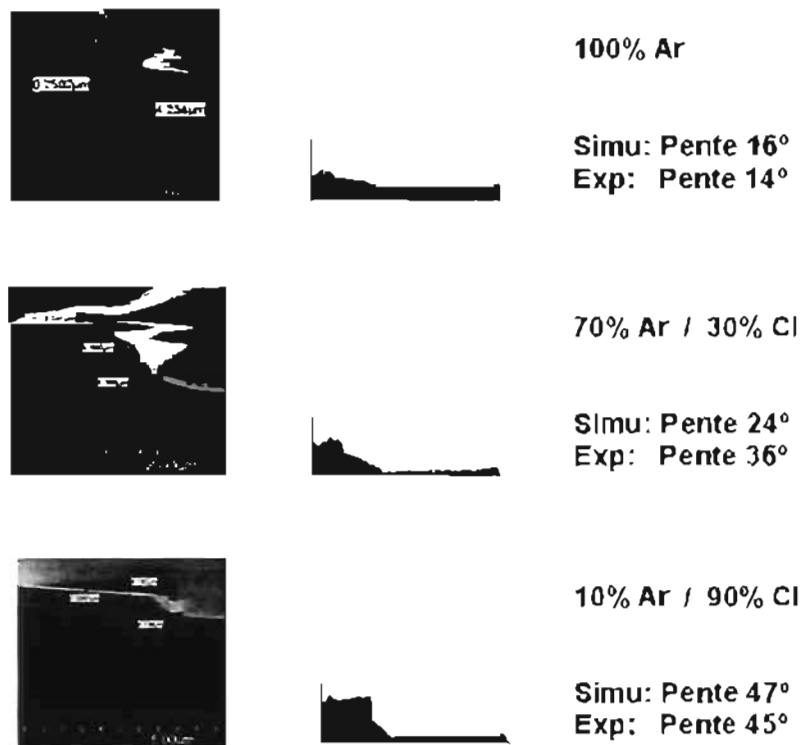


FIG. 4.12 – Comparaison entre les profils et le modèle de gravure

phénomènes de gravure du masque et de passivation de la surface soient présents de manière simultanée et interagissent de manière complexe [8].

# Bibliographie

- [1] J.P.Chang, H.H.Sawin. J. Vac. Sci. Technol. A **15** (n 4) 1853-1863. (1997)
- [2] L.Stafford, J.Margot, S.Delprat, S.J.Pearton et M.Chaker *et al.*, J. Appl. Phys. **101**, 083303. (2007)
- [3] O.Langlois, L.Stafford, J. Margot, M. Chaker, (2003). Appl. Phys. Lett. **87** p131503.
- [4] D.S. Wu, F.C. Liao, N.H. Kuo, R.H. Horng, M.K. Lee, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **39**, p2068 (2000)
- [5] D.S. Wu, C.C. Lin, R.H. Horng, F.C. Liao et Y.H. Liu, J. Vac. Sci., Technol B **19**, p2231 (2001)
- [6] H.M. Lee, D.C. Kim, W. Jo, et K.Y. Kim, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, p1891 (1998)
- [7] Stafford, L. Pearton, S.J. Margot, J. J. Appl. Phys. **100**, p 063309, (2006)
- [8] J. Saussac, J. Margot, M. Chaker and A. Quintal-Léonard, AVS 54nd International Symposium & Exhibition, Nov. 2006, San Francisco, CA, États-Unis.

## Chapitre 5

### Conclusion

Dans ce mémoire, nous avons étudié l'influence des caractéristiques d'un plasma Ar- $Cl_2$  sur la gravure du  $SiO_2$ . Premièrement, nous avons caractérisé le plasma en fonction des conditions opératoires, notamment la pression du gaz de 0.1 mtorr à 10.0 mtorr et la concentration du  $Cl_2$  de 0% à 100%. Nous avons observé que le flux ionique est maximal à basse pression et dans l'argon pur et que l'addition de chlore le fait chuter drastiquement. Nos mesures de spectrométrie de masse nous ont permis de déterminer la masse ionique effective dans nos conditions opératoires et a mis en évidence que le plasma se caractérise par deux régimes où les porteurs de charge positive sont distincts,  $Cl^+$  à basse pression et  $Cl_2^+$  à haute pression. Finalement, nous avons mis en évidence, à l'aide des profils radiaux de densités ioniques, que les mécanismes de création et de perte des porteurs de charges sont différents à haute et basse pression. Ceci nous a permis de démontrer que les réactions indépendantes de la température électronique sont beaucoup plus importantes à haute pression.

Ensuite, nous avons étudié la vitesse de gravure du  $SiO_2$  en fonction des caractéristiques du plasma. Notre étude de la gravure en fonction de l'énergie des ions démontre clairement l'existence de deux régimes de gravure, ce qui tend à confirmer que la désorption spontanée joue un rôle dans la gravure. Lorsque nous avons examiné l'effet du rapport  $J_n/J_+$  sur la vitesse de gravure normalisée par rapport au flux ionique, nous observons un

plateau à faible  $J_n/J_+$ , car la gravure est limitée dans ces conditions, par le flux ionique.

Finalement, nous avons étudié les profils de gravure du  $SiO_2$ , pour différent motifs de masque, en fonction des caractéristiques du plasma. Nous avons observé que la verticalité des parois est plus faible dans un plasma d'argon pur que dans un plasma de chlore pur, c'est-à-dire en allant d'une gravure par pulvérisation vers une gravure chimique. À l'aide de simulations numériques, nous avons remarqué que la gravure latérale du masque joue un rôle primordial dans la verticalité des parois. Dans ce cas, nous avons observé que la verticalité est limitée par le flux ionique à basse concentration de  $Cl_2$  et par le flux de neutres à haute concentration.

La gravure du Si ou du  $SiO_2$  donne deux types de produits de gravure, le  $SiCl_2$  et le  $SiCl_4$ . Bien qu'à l'aide d'un modèle, nous ayons tenté de démontrer lequel de ces produits est dominant selon les caractéristiques, il serait intéressant de déterminer les produits de gravure in-situ et de mesurer leur quantité. L'étude de la composition de la surface par XPS après la gravure nous permettrait d'examiner le recouvrement de la surface par les neutres réactifs et les produits de gravures non volatils et de mieux déterminer le seuil de saturation de la surface. L'utilisation de masque dur (Cr, Pt, etc.) pourrait permettre d'approfondir la relation entre la gravure du masque et la verticalité des parois.

# ANNEXES

# Spectromètre de masse

## 5.1 Équations du mouvement

En nous référant à la figure 2.11, nous exprimons la superposition du signal RF au signal DC conduit à l'expression suivante pour le potentiel :

$$\Phi = \Phi_0 \frac{x^2 - y^2}{2r_0^2} = (U + V \cos(\omega t)) \frac{x^2 - y^2}{2r_0^2} \quad (5.1)$$

En résolvant les équations du mouvement d'une particule de charge  $Z|e|$  et de masse  $m$  en coordonnées cartésiennes, nous obtenons :

$$m\ddot{x} = Z|e|E_x = -Z|e| \frac{d\Phi}{dx} = -Z|e| (U + V \cos(\omega t)) \frac{x}{r_0^2}, \quad (5.2)$$

$$m\ddot{y} = Z|e|E_y = -Z|e| \frac{d\Phi}{dy} = -Z|e| (U + V \cos(\omega t)) \frac{y}{r_0^2}, \quad (5.3)$$

$$m\ddot{z} = Z|e|E_z = 0; \quad (5.4)$$

Les équations en  $x$  et  $y$  peuvent s'écrire sous la forme d'équations différentielles de Mathieu :

$$\frac{d^2u}{dt^2} \pm (a + b\cos[2\zeta]) u = 0 \quad (5.5)$$

où

$$\zeta = \frac{\omega t}{2} \quad (5.6)$$

$$a = \frac{4Z|e|U}{m\omega^2 r_0^2} \quad (5.7)$$

$$a = \frac{2Z|e|V}{m\omega^2 r_0^2} \quad (5.8)$$

dont la solution est :

$$u = u_+^0 \exp\left[\beta\xi \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} c_{2n}\right] \exp[2in\xi] + u_-^0 \exp\left[-\beta\xi \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} c_{2n}\right] \exp[-2in\xi]$$

où  $u_+^0$  et  $u_-^0$  sont des constantes dépendantes des conditions initiales et où  $\beta$  et  $C_{2n}$  sont des constantes dépendantes uniquement de  $a$  et  $b$ .

La trajectoire d'un ion sera stable, on dira qu'il s'agit d'un ion résonnant, si pour  $t \rightarrow \infty$ ,  $u \leq r_0$ . Dans ces conditions, l'ion résonnant sera contraint de se déplacer entre les tiges du spectromètre et atteindra le détecteur. Toutes autres valeurs donneront des trajectoires divergentes et l'ion ira se neutraliser sur les parois du spectromètre. Les conditions pour des trajectoires stables peuvent être représentées graphiquement sur un diagramme de Mathieu 5.2



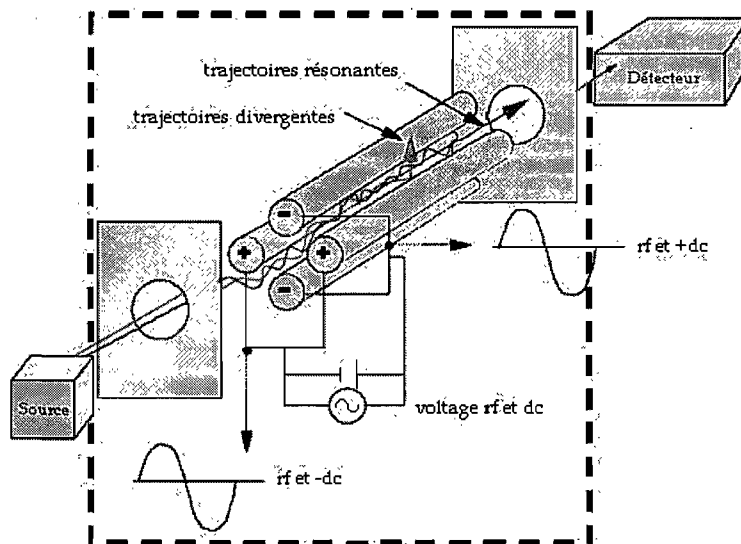


FIG. 5.1 – Schéma d'un spectromètre de masse quadripolaire

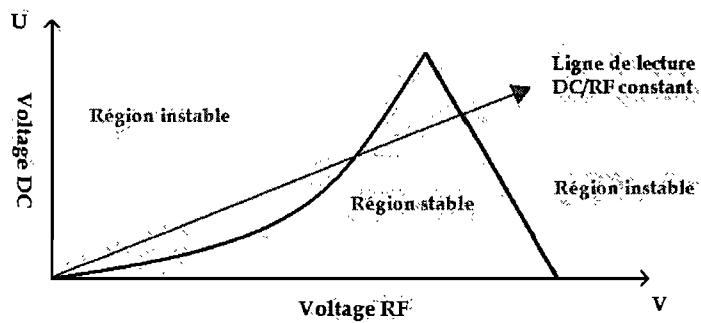


FIG. 5.2 – Diagramme de Mathieu

# Actinométrie

## 5.2 Constante d'actinométrie

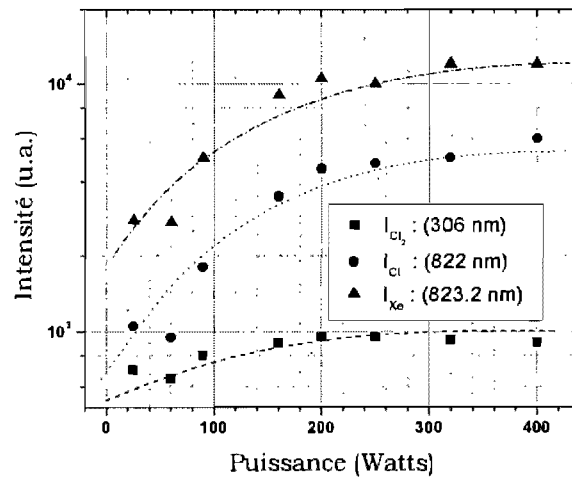


FIG. 5.3 – Intensité des raies en fonction de la puissance pour  $B_0 = 875$  G et  $p = 0.2$  mTorr [21]

Nous commençons par calculer la pression partielle du gaz et de l'actinomètre ( $p_g$  et  $p_{ac}$ ) dans le plasma.

$$p_g = \frac{D_g}{D_{total}} \times p_{totale} \quad (5.9)$$

$$p_{ac} = \frac{D_{ac}}{D_{total}} \times p_{totale} \quad (5.10)$$

où  $D_i$  est le débit de l'espèce  $i$ .

Ensuite, nous déterminons par extrapolation la densité du gaz et de l'actinomètre à puissance 0 W (plasma éteint) en utilisant la formule des gaz parfaits ( $T = 300\text{K}$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ ).

$$p_g = n_g^0 kT \quad \rightarrow \quad n_g^0 = \frac{p_g}{kT} \quad (5.11)$$

$$p_{ac} = n_{ac}^0 kT \quad \rightarrow \quad n_{ac}^0 = \frac{p_{ac}}{kT} \quad (5.12)$$

Ensuite, nous traçons le rapport  $I_i/I_j$  en fonction de la puissance, puis nous extrapolons la valeur pour  $P = 0 \text{ W}$  (noté  $I_i^0/I_j^0$ ). Nous pouvons alors déterminer le rapport  $a_{i/j}$  grâce à la formule suivante :

$$\frac{n_i}{n_j} = a_{i/j} \left( \frac{I_i}{I_j} \right) \quad (5.13)$$

$$a_{i/j} = \frac{n_i^0}{n_j^0} \left( \frac{1}{\frac{I_i}{I_j}} \right) \quad (5.14)$$

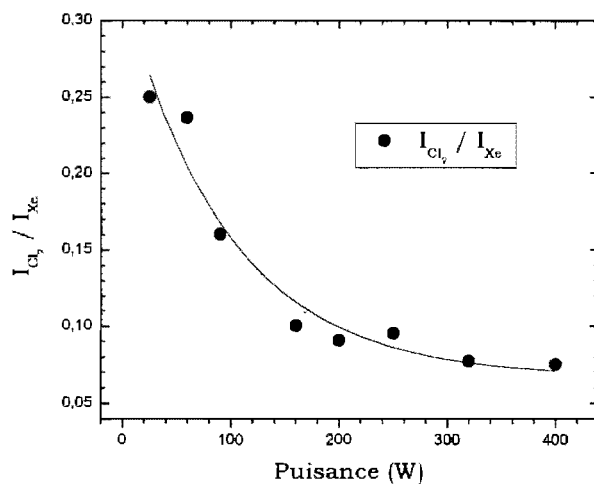


FIG. 5.4 – Rapport des  $I_{Cl_2}/I_{Xe}$  en fonction de la puissance pour  $B_0 = 875$  G et  $p = 0.2$  mTorr