



HAL
open science

PROCEDES DE GRAVURE DE SiO_2 EN PLASMAS DENSES FLUOROCARBONES POUR DES APPLICATIONS EN NANO- ET MICRO-TECHNOLOGIES

F. Gaboriau

► **To cite this version:**

F. Gaboriau. PROCEDES DE GRAVURE DE SiO_2 EN PLASMAS DENSES FLUOROCARBONES POUR DES APPLICATIONS EN NANO- ET MICRO-TECHNOLOGIES. Matériaux. Université de Nantes (UN), Nantes, FRA., 2001. Français. NNT: . tel-03114545

HAL Id: tel-03114545

<https://hal.science/tel-03114545>

Submitted on 19 Jan 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE NANTES

ECOLE DOCTORALE
SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION
ET DES MATERIAUX

Année 2001

N° ED 0366050

Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes

Discipline : Sciences des Matériaux
Spécialité : Plasmas - Couches Minces

Présentée et soutenue publiquement par

Freddy GABORIAU

Le 18 décembre 2001

A l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel

**PROCEDES DE GRAVURE DE SiO_2 EN PLASMAS DENSES
FLUOROCARBONES POUR DES APPLICATIONS
EN NANO- ET MICRO-TECHNOLOGIES**

Jury

Président	M. TURBAN Guy	Professeur, IMN-IRESTE-Université de Nantes
Rapporteurs	M. AUBERT Jean	Professeur, IEF, Université PARIS-Sud
	M. JOUBERT Olivier	Directeur de Recherche, LTM, Grenoble
Examineurs	M ^{me} SCHEER Hella	Professeur, BUGH, Université de Wuppertal (All.)
	M. GOGOLIDES Evangelos	Directeur de Recherche, NCSR, Athènes (Grèce)
	M. PUECH Michel	Resp. Lab. Appl. Couches Minces, ALCATEL
	M ^{me} PEIGNON Marie-Claude	Maître de Conférence, Université de Nantes
	M. CARDINAUD Christophe	Chargé de Recherche CNRS, IMN, Nantes

Directeur de Thèse : M. CARDINAUD Christophe

Co-encadrant : M^{me} PEIGNON Marie-Claude

Laboratoire : Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces – IMN

Composante de rattachement du directeur de thèse : CNRS

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été effectué au Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces à l'Institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Guy Turban de m'avoir accueilli dans son unité de recherche et placé dans d'excellentes conditions matérielles pour effectuer ce travail de recherche. Je le remercie également d'avoir accepté de participer au jury de thèse en qualité de président du jury.

Je tiens à remercier Messieurs Jean Aubert et Olivier Joubert d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse ainsi que Madame Hella Scheer et Messieurs Evangelos Gogolides et Michel Puech d'avoir participé au jury.

Je voudrais tout particulièrement remercier Madame Marie-Claude Peignon et Monsieur Christophe Cardinaud qui m'ont encadré pendant ces trois années de thèse. J'ai beaucoup apprécié leur compétences et leur expérience lors de la réalisation de ce travail. De plus, je leur suis très reconnaissant pour la liberté d'action qu'ils m'ont octroyée et la confiance qu'ils m'ont témoignée.

Je tiens également à exprimer mon amitié et mes remerciements à Gilles Cartry pour avoir participé et suivi avec grand intérêt l'avancée des travaux lors de la dernière année de thèse.

Je remercie Monsieur Alain Barreau (CMC, IMN) pour la réalisation des analyses par MEB et pour sa disponibilité. Je joins à ces remerciements Monsieur Michel Maisonneuve pour ses conseils et sa disponibilité lors de l'utilisation de l'outil informatique.

Je tiens à remercier mes copains et amis qui m'ont soutenu, encouragé, détendu, aidé et qui ont surtout rendu les années passées à la préparation de cette thèse très agréables : Franck, Gaël, Julien, Laëtitia, Karine, Christophe et Carole.

J'exprime mes plus vifs remerciements à mes parents et ma famille qui m'ont soutenu et encouragé durant ce long cursus universitaire.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'adressais pas ma reconnaissance aux membres du laboratoire (permanents, thésards et stagiaires passés et présents) : Agnès, Antoine, David, Ronan, Frédéric, Tiberiu, N'Tumba, Vincent, Laurent, Stéphane, Thérèse et Dominique.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	----------

CHAPITRE I :
LA GRAVURE SELECTIVE DE SiO_2 DANS LES SOURCES HAUTE DENSITE

<u>I.1.</u>	<u>INTRODUCTION</u>	5
<u>I.2.</u>	<u>INTERET MAJEUR DES SOURCES INDUCTIVES</u>	6
<u>I.3.</u>	<u>LES MECANISMES DE GRAVURE</u>	8
I.3.1.	MECANISME DE GRAVURE DE L'OXYDE DE SILICIUM	8
I.3.1.1.	REGIME DE DEPOT DU FILM FLUOROCARBONE	9
I.3.1.2.	REGIME DE SUPPRESSION DU DEPOT	10
I.3.1.3.	REGIME DE PULVERISATION IONIQUE REACTIVE	12
I.3.2.	MECANISME DE GRAVURE DU SILICIUM	14
<u>I.4.</u>	<u>COMPARAISON REACTEUR DIODE – REACTEUR HAUTE DENSITE</u>	16
<u>I.5.</u>	<u>EFFET DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA GRAVURE DE L'OXYDE ET DU SILICIUM</u>	17
I.5.1.	EFFET DE LA CHIMIE DU GAZ UTILISE	17
I.5.1.1.	GAZ CONVENTIONNELS POUR LA GRAVURE SELECTIVE DE L'OXYDE	17
I.5.1.2.	AJOUT D'UN GAZ INERTE (AR, HE) AU GAZ FLUOROCARBONE	20
I.5.1.3.	NOUVELLES CHIMIES DE GRAVURE	21
I.5.2.	EFFET DE LA PUISSANCE SOURCE	22
I.5.3.	EFFET DE LA PRESSION ET DU TEMPS DE RESIDENCE	23
I.5.4.	EFFET DES PAROIS DU REACTEUR	23
<u>I.6.</u>	<u>GRAVURE DE MOTIFS DE SiO_2 DANS LES PLASMAS FLUOROCARBONES</u>	24
I.6.1.	GENERALITES SUR LA GRAVURE DE MOTIFS DE SiO_2 PAR PLASMA	24
I.6.1.1.	PHENOMENES PROPRES A LA GRAVURE DE MOTIFS	24
I.6.1.2.	CAUSES POSSIBLES DU PHENOMENE D'ARDE	25
I.6.2.	PRINCIPAUX RESULTATS PUBLIES	27
I.6.2.1.	L'EFFET " RIE LAG "	27
I.6.2.2.	L'EFFET " RIE LAG " INVERSE	30
I.6.2.3.	L'EFFET MICROTRENCHING	30
I.6.2.4.	L'EFFET SLOPING	31
I.6.2.5.	L'EFFET MICROLOADING	31
I.6.2.6.	RUGOSITE DES FLANCS	31
<u>I.7.</u>	<u>CONCLUSION</u>	32

CHAPITRE II :		
DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET DIAGNOSTICS DE SURFACE		
II.1.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	35
II.2.	LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS XPS OU ESCA	38
II.2.1.	PRINCIPE DE PHOTO-EMISSION	38
II.2.2.	DETERMINATION DE L'ENERGIE DE LIAISON	38
II.2.3.	DISPOSITIF POUR L'ANALYSE XPS	39
II.2.3.1.	LA SOURCE X	40
II.2.3.2.	L'ANALYSEUR DISPERSIF	41
II.2.4.	EXPLOITATION QUALITATIVE DES SPECTRES XPS	41
II.2.5.	EXPLOITATION QUANTITATIVE DES SPECTRES XPS	44
II.2.5.1.	ESTIMATION DE LA PROFONDEUR ANALYSEE	44
II.2.5.2.	EPAISSEUR D'UNE COUCHE MINCE SUR UN SUBSTRAT	45
II.2.5.3.	APPLICATION A L'EPAISSEUR D'UNE COUCHE FLUOROCARBONEE	46
II.2.5.4.	COMPOSITION DE LA COUCHE FLUOROCARBONEE	47
II.3.	L'ELLIPSOMETRIE	48
II.3.1.	PRINCIPE	48
II.3.2.	CONFIGURATION GENERALE DE L'ELLIPSEMETRE	50
II.3.3.	MODELES UTILISES	50
II.3.3.1.	MODELES UTILISES POUR SiO ₂ ET POLY-Si	52
II.3.3.2.	FORMALISME DE CAUCHY	52
II.4.	CONCLUSION	53

CHAPITRE III : DIAGNOSTICS DU PLASMA

III.1.	SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE	55
III.1.1.	PRINCIPE	55
III.1.2.	DESCRIPTION DU DISPOSITIF	56
III.1.2.1.	SYSTEME DE TRANSPORT DU SYSTEME LUMINEUX	56
III.1.2.2.	LE MONOCHROMATEUR	56
III.1.2.3.	LE DETECTEUR	57
III.1.3.	ACTINOMETRIE	57
III.1.4.	VALIDITE POUR LES DIFFERENTES ESPECES DETECTEES	59
III.1.4.1.	ESTIMATION DE LA DENSITE ABSOLUE EN FLUOR PAR ACTINOMETRIE	61
III.1.4.2.	VALIDITE DE L'ACTINOMETRIE POUR LES ESPECES CF _x *	63
III.1.4.3.	VALIDITE DE L'ACTIBOMETRIE POUR LA BANDE MOLECULAIRE CH*	64
III.2.	SPECTROMETRIE DE MASSE	65
III.2.1.	PRINCIPE	65
III.2.2.	DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	66
III.2.2.1.	LA CHAMBRE D'IONISATION	66
III.2.2.2.	LE FILTRE EN ENERGIE	67
III.2.2.3.	LE QUADRUPOLE DE MASSE	68
III.2.2.4.	LE DETECTEUR	69
III.2.3.	DETECTION DES IONS POSITIFS	69
III.2.4.	ANALYSE DES NEUTRES DU PLASMA	70
III.2.4.1.	METHODE DES SPECTRES DE FRAGMENTATION	70
1.	Gaz résiduels	72
2.	Spectres obtenus en plasma OFF	73
3.	Spectres obtenus en plasma ON	73
4.	Produits de gravure	74
III.2.4.2.	MESURE PAR LA METHODE DU POTENTIEL D'APPARITION PRES DU SEUIL	75
1.	Introduction	75
2.	Exploitation des mesures	78
3.	Détermination de la concentration en radicaux	81
4.	Cas des plasmas de mélanges C ₂ F ₆ /CH ₄	84
5.	Taux de dissociation du gaz	86
III.3.	SONDE DE LANGMUIR	88
III.3.1.	PRINCIPE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL	88
III.3.1.1.	INTRODUCTION	88
III.3.1.2.	PRINCIPE	89
III.3.1.3.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	90
III.3.2.	SONDES DE LANGMUIR DANS LES PLASMAS FLUOROCARBONES	92
III.3.2.1.	PROCEDURE EXPERIMENTALE	92
III.3.2.2.	MESURES ET RESULTATS	93

III.3.3. SONDES DE LANGMUIR DANS LES PLASMAS ELECTRONEGATIFS	95
III.3.3.1. SPECIFICITE DES PLASMAS ELECTRONEGATIFS	95
1. Ions négatifs	95
2. Passage couplage capacitif – couplage inductif	97
3. Effet sur les caractéristiques électriques de la décharge	97
III.3.3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX	98
1. Instabilités dans les plasmas de O ₂	99
2. Zones d’instabilités dans les plasmas électronégatifs	100
3. Instabilités dans les plasmas de C ₂ F ₆ /CH ₄	102
4. Flux d’ions dans les plasmas fluorocarbonés électronégatifs	104
5. L’actinométrie pendant les instabilités	105
III.4. CONCLUSION	106

CHAPITRE IV : INFLUENCE DU MELANGE GAZEUX

IV.1.	GAZ PURS	107
<hr/>		
IV.1.1.	LE FLUX D'IONS	107
IV.1.2.	GRAVURE DE L'OXYDE DE SILICIUM EN FONCTION DE L'ENERGIE DES IONS	108
IV.1.2.1.	LES TROIS REGIMES DE GRAVURE	108
IV.1.2.2.	LE REGIME DE SATURATION	110
IV.1.3.	GRAVURE DU SILICIUM EN FONCTION DE L'ENERGIE DES IONS	113
IV.1.3.1.	VITESSES DE GRAVURE	113
IV.1.3.2.	ANALYSE DE LA SURFACE PAR XPS	114
IV.1.4.	SELECTIVITE DE GRAVURE EN FONCTION DE L'ENERGIE DES IONS	115
IV.1.5.	ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE	117
IV.1.5.1.	LES IONS	117
IV.1.5.2.	LES NEUTRES RADICALAIRES	117
IV.1.6.	DISCUSSION ET CONCLUSION	119
IV.2.	MELANGES C₂F₆/H₂ ET C₂F₆/CH₄	121
<hr/>		
IV.2.1.	VITESSES DE GRAVURE ET SELECTIVITE EN FONCTION DE L'ADDITIF	121
IV.2.1.1.	VITESSE DE GRAVURE ET SELECTIVITE EN FONCTION DE L'ENERGIE DES IONS POUR UN PLASMA DE C ₂ F ₆ /CH ₄	123
IV.2.2.	ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE	125
IV.2.2.1.	LE TAUX DE DISSOCIATION	125
IV.2.2.2.	LES ESPECES NEUTRES	126
IV.2.2.3.	REACTIONS PROPOSEES POUR LES PLASMAS DE C ₂ F ₆ /H ₂	132
IV.2.2.4.	REACTIONS PROPOSEES POUR LES PLASMAS DE C ₂ F ₆ /CH ₄	133
IV.2.2.5.	LES IONS DANS LES PLASMAS DE MELANGE C ₂ F ₆ /CH ₄	134
IV.2.3.	DISCUSSION ET CONCLUSION	136
IV.3.	INFLUENCE DU GAZ FLUOROCARBONE MELANGE A CH₄ OU H₂	139
<hr/>		
IV.3.1.	VITESSE DE GRAVURE ET SELECTIVITE	139
IV.3.1.1.	EFFET DU GAZ FLUOROCARBONE	139
IV.3.1.2.	SELECTIVITE ET MOLECULE DE DEPART	140
IV.3.1.3.	SELECTIVITE ET VITESSE DE GRAVURE DE SiO ₂	141
IV.4.	CONCLUSION	142
<hr/>		

**CHAPITRE V :
EFFET DU TEMPS DE RESIDENCE**

V.1.	INTRODUCTION	145
V.2.	VITESSES DE GRAVURE ET SELECTIVITES	145
V.3.	FLUX D'IONS ET EEDF	148
V.4.	LA PHASE GAZEUSE	150
V.4.1.	LE TAUX DE DISSOCIATION	150
V.4.2.	LES NEUTRES RADICALAIRES	152
V.4.3.	LES ESPECES IONIQUES	155
V.4.3.1.	PLASMAS DE C ₂ F ₆ PUR	155
V.4.3.2.	PLASMAS DE MELANGE C ₂ F ₆ /CH ₄ (60/40)	156
V.5.	DISCUSSION	157
V.5.1.	ETUDE DU DEPOT DU FILM (CF_x) ET SA GRAVURE	158
V.5.2.	MECANISME DE GRAVURE DU SILICIUM	160
V.5.2.1.	ANALYSES DE LA SURFACE DU SILICIUM PAR XPS	160
V.5.2.2.	CORRELATION ENTRE EPAISSEUR DU FILM (CF _x), FLUOR ET VITESSE DE GRAVURE DU SILICIUM	161
V.5.2.3.	COMPORTEMENT DU FILM FLUOROCARBONE (CF _x)	161
1.	Analyse "grossière" en considérant les vitesses de dépôt et de gravure de la couche mince (CF _x)	161
2.	Analyse "fine" en considérant le rapport [(C+H)/F] _{PLASMA}	162
V.5.3.	GRAVURE DE L'OXYDE DE SILICIUM	162
V.6.	EFFET DE L'ENERGIE DES IONS	163
V.6.1.1.	RESULTATS	163
V.6.1.2.	INTERPRETATIONS	165
V.7.	CONCLUSION	166

CHAPITRE VI :
SYNTHESE SUR LES MECANISMES DE GRAVURE

VI.1.	LA GRAVURE DU SILICIUM	169
VI.1.1.	ACTION DES IONS	169
VI.1.2.	LA COUCHE (CF_x)	170
VI.1.3.	ROLE DE LA COUCHE FLUOROCARBONEE DANS L'INTERACTION FLUOR/SI	170
VI.2.	LA GRAVURE DE L'OXYDE DE SILICIUM	173
VI.2.1.	EFFET DE LA COMPOSITION IONIQUE	175
VI.2.2.	EFFET DES NEUTRES RADICALAIRES	176
VI.3.	LA SELECTIVITE DE GRAVURE	177

**CHAPITRE VII :
GRAVURE PROFONDE DE MOTIFS DANS SiO₂**

<u>VII.1.</u>	<u>PRESENTATION DES ECHANTILLONS</u>	<u>179</u>
<u>VII.2.</u>	<u>EFFET DU MELANGE GAZEUX</u>	<u>181</u>
VII.2.1.	MASQUE EN SILICIUM	181
VII.2.2.	MASQUE EN RESINE	183
VII.2.3.	CONCLUSION	184
<u>VII.3.</u>	<u>EFFET DE LA DISTANCE SOURCE-ECHANTILLON</u>	<u>185</u>
<u>VII.4.</u>	<u>EFFET DU TEMPS DE RESIDENCE</u>	<u>187</u>
<u>VII.5.</u>	<u>CONCLUSION</u>	<u>188</u>

CHAPITRE VIII :
GRAVURE DES RESINES ADEQUATES POUR LA LITHOGRAPHIE PAR
IMPRESSION

VIII.1. INTRODUCTION	191
VIII.2. PRINCIPE DE LA LITHOGRAPHIE PAR IMPRESSION	193
VIII.2.1. REALISATION DU TIMBRE	193
VIII.2.2. IMPRESSION DANS LA RESINE	194
VIII.2.3. GRAVURE PAR PLASMA	195
VIII.3. REALISATION DU TIMBRE	197
VIII.4. GRAVURE DES RESINES ADEQUATES POUR LA NANOIMPRESSION	198
VIII.4.1. VITESSE DE GRAVURE ET SELECTIVITES	199
VIII.4.2. MODIFICATION DES RESINES EN PLASMAS HAUTE DENSITE	201
VIII.4.2.1. MISE EN EVIDENCE DE LA DEGRADATION DES RESINES	202
VIII.4.2.2. MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DU POLYMERE	204
VIII.4.2.3. ETUDE ELLIPSOMETRIQUE	207
1. Modèle utilisé	207
2. Résultats	208
VIII.4.2.4. ETUDE AFM	209
VIII.4.2.5. CONCLUSION	211
VIII.5. TRANSFERT DE MOTIFS	214
VIII.5.1. TRANSFERT DANS SiO ₂ APRES IMPRESSION	214
VIII.5.2. PROCEDE LITHOGRAPHIQUE A DEUX NIVEAUX	215
VIII.6. CONCLUSION	216
CONCLUSION GENERALE	217
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	221

INTRODUCTION GENERALE

Les technologies des télécommunications optiques à haut débit font actuellement l'objet de recherches et de développements sans précédent. Ceci s'explique principalement par le formidable essor du réseau internet. En effet, les communications par Internet représentent sur l'espace d'une année le volume d'informations échangées par téléphone au cours des trente dernières années. Il est donc nécessaire de développer et d'améliorer durablement les moyens de transport de l'information afin de communiquer le plus rapidement possible et de recevoir simultanément des images, du son ou de la vidéo. Jusqu'à présent, ces communications se faisaient par fibres optiques mono-longueur d'onde et amplificateurs électroniques. Dans le but d'augmenter le débit des réseaux sans changer les infrastructures existantes, le multiplexage en longueurs d'onde a été développé. Il ne s'agit plus d'envoyer dans la fibre une longueur d'onde portant l'information mais des centaines de longueurs d'onde, chacune représentant un canal d'information. Le débit est ainsi multiplié des centaines de fois en utilisant les fibres optiques déjà existantes. Ces systèmes multi-longueurs d'onde imposent de réaliser des couplages optiques entre les sources de lumière et la fibre. Ainsi, de nombreuses recherches sont menées actuellement dans le monde sur les **composants optiques intégrés**.

A tous les niveaux de la conception d'une architecture optique, nous nous trouvons en présence de composants faisant appel aux technologies des couches minces. En effet, la majorité des composants sont structurés sur des supports planaires (PLC : planar lightwave circuit). Ces supports sont généralement en silice [Inoue97] [Kaneko99], toutefois très concurrencés ces dernières années par des supports de type InP.

Les différentes fonctions réalisées en optique s'appuient sur deux types de composants : les composants actifs et les composants passifs. Parmi les composants actifs, nous retiendrons les MEMS ou MOEMS (micro (opto)-electromechanical system) qui fonctionnent suivant le principe de micro-miroirs orientables sous l'effet d'une impulsion électrique. Ils sont programmables très rapidement et permettent ainsi de changer de longueur d'onde porteuse de l'information. Les composants passifs, quant à eux, sont des éléments essentiels dans le transport des données. Nous pouvons mentionner les réseaux de guides d'onde (AWG ou phasar) qui permettent le multiplexage ou le démultiplexage des longueurs d'onde.

Récemment, il y a un intérêt grandissant pour les technologies hybrides intégrant les composants optiques aux circuits de la micro-électronique. Ces technologies nécessitent de connecter la structure de semi-conducteurs à une fibre extérieure à travers des guides d'onde en oxyde de silicium.

Une des étapes nécessaire dans la réalisation de ces composants optiques, et plus particulièrement des guides d'onde, est la gravure de l'oxyde de silicium. Les mêmes

procédés de gravure que ceux utilisés dans l'élaboration des circuits pour la micro-électronique pourraient être appliqués pour la réalisation de ces composants optiques. Toutefois, la principale différence entre ces deux applications concerne la profondeur des motifs à graver. En effet, à l'opposé des procédés pour la micro-électronique où, au plus, une gravure de 0,8-1 μm dans l'oxyde est nécessaire, les technologies d'optique intégrée nécessitent une profondeur de gravure de l'ordre de 6-8 μm avec un contrôle parfait du profil et des flancs peu rugueux. Ceci impose une sélectivité de gravure par rapport au masque très importante. Les contraintes liées à la gravure profonde dans l'oxyde sont répertoriées dans le tableau 1.

Vitesse de gravure	> 500 nm/min
Sélectivité / masque	20 : 1
Angle du profil	$90^\circ \pm 1^\circ$
Profondeur à graver	6 – 8 μm
Rugosité des flancs	< 20 nm
Facteur d'aspect	30 : 1

Tableau 1 : Contraintes liées à la gravure profonde dans l'oxyde de silicium.

Cette étude, axée sur la gravure de l'oxyde de silicium en utilisant un masque de silicium dans un réacteur haute densité basse pression (ICP : Inductively Coupled Plasma), constitue un des thèmes de recherche de l'équipe "gravure de couches minces" du Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces (LPCM) de l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN).

Ce travail, qui poursuit l'étude commencée par L. Rolland portant sur la caractérisation de la source ICP ainsi que le procédé de gravure sélective de l'oxyde de silicium, a consisté en grande partie à améliorer ce procédé existant et à l'adapter dans le cadre de la gravure profonde de motifs dans SiO_2 . Une caractérisation complète du matériau pendant la gravure a été entreprise par ellipsométrie en temps réel afin de déterminer les vitesses d'attaque ainsi que par spectroscopie de photoélectrons X pour suivre les modifications de surface. Cette partie de l'étude a été effectuée sur des échantillons sans motifs. L'analyse conjointe du plasma a permis d'établir une cartographie de la phase gazeuse en fonction des différents paramètres étudiés. Ce travail apporte des éléments supplémentaires à la compréhension des mécanismes d'interaction plasma-surface dans le cadre de la gravure de l'oxyde et du silicium dans un environnement fluorocarboné.

Une seconde étude s'insère dans deux projets européens (Nanotech, CHANIL) portant sur la réalisation de motifs nanométriques par la technique de lithographie par impression. Nous avons particulièrement étudié la résistance à la gravure de polymères adéquats pour l'impression et susceptibles de servir de masque pour la gravure par plasma de l'oxyde de silicium.

Nous allons maintenant décrire en détail les différents chapitres de cette thèse.

Le chapitre I présente un **état de l'art de la gravure de l'oxyde de silicium** en plasmas fluorocarbonés. Ce chapitre regroupe les principaux résultats publiés jusqu'à maintenant concernant les mécanismes et procédés de gravure de SiO₂ et du Si ainsi que le transfert de motifs dans SiO₂.

Le chapitre II porte sur le **dispositif expérimental** (réacteur ICP) et les méthodes de **caractérisation des surfaces** in-situ (ellipsométrie en temps réel) et quasi in-situ (XPS).

Le chapitre III est dédié aux méthodes de **diagnostic du plasma**. Une attention toute particulière est portée sur la détermination de la concentration en radicaux par spectrométrie de masse. En outre, dans ce chapitre, des résultats expérimentaux obtenus par sonde de Langmuir et spectroscopie d'émission optique sur les instabilités dans les plasmas électronégatifs sont exposés.

Les quatre chapitres suivants sont consacrés à la gravure sélective de l'oxyde de silicium.

Le chapitre IV porte sur une étude comparative entre différents **gaz fluorocarbonés** purs (CF₄, CHF₃, C₂F₆) ou **mélangés à H₂ ou CH₄**. Quelques tendances générales sur les mécanismes de gravure de l'oxyde de silicium et du silicium se dégagent de cette première étude.

Le chapitre V est consacré à **l'influence du temps de résidence** sur les vitesses de gravure des deux matériaux et sur la sélectivité du procédé.

Le chapitre VI est une **synthèse** des deux précédents. Les principaux résultats regroupés dans ce chapitre permettent d'approfondir la compréhension des **mécanismes** d'interaction de l'oxyde et du silicium avec un plasma fluorocarboné.

Le chapitre VII est dédié au **transfert de motifs dans l'oxyde de silicium** dans le cadre de la gravure profonde. Le procédé de gravure est optimisé en s'appuyant sur les résultats établis dans les chapitres IV et V.

Enfin, dans le chapitre VIII, nous nous intéressons à un autre type de masque susceptible d'être utilisé pour le transfert de motifs dans l'oxyde de silicium. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un programme européen et porte sur la **tenue au plasma de résines** pour la lithographie par impression ainsi que sur la **réalisation d'un timbre** en oxyde de silicium.

CHAPITRE I

LA GRAVURE SELECTIVE SiO_2/Si DANS LES SOURCES HAUTE DENSITE

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la gravure sélective de l'oxyde de silicium en plasmas fluorocarbonés. Dans un premier temps, une description des différents mécanismes de gravure de l'oxyde et du silicium est donnée. Dans un deuxième temps, une comparaison rapide entre les réacteurs type RIE et les sources haute densité basse pression est effectuée. Dans un troisième temps, nous traitons de l'effet des différents paramètres expérimentaux sur la gravure de l'oxyde. Pour finir, les principaux résultats relatifs à la gravure de motifs dans l'oxyde en plasmas fluorocarbonés sont exposés.

I.1. Introduction

La gravure par plasma est utilisée depuis de nombreuses années pour réaliser des motifs dans l'oxyde de silicium. Ce procédé, réalisé dans des gaz fluorocarbonés, est toutefois extrêmement complexe puisqu'il s'appuie sur le dépôt d'un film fluorocarboné pour l'obtention d'une bonne sélectivité vis à vis du masque ou du silicium sous-jacent.

Ce procédé a donc fait l'objet de nombreuses études. Les recherches se sont accentuées ces dix dernières années en raison de la difficulté à adapter les procédés développés dans les réacteurs conventionnels (type diode) aux réacteurs basse pression haute densité.

Ainsi, avant de présenter les études portant sur le mécanisme et les procédés de gravure de l'oxyde de silicium en plasma haute densité, nous allons rappeler succinctement dans cette introduction quelques résultats sur la gravure du SiO_2 dans les réacteurs conventionnels.

Contrairement au silicium, la gravure spontanée de l'oxyde de silicium en milieu fluoré est très faible [Flamm89]. La gravure du SiO_2 nécessite un bombardement énergétique important. Dans ce contexte, le dépôt d'un film protecteur sur le masque ou le matériau sous-jacent est nécessaire pour les protéger de cette attaque ionique (mais également chimique) et ainsi obtenir une bonne sélectivité. C'est l'approche utilisée dans les procédés plasmas de gaz fluorocarbonés.

Durant l'attaque de l'oxyde, sous bombardement ionique, l'oxygène libéré réagit avec les espèces fluorocarbonées CF_x à sa surface en produisant des composés volatils tel que CO_2 ou COF_2 . L'oxygène limite donc la formation d'un film fluorocarboné à la surface de l'oxyde et contribue par là-même à une meilleure efficacité de la gravure du matériau.

En outre, la gravure de l'oxyde dépend peu de la chimie du plasma, le bombardement ionique jouant le rôle prépondérant.

Par contre, pour les matériaux ne contenant pas d'oxygène tel que le silicium, les espèces fluorocarbonées contribuent à la formation d'un film fluorocarboné en surface. Ce film limite la diffusion du fluor jusqu'à la surface du silicium [Oehrlein89] et réduit le bombardement ionique [Cardinaud88]. L'épaisseur de ce film, nettement plus importante que sur l'oxyde, dépend fortement de la chimie de la décharge [Oehrlein89]. A titre d'exemple, une augmentation de 0,5 nm à 3,5 nm est observée lors de l'addition de 40 % d'hydrogène dans CF_4 [Oehrlein89]. Il est généralement admis que l'addition de H_2 dans les gaz fluorocarbonés permet de diminuer considérablement la concentration en fluor dans la décharge par la formation de la molécule HF. Ainsi, la diminution de la concentration en fluor dans la phase gazeuse est, pour une part, responsable de l'augmentation de l'épaisseur du film fluorocarboné (en raison d'une plus faible gravure). Il en résulte une diminution de la vitesse de gravure du silicium conduisant à un accroissement de la sélectivité lors de l'addition de H_2 à CF_4 [Oehrlein89] [Ephrath79]. Cet effet dû à l'addition de H_2 reste très utilisé dans les sources haute densité comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

I.2. Intérêt majeur des sources inductives

Comparés au réacteur diode, les réacteurs haute densité offrent l'avantage de contrôler, a priori, l'énergie des ions indépendamment de la création du plasma. Il est alors possible de faire varier l'énergie des ions arrivant sur l'échantillon à graver sans modifier les grandeurs chimiques (composition et concentration en neutres, radicaux et ions) et électriques (n_e , kT_e , n_i , V_p , V_f) imposées par la source. Dans ce cas, la puissance rf injectée au niveau du porte-substrat ne sert qu'à accélérer les ions à travers la gaine et ainsi la puissance substrat est proportionnelle au produit $\Phi_i (V_{dc} - V_p)$.

Il s'avère que cette condition idéale n'est pas toujours remplie. En effet, des mesures de courant d'ions, effectuées dans un réacteur ECR (Electron Cyclotron Reactor) et obtenues par sonde de Langmuir, ont démontré, qu'au delà d'une certaine puissance rf appliquée au porte-substrat (figure I.1), il n'y avait plus de relation linéaire entre cette puissance rf et la densité de courant d'ions au niveau de l'échantillon. Cette observation suggère donc qu'une partie de la puissance rf est dissipée par un mécanisme différent de celui évoqué plus haut. Caughman et al. [Caughman91] ont fait la même constatation dans le même type de réacteur (ECR) et l'expliquent par une perte partielle de la puissance rf dans le cœur du plasma. La puissance transmise au plasma depuis le substrat peut alors modifier les grandeurs

électriques du plasma (n_e , kT_e , n_i) et, par la même, la dissociation du gaz au voisinage de l'électrode. Il devient alors très difficile de corrélérer les informations recueillies sur la gravure du matériau (vitesse de gravure, épaisseur et stœchiométrie de la couche fluorocarbonée en surface) aux résultats relatifs au plasma (concentrations en radicaux et ions, caractéristiques électriques) surtout si ces derniers ont été obtenus relativement loin de l'électrode.

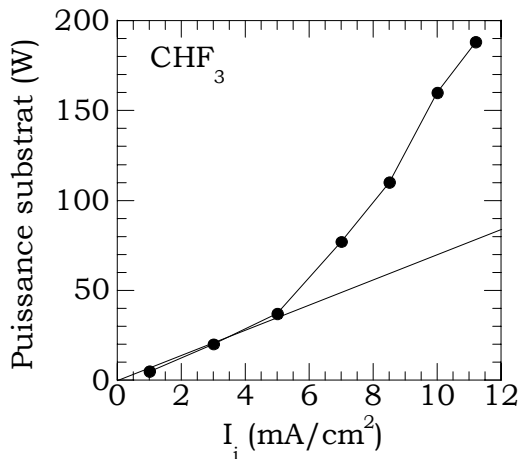


Figure I.1 : puissance rf requise pour maintenir une tension de 100 V en fonction du courant de saturation ionique pour un plasma de CHF_3 (1000 W). La droite correspond au modèle pour lequel la puissance rf ne sert qu'à accélérer les ions à travers la gaine [Oehrlein94II].

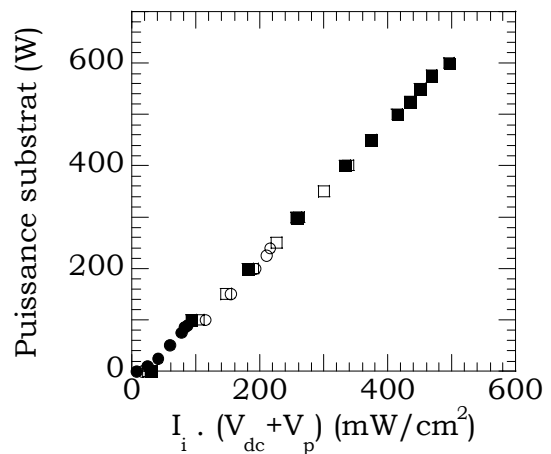


Figure I.2 : puissance rf en fonction de la densité de puissance ($i_i \times (V_{dc} + V_p)$) au niveau du substrat pour un plasma de CHF_3/CH_4 obtenue dans un réacteur ICP. Les mesures ont été effectuées en modifiant à la fois la puissance source et l'énergie des ions arrivant sur le substrat [Rolland00].

A l'inverse, ce type de comportement n'a pas été observé dans notre réacteur (source ICP) où une relation linéaire existe entre le flux d'ions atteignant la surface de l'échantillon et la puissance rf appliquée quelle que soit cette dernière (figure I.2) [Rolland00]. En effet, quelle que soit l'énergie des ions, à fortiori à énergie élevée (nécessitant une puissance rf plus importante), il n'y a pas de puissance transmise au cœur du plasma au risque de modifier les caractéristiques chimiques et électriques de la décharge au voisinage du substrat. En outre, des mesures de la densité et températures électroniques par sonde de Langmuir n'ont montré aucune modification des caractéristiques électriques de la décharge lors de la polarisation du substrat. Ce type de source semble donc tout à fait indiqué pour une étude de l'interaction plasma-surface dans le cadre de la gravure de l'oxyde de silicium et du silicium dans les plasmas fluorocarbonés.

En outre, Keller et al. ont montré que le plasma était modifié au voisinage de l'électrode lorsque la puissance substrat injecté est supérieure au tiers de la puissance source appliquée [Keller93]. C'est sans doute la raison pour laquelle L. Rolland n'a pas observé de modification des caractéristiques du plasma lors de la polarisation du substrat puisque cette dernière n'excédait pas le quart de la puissance source.

I.3. Les mécanismes de gravure

I.3.1. Mécanisme de gravure de l'oxyde de silicium

Comme évoqué précédemment, les sources haute densité basse pression permettent de contrôler de manière indépendante l'énergie des ions bombardant l'échantillon de la création du plasma. C'est pourquoi la compréhension des différents régimes de gravure intervenant dans la gravure de l'oxyde de silicium et du silicium en plasma dense fluorocarboné a permis d'effectuer des études systématiques en fonction de l'énergie des ions. Celles-ci ont été initiées par le groupe de G. S. Oehrlein.

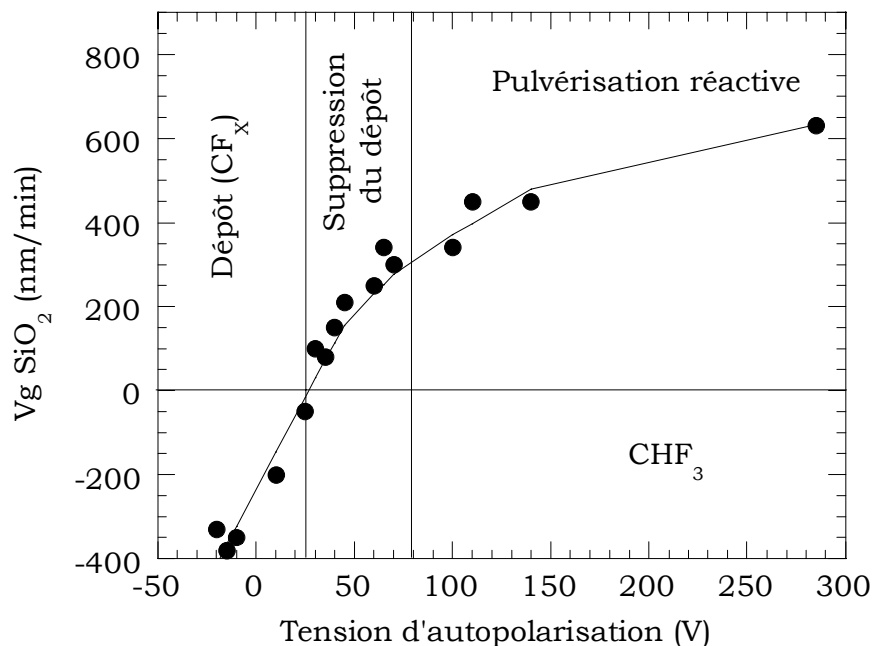


Figure I.3 : vitesse de gravure de l'oxyde en fonction de la tension d'auto polarisation avec mise en évidence des trois régimes [Rueger97].

La figure I.3 montre l'évolution de la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium en fonction de la tension de polarisation. Trois régimes peuvent alors être distingués

[Oehrlein94II]. Aux faibles tensions appliquées, on se trouve dans un régime de dépôt ; cette vitesse de dépôt diminue quand la tension d'auto polarisation augmente. Ensuite, on observe une seconde zone appelée régime de suppression du dépôt : la gravure de l'oxyde devient effective et augmente rapidement avec la tension d'auto polarisation. Et enfin, aux tensions élevées, un régime de pulvérisation ionique réactive est atteint. On distingue alors deux seuils en tension : i) le seuil dépôt-gravure et ii) le seuil correspondant à la limite inférieure du régime de pulvérisation ionique réactive.

I.3.1.1. Régime de dépôt du film fluorocarboné

La courbe que nous venons de décrire montre la formation d'un film fluorocarboné qui joue également un rôle dans la gravure de l'oxyde.

Etant donné que la gravure sélective de l'oxyde de silicium repose en grande partie sur le dépôt d'un film fluorocarboné préférentiellement sur le silicium, il est important de comprendre le mécanisme de formation et de gravure des dépôts fluorocarbonés obtenus pour des faibles tensions de polarisation.

Dans les réacteurs conventionnels, il est généralement admis que ce sont les radicaux CF_x résultant de la dissociation du gaz fluorocarboné qui participe à la formation du dépôt.

D'ailleurs, de nombreuses études récentes ont pour objet de déterminer **le** radical qui favorise le dépôt dans le cas des sources HDP, comme nous le verrons par la suite. Parallèlement, d'autres études ont porté sur le rôle des ions fluorocarbonés dans la formation des films fluorocarbonés dans les sources haute densité basse pression, celui-ci permettant un rapport flux d'ions sur flux de neutres plus élevé que dans les réacteurs conventionnels. En effet, des expériences réalisées par faisceau d'ions montrent que les différents ions CF_x⁺ de faible énergie ($E_i < 100$ eV) induisent un dépôt sur SiO₂ [Shibano93].

Ainsi, Oehrlein et al. ont montré, qu'à très basse pression dans les plasmas de CF₄ et CHF₃, les ions faiblement énergétiques participaient considérablement à la croissance du film fluorocarboné [Oehrlein94I]. les mêmes auteurs soulignent cependant que dans des chimies plus polymérisantes (CHF₃/C₂F₄), les ions à eux-seuls ne peuvent rendre compte de la formation du film [Oehrlein96]. La formation du dépôt reste donc, comme nous le verrons par la suite, une question ouverte.

Sur la figure I.3, nous remarquons que la vitesse de dépôt "net" diminue lorsque l'énergie des ions augmente. Deux interprétations peuvent expliquer ce résultat. Si on suppose que le dépôt est essentiellement dû aux ions, cette diminution peut ainsi

reflétée la décroissance du rendement de dépôt avec l'énergie des ions, décroissance mise en évidence par les expériences par faisceau d'ions de Shibano et al [Shibano93].

Dans l'hypothèse la plus probable où les neutres participent au dépôt du film fluorocarboné, la diminution de la vitesse de dépôt avec l'énergie des ions traduit en fait la compétition entre le dépôt et la gravure du film à la surface de l'oxyde, le bombardement ionique activant la gravure du polymère.

Signalons ici que des mesures de vitesse de gravure des films obtenus à tension d'auto polarisation nulle ont montré que le mécanisme de gravure d'un film de type CF_x est similaire à celui du silicium [Standaert98], à savoir un mécanisme de gravure par le fluor atomique assistée par le bombardement ionique. En accord avec ce mécanisme, L. Rolland a montré que la "pente" de la vitesse de dépôt en fonction de l'énergie (qui traduit en fait la vitesse de gravure du polymère) est d'autant plus faible que le mélange gazeux est pauvre en fluor [Rolland00].

Enfin, lorsque la gravure du polymère contrebalance le dépôt, la gravure du matériau sous-jacent peut devenir effective.

1.3.1.2. Régime de suppression du dépôt

Comme l'ont suggéré Oehrlein et al. [Oehrlein94II], dans l'étude effectuée dans un réacteur ECR, il est nécessaire de tenir compte de la présence d'un film fluorocarboné (CF_x) à la surface de l'oxyde dans ce régime de gravure particulier.

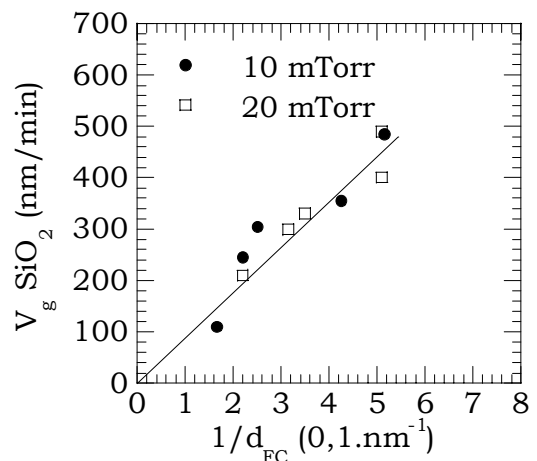
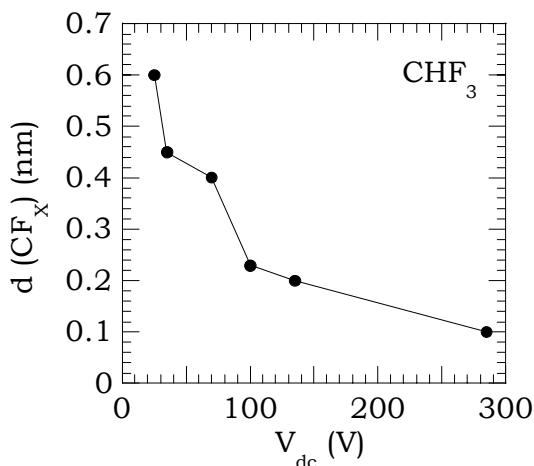


Figure I.4 : épaisseur du film (CF_x) sur oxyde en fonction de la tension d'auto polarisation [Rueger97].

Figure I.5 : vitesse de gravure de l'oxyde de silicium en fonction de l'inverse de l'épaisseur du film (CF_x) dans le régime de suppression du dépôt [Rueger97].

Rueger et al. ont consacré toute une étude sur le rôle du film fluorocarboné dans la gravure de l'oxyde de silicium en plasma de CHF_3 (réacteur ICP) [Rueger97]. La figure I.4 montre les résultats d'épaisseur du film en fonction de la tension de polarisation pour les mêmes conditions que la figure I.3. L'épaisseur du film sur oxyde est très faible, de l'ordre de l'angström. On remarque une décroissance très nette de l'épaisseur de ce film (de 0.6 à 0.25 nm) quand la tension d'auto polarisation augmente de 25 à 100 V (régime de suppression du dépôt). Elle correspond à une augmentation relativement forte de la vitesse de gravure de l'oxyde (de 50 à 500 nm/min) ; vitesse de gravure proportionnelle à l'inverse de l'épaisseur du film comme le montre la figure I.5. Il semble évident qu'il existe dans ce régime une dépendance très forte entre épaisseur du film et vitesse de gravure du matériau.

Comme la gravure de l'oxyde nécessite un bombardement ionique, l'action du film (CF_x) sur la gravure de l'oxyde ne s'interprète pas par une limitation du flux de neutres actifs jusqu'à la surface du SiO_2 comme c'est le cas pour le silicium. Il est proposé ici que l'énergie apportée par les ions est essentiellement déposée dans le film fluorocarboné diminuant ainsi l'action des ions au niveau du substrat d'oxyde.

Le diagramme de synthèse résume la gravure de l'oxyde de silicium dans le régime de suppression de dépôt (diagramme I.1). L'augmentation de l'énergie des ions permet d'une part une plus grande vitesse de gravure du film (CF_x) par les agents du plasmas et, d'autre part, une attaque plus efficace du substrat de SiO_2 . Cette dernière induit une libération plus importante d'atomes d'oxygène qui participe à l'élimination des espèces CF_x en surface. Il en suit une gravure du SiO_2 accrue qui va d'elle-même limiter la croissance d'un film fluorocarboné en surface.

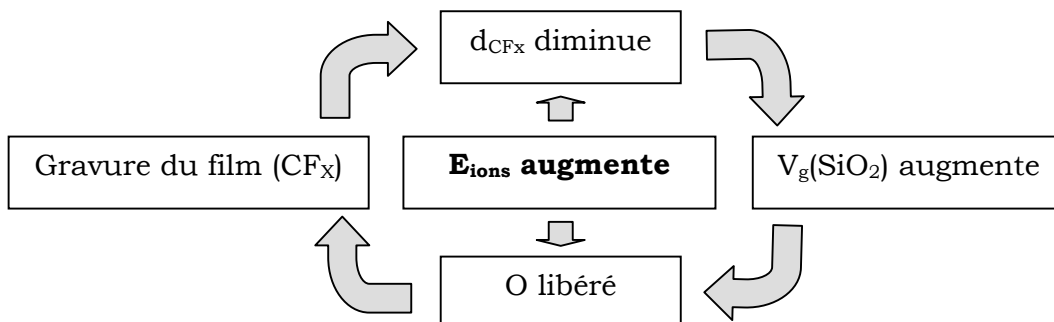


Diagramme I.1 : Diagramme de synthèse pour la gravure de l'oxyde de silicium dans le régime de suppression du dépôt.

Pour pouvoir graver l'oxyde, il faut que dans les premiers instants de la gravure, les ions soient suffisamment efficaces (tant en terme de flux que d'énergie) pour éviter qu'un film trop épais se forme en surface. Une étude réalisée par L. Rolland a en effet montré que lorsque la vitesse de gravure est nulle, i.e. au seuil dépôt/suppression du film, la cinétique d'attaque comprend deux étapes [Rolland00]. Dans la première minute, l'oxyde est gravé mais, progressivement, un polymère se forme à la surface et la gravure de l'oxyde finit par stopper. Cette étude a également permis de montrer qu'une couche de 5 nm est suffisante pour bloquer les ions et empêcher la gravure de l'oxyde. On peut ainsi montrer un certain désaccord avec les résultats de Rueger et al. [Rueger97] présentés plus haut où une couche d'environ 1 nm peut stopper la gravure du SiO₂. Ce désaccord est probablement lié à la difficulté des mesures.

I.3.1.3. Régime de pulvérisation ionique réactive

La gravure de l'oxyde de silicium dépend fortement du flux d'ions ainsi que de l'énergie des ions. Certains auteurs se sont attachés à décrire la dépendance de la vitesse de gravure dans ce régime III avec ces deux grandeurs.

Deux modèles sont proposés dans la littérature :

- Ding et al. [Ding93] ont montré en plasma de mélange CF₄/H₂ (ECR) que la vitesse de gravure dépendait linéairement du flux énergétique à la surface du matériau, à savoir le produit $\phi_i E_i$. En outre, cette relation est vérifiée seulement lorsque la gravure n'est pas limitée par le flux d'agents de gravure tel que le fluor. Lorsque le flux énergétique est suffisant, la vitesse de gravure dépend linéairement du flux de neutres actifs.
- Le second modèle s'apparente à un modèle de pulvérisation physique [Steinbruchel89]. La vitesse de gravure est alors décrite comme le produit entre le rendement de pulvérisation Y_i et le flux d'ions ϕ_i . Pour des ions de faible énergie, le rendement Y_i fait apparaître une énergie seuil E_{th} , énergie minimum des ions nécessaire à la pulvérisation. Ainsi, Y_i a pour expression :

$$Y_i(E) = A(E_i^{1/2} - E_{th}^{1/2})$$

où A est une constante qui dépend du couple ion/cible. La différence fondamentale entre un mécanisme de pulvérisation physique pur et un mécanisme de pulvérisation assisté chimiquement réside dans l'abaissement de l'énergie seuil E_{th} [Steinbruchel89].

Ce dernier modèle est le plus largement utilisé pour décrire le mécanisme de gravure de l'oxyde tant par les expérimentateurs [Rueger97] que les modélisateurs

[Gray93] [Gogolides00]. Entre autres, Gray et al. montrent que l'énergie seuil pour la pulvérisation de l'oxyde par les ions Ar⁺ est abaissée en présence de fluor de 18 eV à 4 eV environ [Gray93].

Nous pouvons cependant nous interroger sur la validité d'un tel modèle. En effet, différents effets des ions sur la gravure chimique sont généralement proposés [Winters88I]. Les ions peuvent faciliter :

- l'adsorption des agents chimiques,
- la formation des produits de gravure,
- la désorption des produits de gravure dans la phase gazeuse.

Le deuxième modèle de pulvérisation assisté chimiquement décrit ci-avant suggère que les ions favorisent la pulvérisation des produits faiblement liés à la surface (E_{th} faible), i.e. la troisième étape. Toutefois, comme le soulignent Gray et al., il est plus approprié de considérer que les ions fournissent "l'énergie d'activation" nécessaire à la formation des produits de gravure en surface. Par ailleurs, Gogolides et al. [Gogolides00] suggèrent que le bombardement ionique active les sites en surface et facilite ainsi le collage des neutre à la surface.

Ces mécanismes rendent bien compte de la plus forte dépendance de la gravure de l'oxyde de silicium avec le flux d'ions comparée à la gravure du silicium. En effet, il est couramment évoqué que les ions facilitent la cassure des liaisons fortes Si-O. Un tel effet du bombardement ionique est difficile à modéliser et n'apparaît pas directement dans les équations des deux modèles proposés.

Cette discussion montre qu'il est difficile de décrire précisément le rôle des ions et l'influence respective du flux et de l'énergie. Toutefois, il apparaît clair que les processus d'activation de la surface ou de pulvérisation assistée chimiquement sont proportionnels au flux d'ions. La dépendance en fonction de l'énergie de ces deux processus est par contre mal définie.

Par ailleurs, ces modèles font l'hypothèse que le flux d'ions agit directement sur le matériau en cours de gravure, la surface étant exempte de toute couche bloquante. Cependant, les espèces fluorocarbonées (CF_x) présentes à la surface, et notamment observées par XPS, sont généralement assimilées à l'existence d'une couche superficielle dont l'épaisseur pouvant atteindre 1,5 nm [Rueger97]. Ces auteurs considèrent qu'elle n'a aucune action bloquante sur les ions.

Enfin, nous pouvons nuancer l'idée simple selon laquelle la vitesse de gravure est proportionnelle au flux d'ions. Il s'agit d'un effet global pour une condition de plasma donnée, dans lequel les ions ne font qu'apporter de l'énergie à la couche en cours de gravure. En effet, des expériences d'interaction flux d'ions/surface ont montré que le rendement de gravure de l'oxyde dépend fortement de la nature de l'ion fluorocarboné [Shibano93]. En outre, certains auteurs suggèrent que les agents de gravure, i.e. les espèces chimiquement actives, sont les ions [Steinbruchel85].

La gravure de l'oxyde dans ce régime particulier fera l'objet d'une partie de l'étude qui suit afin d'approfondir la compréhension du mécanisme de gravure de ce matériau.

I.3.2. Mécanisme de gravure du silicium

Les études de vitesse de gravure en fonction de l'énergie des ions que nous venons de décrire pour l'oxyde de silicium ont également été réalisées pour le silicium. Un exemple est illustré sur la figure I.6 dans le cas d'un plasma ICP de C_2F_6 [Standaert98]. Nous retrouvons, comme pour l'oxyde, un régime de dépôt pour les faibles tensions d'auto polarisation (à faible énergie des ions), la gravure du silicium devenant effective à partir d'un certain seuil en énergie. Pour des énergies supérieures, la vitesse de gravure augmente continûment.

Nous pouvons toutefois remarquer ici que ce seuil est très bas comparé à celui de la figure I.3 relative à la gravure de l'oxyde dans CHF_3 . Il ne faut pas y voir ici un effet du matériau. En effet, pour un même plasma, les seuils pour le silicium et pour l'oxyde sont très proches [Rueger99]. Ces différences de seuil sont ici dues à un effet de composition de la phase gazeuse. Brièvement, le seuil est d'autant plus élevé que le plasma est polymérisant.

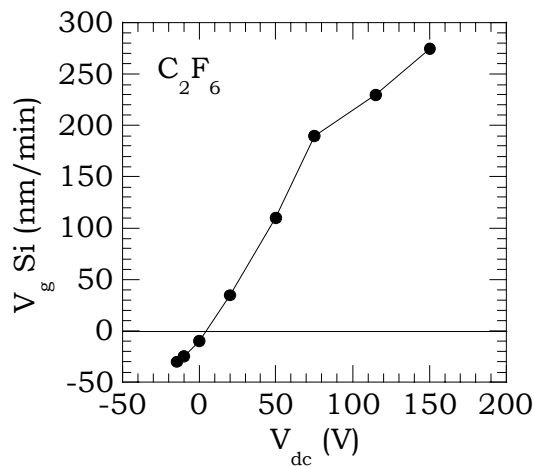


Figure I.6 : vitesse de gravure du silicium en fonction de la tension d'auto polarisation [Standaert98].

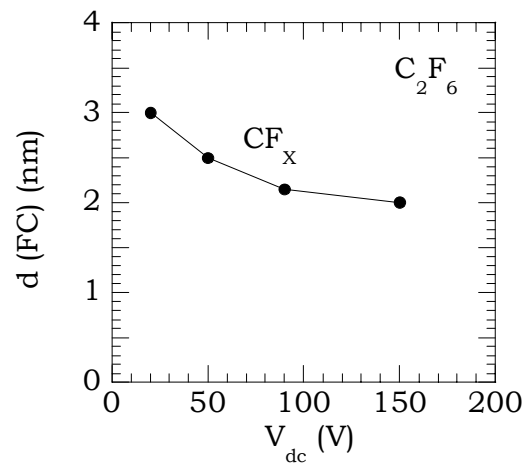


Figure I.7 : épaisseur du film (CF_x) sur silicium en fonction de la tension d'auto polarisation [Standaert98].

L'analyse XPS des surfaces du silicium après gravure révèle la présence de groupements fluorocarbonés et SiF_x . La surface est ainsi modélisée par une bi-couche : la couche fluorée de type SiF_x est localisée à l'interface entre le film fluorocarboné (espèces CF_x) et le substrat. La figure I.7 montre ainsi l'évolution de l'épaisseur du

film fluorocarboné obtenue à partir des mesures XPS dans les conditions expérimentales de la figure I.6. Nous remarquons une décroissance de l'épaisseur du film lorsque l'énergie augmente. Par ailleurs, ces auteurs ont montré l'existence d'un gradient de concentration du fluor dans la couche fluorocarbonée. Enfin, la quantité de SiF_x à l'interface augmente lorsque l'énergie augmente.

L'ensemble de ces constatations s'accordent bien avec le mécanisme de gravure du silicium dans les plasmas fluorocarbonés proposé précédemment dans les réacteurs conventionnels. Le fluor doit diffuser à travers la couche (CF_x) en surface pour atteindre le substrat de silicium. Cette protection du film est d'autant plus importante que le film est épais. Il en résulte une diminution de la vitesse de gravure.

Alors que l'épaisseur du film (CF_x) sur l'oxyde dépend peu du mélange gazeux (1-1,5 nm) [Rueger97] [Rolland00], le film (CF_x) sur silicium peut atteindre 7 nm [Standaert98] voire 8 nm [Rolland00] selon les conditions de plasma.

La profondeur de pénétration des ions (0-300 eV) étant voisine de 1 nm, Standaert et al. suggèrent que l'on peut négliger l'interaction des ions avec le silicium pendant la gravure [Standaert98]. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de gravure du silicium avec l'énergie des ions n'est pas due à une activation de l'interaction fluor/silicium mais plutôt à la gravure de la couche (CF_x) assistée par le bombardement ionique.

Par ailleurs, Standaert et al. ont proposé un nouveau modèle prenant en compte l'attaque "chimique" du silicium par le fluor atomique, la diffusion du fluor dans la couche fluorocarbonée mais également la consommation du fluor par cette couche (consommation conduisant à la gravure du film (CF_x)). En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le fluor atomique est également un agent de gravure du film (CF_x). L'épaisseur du film sur silicium résulte d'un équilibre entre le dépôt et la gravure de la couche (CF_x).

L'expression finale du modèle, établie à l'aide des lois de diffusion de Fick est complexe, et la vitesse de gravure s'exprime ainsi :

$$\Gamma_{Si} = \frac{c_F \sqrt{\kappa d}}{\left[\sqrt{\kappa d} K^{-1} + \tanh\left(\sqrt{\frac{\kappa}{D}} d\right) \right] \cosh\left(\sqrt{\frac{\kappa}{D}} d\right)}$$

Dans cette expression, C_F est la concentration en fluor dans la phase gazeuse, d l'épaisseur de la couche fluorocarbonée, κ et K sont les constantes de réaction du fluor avec respectivement le film (CF_x) et le silicium, et enfin D le coefficient de diffusion du fluor dans la couche (CF_x).

Ces auteurs suggèrent de plus que les ions bombardant la surface peuvent accroître le coefficient de diffusion D. Enfin, ils suggèrent que l'hydrogène atomique peut également jouer un rôle dans la formation de la couche (CF_x). En effet,

l'hydrogène limiterait le flux de fluor vers le substrat de silicium en formant HF à l'intérieur du film (CF_x).

I.4. Comparaison réacteur diode – réacteur haute densité

La gravure ionique réactive (RIE, basse densité) sélective de l'oxyde de silicium vis à vis du silicium sous-jacent ou du masque de résine est très facilement atteinte en utilisant des gaz fluorocarbonés moyennement ou peu fluorés tels que CHF_3 ou CF_4/H_2 [Heinecke75] [Ephrath79] [Ephrath82] [Lehman78]. C'est pourquoi, initialement, ces gaz ont été utilisés pour la gravure sélective de l'oxyde dans les sources HDP.

Le groupe de Hisokasa et al. [Hikosaka94] a comparé les deux types de décharges concernant les vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium, les concentrations des différents neutres radicalaires présents dans les décharges ainsi que les grandeurs électriques. Tous ces résultats sont regroupés dans le tableau I.1.

On observe tout d'abord que les plasmas générés dans les sources ICP sont environ dix fois plus denses que ceux obtenus dans les réacteurs diode (CCP). La température électronique kT_e y est également plus importante. Par conséquent, les sources ICP génèrent des radicaux dix fois plus rapidement que les sources CCP conduisant à un taux de décomposition du gaz beaucoup plus élevé dans ce type de source (60% contre 5%).

	Réacteur CCP	Réacteur ICP
Pression (mTorr)	100	10
Densité électronique (cm^{-3})	$< 10^{10}$	$< 10^{11}$
Température électronique (eV)	1-2	3-5
Taux de dissociation	0.05	> 0.6
Neutres radicalaires		
- CF_3 ($10^{12} cm^{-3}$)	13	2.5
- CF_2 ($10^{12} cm^{-3}$)	2	0.9
- CF ($10^{12} cm^{-3}$)	3	0.7
- F/Ar (u.a.)	0.8	10
- CF_n/F (u.a.)	$2.23 \cdot 10^{13}$	$4.1 \cdot 10^{11}$
Vitesses de gravure $CF_4+10\% H_2$		
- SiO_2 (nm/min)	32	250
- Si (nm/min)	6.2	280
- Sélectivité SiO_2/Si	5	0.9

Tableau I.1 : comparaison des grandeurs caractéristiques du plasma pour deux réacteurs différents dans un plasma de CF₄/H₂.

La composition en neutres radicalaires est très différente. Du fait du taux de dissociation élevé, la concentration en fluor est multipliée par dix dans un réacteur ICP alors que les concentrations en radicaux CF_n sont considérablement réduites conduisant à un rapport CF_n/F plus faible d'un ordre de grandeur comparé aux sources CCP.

Le taux d'ionisation plus important dans les sources haute densité couplé à une concentration en fluor plus élevée conduisent à une augmentation des vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium. Cependant, cette augmentation est plus marquée dans le cas du silicium entraînant une diminution de la sélectivité de gravure. Diminution que l'on peut relier au rapport CF_n/F plus faible dans le cas des sources haute densité basse pression.

Certaines études réalisées en CF₄/H₂ montrent étonnamment une décroissance de la sélectivité avec l'ajout de H₂ [Chinzei96]. Cette observation reste inexplicée.

En transférant le procédé depuis les sources basse densité vers les sources hautes densité, la sélectivité atteinte est loin d'être celle exigée par la micro-électronique (sélectivité par rapport au silicium sous-jacent proche de 10) ou par la gravure profonde de l'oxyde avec masque de silicium (sélectivité > 15).

Le problème majeur des sources haute densité est donc l'obtention d'une sélectivité élevée répondant aux exigences des contraintes industrielles. Comme nous allons le présenter, le changement de gaz est alors une alternative pour atteindre de telles sélectivités de gravure.

I.5. Effet des différents paramètres sur la gravure de l'oxyde et du silicium

I.5.1. Effet de la chimie du gaz utilisé

La plupart des études concernant l'effet de la chimie du gaz traitent de gaz fluorocarbonés du type C_nF_m (C₂F₄, C₃F₆, C₄F₈...) et leur mélange avec H₂, ce que nous appellerons les gaz conventionnels. Parallèlement, des recherches ont été effectuées sur l'utilisation de nouveaux gaz ainsi que sur la dilution de gaz fluorocarbonés dans un gaz inerte.

1.5.1.1. Gaz conventionnels pour la gravure sélective de l'oxyde

Peu d'études portent sur la comparaison entre les différents gaz fluorocarbonés usuels, la majorité d'entre elles étant focalisées sur l'effet de l'additif [Fukasawa94] [Bell94] [Horriike95] [Kirmse96] [Takahashi96] [Chinzei96] [Mara97]. Toutefois, une étude comparative menée par Miyata et al. traite des concentrations en radicaux CF_n dans différents plasmas fluorocarbonés (C_4F_8 , CHF_3 ... purs ou mélangé à H_2) [Miyata96].

Il est très délicat de vouloir comparer les différents résultats publiés étant donné que les paramètres de gravure diffèrent d'un article à l'autre. Par exemple, dans des systèmes relativement proches (réacteur ECR), en plasma de CHF_3 , Oehrlein et al. annoncent une sélectivité de 15 [Oehrlein94II] alors que Takahashi et al. obtiennent seulement 2 [Takahashi96]. **C'est la raison pour laquelle nous présenterons dans le chapitre IV une étude comparative entre différents gaz fluorocarbonés purs (CF_4 , C_2F_6 , CHF_3) et mélangés à H_2 ou CH_4 .**

Pour la majorité des gaz fluorocarbonés utilisés et mélangés avec H_2 , toutes les études montrent à la fois une diminution des vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium. La figure I.8 illustre le cas d'un mélange C_4F_8/H_2 , mélange qui reste de loin le plus étudié. Cette décroissance est plus importante dans le cas du silicium, conduisant à une augmentation de la sélectivité avec l'ajout de H_2 [Fukasawa94] [Bell94] [Horriike95] [Kirmse96] [Takahashi96] [Mara97].

Nous voyons que, pour 30 % d'hydrogène, la sélectivité est proche de 25 [Doh96a] alors qu'elle varie entre 7 et "l'infini" en fonction de la hauteur de l'échantillon pour d'autres auteurs [Horiike95]. Dans tous les cas, l'évolution de la sélectivité est conservée.

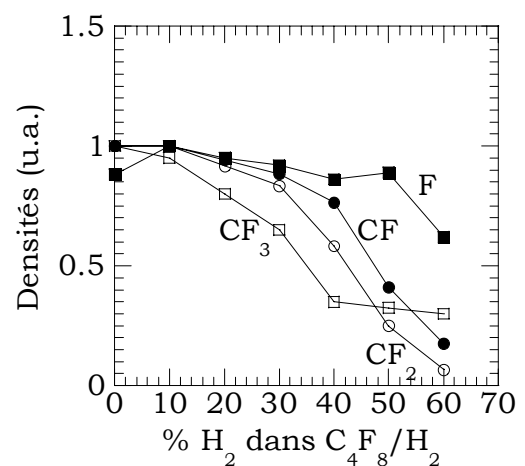
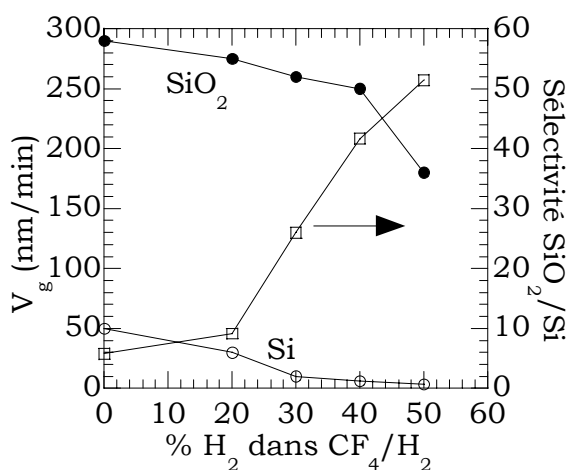


Figure I.8 : évolution des vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium ainsi que la sélectivité en fonction de l'ajout de H_2 au gaz C_4F_8 (réacteur ECR, 500 W, 7.5 mTorr) [Doh96a].

Figure I.9 : évolution des concentration relatives en radicaux CF_n et en Fluor en fonction de l'ajout de H_2 au gaz C_4F_8 (réacteur ECR, 500 W, 7.5 mTorr) [Doh96a].

C_4F_8 pur est le gaz qui, parmi les gaz conventionnels utilisés, présente la meilleure sélectivité et des densités en espèces radicalaires CF_n les plus élevées [Miyata96]. Cependant, les concentrations relatives en CF , CF_2 et CF_3 et leurs évolutions avec l'addition de H_2 diffèrent d'un auteur à l'autre. En effet, Miyata et al. [Miyata96] observent dans un réacteur ECR une augmentation des densités de CF et CF_2 , CF_3 restant quasiment constants. A contrario, Doh et al. [Doh96a], en utilisant un système ECR, ainsi que Horiike et al. [Horiike95], dans un réacteur ICP, ont rapporté une décroissance des trois radicaux avec l'ajout de H_2 . Les évolutions des radicaux CF_n avec l'addition de H_2 correspondant aux résultats de la figure I.8 sont représentées sur la figure I.9 [Doh96a]. Ces auteurs expliquent la variation de la sélectivité de gravure par l'évolution des CF_n en présentant notamment CF comme le principal précurseur de dépôt d'un polymère sur les surfaces [Horiike95] [Doh96b].

A notre connaissance, aucun résultat relatif à la population en ions n'a été publié pour un plasma de mélange $\text{C}_4\text{F}_8/\text{H}_2$. On notera cependant que pour une décharge de C_4F_8 pur (source ICP), CF^+ apparaît comme le plus abondant des ions, suivi de CF_2^+ , CF_3^+ et C_4F_2^+ .

Il apparaît que les dépôts fluorocarbonés réalisés à tension d'auto polarisation nulle sont d'autant plus carbonés et moins fluorés que la quantité de H_2 injecté est importante ($\text{C}_4\text{F}_8/\text{H}_2$) [Horiike95]. Des analyses FTIR réalisées in situ ont montré, pendant la gravure du silicium et de l'oxyde, que le rapport des liaisons $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{F}$ augmentait linéairement avec l'addition de H_2 (CF_4/H_2) [Mara97]. Ces deux observations ont été expliquées par la consommation du fluor atomique par l'hydrogène formant la molécule HF . Ainsi, la déplétion en fluor atomique au sein de la décharge entraîne la formation d'un dépôt moins fluoré, par conséquent plus réticulé et plus difficile à graver.

CHF_3 a aussi été très étudié du fait de son emploi très important pour la gravure de l'oxyde dans les réacteurs de type diode, utilisation due à une sélectivité élevée comparée à celle obtenue en utilisant CF_4 . Les sélectivités reportées dans la littérature en utilisant le mélange CHF_3/H_2 sont très différentes comme observé pour le mélange $\text{C}_4\text{F}_8/\text{H}_2$. En effet, Kirmse et al. [Kirmse96] ont observé une sélectivité voisine de 30 en ajoutant 37% de H_2 dans un système ECR, alors que les travaux de Bell et al. [Bell94] annoncent 10 dans un réacteur ICP, et le groupe Horiike [Horiike95] rapporte une sélectivité encore plus faible, à peine 2.

Comme pour le mélange précédent, on observe une diminution des concentrations en espèces CF_n et en fluor atomique quand H_2 est ajouté à CHF_3 , le principal radical détecté étant CF [Takahashi96]. Ce dernier suggère ainsi que les espèces CF contribuent à la formation d'un film fluorocarboné riche en carbone et sont responsables de la sélectivité. Aucun auteur ne mentionne la présence du radical CHF_2 .

Les concentrations en ions les plus fluorés, tels que CF_2^+ et CF_3^+ , sont réduites quand on ajoute H_2 [Kirmse96]. Dans le même temps, les flux de C^+ et CF^+ augmentent et sont constants respectivement. Selon ces auteurs, la sélectivité ne semble pas contrôlée par les radicaux CF_n et ce groupe suggère que les neutres radicalaires tels que le carbone atomique et CH_x doivent jouer un rôle non négligeable dans la gravure sélective de l'oxyde.

D'autres auteurs proposent de considérer plutôt les rapports CF_n/F qui rendent compte de la compétition entre le dépôt et la gravure du film fluorocarboné à la surface du silicium [Sugai95]. Etonnamment, ces auteurs tentent de relier ces rapports à la sélectivité de gravure plutôt qu'à la vitesse de gravure du silicium.

L'ensemble de ces résultats montre que la question sur les agents déposants reste ouverte. Ainsi, même s'il est admis que les radicaux du type CF_n sont les agents déposants et le fluor l'agent gravant, certaines équipes ont vu les concentrations en CF_n diminuer lorsque la sélectivité augmentait et d'autres le contraire. Toutefois, la majeure partie a étudié les évolutions des concentrations en radicaux CF_n sans se préoccuper des variations de la densité en fluor atomique et en espèces CH_nF_m .

L'un des objectifs de cette thèse est de s'intéresser aux évolutions des concentrations en espèces CH_nF_m et en fluor ainsi que leurs corrélations avec les vitesses de gravure.

1.5.1.2. Ajout d'un gaz inerte (Ar, He) au gaz fluorocarboné

Comme nous l'avons vu précédemment, l'addition de H_2 à un gaz fluorocarboné augmente la sélectivité de gravure SiO_2/Si mais diminue la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium. C'est pourquoi quelques études traitent de l'addition d'un gaz inerte au gaz fluorocarboné de manière à réduire les densités en fluor atomique et en radicaux CF_n par dilution tout en maintenant un flux ionique identique ou plus important [Chinzei98] [Choi00].

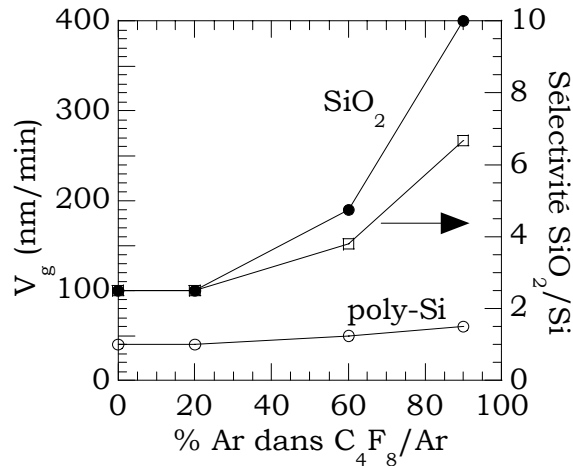


Figure I.10 : évolution des vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium ainsi que la sélectivité en fonction de l'addition d'argon au mélange $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$ [Chinzei98].

Comme le montre la figure I.10 [Chinzei98], la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium augmente considérablement quand on ajoute de l'argon au gaz C_4F_8 ; elle est multipliée par quatre entre C_4F_8 pur et $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$ avec 90% d'argon. De plus, la densité en ions CF_n^+ , Ar^+ et C^+ croît avec l'ajout d'argon. D'après le même auteur, ce sont les espèces ioniques Ar^+ qui seraient à l'origine de l'augmentation de la vitesse de gravure de l'oxyde. La vitesse de gravure du silicium augmente moins rapidement que celle de l'oxyde, conduisant ainsi à un accroissement de la sélectivité avec l'addition d'argon.

A l'inverse, Choi et al. [Choi00] observent une décroissance de la vitesse de gravure de l'oxyde quand on augmente le pourcentage d'argon dans le mélange CF_4/Ar . La densité en ions Ar^+ augmente tandis que les concentrations en ions CF_n^+ diminuent contrairement à ce qui a été observé par Chinzei et al. [Chinzei98].

De plus, Lercel et al. [Lercel98] ont montré que l'ajout d'hélium, gaz très léger, permet d'atteindre des vitesses de gravure identiques à celles obtenues dans des mélanges avec de l'argon. L'idée selon laquelle diluer le gaz fluorocarboné dans un gaz lourd permettrait d'augmenter la composante physique dans la gravure de l'oxyde n'est donc pas évidente.

Au vu des résultats contradictoires, il semble difficile de conclure sur un effet positif quand on ajoute un gaz inerte à un gaz fluorocarboné. Une nouvelle fois, la réponse semble dépendre du type de réacteur utilisé ainsi que des conditions opératoires (puissance source, pression, gaz fluorocarboné). On retiendra que la masse du gaz diluant (Ar ou He) n'a pas d'effet sur les vitesses de gravure de l'oxyde, par contre ces modifications chimiques du plasma doivent être à l'origine des évolutions observées.

1.5.1.3. Nouvelles chimies de gravure

L'ajout de H_2 est utilisé pour décroître la concentration en fluor atomique dans la décharge et ainsi diminuer la vitesse de gravure du silicium. Récemment, de manière à augmenter le rapport C/F des espèces radicalaires, de nouveaux gaz ont été testés.

Un premier exemple est le gaz $C_2H_2F_4$ utilisé par Kirmse et al. [Kirmse96]. Dans ce type de plasma, le silicium n'est pas gravé alors que la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium est tout à fait convenable et voisine de celle obtenue en CHF_3 . Il s'ensuit une sélectivité infinie. La "non" gravure du silicium dans ce type de plasma est expliquée en partie par le faible rapport F/C du gaz utilisé ainsi que par l'hydrogène contenu dans la molécule de départ.

D'autre part, l'addition de CH_4 à C_4F_8 peut aussi mener à une sélectivité infinie [Den97]. Dans cette étude, la vitesse de gravure de l'oxyde diminue rapidement avec l'ajout de méthane. Toutefois, une étude réalisée au laboratoire [Rolland00] a montré que l'addition de CH_4 permettait d'accroître considérablement la sélectivité (de 3 en CHF_3 pur à 15 pour 25 % de CH_4 dans CHF_3/CH_4) sans décroître de façon importante la vitesse de gravure de l'oxyde. On notera que, pour la première fois dans le cas de plasmas fluorocarbonés, le carbone atomique a été détecté par spectroscopie d'absorption (hallow cathode) et le rapport C/F des densités des espèces présentes dans le plasma a été corrélé à la sélectivité de gravure SiO_2/Si , indiquant que le carbone atomique joue un rôle important dans la formation de la couche protectrice sur le silicium [Den97].

Le groupe de Chinzei et al. [Chinzei00], quant à eux, ont employé des gaz du type $SiC_xF_yH_z$ et obtenu des sélectivités de gravure infinies tout en atteignant des vitesses de gravure pour l'oxyde voisines de 400 nm/min.

Récemment, de manière à réduire l'émission de gaz nocifs pour l'environnement, des études comparatives ont été menées entre différents gaz fluorocarbonés iodés ou hydrogénés tels que CF_3I , C_3F_7I ou C_3F_7H [Karecki98]. Ce dernier gaz permet d'atteindre les mêmes performances en terme de gravure que les gaz conventionnellement utilisés tel que C_3F_8 avec une réduction de 60% de l'émission de gaz nocifs. L'utilisation de chimies iodées permet d'améliorer les vitesses de gravure de l'oxyde. Cependant, un des problèmes majeurs reste le dépôt d'un film du type $C_xF_yI_z$ difficile à graver sur les parois du réacteur. Les études actuelles portent sur la recherche de conditions opératoires (fenêtres) pour lesquelles le taux d'émission de gaz nocifs est le plus faible possible tout en optimisant le procédé de gravure sélective de l'oxyde de silicium.

1.5.2. Effet de la puissance source

Quelques travaux reportent l'influence de la puissance source sur la gravure de l'oxyde de silicium. Certains auteurs ont observé une augmentation de la vitesse de gravure de l'oxyde et de la densité de courant d'ions avec la puissance micro-onde en CF_4 et CHF_3 [Oehrlein94II] [Rolland00] indiquant une relation directe entre ces deux grandeurs.

A l'inverse, d'autres auteurs [Bell94] [Guinn96] [Allen96] ont observé une diminution de la vitesse de gravure de l'oxyde en augmentant la puissance source alors que, a priori, le flux d'ions augmentait. Ces observations ne sont pas totalement en contradiction avec les précédentes. En effet, ces résultats ont été obtenus en fixant la puissance appliquée au substrat et non pas la tension d'auto polarisation. Rappelons que, dans le cas idéal, le flux d'ions est imposé par la puissance source à pression constante et que la puissance substrat est proportionnelle au produit entre le flux d'ions et l'énergie des ions ($E_i = V_{dc} + V_p$). A puissance substrat constante, augmenter la puissance source conduit alors à réduire l'énergie des ions arrivant sur le substrat. Il est ainsi possible que la décroissance de la vitesse de gravure de l'oxyde observée en augmentant la puissance source reflète essentiellement un effet de diminution de l'énergie des ions, qui, comme nous l'avons vu précédemment, peut conduire à une forte diminution de la vitesse de gravure si on se déplace du régime de saturation vers le régime de suppression du film fluorocarboné.

I.5.3. Effet de la pression et du temps de résidence

L'effet de la pression a été largement étudiée par différents groupes de recherche. Cependant, ces études ont été réalisées pour des tensions d'auto polarisation très différentes. Or, comme nous l'avons précédemment décrit, deux régimes de gravure de l'oxyde existent, i.e. deux mécanismes de gravure distincts. C'est pourquoi certains résultats publiés sont contradictoires.

Les résultats en fonction de la pression sont très difficiles à interpréter car, à la fois, les flux d'ions et de neutres radicalaires varient avec ce paramètre [Rolland00]. Tous les auteurs observent une diminution de la vitesse de gravure de l'oxyde en augmentant la pression, diminution étroitement liée à la diminution du flux d'ions [Oehrlein94II] [Doh96a] [Rolland00]. Par contre, dans certains cas, la sélectivité augmente avec la pression [Doh96a] tandis qu'elle diminue pour d'autres auteurs [Rolland00].

I.5.4. Effet des parois du réacteur

Dans les sources haute densité basse pression, l'influence des parois est très important du fait des faibles pressions de travail (quelques mTorr) augmentant ainsi le libre parcours moyen des espèces radicalaires.

McNevin et al. [McNevin97] ont observé une dépendance entre l'état chimique des parois et la stabilité du procédé de gravure. En effet, la gravure consécutive de 25 plaquettes d'oxyde de silicium a mis en évidence une augmentation de la sélectivité SiO_2 /résine due à la diminution de la vitesse de gravure du masque. Cette dérive semble liée à une modification du plasma qui contient alors plus d'espèces polymérisantes CF_n provenant d'une diminution de la vitesse de dépôt de polymères sur les parois au cours du procédé.

De manière à éviter cette dérive au cours du procédé, il est alors nécessaire d'inclure des plasmas d'oxygène (post etch treatment : PET) entre les plasmas de gravure de manière à éliminer le polymère déposé sur les parois du réacteur [Berruyer98] [McNevin97].

Le contrôle de la température des murs du réacteur est un paramètre important pour le procédé de gravure. Cet effet a été mis en évidence par spectrométrie de masse dans un plasma ICP de mélange CF_4/H_2 : les densités en radicaux CF_n augmentent tandis que la concentration en fluor atomique reste constante quand la température des parois du réacteur augmente [Sugai95]. Ceci s'accompagne d'une réduction de la vitesse de dépôt du polymère (CF_x) sur les parois du réacteur [Schaepkens98]. Ceci conduit indubitablement à une meilleure protection du silicium et par conséquent à une amélioration de la sélectivité de gravure [Guinn96] [Chinzei96].

I.6. Gravure de motifs de SiO_2 dans les plasmas fluorocarbonés

Quand on expose au plasma des structures avec des motifs à trois dimensions, de nombreux et nouveaux phénomènes interviennent à l'intérieur des microstructures, phénomènes qui sont absents lors de la gravure de films à surface homogène. La **géométrie** et les **dimensions des motifs** ainsi que la **nature électrique des flancs des motifs** (isolant ou conducteur) sont les paramètres clés dans la détermination du mécanisme de gravure dans les microstructures.

I.6.1. Généralités sur la gravure de motifs de SiO_2 par plasma

Nojiri [Nojiri95] a été un des premiers à montrer les avantages des sources haute densité basse pression pour la réalisation de motifs dans l'oxyde de silicium. Les faibles pressions utilisées limitent considérablement les collisions dans la gaine et permettent donc d'obtenir un flux d'ions directif et ainsi de réaliser des structures plus fines. Des conditions optimales pour la gravure de l'oxyde de silicium ont été

obtenues en terme de vitesse de gravure, de contrôle de la géométrie des motifs ainsi que des dommages induits sur le matériau par les plasmas haute densité. Le transfert de motifs a été réalisé avec succès pour la gravure de trous de contact de 0.35 µm de diamètre [Nojiri95].

I.6.1.1. Phénomènes propres à la gravure de motifs

La difficulté majeure dans la gravure de motifs est liée, d'une part, au facteur d'aspect élevé des motifs résultant d'une miniaturisation croissante des circuits, aux différences d'épaisseur d'oxyde à graver, ainsi qu'à la réalisation de structures complexes (SAC : self-aligned contact) et ceci tout en conservant une bonne sélectivité vis à vis du masque et du matériau sous-jacent.

Lors de la gravure de motifs de taille inférieure au micron et de facteur d'aspect élevé (> 1), il est observé un phénomène appelé " ARDE " (" **A**spect **R**atio **D**ependent **E**tching "). Cet effet décrit la dépendance de la gravure, en terme de vitesse et de profil, vis à vis du facteur d'aspect. Ceci a été observé dans le cas de la gravure de l'oxyde de silicium en plasma fluorocarboné [Sato87] [Gross89] [Shaqfeh89] [Joubert94] [Shan94] et, d'une façon plus générale dans de nombreux réacteurs de gravure plasma et pour d'autres matériaux (Si, Al) [Gottscho92].

Le terme " RIE lag " traduit une des manifestations de l'ARDE. Il signifie que la vitesse de gravure au fond d'un petit motif est inférieure (en retard ⇔ to lag) à celle d'un motif plus grand. Les termes " sloping ", " bowing ", " trenching " et " faceting " sont utilisés pour décrire certaines altérations du profil de gravure observées en fonction du facteur d'aspect (figure I.11).

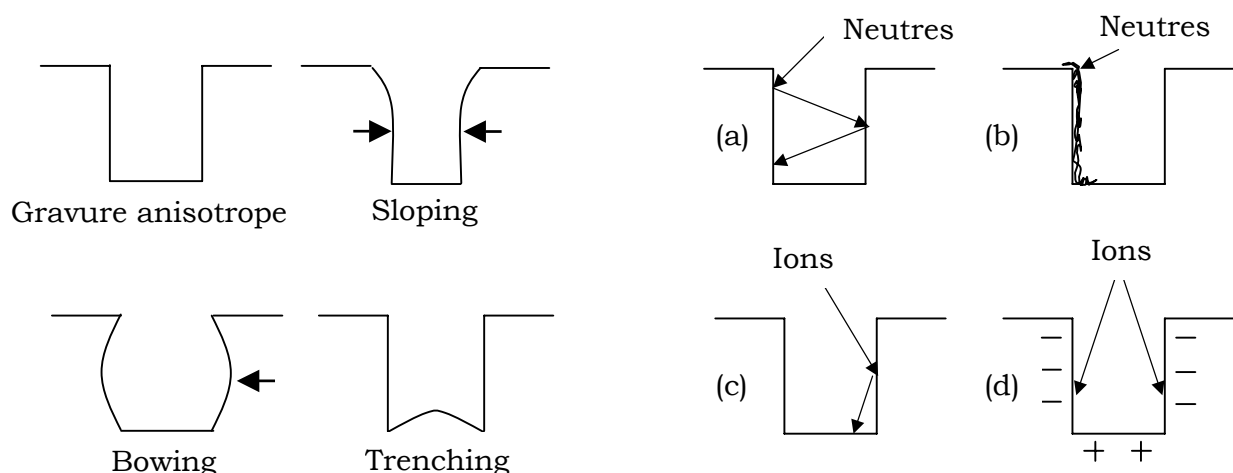


Figure I.11 : altérations du profil de gravure généralement observées.

Figure I.12 : les principaux phénomènes liés aux microstructures : (a) diffusion des neutres sur les flancs ; (b) diffusion des neutres le long des flancs ; (c) diffusion des ions sur les flancs ; (d) déflexion des ions vers les flancs due à la charge différentielle des flancs des couches isolantes par rapport au substrat semi-conducteur.

I.6.1.2. Causes possibles du phénomène d'ARDE

Les mécanismes de gravure de l'oxyde de silicium résultent d'effets synergiques entre la gravure due au flux de neutres et la gravure due au flux d'ions [Cobern79]. Si ces flux sont modifiés, on observe une variation de la vitesse de gravure. La variation de vitesse, en fonction du facteur d'aspect des motifs, trouve son origine dans des phénomènes liés au transport des neutres ou des ions depuis le cœur du plasma jusqu'au fond des motifs à graver.

Etant donné que le libre parcours moyen d'une molécule gazeuse dans un milieu à basse pression est de l'ordre du millimètre, le transport des particules neutres dans les microstructures n'est pas déterminé par les collisions entre particules dans la phase gazeuse, mais par les réflexions multiples sur les flancs des motifs, avec éventuellement une diffusion en surface (figure I.12).

C'est pourquoi, dans un premier temps, il est important de connaître les conditions de transport des neutres et des ions dans les microstructures. Dans la littérature, on distingue plusieurs causes éventuelles expliquant la réduction locale de la vitesse de gravure :

- le transport des neutres de type Knudsen [Coburn89] ; il s'agit d'une réflexion de manière diffuse des neutres sur les flancs des motifs sans collage sur les parois. Cependant, ce modèle ne prend pas en compte l'effet des ions, la probabilité de réaction en fonction du flux de neutres, les réactions chimiques avec les parois (coefficient de collage nul).
- l'écrantage des neutres [Goto92] ; ce modèle suppose que i) le coefficient de collage sur les parois est unité, ii) la probabilité de réaction ne dépend ni de l'angle, ni de l'énergie des espèces incidentes et, iii) la distribution angulaire des neutres est isotrope.

Ces deux modèles antagonistes rendent compte de la réduction du flux de neutres au fond du motif d'autant plus importante que le facteur d'aspect est grand.

- l'écrantage des ions ; ce modèle repose sur les travaux de simulation de Liu et al. [Liu90] qui indiquent que 30% des ions ont un angle d'incidence par rapport à la normale supérieur à 10° (10 mTorr), la distribution angulaire des ions n'est ainsi pas totalement anisotrope. Ce modèle suppose que les ions venant frapper les parois vont être piégés (similaire à l'écrantage des neutres), ou neutralisés sur les flancs des motifs, et ne participeront pas à la gravure au fond du motif.
- phénomène de charge ; certains phénomènes sont susceptibles de perturber notablement le flux et l'énergie des ions. On peut retenir la conductivité du masque (la charge électrique accumulée sur un masque isolant peut perturber la trajectoire des ions [Economou88]), la distorsion des lignes de champ [Ingram90] en raison de la topographie de la structure, et la charge différentielle d'une microstructure isolante [Bœuf82] due à la distribution angulaire des électrons plus isotrope que celle des ions, les flancs des motifs se chargeant négativement par rapport au fond de la tranchée.

L'effet de charge différentielle [Arnold91] [Schaepekens98II] entre les flancs et le fond des motifs, conduit à une déflexion du flux d'ions vers les flancs du trou ou de la tranchée. L'importance de cet effet varie de manière significative en fonction de la conductivité de surface des couches minces dans un environnement plasma, ce qui est dans la majorité des cas mal connu et non maîtrisé. Il ne faut pas oublier qu'il se forme en surface des dépôts de polymères dont la composition, qui plus est la conductivité, sont très mal connues.

On peut brièvement évoquer l'action des produits de gravure sur le transport des neutres et par conséquent sur le phénomène d'ARDE. Les produits de gravure peuvent participer de deux manières différentes à la réduction de la vitesse de gravure dans le cas de motifs au rapport d'aspect élevé :

- en empêchant le transport d'espèces gravantes vers le fond du trou [Coburn89] ; si la gravure est suffisamment importante et le rapport d'aspect élevé, les produits de gravure désorbés du fond du motif produiraient un gradient de concentration en neutres entre le haut et bas du motif, empêchant ainsi le transport d'espèces gravantes vers le fond motif, réduisant alors la vitesse de gravure dans les trous à fort facteur d'aspect. Cependant, cette explication reste très discutée étant donné que l'augmentation de pression observée est très négligeable même pour des vitesses de gravure élevées.
- en étant réadsorbé à la fois sur les flancs et le fond du motif ; en effet, le fait de réadsorber des produits de gravure entraînerait une diminution du coefficient de collage correspondant aux espèces gravantes, d'où une diminution de la vitesse de gravure. Cependant, Abachev et al. [Abachev91],

par calcul numérique, ont conclu que la réadsorption de produits de gravure contribuerait de manière négligeable au phénomène d'ARDE.

En conclusion, l'action des produits de gravure sur les profils est rarement prise en compte dans les modèles et interprétations des différents auteurs.

I.6.2. Principaux résultats publiés

I.6.2.1. L'effet " RIE lag "

L'influence du rapport d'aspect sur la vitesse de gravure de l'oxyde dans différents plasmas fluorocarbonés a été largement étudiée par Joubert et al. [Joubert94I, II, III].

Plusieurs auteurs [Schin85] [Joubert94I, II, III] ont clairement montré que le facteur important dans le phénomène de " RIE lag " est le rapport d'aspect du motif et non pas la dimension de l'ouverture du motif comme l'indique la figure I.13. En effet, quels que soient la largeur du motif et le temps de gravure, la diminution de la vitesse de gravure est identique pour une même valeur du rapport d'aspect.

La figure I.14 met en évidence le phénomène de " RIE lag " pour trois gaz différents. La décroissance de la vitesse de gravure est linéaire en fonction du rapport d'aspect mais différente en fonction du gaz utilisé. Par conséquent, il est très important de prendre en compte les effets chimiques pour comprendre les mécanismes qui régissent le " RIE lag " en plasma haute densité. D'ailleurs, le " RIE lag " est d'autant plus prononcé que le gaz utilisé est polymérisant. L'importance du " RIE lag " est corrélée à la vitesse de dépôt du film fluorocarboné obtenu à tension d'auto polarisation nulle (cf. tableau I.2), démontrant ainsi que ce phénomène dépend fortement des précurseurs de dépôt.

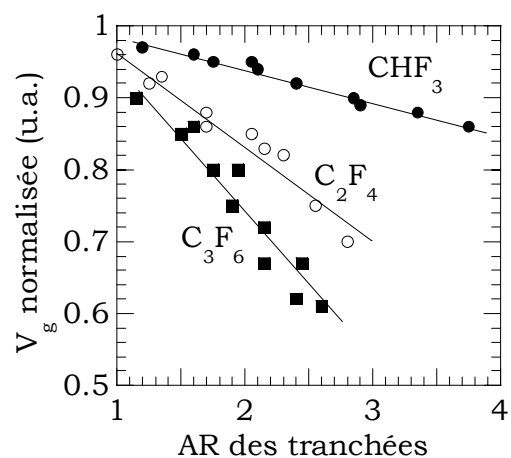
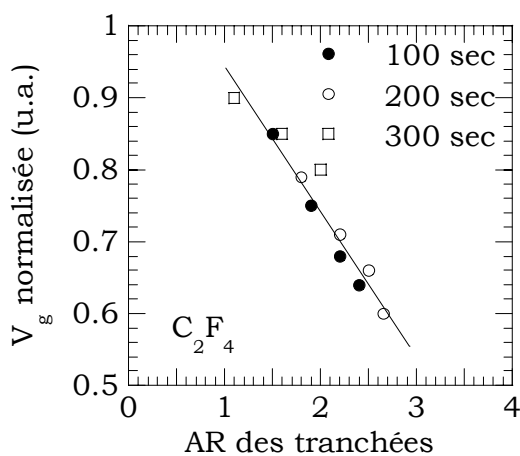


Figure I.13 : vitesse de gravure normalisée en fonction du facteur d'aspect de tranchées exposées à un plasma ECR de C₂F₄ pour trois temps différents [Joubert94].

Figure I.14 : évolution de la vitesse de gravure normalisée en fonction du facteur d'aspect pour trois gaz différents [Joubert94].

Le " RIE lag " peut être supprimé en ajoutant de l'oxygène au gaz fluorocarboné (la vitesse du dépôt est alors très réduite) au détriment d'une sélectivité SiO₂/Si très médiocre [Joubert94]. Ainsi, les mélanges gazeux menant à des vitesses de dépôt élevées permettent d'atteindre les meilleures sélectivités mais conduisent à de fort " RIE lag " [Gotoh95].

Gaz	Vitesse de dépôt (nm/min)	Importance du RIE lag dans une tranchée de facteur d'aspect 3	Facteur d'aspect pour lequel la gravure s'arrête dans un trou de contact
CHF ₃	140	10 %	3
C ₃ F ₆	230	30 %	1.6
C ₂ F ₄	330	45 %	1.2

Tableau I.2 : résultats obtenus pour des trous de contacts et des tranchées d'oxyde gravés dans différents plasmas fluorocarbonés ECR [Joubert94].

Il a également été observé que le phénomène de " RIE lag " diminuait quand l'énergie des ions augmentait ou la pression diminuait (à tension d'auto polarisation fixe) [Joubert94] [Doh96].

Afin d'expliquer ce comportement, Joubert et al. ont proposé un modèle qui repose sur la dépendance entre la vitesse de gravure de l'oxyde plein champ avec l'énergie des ions et sur les deux régimes de gravure observés. Il suppose que le transport des ions dans les motifs (due à la charge de l'isolant) diminue le flux et l'énergie des ions atteignant le fond du motif. Ainsi, la densité de puissance effective ionique (produit de l'énergie par le flux d'ions) est réduite au fond du motif et la gravure de l'oxyde passe d'un régime de pulvérisation réactive vers un régime contrôlé par le dépôt fluorocarboné. Par conséquent, la vitesse de gravure de l'oxyde diminue et un film de plus en plus épais se forme à la surface de l'oxyde.

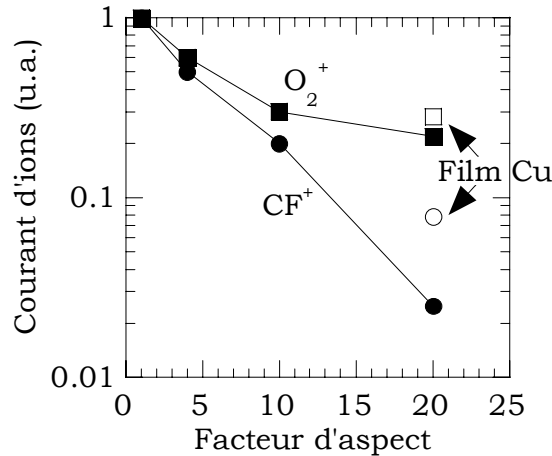


Figure I.15 : évolution du courant d'ions en fonction du facteur d'aspect pour les ions CF^+ et O_2^+ [Kurihara96].

Expérimentalement, Kurihara et al. [Kurihara96] ont observé par spectrométrie de masse (orifice du spectromètre placé au fond du motif) une forte réduction du courant d'ions quand le rapport d'aspect augmentait comme le montre la figure I.15. De plus, cette réduction est moins importante si les motifs en oxyde sont recouverts de métal (en l'occurrence du cuivre) ou si un plasma d'oxygène est utilisé ne produisant alors pas de dépôt fluorocarboné isolant sur les flancs du motif. Ceci indique que la charge différentielle de l'oxyde pendant la gravure est un paramètre important à prendre en compte dans les variations du courant d'ions. De plus, il apparaît que le dépôt fluorocarboné qui n'est pas complètement conducteur électriquement amplifie le phénomène de charge différentielle des flancs des motifs par rapport au fond.

De la même manière, Kubota et al. [Kubota95] ont montré, en utilisant des tubes en quartz de diamètre 0.5 mm et de différentes longueurs (10-30 mm) placés devant l'orifice d'un spectromètre de masse, que la densité en neutres radicalaires CF_x diminuent quand le facteur d'aspect augmente. Ceci met en évidence la réduction de la concentration en espèces neutres déposantes ou gravantes quand le facteur d'aspect du motif augmente.

1.6.2.2. L'effet " RIE lag " inverse

L'effet " RIE lag " inverse traduit l'augmentation de la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium quand le facteur d'aspect des motifs augmente, à l'inverse de l'effet " RIE lag ".

Observé pour la première fois par Dohmae et al. [Dohmae] et Vitkavage et al. [Vitkavage91] dans un réacteur diode et ensuite par et Doemling et al. [Doemling96] dans une source haute densité, le " RIE lag " inverse apparaît quand le flux d'espèces

neutres polymérisantes est beaucoup plus important que le flux d'ions (par exemple, à pression élevée). La diminution de la vitesse de gravure dans les motifs à facteur d'aspect plus faible sont alors interprétés par un flux de neutres polymérisants plus élevés dans ces motifs.

Le " RIE lag " inverse provient donc d'une diminution du flux de neutres polymérisants (et donc du dépôt de polymère fluorocarboné) au fond du motif lorsque le facteur d'aspect augmente alors que le " RIE lag " est au contraire gouverné par la diminution du flux d'ions au fond des tranchées et des trous. Cependant, dans la majorité des cas, les deux effets coexistent et les phénomènes de " RIE lag " et " RIE lag " inverse peuvent être successivement observés en modifiant le rapport flux de neutres sur flux d'ions par l'intermédiaire soit de la pression, de la puissance source ou de la puissance substrat [Westerheim95].

1.6.2.3. L'effet microtrenching

Le phénomène de microtrenching correspond à une gravure plus importante de l'oxyde de silicium sur les bords des motifs par rapport au centre. Le microtrenching est habituellement caractérisé par la profondeur des micro-tranchées exprimée en pourcentage de la profondeur gravée, leur position et leur largeur relative par rapport au fond du motif.

Le microtrenching peut être très important et la vitesse de gravure près des flancs peut supplanter de 8 % celle observée au centre du motif [Westerheim95]. Une accentuation de l'effet a été observée en augmentant la puissance rf appliquée au substrat [Westerheim95] ou en utilisant des gaz de moins en moins polymérisants [Joubert94II]. A l'opposé, il est possible d'observer plutôt un dépôt de polymère fluorocarboné plus épais sur le bord des flancs qu'au centre du motif, quand la gravure stoppe, masquant ainsi l'effet microtrenching [Joubert94II] [Westerheim95] [Joubert97].

Des études récentes réalisées par Schaepkens et al. [Schaepkens00] ont montré que l'effet microtrenching est réduit quand la largeur des motifs diminue ou lorsque la fréquence d'excitation au niveau du substrat augmente.

La cause dominante de la formation des micro-tranchées a été établie comme étant le résultat de la diffusion inélastique des ions sur les flancs des motifs [Dalton93]. Pour expliquer l'origine de cette déflexion des ions vers les parois des motifs, Joubert et al. [Joubert94II] ont partiellement attribué la non uniformité de gravure de l'oxyde dans les trous de contact à la charge différentielle de la surface du motif. En considérant cette hypothèse, le microtrenching devrait s'accroître dans les

trous à fort facteur d'aspect (car la charge différentielle y est plus importante), ce qui est en contradiction avec ce qui a été observé expérimentalement [Schaepkens00].

I.6.2.4. L'effet sloping

Westerheim et al. [Westerheim95] ont observé une pente (slope) du motif inférieure à 90° après gravure dans un réacteur ICP, pente qui dépend de la puissance délivrée au substrat. Ce phénomène est généralement attribué à un des trois mécanismes suivants :

- " faceting " du masque dû aux variations du rendement de gravure ionique (quantité de matériau gravé par ion incident) avec l'angle d'incidence des ions [Arnold94].
- dépôt de matériau polymérisant provenant du plasma [Oehrlein94].
- redépôt de produits de gravure libérés par le fond du motif [Gray94].

Des études de modélisation menées par le groupe Gross et al. [Gross89] ont montré des résultats de profils de gravure de motifs pour différents temps de gravure, vitesses de dépôt ainsi que pour divers angles d'incidence des ions, mettant ainsi en évidence ces trois mécanismes.

I.6.2.5. L'effet microloading

Le terme microloading est souvent utilisé à tort pour décrire le phénomène de " RIE lag ". Il est plus juste, selon Gotscho et al., de l'utiliser pour décrire la dépendance de la vitesse de gravure en fonction de la densité des motifs [Gotscho92].

L'effet microloading est un phénomène lié aux espèces neutres dans le plasma : plus la surface du matériau à graver est importante, plus la consommation en agents gravants est élevée. C'est pourquoi, habituellement, les échantillons à faible densité de motifs se gravent plus rapidement que celles à forte densité.

Etant donné que la gravure de l'oxyde est essentiellement ionique, l'effet de microloading n'a jamais été observé pour ce matériau. Par contre, dans le cas de la gravure du silicium poly-cristallin, où la gravure dépend fortement de la concentration en neutres dans le plasma [Gotscho92].

I.6.2.6. Rugosité des flancs

La propreté des flancs est un paramètre essentiel dans la gravure profonde de l'oxyde de silicium pour des applications en optronique. Peu de travaux ont été réalisés concernant l'effet des différents paramètres du procédé sur la rugosité des

flancs. On retiendra cependant l'étude menée par Bazylenko et al. [Bazylenko96], dans un réacteur diode, qui observe une rugosité des flancs de l'ordre de 500 Å avec un masque de silicium amorphe alors qu'elle atteint 800 Å avec un masque de résine. La rugosité peut être attribuée à deux phénomènes :

- un transfert de la rugosité générée sur le masque lui-même [Joubert97],
- un micro-masquage dû au dépôt de polymères (CF_x) sur les flancs.

Ainsi, augmenter la température du substrat (la vitesse de dépôt latérale du film (CF_x) devient nulle) réduit la rugosité de moitié de même que diluer le gaz fluorocarboné dans l'oxygène (augmentation de la vitesse de gravure du film (CF_x)). Cependant, dans ce dernier cas, la sélectivité de gravure se trouve considérablement affectée. De plus, un faceting du masque de silicium peut apparaître : phénomène néfaste pour le procédé puisque la pente engendrée est, de fait, transmise dans l'oxyde.

Nettoyage des flancs

La recherche d'une sélectivité élevée nécessite l'utilisation de mélanges gazeux très polymérisants afin de protéger le masque de silicium ou de résine. Ceci s'accompagne d'un dépôt sur les flancs des motifs. Comme évoqué ci-dessus, la propreté des flancs est un paramètre important. C'est pourquoi il est nécessaire de retirer après gravure le film déposé sur les flancs des motifs. Des essais en plasma d'oxygène sont restés infructueux du fait, entre autre, du faible bombardement ionique des flancs durant le nettoyage et du rapport C/F du film (CF_x) élevé. Par conséquent, il semble préférable de nettoyer les flancs de gravure en milieu liquide [Oehrlein99].

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principaux résultats publiés concernant la gravure de l'oxyde de silicium et du silicium dans les plasmas fluorocarbonés. Nous avons particulièrement mis l'accent sur les mécanismes de gravure de ces deux matériaux dans les sources haute densité basse pression. Ainsi, nous avons montré que les mécanismes de gravure de l'oxyde et du silicium dans les plasmas fluorocarbonés sont à la fois totalement différents et très complexes.

La plupart des études portent sur l'effet de l'énergie des ions (paramètre contrôlé indépendamment dans ce type de sources) sur les vitesses de gravure du SiO_2 et du Si. L'accent est généralement mis, d'une part, sur la modification des surfaces pendant la gravure (vitesse, épaisseur et composition de la couche (CF_x) d'interaction) et, d'autre part, sur la composition du plasma, le plus souvent en suivant les évolutions des concentrations en radicaux en fonction des paramètres du plasma.

Enfin, la gravure de motifs a donné lieu à de nombreux articles mettant ainsi en évidence les différents phénomènes liés au procédé sélectif. L'énergie des ions ou la pression restent les paramètres les plus étudiés.

x

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET DIAGNOSTICS DE SURFACE

Ce chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental et des techniques de caractérisation de surface. L'ellipsomètre in-situ nous a permis de déterminer les vitesses de gravure des différents matériaux étudiés. La physico-chimie de surface de ces matériaux a été ensuite analysée par XPS quasi in-situ.

II.1. Dispositif expérimental

Le système expérimental, représenté sur la figure II.1, est constitué d'une enceinte de gravure et d'une chambre d'analyse de surface (XPS) reliées entre elles par un transfert sous vide.

La source de plasma est une source haute densité basse pression (High Density Plasma : HDP) à couplage inductif (ICP : Inductively Coupled Plasma) commercialisée par ALCATEL. Elle est constituée d'un dôme en quartz de 180 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur. Ce dôme est entouré à mi-hauteur d'une antenne circulaire reliée en deux points à un générateur ALCATEL ARF 2003 13,56 MHz pouvant délivrer jusqu'à 2000 W. Le dôme assure le couplage électromagnétique entre l'antenne et le gaz. Le couplage entre le générateur et le plasma se fait par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance qui permet de minimiser la puissance réfléchiée par réglage des capacités. L'antenne est refroidie par une circulation d'eau interne et une circulation d'air autour de la source permet à la fois de limiter l'échauffement du dôme et d'évacuer l'ozone qui se forme à son voisinage.

Les sources ICP présentent la particularité de ne pas nécessiter de champ magnétique pour créer le plasma [Lieberman94]. Cependant, une bobine placée autour du dôme permet de confiner les électrons dans la source et limite les pertes aux parois. Dans notre configuration, une bobine, de hauteur 70 mm et de rayons intérieur et extérieur de 124 et 156 mm respectivement, entoure le dôme.

Le plasma créé au niveau du dôme diffuse ensuite dans la chambre où se trouve l'échantillon. La chambre est un cylindre de diamètre 400 mm et de hauteur 470 mm. Un porte-substrat (330 mm de diamètre) permet d'installer un substrat de 100 mm de diamètre. L'anneau de clamping en aluminium, de rayons intérieur 45 mm et extérieur 145 mm, assure le maintien du substrat. La position de l'anneau de clamping est pilotée par un vérin à pression d'azote.

L'un des intérêts majeurs des sources haute densité basse pression réside dans la possibilité de polariser le substrat indépendamment de la génération du plasma. Le porte-substrat est relié à un générateur ALCATEL ARF 601 13,56 MHz délivrant jusqu'à 600 W. Dans notre étude, cette puissance est appelée puissance de

polarisation ou puissance substrat (P_{sub}). De même que pour le générateur de la source, un boîtier d'adaptation d'impédance minimise la puissance réfléchie. Un voltmètre mesure la tension continue d'auto polarisation ($-V_{\text{dc}}$) du porte-substrat par rapport à la masse. L'échantillon étant soumis à un flux d'ions important, il subit un échauffement qui peut s'avérer non négligeable. Il est donc nécessaire de réguler sa température pendant le procédé. Pour ce faire, un cryostat (HUBER unistat 385) assure une circulation d'huile silicone thermostagée entre -30 et 100°C à l'intérieur du corps du porte-substrat. Cette huile vient refroidir la partie supérieure du porte-substrat. L'échange de calories entre le porte-substrat et l'échantillon soumis au plasma s'effectue par injection d'hélium sous pression de 10 mBar en face arrière de l'échantillon. Au cours de notre étude, la température de consigne est de 20°C . Des mesures effectuées par sonde Luxtron ont montré une élévation brutale de la température de l'échantillon pendant la première minute de plasma pouvant atteindre une cinquantaine de degrés [Rolland00]. Ensuite, l'élévation de température est beaucoup plus lente ($\Delta T=10^{\circ}\text{C}$ en dix minutes) et l'échauffement du substrat dépend alors linéairement du flux énergétique à la surface de l'échantillon mettant ainsi en évidence l'effet des ions sur l'élévation de température du substrat.

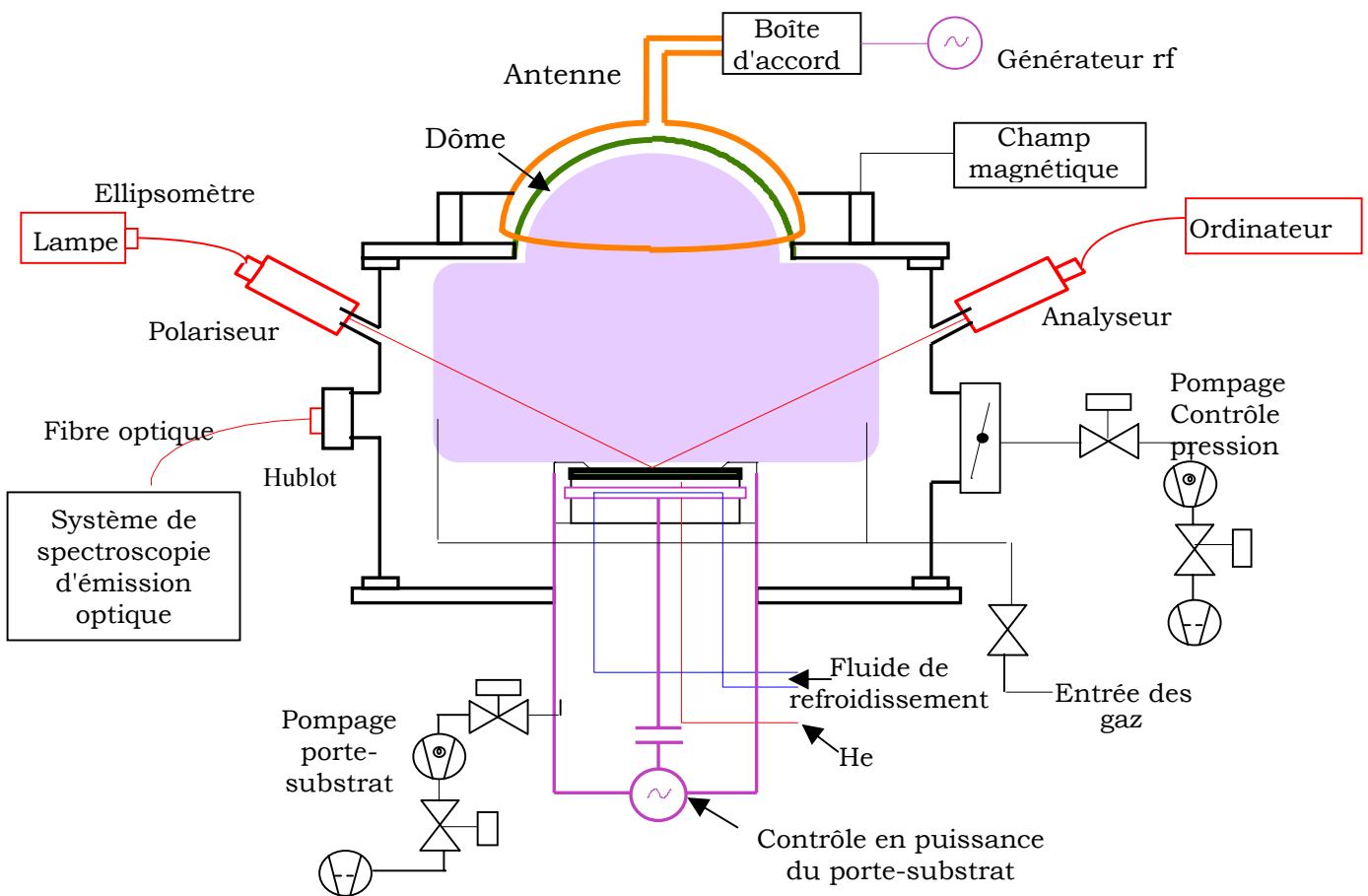


Figure II.1 : Représentation schématique du dispositif expérimental.

L'enceinte est reliée à une pompe turbo-moléculaire BALZERS TPH1600, de débit 1600 l.s^{-1} , associée à une pompe à palettes BALZERS. Le vide limite est mesuré par une jauge à ionisation de type Bayard-Alpert. Lorsque les gaz sont injectés dans l'enceinte, la pression, mesurée par une jauge à capacitance, est alors régulée par une vanne à tiroir asservie (VAT) située devant la pompe turbo-moléculaire. Après remise à la pression atmosphérique du réacteur, un pompage primaire est assuré par une pompe à palettes ALCATEL 2003C d'un débit de $30 \text{ m}^3/\text{h}$.

Les gaz sont introduits en deux endroits, diamétralement opposés, près de la paroi du réacteur, à hauteur du porte-substrat (170 mm du bas de la source). Les débits respectifs sont mesurés par des débitmètres à bille BROOKS. Le débit total est fixé à 40 sccm pour l'étude en fonction du mélange gazeux et varie de 10 à 100 sccm pour l'étude en fonction du temps de résidence.

Les mélanges gazeux utilisés lors de l'étude donnent lieu à des plasmas très polymérisants. Cela entraîne la formation d'une couche fluorocarbonée sur les parois du réacteur. Afin de ne pas avoir une dérive du procédé au cours du temps, il est nécessaire d'établir une procédure de nettoyage. La procédure que nous avons adoptée consiste à effectuer un plasma d'oxygène (élimination du dépôt fluorocarboné) après chaque mesure. La détection de fin de nettoyage est purement visuelle : elle consiste à observer la couleur du plasma. En effet, le plasma est blanc laiteux au début et devient rose en fin de nettoyage. Ce plasma de nettoyage est suivi d'un plasma de conditionnement pendant 2 à 3 minutes dans les conditions que l'on veut étudier par la suite. Ainsi, les résultats sont reproductibles aussi bien pour l'étude du plasma que pour l'analyse du matériau (vitesse de gravure et analyse de la surface).

Ce dispositif expérimental est équipé de plusieurs diagnostics in-situ. Certains sont permanents tels que la spectroscopie d'émission optique et l'ellipsomètre multi-longueurs d'onde. D'autres sont partagés avec les autres équipements du LPCM : la sonde de Langmuir et le spectromètre de masse. Enfin, notre dispositif est associé à un système d'analyses de surface (XPS, Auger, SIMS) via un transfert de l'échantillon sous vide.

Pour sonder la matière à l'échelle microscopique, les moyens les plus courants consistent à irradier la substance par des particules incidentes. Sous l'impact de ces faisceaux excitateurs, la matière émet d'autres particules dont l'analyse (nature, énergie) donne lieu à diverses spectroscopies dont la méthode ESCA.

II.2. La spectroscopie de photoélectrons XPS ou ESCA

Lorsqu'un échantillon est excité par une irradiation électromagnétique (X ou UV), il émet des électrons appelés photoélectrons. L'analyse de l'énergie cinétique de ces photoélectrons permet d'accéder à leur énergie de liaison au sein des atomes de la cible. Deux informations principales sont alors disponibles :

- l'identification des atomes caractérisés par l'énergie de liaison des niveaux de cœur,
- la nature des liaisons chimiques déterminée à la fois par l'énergie de liaison des niveaux de valence et par le déplacement en énergie des niveaux de cœur.

II.2.1. Principe de photo-émission

Le modèle de Spicer [Spicer58] [Berglund64] décrit le processus de photo-émission en trois étapes :

- l'adsorption du photon X, d'énergie $h\nu$, par un électron d'un niveau de cœur : cet électron acquiert alors l'énergie cinétique E_0 ,
- le transfert de ce photoélectron vers la surface : au cours de ce trajet il peut soit atteindre la surface avec son énergie E_0 sans en avoir dissipé une partie dans le matériau, soit interagir de manière inélastique avec le solide et arriver à la surface avec une énergie inférieure à E_0 , soit être absorbé et ne jamais atteindre la surface,
- la traversée de la surface.

Dans le cas d'un solide, à cause des faibles valeurs du libre parcours moyen des photoélectrons, seule une couche superficielle est analysée (de l'ordre de 10 nm), ce qui classe la technique XPS parmi les analyses de surface. De plus, c'est une méthode non destructive, et recueillant des photoélectrons, elle doit être pratiquée sous vide.

II.2.2. Détermination de l'énergie de liaison

Lors de l'excitation de l'électron d'un niveau de cœur par absorption d'un photon X d'énergie $h\nu$, la conservation de l'énergie se traduit par :

$$h\nu = E_0 + E_b$$

où E_0 est l'énergie cinétique acquise par le photoélectron et E_b l'énergie du niveau de cœur d'où provient le photoélectron. E_b est l'énergie minimale à fournir à l'électron pour qu'il passe de son niveau de cœur au niveau de Fermi, c'est pourquoi le niveau de Fermi de l'échantillon constitue la référence des énergies. Le niveau de Fermi d'un échantillon métallique coïncide avec celui du spectromètre lorsqu'ils sont en équilibre thermodynamique.

Le photoélectron atteignant la surface avec l'énergie E_0 est émis dans le vide avec une énergie cinétique $E_{c\acute{e}ch} = E_0 - \phi_{\acute{e}ch}$ où $\phi_{\acute{e}ch}$ est le travail de sortie de l'échantillon.

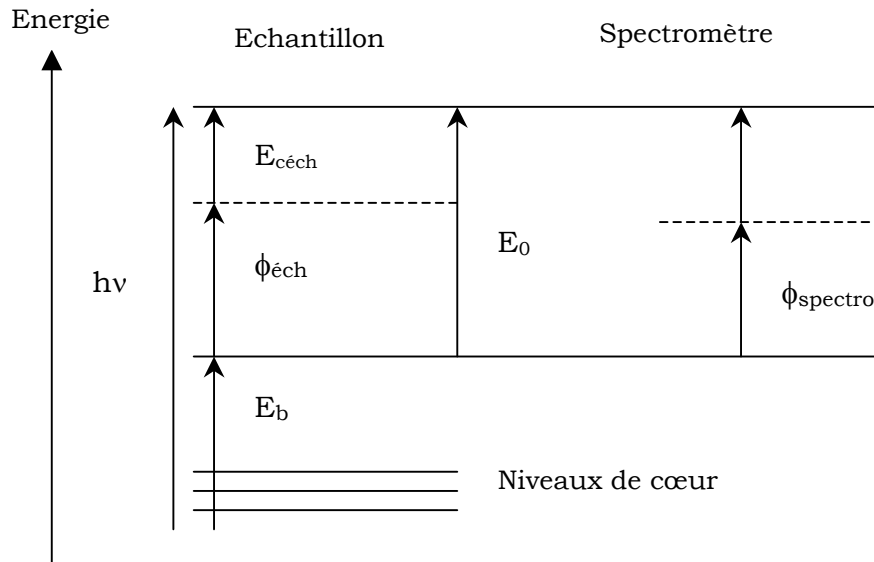


Figure II.2 : Diagramme énergétique en XPS dans le cas d'un échantillon métallique en équilibre thermodynamique.

Le spectromètre a un travail de sortie $\phi_{spectro}$ différent de celui de l'échantillon. Ainsi, l'équation de conservation de l'énergie (figure II.2) s'écrit alors :

$$h\nu = E_{c\acute{e}ch} + \phi_{\acute{e}ch} + E_b = E_c + \phi_{spectro} + E_b$$

L'énergie cinétique E_c mesurée par le spectromètre permet donc d'accéder à l'information souhaitée, c'est-à-dire à l'énergie de liaison E_b du niveau de cœur, sans faire intervenir le travail de sortie de l'échantillon :

$$E_b = h\nu - E_c - \phi_{spectro}$$

II.2.3. Dispositif pour l'analyse XPS

Le dispositif d'analyse XPS utilisé lors de cette étude est un équipement commercial fourni par Leybold. Un système de transfert sous vide depuis le réacteur de gravure vers la chambre d'analyse de surface a été utilisé. De cette manière, étant donné que la technique d'analyse XPS ne sonde que l'extrême surface du matériau (de l'ordre de 10 nm), ce transfert permet d'éviter toute contamination superficielle due à la remise à la pression atmosphérique d'un échantillon gravé. La représentation schématique du système de transfert et du dispositif Leybold LHS 11 est donnée sur

la figure II.3. Un manipulateur transfère sous vide une plaque de silicium de 4 pouces, sur laquelle est posé l'échantillon gravé à analyser, depuis le réacteur jusqu'à un sas intermédiaire. Un second manipulateur transfère alors la plaque dans la chambre d'analyse de surface. La pression atteinte dans la chambre d'analyse est alors de 10^{-8} mBar.

Le spectromètre installé sur la chambre d'analyse comporte la source d'excitation X et l'analyseur hémisphérique permettant de déterminer l'énergie des photoélectrons. L'analyseur est précédé d'une optique électronique de guidage et de sélection, et la détection à la sortie de l'analyseur est réalisée grâce à un multidétecteur à 8 canaux.

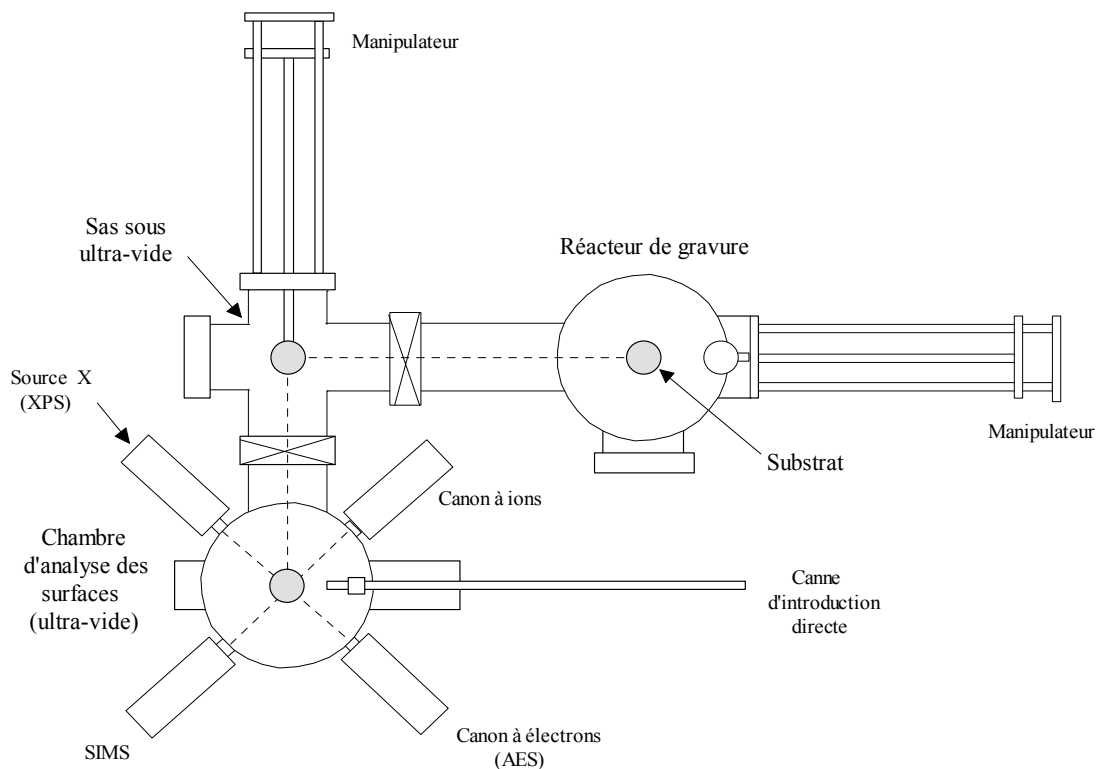


Figure II.2 : Représentation schématique du réacteur de gravure ICP couplé au système d'analyse de surface. Une chambre intermédiaire, maintenue sous très basse pression, permet le transfert des échantillons gravés pour les analyses de surface quasi *in-situ*.

II.2.3.1. La source X

La source utilisée pour cette étude est un tube à rayon X à anode en magnésium. Le faisceau X est obtenu par émission sous bombardement électronique de l'anode Mg : les électrons émis par un filament chauffé sont accélérés sous une tension de 10 keV qui, en bombardant l'anode métallique, produisent le spectre X du

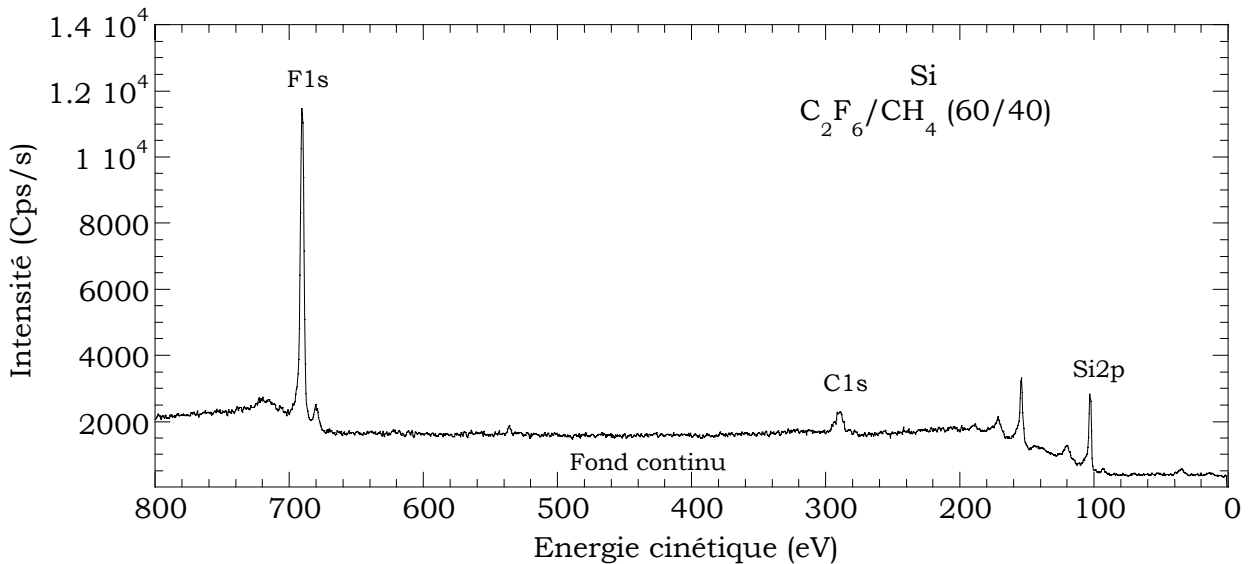
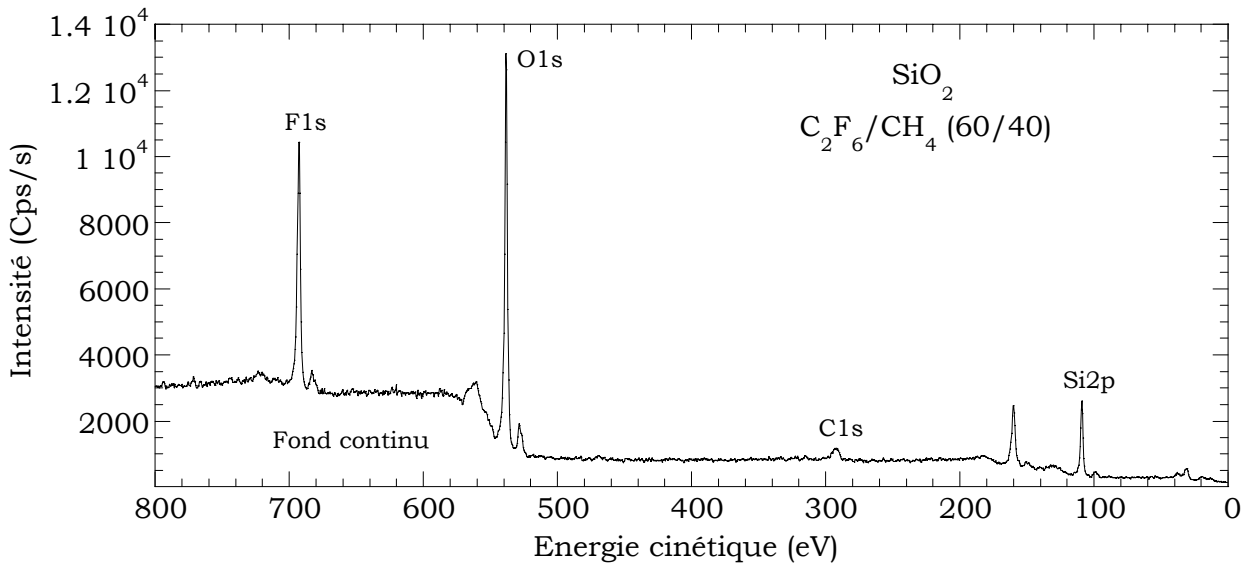
métal considéré, superposé au rayonnement de freinage. La raie la plus intense $Mg K\alpha_{1,2}$ (1253,6 eV) est utilisée pour la spectroscopie. Comme la source utilisée est une source non monochromatique, la raie principale est accompagnée de raies satellites moins intenses dont il est possible de retirer la contribution spectrale par traitement informatique.

II.2.3.2. L'analyseur dispersif

L'analyseur dont est équipée la chambre d'analyse est du type condensateur hémisphérique. Les analyses ont été effectuées en mode énergie constante ou mode PE (pass energy). Ce mode d'analyse permet d'avoir une résolution absolue ΔE constante sur l'ensemble du spectre. Une pass energy de 126 eV a été fixée pour l'obtention d'un spectre large et de 50 eV pour un spectre détaillé. Dans ce dernier cas, la résolution spectrale est estimée à plus ou moins 1 eV. Le balayage spectral est alors assuré par l'optique d'entrée à retardement variable. De plus, grâce au multidétecteur, la détection s'effectue simultanément sur 8 canaux, ce qui augmente considérablement le rapport signal sur bruit et réduit la durée d'acquisition d'un spectre.

II.2.4. Exploitation qualitative des spectres XPS

Chaque spectre XPS est constitué d'un fond continu, dont l'origine est essentiellement l'ensemble des électrons secondaires, et de pics spécifiques de photoélectrons. Chaque pic est dénommé comme le niveau électronique dont le photoélectron est issu. Des pics caractéristiques de transition Auger apparaissent également sur le spectre. De plus, la source d'excitation en magnésium n'étant pas monochromatique, on observe des pics satellites de photoélectrons. Sur les figures II.4 et II.5 sont représentés les spectres larges obtenus après traitement en plasma fluorocarboné de l'oxyde de silicium et du silicium. Par ordre croissant des énergies de liaison, on note la présence des pics de photoélectrons caractéristiques des éléments suivants : le silicium Si2p, le carbone C1s, l'oxygène O1s (absent dans le cas du silicium gravé) et le fluor F1s. Le silicium et l'oxygène (cas du SiO₂) détectés proviennent du substrat à graver tandis que le carbone et le fluor témoignent de la présence à la surface du matériau d'une couche d'interaction fluorocarbonée.



Figures II.4-5 : Spectres larges enregistrés après gravure (a) d'un échantillon de SiO_2 , et (b) de Si après exposition à un plasma de $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$ (60/40, 1500 W, 10 mTorr, 40 sccm, $V_{dc} = 150$ V).

Dans certains cas, nous détectons la présence d'oxygène à la surface du silicium après traitement provenant d'une contamination éventuelle pendant le transfert ou bien de l'oxygène libéré par la gravure du dôme et incorporé dans la couche. Sa concentration n'excède jamais 3 % et par conséquent sera négligée dans les calculs qui suivent. Pour chaque pic, un spectre détaillé est enregistré après acquisition du spectre large. Ce spectre détaillé est obtenu en fixant un pas en énergie plus petit, en augmentant la résolution ($PE = 50$ eV) et le temps d'intégration par point afin d'améliorer la statistique.

Tout l'intérêt de la spectroscopie XPS réside dans l'existence d'une modification de l'énergie de liaison des niveaux de cœur liée à un changement de l'environnement chimique de l'atome. Ce déplacement chimique est le reflet d'une modification du potentiel subi par l'électron de cœur et résulte des liaisons chimiques mises en jeu. Les énergies de liaison associées aux pics photoélectroniques permettent ainsi l'identification des éléments, exceptés H et He, et l'interprétation des spectres en terme de déplacements énergétiques aboutit à la détermination des liaisons chimiques à la surface de l'échantillon.

A titre d'exemple, nous pouvons observer cinq environnements différents pour le carbone : C lié à trois atomes de fluor (CF_3), C lié à deux atomes de fluor (CF_2), C lié à un seul atome de fluor (CF), C lié à un C lié lui-même à plusieurs atomes de fluor (C- CF_x) et C lié à un autre atome de carbone (C-C). Le spectre détaillé expérimental est représenté sur la figure II.6.

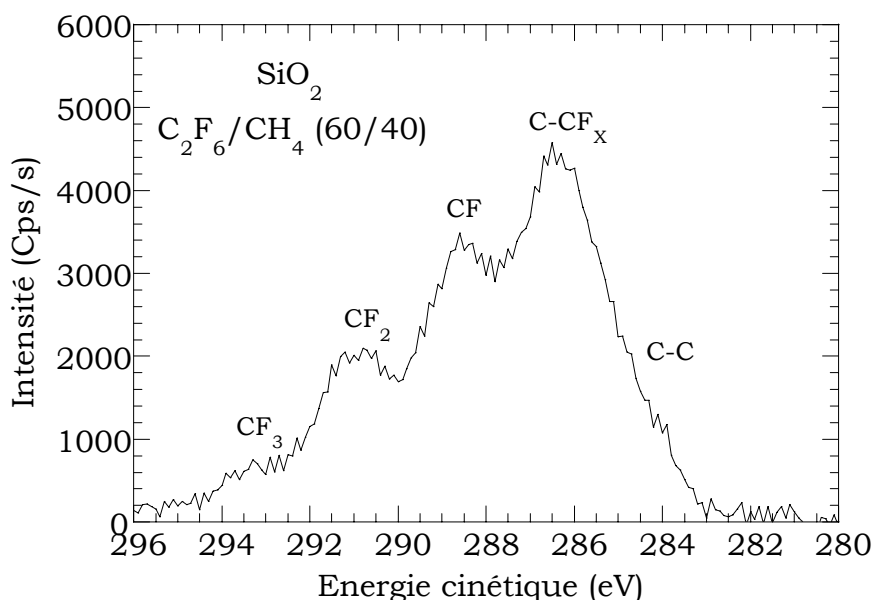


Figure II.6 : Spectre brut du carbone C1s enregistré après gravure d'un échantillon de silicium par plasma de $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$ (60/40, 1500 W, 10 mTorr, 40 sccm, 150 V) ainsi que la décomposition correspondante. Les composantes ont les positions en énergie suivantes : 284.7 eV, 286.4 eV, 288.6 eV, 291 eV, 293.2 eV.

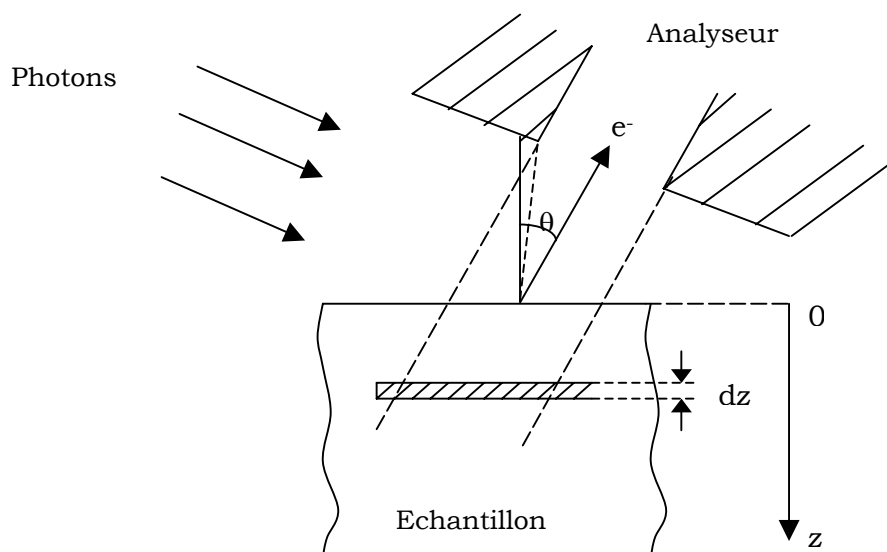
Un effet de charge apparaît lors de l'analyse d'un isolant. Le processus de photoémission développe alors une charge positive dans le matériau. Il en résulte l'apparition d'un potentiel positif à la surface de l'échantillon. Le champ électrique créé provoque donc une atténuation de l'énergie cinétique des photoélectrons. Cet effet de charge se traduit sur les spectres par une augmentation apparente de l'énergie de liaison évoluant avec le temps d'acquisition et pouvant atteindre plusieurs

centaines d'électronvolts. Afin que le potentiel de surface reste constant pendant l'analyse, on met alors en contact la surface de l'échantillon avec la masse par l'intermédiaire d'une tige métallique.

II.2.5. Exploitation quantitative des spectres XPS

II.2.5.1. Estimation de la profondeur analysée

L'intensité relative des pics est directement liée à la section efficace de photoionisation des orbitales atomiques et à la concentration atomique, ce qui permet



d'envisager une étude quantitative des spectres.

Figure II.7 : Représentation schématique de la géométrie d'analyse en XPS.

Le flux de photoélectrons issus d'un niveau de cœur d'un élément A considéré et provenant d'une couche d'épaisseur dz , situé à la profondeur z , est exprimé par (figure II.7) [Briggs83] [Seah84] [Hollinger86] :

$$dI = K \frac{d\sigma}{d\Omega} N T \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos\theta}\right) \frac{dz}{\cos\theta}$$

où,

- K est un facteur caractéristique de l'angle solide d'acceptance de l'analyseur et du flux de photons X ,
- $d\sigma/d\Omega$ est la section efficace différentielle de photoionisation,
- N est la densité (supposée uniforme) d'atomes A dans l'échantillon,
- θ est l'angle d'analyse défini par rapport à la normale à la surface de l'échantillon,

- T est le facteur de transmission,
- λ le libre parcours moyen inélastique ou longueur d'atténuation du photoélectron dépendant de l'énergie cinétique du photoélectron et de la nature du matériau.

L'intensité provenant d'une couche comprise entre $z = 0$ et z est alors obtenue facilement par intégration :

$$I = \int_{z=0}^z dI = K \frac{d\sigma}{d\Omega} NT\lambda \left[1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos\theta}\right) \right]$$

Pour z tendant vers l'infini, cette intensité devient :

$$I_{\infty} = K \frac{d\sigma}{d\Omega} NT\lambda$$

Et il vient :

$$I = I_{\infty} \left[1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos\theta}\right) \right]$$

A partir de cette relation, il est alors possible de montrer que 95% du signal provient d'une profondeur inférieure ou égale à $3\lambda \cos\theta$. La valeur du libre parcours moyen λ dépend de l'énergie cinétique du photoélectron ainsi que de la nature du matériau. A partir des travaux de Tanuma [Tanuma91] [Tanuma93], nous avons pu estimer le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons issus du niveau Si 2p (33.9 Å) et O 1s (33.2 Å) dans une couche fluorocarbonée superficielle respectivement. Toutes les analyses ont été effectuées sous détection normale ($\theta = 0$). La profondeur sondée (d'où provient 95% du signal total) est estimée à environ 100 Å.

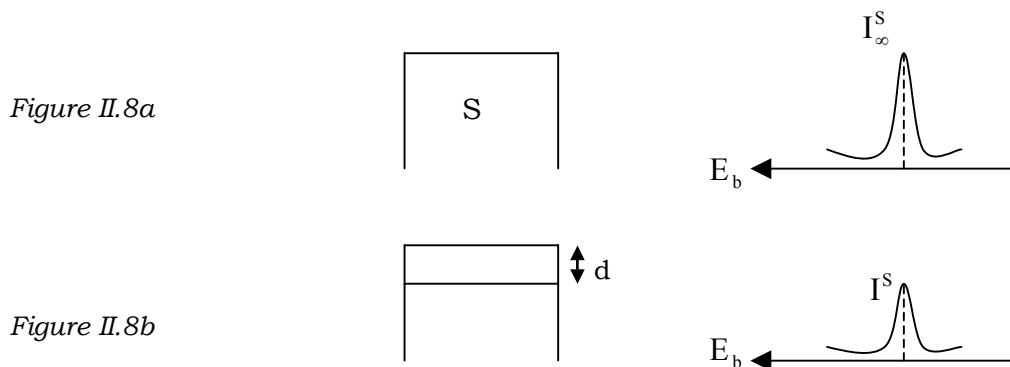
II.2.5.2. Epaisseur d'une couche mince sur un substrat

Une application très importante de la relation précédente est l'estimation de l'épaisseur d d'une couche mince d'un matériau M sur un substrat S. Ceci peut s'appliquer très facilement à la couche fluorocarbonée présente au cours de la gravure du silicium ou de l'oxyde de silicium si celle-ci n'excède pas la profondeur maximale sondée en XPS, i.e. 100 Å. L'intensité du pic photoélectronique considéré provenant du substrat S exempt de couche superficielle est alors I_{∞}^S (figure II.8a).

Lorsque le substrat est recouvert de la couche mince d'épaisseur d (figure II.8b), cette intensité devient :

$$I^S = I_{\infty}^S \exp\left(\frac{-d}{\lambda_M \cos\theta}\right)$$

λ_M est la longueur d'atténuation du photoélectron considéré dans le matériau M supposé homogène.



On peut alors évaluer l'épaisseur d de la couche de matériau M par l'expression :

$$d = \lambda_M \cos\theta \ln\left(\frac{I_{\infty}^S}{I^S}\right)$$

ou encore en considérant la couche M par l'expression :

$$d = -\lambda_M \cos\theta \ln\left(1 - \frac{I^M}{I_{\infty}^M}\right)$$

II.2.5.3. Application à l'épaisseur d'une couche fluorocarbonée

Au cours de la gravure de l'oxyde de silicium et du silicium en plasma fluorocarboné, il se crée à la surface des deux matériaux une couche fluorocarbonée de quelques dizaines d'angströms. Cette couche est à la fois en contact avec les espèces présentes dans le plasma et le matériau à graver. C'est donc à travers et par l'intermédiaire de cette couche superficielle que la gravure du matériau a lieu. Par conséquent, il est très intéressant de connaître les caractéristiques de cette couche,

c'est-à-dire son épaisseur et sa composition (rapport F/C) afin de comprendre plus en détails les mécanismes de gravure des deux matériaux.

On considère un modèle à une couche fluorocarbonée homogène en composition et en épaisseur sur un substrat. Le choix du modèle dans le cas de la gravure de l'oxyde a été validé en effectuant des analyses XPS angulaires [Peignon96].

D'après le modèle ci-dessus, l'épaisseur de cette couche peut être estimée à partir des pics de photoélectrons provenant du substrat (Si2p ou O1s) ou de la couche fluorocarbonée superficielle (C1s ou F1s). De plus, d'après le modèle, la détermination de l'épaisseur nécessite de connaître les quantités I_{∞}^S ou I_{∞}^M . Si la première peut être évaluée relativement facilement à partir d'un substrat non gravé et propre, la seconde est beaucoup plus incertaine puisqu'il faut dans ce cas élaborer une couche épaisse (supérieure à 150 Å) de composition équivalente à la couche formée pendant la gravure. Par conséquent, nous avons choisi de calculer l'épaisseur de la couche superficielle à partir de l'atténuation du signal provenant du substrat au travers de cette couche. Etant donné que les deux types de matériaux étudiés contiennent du silicium, les calculs ont été effectués en considérant le pic Si 2p. Pour le calcul de l'épaisseur du film (CF_x) sur SiO₂, pour comparaison nous avons aussi considéré le pic O1s : les deux modes de calcul donnent alors des résultats similaires. De plus, afin de nous soustraire à d'éventuelles variations d'intensité sur de longues périodes, résultant de l'usure de l'anode de la source X, de la pollution éventuelle de la fenêtre de la source X ou encore du vieillissement du détecteur, nous avons choisi de considérer dans le calcul les intensités relatives normalisées à la somme des intensités des différentes contributions corrigées des facteurs de sensibilité respectifs.

II.2.5.4. Composition de la couche fluorocarbonée

La couche fluorocarbonée à la surface de l'échantillon est constituée de carbone, fluor et hydrogène. La technique d'analyse XPS n'est pas sensible à ce dernier élément et par conséquent ne nous permet pas d'avoir accès à sa concentration dans la couche. Par contre, il est possible d'estimer à partir du pic C1s le rapport F/C relatif à la composition atomique de la couche fluorocarbonée créée à la surface pendant la gravure.

La méthode habituelle consiste à calculer le rapport F/C à partir des intensités des pics F1s et C1s corrigés des facteurs de sensibilités respectifs. Cependant, les libres parcours moyens des photoélectrons correspondants sont différents. Ainsi, la profondeur dont proviennent les photoélectrons issus des atomes de fluor et de carbone est différente pour les deux éléments. Ceci induit alors une erreur quant à la détermination du rapport F/C.

Une autre méthode est alors proposée. Cette procédure a entre autre l'avantage de s'affranchir des effets liés à l'épaisseur de la couche et aux libres parcours moyens

(qui dépendent de l'énergie cinétique du photoélectron). Après identification des différentes composantes sous l'enveloppe du pic (i.e. les différentes liaisons chimiques avec le carbone) et traitement des spectres (soustraction du fond et décomposition), le rapport F/C peut être déterminé à partir de la relation suivante [Cardinaud89] :

$$F/C = \frac{3 \times I_{CF_3} + 2 \times I_{CF_2} + 1 \times I_{CF}}{I_{C_{TOTAL}}}$$

II.3. L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique basée sur le changement de polarisation d'une onde électromagnétique incidente après réflexion sur une surface [Azzam77]. La mesure de cet état de polarisation est très sensible aux modifications submicroscopiques et permet d'analyser des couches d'épaisseurs variables allant de la monocouche sur une surface à un film de quelques microns.

L'ellipsométrie est un moyen de diagnostic in situ très sensible, rapide, non destructif, non perturbateur et utilisable dans tout environnement transparent à basse ou haute pression. Cette méthode optique d'analyse permet, entre autre, de mesurer des épaisseurs, d'évaluer une rugosité de surface et de caractériser optiquement des films minces par l'intermédiaire de l'indice optique complexe N [Agius90] [Tompkins93].

II.3.1. Principe

La mesure ellipsométrique consiste en la détermination de deux angles ψ et Δ appelés angles ellipsométriques. On définit alors la fonction de transfert de la surface par :

$$\rho = \tan \psi \exp(j\Delta) = r_p / r_s$$

Les épaisseurs et les indices des différentes couches s'obtiennent à partir de cette fonction. Dans le cas d'un système multicouche correspondant à un empilement de N couches caractérisées par leur indice N_i et leur épaisseur d_i , ρ s'écrit en fonction des différents paramètres :

$$\rho = f(N_0, N_1, \dots, N_i, d_1, \dots, d_i, \Phi_0, \lambda)$$

Les coefficients r_p et r_s sont les coefficients de Fresnel et sont directement reliés aux constantes optiques de la surface comme l'illustre la figure II.9 :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_1 \cos \varphi_0 - N_0 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1}$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_0 \cos \varphi_0 - N_1 \cos \varphi_1}{N_0 \cos \varphi_0 + N_1 \cos \varphi_1}$$

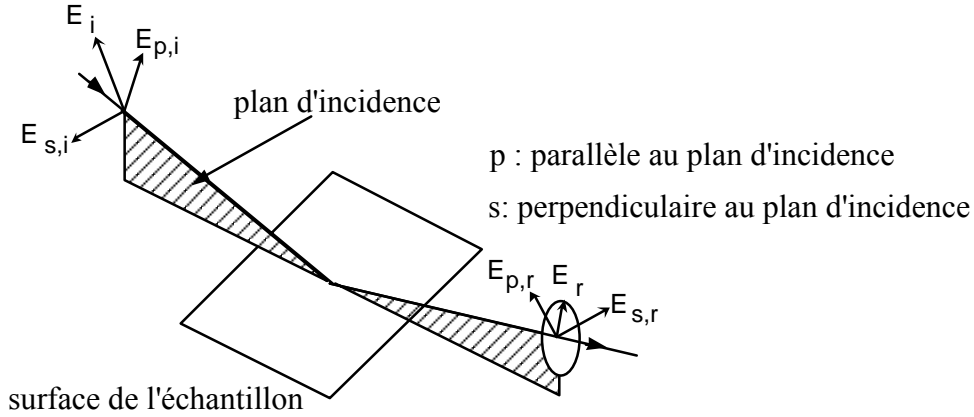


Figure II.9 : Représentation schématique de la réflexion d'une onde lumineuse sur une surface.

N_0 étant l'indice optique complexe de réfraction du milieu ambiant et N_1 celui du film. L'indice optique complexe peut encore s'écrire en fonction de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k :

$$N = n - ik$$

Φ_0 représente l'angle d'incidence de l'onde électromagnétique et Φ_1 l'angle de réfraction sous lequel se propage l'onde transmise. La valeur choisie de Φ_0 dépend du matériau et de la longueur d'onde. Dans le cas du silicium, Φ_0 est voisine de 72° ; angle de sensibilité maximale pour la détermination des angles ellipsométriques. De plus, les angles Φ_0 et Φ_1 sont reliés entre eux par la relation de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1$$

Toutefois, une mesure ellipsométrique (ψ , Δ) à longueur d'onde fixe ne permet pas en général de déterminer un assez grand nombre de paramètres pour effectuer une analyse fine des milieux qui entrent en jeu. Ceci devient possible lorsque la fonction de transfert est mesurée comme fonction d'un autre paramètre qui peut être :

- la longueur d'onde λ : il s'agit alors d'ellipsométrie spectroscopique. L'enregistrement est alors effectué avant et après une étape de dépôt ou de gravure de façon à déterminer l'épaisseur et la fonction diélectrique du film.

Dans ce cas, l'analyse des données expérimentales se fait par comparaison des courbes expérimentales avec des courbes théoriques, calculées pour des modèles « physiquement plausibles » et dépendant d'un certain nombre de paramètres ajustables. L'analyse des données, en dehors du choix du modèle physique, revient à résoudre un problème d'optimisation, c'est-à-dire minimiser une fonction d'erreur.

Un avantage de l'ellipsométrie est qu'elle permet de sonder tout aussi bien la surface que le volume d'un matériau. En effet, la profondeur de pénétration de la lumière dans le matériau pour une longueur d'onde λ donnée s'écrit :

$$d_p = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi k}$$

Selon la nature du matériau (c'est-à-dire la valeur de son coefficient d'extinction $k(\lambda)$) la lumière pénétrera plus ou moins profondément et donc, sondera soit le volume du matériau, soit uniquement la surface. Pour notre système, le domaine spectral s'étend dans le visible. Dans ce cas, pour le silicium, l'épaisseur minimale sondée sera de 150 nm. Avec une extension dans le domaine proche UV, l'ellipsométrie serait sensible à toute modification d'état de surface de ce matériau. Ainsi, à $\lambda = 288$ nm, l'épaisseur sondée n'est que de 4,2 nm.

II.3.2. Configuration générale de l'ellipsomètre

L'ellipsomètre installé in situ sur le réacteur de gravure est un ellipsomètre multi-longueurs d'onde de type M44 Woollam Co. Inc. dont les 44 longueurs d'onde sont réparties entre 412 et 734 nm (entre 1.7 et 3 eV en échelle énergétique). L'appareil se compose de quatre éléments principaux : la source, le polariseur, l'analyseur et le détecteur.

La lumière émise par une lampe à arc à Xénon est guidée par une fibre optique jusqu'au polariseur où elle est polarisée rectilignement. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau traverse l'analyseur tournant. La lumière est ensuite dispersée par un réseau sur une barrette de photodiodes qui permet alors de mesurer simultanément le changement de polarisation de la lumière pour les 44 longueurs d'onde. La détermination du couple (ψ, Δ) se fait par l'intermédiaire de la mesure d'une tension $V(t)$ pour chaque longueur d'onde.

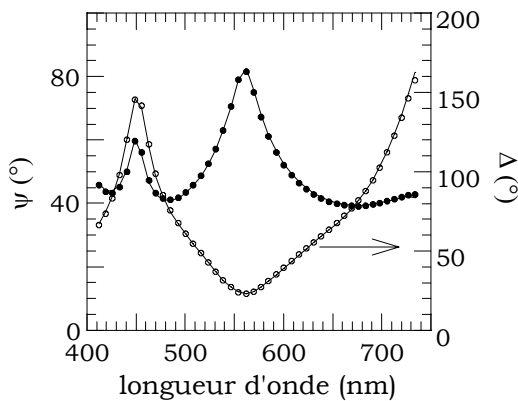
De plus, il est possible avec ce dispositif d'effectuer une mesure en fonction du temps pour les 44 longueurs d'onde. Cette méthode s'avère très intéressante dans le

cas d'une modification du matériau au cours de la gravure puisqu'il est possible d'en extraire la mesure spectroscopique à un temps t donné.

II.3.3. Modèles utilisés

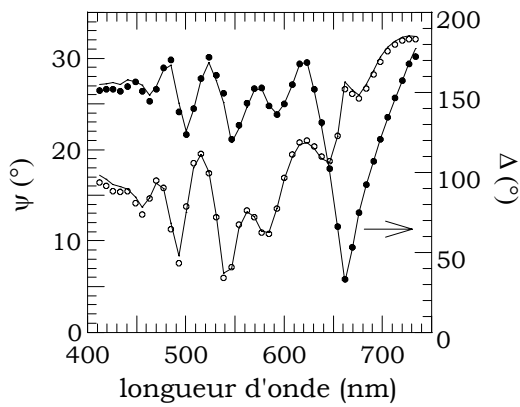
Différents modèles ont été utilisés dans cette thèse pour traduire en terme de constantes optiques et épaisseur les données expérimentales. Certaines sont données par le fournisseur de l'ellipsomètre (oxyde thermique, substrat de silicium cristallin) et contiennent les variations de l'indice optique avec la longueur d'onde. Dans ce cas, les seuls paramètres ajustable de l'analyse de données sont les épaisseurs des différentes couches. D'autres concernent la modélisation des dépôts fluorocarbonés, des résines et de la couche superficielle pendant la gravure ; dans ce cas, le formalisme de Cauchy a été utilisé. Enfin, dans le cas du dépôt de silicium polycristallin sur oxyde, il a été nécessaire d'élaborer un modèle à partir de modèles existants dans la bibliothèque du logiciel. Un autre modèle permet d'estimer les constituants ou défauts (porosité, rugosité...) du matériau (théorie des milieux effectifs) [Aspn82].

Dans un premier temps, une acquisition d'un spectre dans le domaine du visible est effectuée sur les 44 longueurs d'onde. Le modèle adéquat est alors ajusté pour rendre compte au mieux des données expérimentales. Ensuite, le suivi en fonction du temps du couple (ψ, Δ) pendant le traitement plasma est réalisé et l'épaisseur déterminée à partir du modèle précédent est ajustée.



(a)

SiO ₂	512 nm
Si	1 mm



(b)

Rugosité (24%)	10 nm
Poly-Si	337 nm
SiO ₂	512 nm
Si	1 mm

Figures II.10-11 : Mesures ellipsométriques (points) et modélisation (courbes) (a) d'un échantillon SiO₂/Si, et (b) d'un échantillon poly-Si/SiO₂/Si.

II.3.3.1. Modèles utilisés pour SiO₂ et poly-Si

Afin de suivre l'évolution de l'épaisseur des deux matériaux, nous avons utilisé des échantillons d'oxyde de silicium thermique sur silicium cristallin et de poly-silicium déposé sur oxyde sur silicium cristallin.

Chaque échantillon a demandé une modélisation adéquate. Dans le cas de l'oxyde de silicium, un modèle présent dans la bibliothèque du logiciel de l'ellipsomètre nous a permis de déterminer une épaisseur de départ de 512 nm. La figure II.10 atteste de la bonne corrélation entre le modèle et le spectre expérimental.

La modélisation de l'échantillon de poly-silicium a demandé l'élaboration d'un modèle plus complexe. Le modèle précédent de la couche d'oxyde de silicium sur silicium a servi de base pour l'élaboration du nouveau modèle. Une première couche de silicium polycristallin a été ajoutée d'épaisseur 337 nm en accord avec l'épaisseur annoncée par le fournisseur. Pour tenir compte de la rugosité de surface du poly-silicium, nous avons utilisé le formalisme des milieux effectifs de Bruggemann et ajouté une couche correspondant au mélange du poly-silicium sous-jacent et de vide. La figure II.11 montre le bon accord entre le modèle et les données expérimentales en ajustant 24 % de vide dans la couche supérieure.

II.3.3.2. Formalisme de Cauchy

Le formalisme de Cauchy, appliqué dans notre étude aux matériaux peu absorbants (films fluorocarbonés et polymères), décrit les équations de dispersion

d'un matériau à l'aide de lois mathématiques (les paramètres A, B, C, α , β et γ sont ajustables) :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\lambda \text{ en } \mu\text{m})$$

$$k(\lambda) = \alpha \exp \left[12400 \times \beta \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma} \right) \right] \quad (\lambda \text{ en } \text{\AA})$$

Le désavantage d'un tel modèle est qu'il implique un grand nombre de paramètres, ce qui, dans le cas d'une couche d'épaisseur inconnue sur un substrat, donne un minimum de sept paramètres. Etant donné que ρ dépend du produit nd , on peut trouver plusieurs couples (n, d) pour une longueur d'onde. Cependant, dans notre cas, le mode cinétique s'effectuant sur 44 longueurs d'onde, une meilleure détermination des différents paramètres est alors possible.

Le modèle de Cauchy a été utilisé pour la modélisation des couches minces de résines déposées sur un substrat de silicium. Le résultat de la modélisation indique que la totalité des résines étudiées sont transparente dans le visible ($k = 0$) et l'indice optique à 1,96 eV vaut environ 1,48. La figure II.12 représente la modélisation effectuée à partir de la mesure du polymère PMMA d'épaisseur 676 nm étalé sur silicium cristallin.

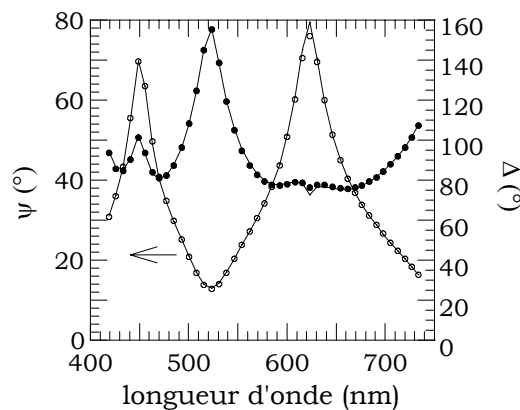


Figure II.12 : Mesure (points) et modélisation (courbes) dans le domaine visible d'un échantillon PMMA/Si.

II.4. Conclusion

Nous avons successivement présenté dans ce chapitre le réacteur de gravure ICP ainsi que les différents diagnostics d'analyse de surface in-situ (ellipsométrie) et quasi in-situ (XPS). De cette présentation, nous pouvons retenir que :

- le réacteur de gravure permet de contrôler indépendamment la création du plasma de l'énergie des ions bombardant le substrat. Il sera utilisé en mode inductif avec, dans la majorité des cas, une puissance source injectée de 1500 W,
- l'ellipsométrie permet de déterminer et suivre les évolutions des vitesses de gravure des différents matériaux (SiO_2 , Si, résines) ainsi que les modifications du matériau au cours du traitement par plasma,
- l'XPS a permis de caractériser la surface (environ 100 Å) des matériaux avant et après gravure en terme de composition et d'épaisseur modifiée.

Ces deux dernières techniques performantes et complémentaires vont nous permettre de caractériser de manière complète les différents matériaux gravés.

x

CHAPITRE III

DIAGNOSTICS DU PLASMA

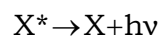
Ce chapitre est consacré à la description des différents diagnostics d'analyse du plasma utilisés tout au long de ce travail. Trois techniques de caractérisation donnant accès aux principales grandeurs physiques et chimiques du plasma ont été mises en œuvre de manière à obtenir une cartographie complète de la phase gazeuse. Il s'agit tout d'abord de la spectroscopie optique d'émission et de la spectrométrie de masse qui nous ont permis de suivre les évolutions des différentes espèces présentes dans le plasma (neutres, radicaux et ions positifs). De plus, une étude par sonde de Langmuir a permis de déterminer les densités électroniques et ioniques, les fonctions de distribution en énergie des électrons et de mettre en évidence les instabilités occasionnées par le caractère électronégatif du gaz.

III.1. Spectroscopie d'émission optique

III.1.1. Principe

La spectroscopie d'émission optique est le diagnostic plasma le plus couramment utilisé car il est relativement facile à mettre en œuvre et non perturbateur. La technique est basée sur l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma et permet d'identifier les espèces (neutres ou ioniques) excitées radiatives présentes dans le plasma.

Le principe de détection des espèces atomiques et moléculaires repose sur la désexcitation radiative d'une espèce X^* du plasma qui produit un photon d'énergie $h\nu$ (soit à la longueur d'onde λ) selon le processus :



Dans un plasma, les espèces excitées représentent une faible partie des espèces du plasma, la plupart d'entre elles étant à l'état fondamental. L'analyse quantitative est très difficile car elle repose sur la relation existant entre l'intensité d'émission d'une raie provenant de la désexcitation d'une espèce excitée et de la densité de cette même espèce dans son état fondamental.

III.1.2. Description du dispositif

Le dispositif expérimental est constitué de :

- un ensemble de transport lumineux du plasma vers le spectromètre,
- un monochromateur,
- deux systèmes de détection.

III.1.2.1. Système de transport du système lumineux

La lumière émise par le plasma est transmise à travers un hublot en verre de silice situé sur la chambre de diffusion. Une fibre optique assure le transport du signal lumineux depuis le plasma jusqu'à la fente d'entrée du monochromateur. Le matériau utilisé pour le hublot (Heraeus Suprasil I) permet d'obtenir une transmission de 90% sur le domaine spectral s'étendant de 190 nm à 1000 nm.

Le câble optique est constitué d'un ensemble de fibres (cœur) en silice (d'indice n_1), de 100 μm de diamètre recouvert d'un revêtement fin (9 μm) de silice (d'indice $n_2 < n_1$). L'ensemble des fibres est protégé par une gaine en acier inoxydable.

III.1.2.2. Le monochromateur

Le monochromateur utilisé est un spectromètre à réseau Jobin-Yvon HR 640 de 640 mm de focale. Le monochromateur, de type Czerny-Turner, est représenté sur la figure III.1. Il est constitué de deux miroirs concaves M_1 et M_2 qui assurent la réflexion du signal lumineux, de deux réseaux holographiques ($76 \times 76 \text{ mm}^2$) montés sur une tourelle permettant de les commuter automatiquement par simple rotation.

Le miroir M permet de choisir le système de détection ; la détection est soit assurée par un photomultiplicateur (réflexion vers la fente F_2) soit par une barrette de photodiodes quand le faisceau n'est pas dévié par le miroir. C'est ce deuxième mode de détection que nous avons utilisé pour le diagnostic optique du plasma.

Deux réseaux holographiques de 600 traits/mm et de 1200 traits/mm sont disponibles. Nous avons utilisé le réseau de 600 traits/mm nettement plus lumineux puisque 75% du flux lumineux est diffracté à $\lambda = 450 \text{ nm}$ contre seulement 21% à $\lambda = 400 \text{ nm}$ pour le second réseau. Par contre, une meilleure résolution est obtenue avec le réseau de 1200 traits/mm. La dispersion linéaire de ce même réseau est de 12 $\text{\AA}/\text{mm}$ à 500 nm. En première approximation, elle est multipliée par deux pour le réseau de 600 traits/mm. Une unité de contrôle Spectralink Jobin-Yvon permet le

pilotage du monochromateur, l'acquisition des données et assure l'interface avec les micro-ordinateurs.

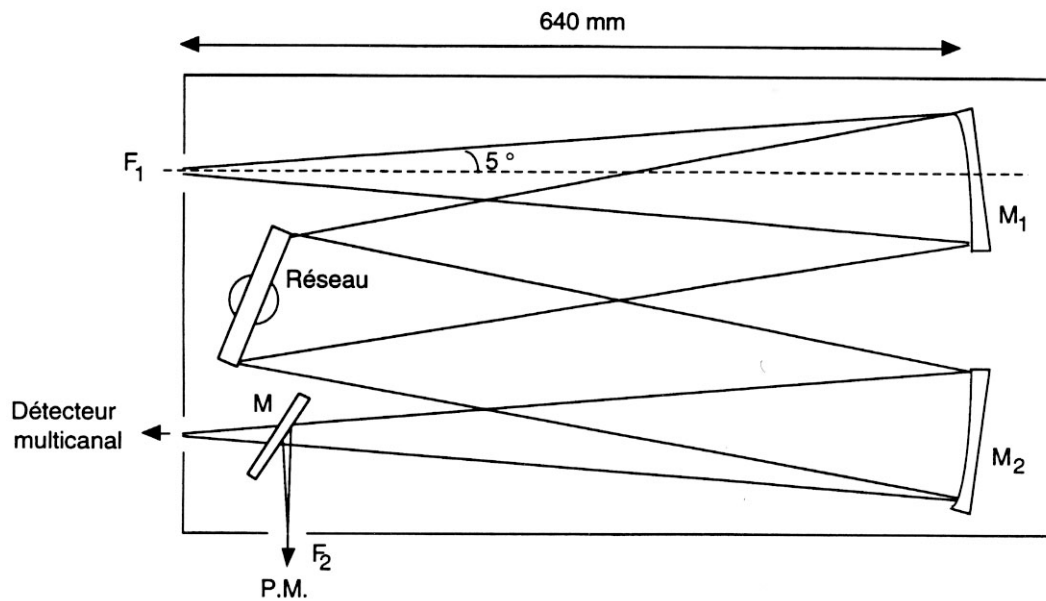


Figure III.1 : Représentation schématique du monochromateur Jobin-Yvon HR640 de configuration Czerny-Turner.

III.1.2.3. Le détecteur

Le multidétecteur EGG Princeton Applied Research (Modèle 1456B-990-G) est constitué d'une barrette de 1024 photodiodes qui reçoit simultanément l'intégralité du spectre transmis par le réseau. L'utilisation du réseau 600 traits/mm permet alors de couvrir un domaine spectral d'environ 60 nm.

Les spectres, obtenus en pixels, ont été calibrés en longueur d'onde à l'aide de lampes au néon, au mercure et à l'argon. Dans la mesure où plusieurs raies d'un spectre sont obtenues simultanément, les détecteurs multicanaux (comparés au photomultiplicateur) permettent de s'affranchir des dérives éventuelles du milieu étudié pour la comparaison des intensités relatives des différentes raies.

III.1.3. Actinométrie

La spectroscopie d'émission optique est une méthode d'une grande sensibilité. Cependant, la détection d'espèces excitées dépend de la densité électronique n_e et de la distribution en énergie des électrons $f(\epsilon)$. Comme n_e et $f(\epsilon)$ sont le résultat de toutes les interactions au sein du plasma, l'interprétation des mesures d'intensité des raies est souvent délicate. En introduisant en quantité connue et faible un gaz inerte

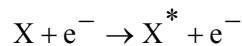
(actinomètre), il est possible de relier l'intensité des raies émises à la concentration des espèces dans leur état fondamental. Nous avons donc utilisé l'argon comme gaz actinométrique pour rendre compte de l'évolution de n_e et de $f(\varepsilon)$ en fonction de certains paramètres de la décharge. Il est nécessaire que l'actinomètre (Ar) soit injecté en assez faible quantité de manière à ne pas modifier la décharge.

Pour valider l'actinométrie, i.e. obtenir la relation :

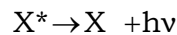
$$[X] \propto \frac{I_X}{I_{Ar}} [Ar]$$

où $[X]$ est la concentration de l'espèce X dans le plasma, il est nécessaire que les trois hypothèses suivantes soient vérifiées :

- 1- Ar* et X* sont tous deux formés par impact électronique à partir de leurs niveaux fondamentaux :



- 2- Le dépeuplement de l'espèce excitée se fait par émission spontanée d'un photon sans que celui-ci ne soit réabsorbé par le plasma,



- 3- Les sections efficaces d'excitation de X et de Ar ont même seuil et même allure en fonction de l'énergie des électrons.

Lorsque les deux premières hypothèses sont vérifiées, l'intensité de la raie I_X est reliée à la concentration $[X]$ de l'espèce X dans son état fondamental par :

$$I_X = C_X N_e [X] k_{eX}$$

Dans cette expression, le coefficient C_X est une constante qui regroupe la réponse spectrale du dispositif ainsi que les données physiques caractérisant la transition considérée pour l'espèce X et l'aspect géométrique.

Le coefficient d'excitation k_e est fonction de la section efficace d'excitation $\sigma_{ex}(\varepsilon)$ de seuil ε_{ex} et de la fonction de distribution $f(\varepsilon)$:

$$k_e = \int_{\varepsilon_{ex}}^{\infty} \left(\frac{2\varepsilon}{me} \right)^{1/2} f(\varepsilon) \sigma_{ex}(\varepsilon) d\varepsilon$$

En outre, en écrivant $I_{Ar} = C_{Ar}N_e[Ar]k_{eAr}$, on obtient alors la relation suivante pour le rapport des intensités des raies de l'actinomètre (Ar) et de l'espèce suivie :

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = \frac{[X]}{[Ar]} \frac{k_{eX}}{k_{eAr}}$$

Si la troisième hypothèse conduisant à $k_{eX} \approx k_{eAr}$ est vérifiée, on obtient alors la relation suivante pour le rapport des intensités des raies de l'actinomètre (Ar) et de l'espèce suivie :

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = \frac{C_X}{C_{Ar}} \frac{[X]}{[Ar]} \frac{k_{eX}}{k_{eAr}} \propto \frac{[X]}{[Ar]}$$

III.1.4. Validité pour les différentes espèces détectées

En réalité, peu d'espèces excitées détectées proviennent directement de l'état fondamental et répondent aux hypothèses présentées ci-dessus. Néanmoins, si la raie d'argon choisie vérifie les deux premières hypothèses ci-dessus, le calcul du rapport I_X/I_{Ar} permet seulement de s'affranchir des variations de la population électronique dans la phase gazeuse.

Pour le suivi de l'actinomètre Ar, nous avons choisi la raie atomique de l'argon à 750,4 nm. Elle correspond à une énergie de seuil $\varepsilon_{ex} = 13,48$ eV. Pour les mesures actinométriques, un débit de 1 sccm d'argon est ajouté au gaz précurseur, ce qui correspond à moins de 5% du débit total de gaz injecté. En effet, il a été vérifié que, dans nos conditions expérimentales, la fonction de distribution en énergie des électrons n'est pas modifiée par cet ajout [Rolland00].

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés en particulier à certaines raies caractéristiques des plasmas de gaz fluorocarbonés. Les figures suivantes présentent les régions où se situent les raies les plus importantes.

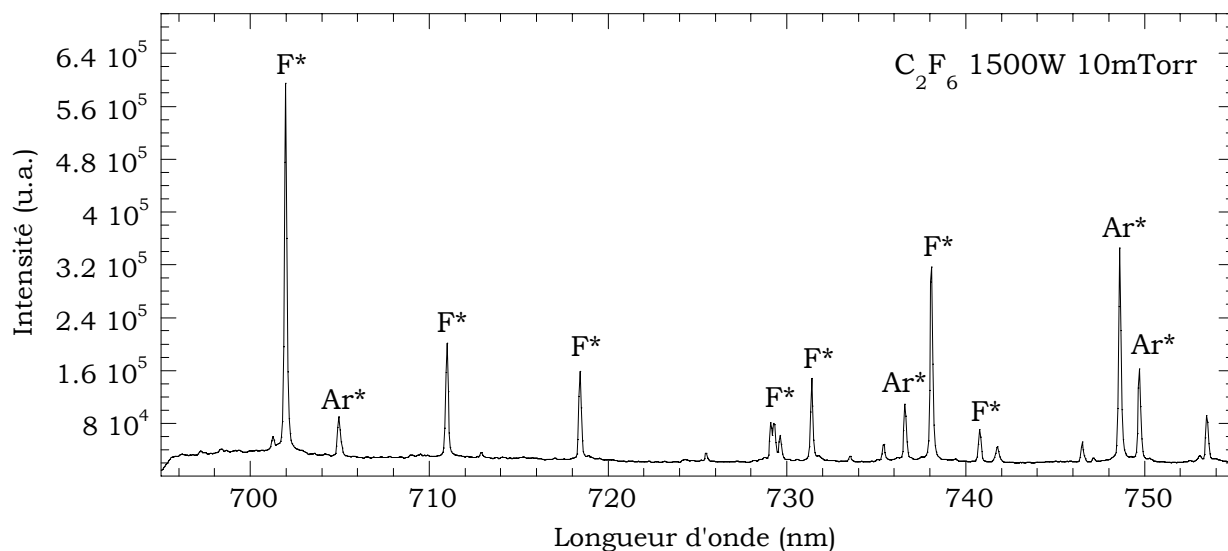


Figure III.2 : Spectre optique obtenu en plasma de C_2F_6 pur.

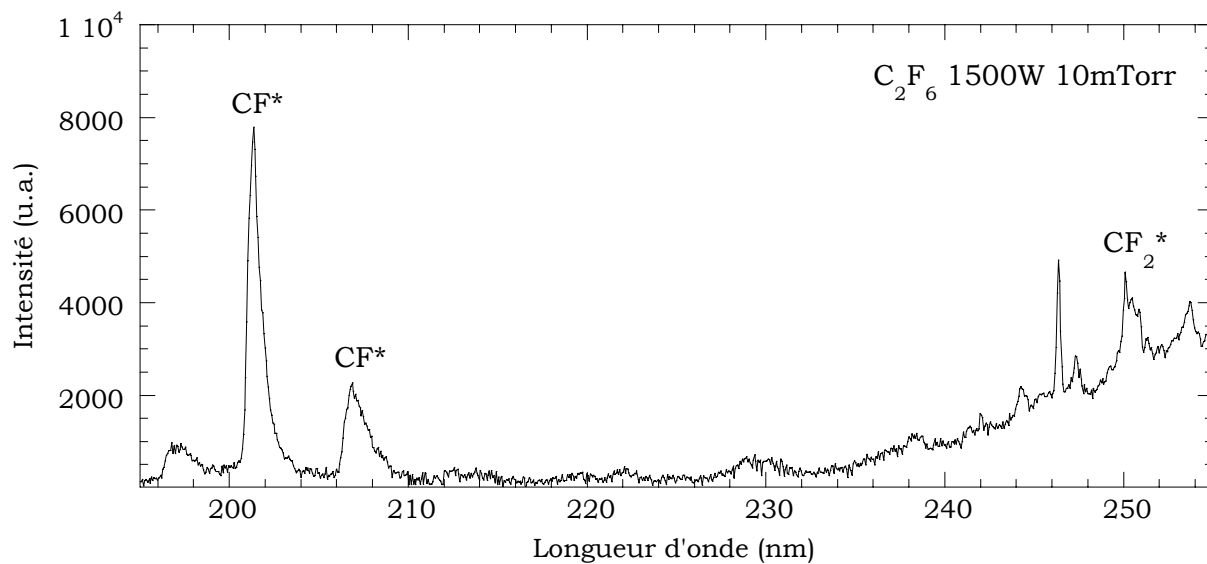


Figure III.3 : Spectre optique obtenu en plasma de C_2F_6 pur.

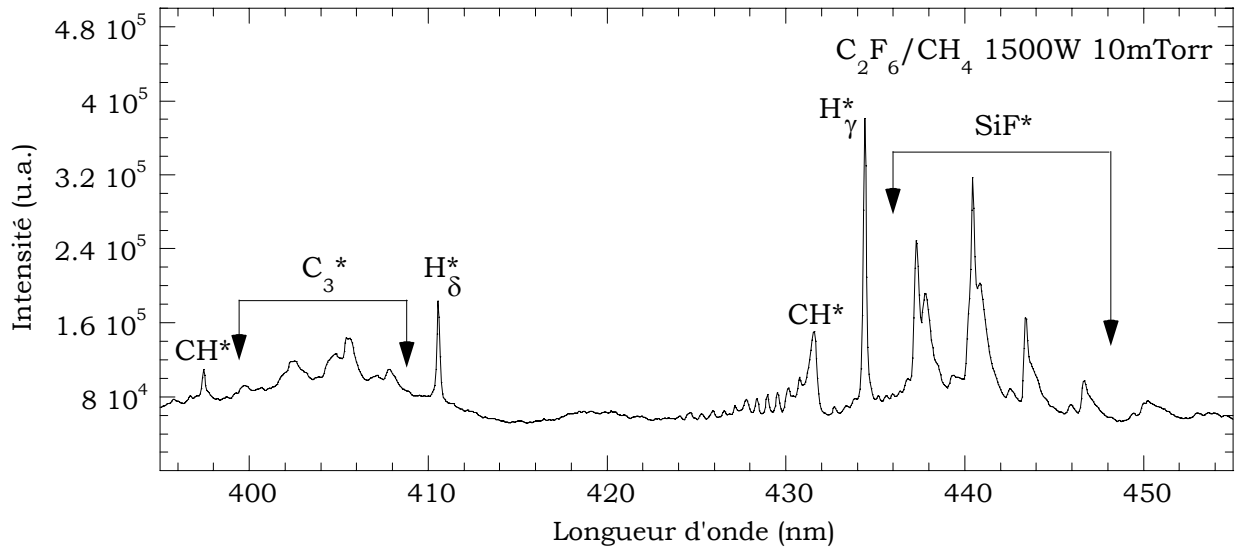


Figure III.4 : Spectre optique obtenu en plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40).

Sur la figure III.2, nous observons la raie atomique du fluor F^* (703,7 nm) ainsi que la raie atomique de l'argon Ar^* (750,4 nm). C'est cette dernière raie qui nous sert de témoin pour l'étude actinométrique. Sur la figure III.3, nous observons à la fois la raie moléculaire de CF^* (202,4 nm) et celle, moins intense et plongée dans le bruit, de CF_2^* (251,9 nm). Enfin, sur la figure III.4, on découvre les raies atomique et moléculaire de $H\gamma^*$ et CH^* respectivement à 434 et 431,5 nm. Nous détectons également dans cette fenêtre spectrale la bande moléculaire de SiF^* (autour de 440 nm) assignée à SiF , espèce provenant de la gravure du dôme en quartz. Le système C_3^* est également visible sur la figure III.4 mais ne fera pas l'objet d'un suivi en fonction des différents paramètres.

III.1.4.1. Estimation de la densité absolue en fluor par actinométrie

Nous faisons l'hypothèse que la raie du fluor F^* détectée provient directement de l'excitation du fluor atomique ; l'intensité de la raie est par conséquent proportionnelle à la concentration en fluor dans la phase gazeuse. Cette technique a largement été étudiée et validée. Elle est maintenant admise pour le suivi de la concentration en fluor atomique dans les plasmas basse pression [Coburn80].

Comme nous l'avons écrit précédemment, en règle générale, on utilise l'actinométrie pour des mesures relatives. Dans ce cas, on suppose que les coefficients d'excitation varient peu avec les conditions expérimentales. Le rapport des raies est donc proportionnel à la densité en fluor dans l'état fondamental :

$$[F]=K \frac{I_F}{I_{Ar}}$$

Comme la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) peut varier avec les conditions expérimentales, ceci suppose que les sections efficaces d'excitation des deux espèces ont à peu près le même seuil en énergie et la même dépendance avec l'énergie des électrons. Dans ce cas, le rapport des coefficients d'excitation devient :

$$\frac{k_{eF}}{k_{eAr}} = \frac{\sigma_F}{\sigma_{Ar}}$$

où σ_F/σ_{Ar} représente le rapport constant entre les deux sections efficaces qui ont la même dépendance en énergie.

Le seuil en énergie pour l'excitation du fluor atomique à 703,7 nm est $\varepsilon_{ex} = 14,75$ eV. Il est relativement proche de celui de l'argon émettant à 750,4 nm, vérifiant ainsi la première hypothèse énoncée ci-dessus. Cependant, il est impossible d'avoir strictement la même dépendance en énergie. On peut alors prendre par exemple le rapport entre les deux sections efficaces lorsqu'elles sont maximales, en général près du seuil [Gathen96]. Ceci conduit à :

$$\frac{I_F}{I_{Ar}} = \frac{r_F \cdot \sigma_F \cdot [F]}{r_{Ar} \cdot \sigma_{Ar} \cdot [Ar]}$$

où $r = \frac{Q^{ij}}{\sum_1 Q^{kl}}$ est le rapport de branchement de la raie étudiée. Q_F et Q_{Ar} sont les coefficients d'Einstein d'émission spontanée d'un niveau d'énergie i vers un niveau d'énergie k plus bas (probabilité en s^{-1} de la transition étudiée). Cette expression permet d'estimer la concentration en fluor atomique si le rapport entre les deux sections efficaces est connue. C'est la méthode employée par Jenq et al. [Jenq94]. En utilisant cette méthode, ils ont alors estimé que :

$$[F]=0,56 \times [Ar] \frac{I_F}{I_{Ar}}$$

Ce n'est pas la méthode que nous emploierons. En effet, comme nous connaissons les deux sections efficaces [Mabong96] ainsi que les FDEE, nous pouvons calculer directement le rapport k_{eAr}/k_{eF} . Finalement, nous obtenons les rapports

actinométriques en fonction de la température électronique qui sont regroupés dans le tableau III.1.

kT_e (eV)	k_{eAr}/k_{eF}	$k_{eAr}\cdot\Gamma_{Ar}/k_{eF}\cdot\Gamma_F$
0.5	5.7	6.8
1	2.4	2.9
1.5	1.9	2.2
2	1.7	2.0
2.5	1.6	1.9
3	1.6	1.9
3.5	1.6	1.9
4	1.6	1.9
4.5	1.6	1.9
5	1.6	1.9
5.5	1.6	2.0
6	1.7	2.0

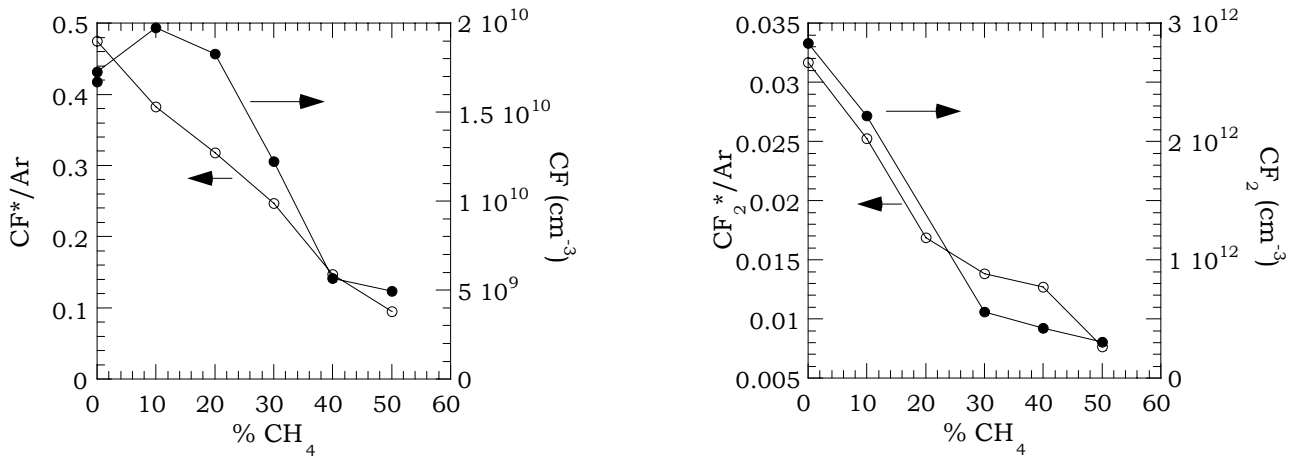
Tableau III.1 : Rapports actinométriques en fonction de la température électronique.

Connaissant la température électronique déterminée à partir de la FDEE, il est possible de calculer la densité absolue en fluor atomique dans la décharge à partir des données du tableau III.1.

A titre d'exemple, en plasma de C_2F_6 pur réalisé à 1500 W et 10 mTorr pour un temps de résidence de 190 msec, on trouve $[F] = 2,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

III.1.4.2. Validité de l'actinométrie pour les espèces CF_x^*

La provenance directe de l'état fondamental des espèces CF^* et CF_2^* n'est pas démontrée. Les seuils d'excitation de CF et CF_2 sont respectivement 6,1 eV et 4,5 eV. Ces seuils sont trop faibles vis-à-vis de celui de l'argon pour pouvoir vérifier la troisième hypothèse. Cependant, Kiss et al. ont démontré, pour des études à hautes pressions (500 à 1000 mTorr), la validité des mesures actinométriques pour le suivi de ces deux espèces [Kiss92]. Sur les figures III.5 et III.6 sont représentées les évolutions des rapports CF_2^*/Ar^* et CF^*/Ar^* ainsi que celles des densités en radicaux CF et CF_2 déterminées par spectrométrie de masse en fonction du pourcentage de méthane dans C_2F_6 et en fonction du temps de résidence. On observe un bon accord entre les deux techniques démontrant la validité des mesures actinométriques pour le suivi de ces deux raies dans notre système HDP basse pression. Ce résultat est probablement vérifié dans ces conditions car l'ajout de méthane ne modifie pas la EEDF comme nous allons le montrer lors de l'étude par sonde de Langmuir. Nous considérerons donc par la suite que les rapports CF_2^*/Ar^* et CF^*/Ar^* sont représentatifs de la concentration en radicaux CF_2 et CF dans le plasma.



Figures III.5 et III.6 : Comparaison entre les évolutions de CF^*/Ar et CF_2^*/Ar déterminés par spectroscopie d'émission optique et les évolutions de la densité des radicaux CF et CF_2 obtenue par spectrométrie de masse. Les données ont été obtenues en plasma de C_2F_6/CH_4 (1500 W, 10 mTorr, 40 sccm) en modifiant la proportion de méthane dans le mélange.

III.1.4.3. Validité de l'actinométrie pour la bande moléculaire CH^*

La bande moléculaire CH^* (431,5 nm) est généralement attribuée à l'excitation dissociative de la molécule de CH_4 [Aarts71] [Pastol89]. Cependant, dans notre cas, l'évolution du rapport CH^*/Ar^* ne semble pas directement lié à celle du méthane dans le plasma. En effet, comme le montre la figure III.7, alors que le pourcentage de méthane est constant, on observe une nette augmentation du rapport CH^*/Ar^* quand le temps de résidence diminue. Qui plus est, la mesure actinométrique est en très bon accord avec la mesure du radical CH_3 effectuée par spectrométrie de masse (figure III.8). On peut alors suggérer que la raie CH^* provient aussi de l'excitation dissociative du radical CH_3 et plus généralement des espèces CH_x . Nous pouvons donc suivre l'évolution relative de l'intensité de la raie CH^* pour évaluer le comportement des espèces carbohydrogénées lors de la modification de certains paramètres de la décharge.

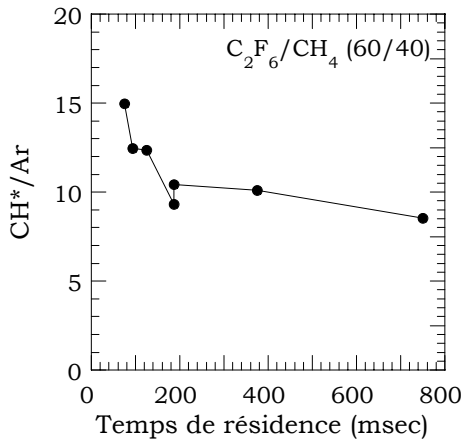


Figure III.7 : Evolution du rapport CH^*/Ar en fonction du temps de résidence pour un plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 5 mTorr).

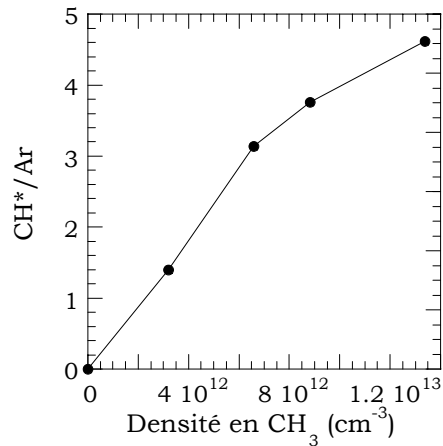


Figure III.8 : Evolution du rapport CH^*/Ar en fonction de la densité en radicaux CH_3 en faisant varier le pourcentage de CH_4 dans un plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 10 mTorr).

III.2. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique de choix complémentaire des autres techniques d'analyse du plasma qui permet une identification des espèces neutres et ioniques présentes dans la décharge. La spectrométrie de masse permet en effet d'avoir accès aux neutres actifs (radicaux ou atomes) ainsi qu'aux produits de gravure. Nous avons donc utilisé ce diagnostic de la phase gazeuse pour l'étude de la gravure de l'oxyde de silicium et du silicium. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la détection des radicaux CF_x et $C_xH_yF_z$ qui sont supposés réagir avec le matériau à graver. Pour l'analyse de ces espèces, nous avons utilisé la méthode des potentiels d'apparition décrite ultérieurement.

III.2.1. Principe

La spectrométrie de masse est un diagnostic très répandu que ce soit dans les laboratoires de recherche ou sur une chaîne de fabrication dans l'industrie. Elle est en effet utilisée pour la détection de fuites, l'analyse de la pureté des gaz... ainsi que pour l'analyse des plasmas. Ce diagnostic permet en effet d'analyser les ions et les espèces neutres et radicalaires de la décharge en les triant en fonction de leur masse. Dans notre cas, l'appareil comporte également un analyseur en énergie qui permet de déterminer la distribution en énergie des ions présents dans le plasma.

III.2.2. Description du dispositif expérimental

Dans la configuration actuelle du réacteur, la tête du spectromètre de masse est positionnée à la limite du porte-substrat, c'est-à-dire à environ 16 cm de la source et 2 cm au-dessus du porte-substrat. Le spectromètre de masse utilisé au sein du laboratoire est un Balzers PPM 421. Le pompage du spectromètre est assuré par une pompe turbomoléculaire Balzers (TMU 065) assistée par une pompe primaire sèche (12 l/s). La mesure de la pression est effectuée à l'aide d'un système compact constitué d'une jauge Pirani et d'une jauge à cathode froide permettant de mesurer une pression comprise entre la pression atmosphérique et $5 \cdot 10^{-9}$ mBar. Le vide limite atteint dans le spectromètre avant chaque analyse est de l'ordre de 10^{-7} mBar. Les espèces neutres et ioniques sont extraites du plasma par un orifice de 100 μm de diamètre.

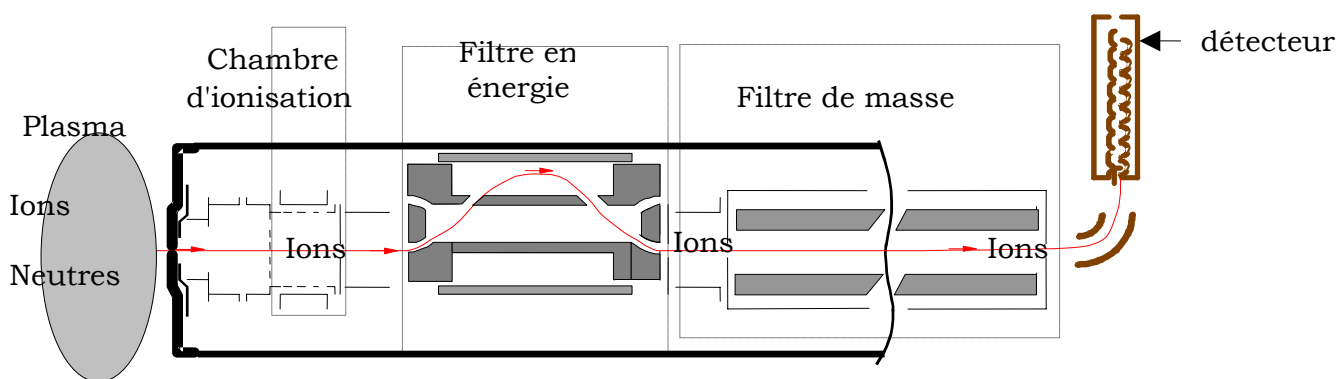


Figure III.9 : Représentation schématique du spectromètre de masse BALZERS PPM 421.

De façon schématique, le spectromètre de masse est constitué d'une chambre d'ionisation, d'un analyseur en énergie (0 à 500 eV) couplé à un filtre de masse quadrupolaire (1 à 512 uma) et d'un système de détection (figure III.9).

Une série de potentiels ajustables permet à partir du logiciel de commande d'optimiser les conditions de détection [Feurprier97].

III.2.2.1. La chambre d'ionisation

Pour l'analyse des neutres, il est nécessaire de les ioniser dans la chambre d'ionisation afin qu'ils soient filtrés en masse par le quadrupole. L'ionisation est réalisée grâce à un faisceau d'électrons produit par effet thermoélectronique à partir d'un filament en iridium- ThO_2 thorié. Ces électrons sont alors accélérés par une différence de potentiel qui permet de fixer leur énergie cinétique entre 8 et 120 eV avec une dispersion de 0,5 eV. De plus, il est possible de garder le courant d'émission

constant grâce à un système d'autorégulation du courant circulant dans le filament. Un courant d'émission de 0,1 mA a été utilisé pour détecter les radicaux. En outre, la possibilité de diminuer l'énergie des électrons jusqu'à des valeurs de 8 eV est à la base de la technique des potentiels d'apparition près du seuil pour la détection des radicaux et les neutres (atomes et molécules).

Au niveau de la chambre d'ionisation, un potentiel ajustable permet de faire varier le cône d'acceptance du système d'extraction sur l'axe. Afin de recueillir préférentiellement les espèces provenant directement du plasma et non celles résultant de la pression résiduelle dans la chambre d'ionisation, le potentiel doit être choisi de manière à réduire le cône d'acceptance.

Afin de repousser les ions positifs provenant du plasma, l'ensemble de la chambre est porté à un potentiel IONREF, défini à partir du logiciel de commande, qui est choisi supérieur au potentiel plasma V_p . Ceci supprime alors toute contribution des ions provenant du plasma aux rapports m/e étudiés, pour conserver seulement le signal associé aux neutres ionisés dans la chambre d'ionisation.

III.2.2.2. Le filtre en énergie

Le quadrupole de masse est précédé d'un filtre en énergie de type double miroir cylindrique (CMA) dont le schéma de principe est représenté sur la figure III.10. Pour les ions qui pénètrent dans la fente d'entrée F_1 , le rayon R de leur trajectoire dans l'analyseur va dépendre de leur énergie cinétique à l'entrée de celui-ci et de la différence de potentiel U_p entre les deux secteurs cylindriques. Pour une tension U_p constante, les ions qui vont atteindre la fente de sortie F_2 sont ceux qui possèdent une énergie cinétique à l'entrée de l'analyseur telle que :

$$\frac{E_c}{eU_p} \ln(b/a) = K$$

E_c représente l'énergie à l'entrée de l'analyseur,

a est le diamètre du cylindre interne,

b est le diamètre du cylindre externe,

K est une constante qui dépend de l'angle d'entrée des ions dans l'analyseur.

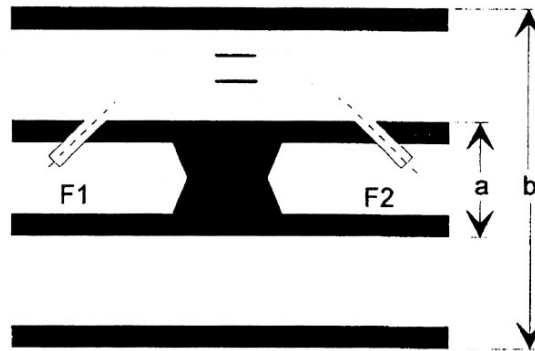


Figure III.10 : Schéma de principe d'un filtre en énergie (CMA).

Dans le spectromètre de masse, le filtre utilise un mode d'analyse à énergie d'entrée constante (U_p fixe). Une polarisation V_e de l'analyseur par rapport à la masse va permettre de changer l'énergie cinétique des ions positifs qui arrivent à l'entrée de celui-ci. Dans ces conditions, leur énergie cinétique va passer de E_c à $E_c - eV_e$ et les ions qui vont être détectés sont alors ceux dont l'énergie sera $E_c = KeU_p / \ln(b/a) + eV_e$. Ainsi, en travaillant à U_p constant et en faisant varier V_e , les ions vont pouvoir être filtrés en fonction de leur énergie avant d'atteindre le quadropole de masse.

L'analyseur cylindrique du spectromètre de masse Balzers permet un balayage en énergie de 0 à 500 eV avec une résolution de 0.3 eV. Ce dispositif a été très utile pour la détermination des distributions en énergie des ions présents dans le plasma.

III.2.2.3. Le quadropole de masse

L'élément principal du spectromètre est le filtre quadripolaire dont le rôle est de séparer les ions de masses différentes. Le principe de séparation est basé sur le fait que l'accélération et la trajectoire des ions, sous l'effet d'un champ électrique, est fonction du rapport masse/charge (m/e).

Le filtre quadripolaire est composé de quatre barreaux cylindriques en molybdène de 200 mm de longueur et 8 mm de diamètre. Le champ électrique créé au centre fixe les conditions de stabilité ou d'oscillation des trajectoires ioniques.

A la sortie du filtre de masse, les ions sont déviés vers le détecteur qui est un multiplicateur d'électrons secondaires où le signal est amplifié et enregistré. L'inconvénient majeur des quadripoles est d'avoir un facteur de transmission différent de l'unité aux rapports m/e élevés et qui décroît quand m/e augmente. Cependant, la conception du spectromètre que nous utilisons permet d'améliorer la transmission du quadropole de masse pour des valeurs élevées du rapport m/e en modifiant un paramètre de contrôle (potentiel CASE). Ce potentiel correspond au potentiel de l'enceinte qui entoure les barreaux du quadropole et l'orifice d'entrée.

III.2.2.4. Le détecteur

Le détecteur est situé perpendiculairement à l'axe du spectromètre pour éviter la détection de particules parasites (électrons, métastables et neutres rapides). A la sortie du quadrupole, les ions sont déviés par des déflecteurs dont les potentiels sont ajustables à partir du logiciel de commande du spectromètre. Le système de détection est constitué d'un multiplicateur d'électrons secondaires (SEM : secondary electron multiplier) à dynodes qui, après conversion du courant d'ions en courant électronique, amplifie le signal. Les impulsions de courant sont ensuite comptabilisées. Le gain du SEM utilisé dans le spectromètre de masse Balzers PPM 421 est de l'ordre de 10^6 et permet un taux de comptage compris entre 0.1 et 10^8 coups/sec.

III.2.3. Détection des ions positifs

La détection des ions positifs est plus simple que la détection des neutres car il suffit de les accélérer à travers le spectromètre de masse vers le détecteur.

Le filtre en énergie précédant le quadrupole de masse permet de sélectionner l'énergie des ions qui seront détectés. Cette dernière est fixée en visualisant au préalable la fonction de distribution en énergie des ions correspondante (FDEI). Avant l'acquisition d'un spectre de masse en ions positifs, nous nous assurons que tous les ions présentent une distribution énergétique de forme identique et centrée à la même énergie.

Dans le cas de décharges HDP faiblement électronégatives (CHF_3/CH_4) [Rolland00], la fonction de distribution en énergie des ions est symétrique, centrée à V_p , indiquant que les ions sont quasi-mono énergétiques, contrairement à ce qui a été observé dans les sources RIE. Dans ce dernier cas, les ions suivent la modulation RF du champ électrique et présentent une distribution en forme de selle de cheval avec deux maxima distincts. On notera que les ions sont d'autant moins sensibles à cette modulation qu'ils sont lourds. On montrera plus loin (voir sonde de Langmuir) que, dans notre système, la distribution en énergie des ions est modifiée et déformée lors de l'analyse d'un plasma très électronégatif (C_2F_6 pur). Cependant, pour obtenir les populations relatives des différents ions, nous avons considéré qu'ils étaient quasi-mono énergétiques quelles que soient les conditions plasmas même si cela n'est pas toujours rigoureusement vérifié. Cette hypothèse entraîne quelques erreurs dans la détermination des populations relatives mais ne remet pas en cause les ordres de grandeur trouvés.

III.2.4. Analyse des neutres du plasma

Dans le cadre de l'étude du mécanisme de gravure de l'oxyde de silicium, il est nécessaire d'avoir une cartographie du plasma la plus exhaustive possible. Avec la spectrométrie de masse, nous pouvons avoir accès à la densité de certaines espèces neutres (molécules et radicaux). Dans un premier temps, nous avons focalisé notre attention sur la détection des neutres par la méthode des spectres de fragmentation pour avoir une indication qualitative sur les espèces présentes dans les différents types de plasma étudiés. Dans un deuxième temps, en nous appuyant sur ces résultats, nous avons utilisé la méthode des potentiels d'apparition près du seuil pour obtenir les densités absolues de certains radicaux. Les mesures de spectrométrie de masse ont été effectuées en plaçant une plaque d'aluminium au niveau du porte-substrat.

III.2.4.1. Méthode des spectres de fragmentation

Pour l'analyse des neutres, dans un premier temps, l'effet de l'énergie d'impact du faisceau électronique sur les spectres en ions correspondants a été étudié. Habituellement, les spectres de fragmentation des molécules usuelles sont donnés pour une énergie des électrons de 70 eV. Dans ce cas, les neutres (molécules et radicaux) sont très dissociés, de nombreuses espèces apparaissent. De plus, les tables de fragmentation pour les mélanges utilisés dans notre étude (gaz fluorocarboné mélangé au méthane) ne sont pas disponibles dans la littérature. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi une énergie d'impact du faisceau électronique de 25 eV de manière à limiter dans la mesure du possible la fragmentation des espèces.

Différents gaz fluorocarbonés (CF_4 , C_2F_6 , CHF_3) mélangés à CH_4 ou H_2 ont retenu notre attention lors de notre étude. A titre d'exemple, sur les figures III.11-12-13 sont représentés les spectres de neutres obtenus en plasmas de C_2F_6 pur, CH_4 pur et $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$ (40% de méthane) respectivement.

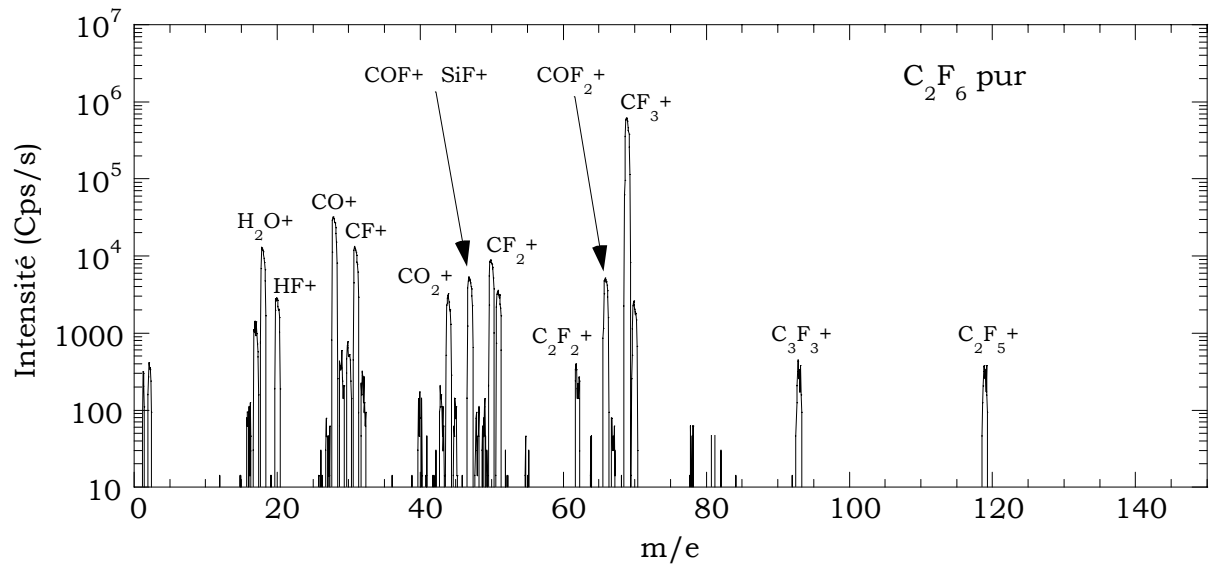


Figure III.11 : Spectre de neutres obtenu en plasma de C_2F_6 pur (1500 W, 10 mTorr, 40 sccm) pour une énergie du faisceau électronique de 25 eV.

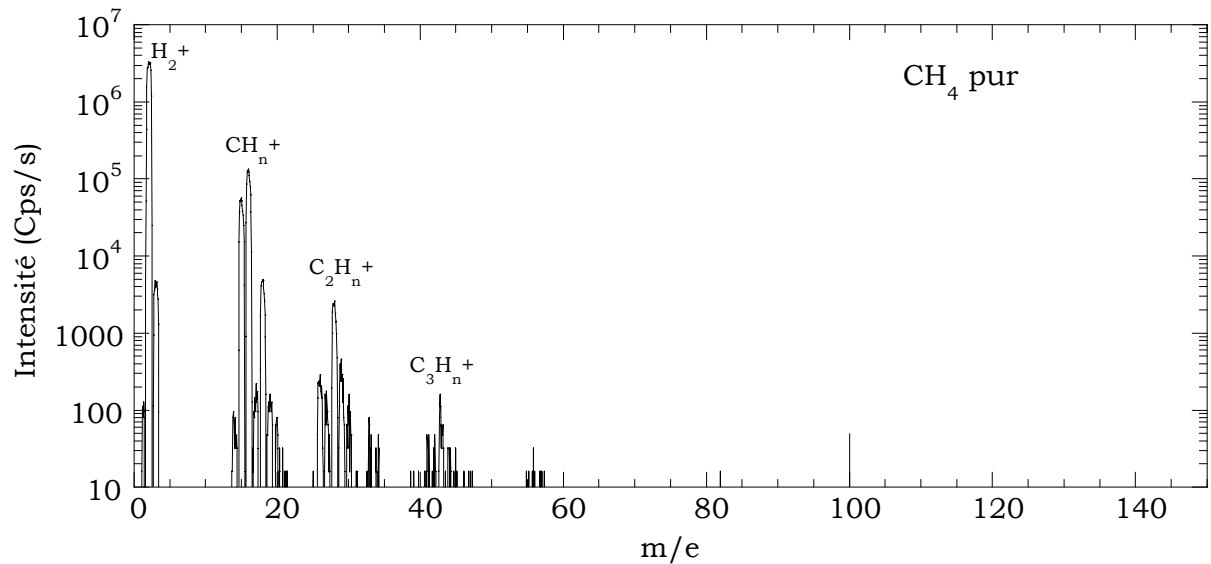


Figure III.12 : Spectre de neutres obtenu en plasma de CH_4 pur (1500 W, 10 mTorr, 40 sccm) pour une énergie du faisceau électronique de 25 eV.

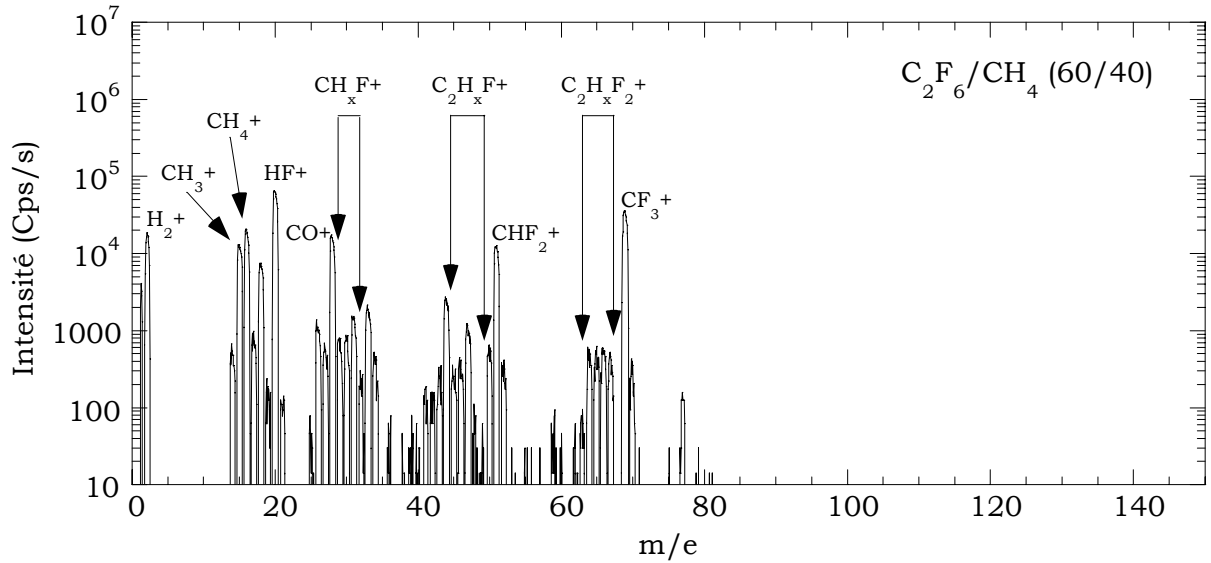


Figure III.13 : Spectre de neutrals obtenu en plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 10 mTorr, 40 sccm) pour une énergie du faisceau électronique de 25 eV.

1. Gaz résiduels

Sur les spectres enregistrés sans gaz, on détecte la présence d'impuretés telles que l'eau et ses fragments ($m/e=1, 2, 17, 18, 19$), l'oxygène ($m/e=16, 32$) et le carbone ($m/e=28$) liées à une pollution résiduelle du réacteur. Cette présence d'oxygène, de carbone et d'eau s'explique par les procédures de nettoyage effectuées entre deux acquisitions. Ces pics se retrouvent sur tous les spectres avec ou sans plasma mais leur contribution est négligeable par rapport aux pics correspondants aux espèces issues de la dissociation du gaz précurseur.

Molécule parente	Ion détecté	m/e
C_2F_6	$C_2F_5^+$	119
	$C_2F_3^+$	81
	CF_3^+	69
	CF_2^+	50
	CF^+	31
CH_4	CH_4^+	16
	CH_3^+	15
	CH_2^+	14
	H^+	1

Tableau III.2: Molécule parente et ions correspondants détectés par spectrométrie de masse avec une énergie des électrons de 25 eV.

2. Spectres obtenus en plasma OFF

Les spectres réalisés avec gaz en plasma OFF permettent de mettre en évidence les espèces caractéristiques de la molécule de départ. On parle alors de signature du gaz.

Le tableau III.2 regroupe les principaux ions détectés correspondants à l'ionisation directe et dissociative des molécules mères C_2F_6 et CH_4 .

3. Spectres obtenus en plasma ON

Pour un plasma de C_2F_6 , à partir des données brutes, i.e. sans correction du facteur de transmission du spectromètre de masse, l'espèce nettement majoritaire est l'ion CF_3^+ (87,5%) provenant à la fois de l'ionisation directe du radical CF_3 et de l'ionisation dissociative d'une molécule parente telle que C_2F_6 . Ensuite viennent dans une quantité moindre les ions CF^+ (2%), CF_2^+ (1,25%), F^+ (1,2%), $C_2F_2^+$ (0,7 %) et $C_2F_5^+$ (0,7%). On remarque la présence d'ions aux masses ($m_{CF_x}+1$) correspondant aux isotopes des espèces CF_x correspondantes. Les rapports entre masses (m_{CF_x+1})/ m_{CF_x} sont en accord avec les valeurs données dans les tables de fragmentation. En outre, nous détectons la présence d'ions $C_3F_3^+$ ($m/e=93$) témoignant des réactions de recombinaison ayant lieu au sein du plasma. L'ion $C_2F_6^+$ provenant de l'ionisation directe de la molécule C_2F_6 n'est jamais détecté. Cette observation ne signifie pas que la molécule C_2F_6 n'est pas présente dans le plasma ; en effet, l'ion $C_2F_6^+$ n'est pas stable et par conséquent non détectable. L'ionisation dissociative de la molécule C_2F_6 conduit entre autres aux espèces lourdes $C_2F_5^+$ ($m/e=119$), $C_2F_3^+$ ($m/e=81$) par perte d'un et trois atomes de fluor respectivement.

Pour un plasma de méthane pur, les ions carbonés les plus abondants sont par ordre d'importance les ions CH_3^+ , CH_2^+ et CH^+ . Les ions H^+ et H_2^+ sont également présents provenant de l'ionisation dissociative des espèces CH_x et de l'ionisation directe des neutres H et H_2 . On peut souligner la présence d'ions plus lourds ($m/e=24$ à 30 uma) issus vraisemblablement de la fragmentation de l'acétylène C_2H_2 (26 uma), d'éthylène C_2H_4 (28 uma) et d'éthane C_2H_6 (30 uma). On note aussi la présence du système $C_3H_n^+$ mettant en évidence les réactions de recombinaison au sein de la décharge.

Pour un plasma de mélange C_2F_6/CH_4 (40% de méthane), le spectre est totalement différent des deux précédents. De nouveaux pics apparaissent à des nouvelles masses (tableau III.3) indiquant la présence des espèces CHF_2 et $C_xH_yF_z$ issues de la recombinaison entre les espèces dissociées dans la décharge. Ce spectre de masse pour l'analyse des neutres met en évidence la complexité des plasmas que nous allons étudier. Nous nous attacherons par la suite au suivi, par la méthode du potentiel d'apparition, des espèces dominantes telles que CF , CF_2 , CF_3 , CHF_2 et CH_3 . Les faibles

intensités des pics correspondants aux espèces $C_xH_yF_z$ et CH_x ne permettent pas de mesurer correctement leurs concentrations dans le plasma. Quelques traces de carbone ($m/e=12$) et fluor ($m/e=19$) atomiques sont visibles sur les spectres. Les intensités correspondantes sont trop faibles pour pouvoir utiliser la méthode du potentiel d'apparition. Leur détection nécessiterait un spectromètre de masse adapté avec un système de pompe à double étage [Tserepi96] [Singh99].

Ion détecté	Neutres stables probables	m/e
CHF^+	CHF, CH_2F	31
CH_2F^+	CH_2F_2, CH_3F	32
CH_3F^+	CH_3F	33
$C_2H_2F^+$	$C_2H_2F_2, C_2H_4F_2$	45
$C_2H_3F^+$	C_2H_3F	46
CHF_2^+	CHF_3, CH_2F_2	51
$CH_2F_2^+$	CH_2F_2	52
$C_2HF_2^+$	$C_2H_2F_2$	63
$C_2H_2F_2^+$	$C_2H_2F_2$	64
$C_2H_3F_2^+$	$C_2H_4F_2$	65
$C_2H_4F_2^+$	$C_2H_4F_2$	66
CHF_3^+	CHF_3	70
$C_3H_3F_2^+$	$C_3H_3F_2$	77

Tableau III.3: Ions $C_xH_yF_z$ détectés dans un plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 10 mTorr, 40 sccm) ainsi que les neutres stables correspondants.

En théorie, il est possible à partir d'un spectre de fragmentation des neutres de déterminer la concentration d'une espèce. Cette technique requiert de connaître les sections efficaces d'ionisation à 25 eV dans notre cas (disponibles dans la littérature) ainsi que les spectres de fragmentation des différentes espèces détectées. Cette dernière information est disponible pour la molécule C_2F_6 mais ne l'est pas pour les fragments CF_x . Ceci rend impossible par exemple le calcul de la densité de CF_2 puisque ce fragment peut à la fois provenir de la dissociation de C_2F_6 et de CF_3 , fragment pour lequel il n'existe aucune table de fragmentation.

4. Produits de gravure

De même, on détecte sur les spectres de fragmentation réalisés en plasma ON les espèces relatives aux produits de gravure de la silice provenant du dôme. Ces produits de gravure et leurs fragments conduisent aux espèces ioniques suivantes : CO^+ ($m/e=28$), CO_2^+ ($m/e=44$), COF^+ et SiF^+ ($m/e=47$) ainsi que COF_2^+ ($m/e=66$). Ces

pics n'ont donné lieu à aucune étude spécifique en fonction des paramètres du plasma. Cependant, on pourrait envisager de réaliser un suivi temporel de ces pics afin de s'en servir comme indicateur de la gravure du matériau considéré pour un meilleur contrôle du procédé (détection de fin de gravure).

III.2.4.2. Mesure par la méthode du potentiel d'apparition près du seuil

1. Introduction

La détection et la détermination de la concentration des radicaux dans un plasma sont basées sur le principe dit du seuil d'apparition (ou d'ionisation). La technique des potentiels d'apparition a été employée par de nombreux auteurs pour l'étude des plasmas de fluorocarbones tels que CF_4 [Sugai92] [Sugai95] ou C_4F_8 [Kubota95] [Horiike95] [Doh96] pour la détection des espèces CF , CF_2 et CF_3 .

Cette technique repose sur le fait que le potentiel d'ionisation d'une espèce ionique à partir d'une espèce neutre est différent pour chaque molécule-mère considérée. La technique utilise ainsi l'ionisation sélective des radicaux, à savoir la différence de 2 à 5 eV qui existe entre les seuils d'ionisation directe du radical considéré (E_i) et le seuil d'ionisation dissociative des autres molécules parentes (E_a). Le principe consiste donc à faire varier l'énergie du faisceau électronique de manière à n'ioniser que les radicaux produits dans le plasma. Pour une énergie des électrons E , telle que $E_i < E < E_a$, le signal mesuré est seulement dû à l'ionisation directe du radical dont on veut connaître la densité dans le plasma.

Nos mesures sont effectuées en modifiant l'énergie des électrons entre 9 et 25 eV par pas de 0,5 eV en maintenant un courant électronique constant de 0,1 mA.

Cette méthode a été utilisée dans notre cas pour la détection des espèces radicalaires CF , CF_2 et CF_3 ainsi que des radicaux CHF_2 et CH_3 dans les plasmas fluorocarbonés du type CF_4 , C_2F_6 , CHF_3 mélangés à CH_4 ou H_2 . Nous allons décrire plus en détail la méthode d'ionisation près du seuil dans le cas de la détection des radicaux CF_3 dans une décharge de C_2F_6 pur.

Si une molécule de C_2F_6 est bombardée par un faisceau d'électrons d'énergie E , elle sera dissociée et ionisée pour former l'ion CF_3^+ si cette énergie est supérieure à $E_a^{\text{C}_2\text{F}_6 \rightarrow \text{CF}_3^+}$. De même, les radicaux CF_3 provenant du plasma peuvent être ioniser si l'énergie du faisceau électronique est telle que $E > E_i^{\text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_3^+}$. Comme évoqué précédemment, ces deux processus possèdent des seuils d'ionisation différents, le seuil du processus d'ionisation dissociative étant plus élevé que celui du processus d'ionisation directe de l'espèce CF_3 . Ainsi, si l'énergie E du faisceau électronique est

choisie telle que $E_i^{CF_3 \rightarrow CF_3^+} < E < E_a^{C_2F_6 \rightarrow CF_3^+}$, il est possible d'ioniser seulement les radicaux CF_3 . Pour $E > E_a^{C_2F_6 \rightarrow CF_3^+}$, la contribution de l'ionisation dissociative de la molécule de C_2F_6 s'ajoute à celle des radicaux CF_3 et devient très rapidement prépondérante.

La figure III.14 présente un exemple de détection des radicaux CF_3 dans un plasma de C_2F_6 . Les deux courbes ont été obtenues en plasma éteint (plasma OFF) et en plasma allumé (plasma ON). Dans le premier cas, seule la molécule C_2F_6 est présente dans le réacteur. La détection de l'ion CF_3^+ provient donc de l'ionisation dissociative du gaz C_2F_6 suivant la réaction [Christoph98] :

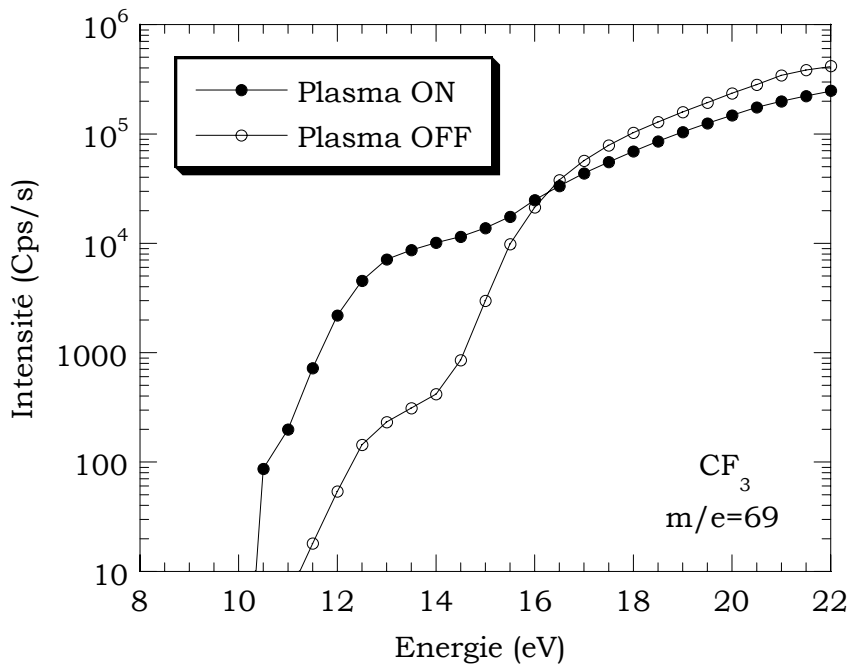
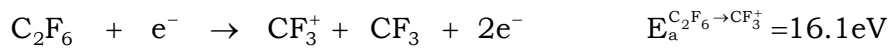


Figure III.14 : Détection des radicaux CF_3 ($m/e=69$ uma) par la méthode des potentiels d'apparition (C_2F_6 pur, 1500 W, 10 mTorr et 40 sccm). L'échelle en énergie a été calibrée en utilisant le seuil d'ionisation de l'argon.

Pour une énergie $E < E_a^{C_2F_6 \rightarrow CF_3^+}$, on détecte des ions CF_3^+ provenant de l'ionisation de CF_3 produit par la pyrolyse des molécules de C_2F_6 sur le filament chaud de la chambre d'ionisation. Nous pouvons aussi proposer que cet épaulement observé en plasma OFF provient de l'ionisation directe d'un radical CF_3 créé à partir de la dissociation par impact électronique de la molécule C_2F_6 . Cette hypothèse est en accord avec la faible valeur du seuil déterminée à partir du spectre (13,5 eV). En effet, il faudrait soustraire au spectre la contribution due à l'ionisation directe des espèces

CF₃, ce qui aurait pour effet d'augmenter le seuil d'ionisation dissociative de la molécule C₂F₆.

	CF ₃ ⁺	CF ₂ ⁺	CF ⁺	CH ₃ ⁺
C ₂ F ₆	15,9-16,3	21-22	20,8	-
CF ₃	10,3	16,4-18	21,4	-
CF ₂	-	12-12,7-14,3	17,7-19,3	-
CF	-	-	12,3-13,9-14	-
CH ₄	-	-	-	14,3
CH ₃	-	-	-	9,8

Tableau III.4 : Seuils d'ionisation des différents neutres (molécules et radicaux) mis en jeu dans leur détection par la méthode d'ionisation près du seuil [Nakano92] [Sugai92].

	CHF ₃ ⁺	CHF ₂ ⁺	CF ₃ ⁺	CF ₂ ⁺	CF ⁺
CHF ₃		16,4	15,2	17,6	20,2
CHF ₂	-		-	17,2	

Tableau III.5 : Seuils d'ionisation des différents neutres (molécules et radicaux) mis en jeu dans leur détection par la méthode d'ionisation près du seuil [Nakano92].

Le signal obtenu en plasma de C₂F₆ (plasma ON) présente tout d'abord un signal de plus faible amplitude que le précédent (plasma OFF) dû à la plus faible concentration en molécules C₂F₆ par dissociation du gaz au sein de la décharge. On observe un épaulement sur le spectre ($E_i^{CF_3 \rightarrow CF_3^+} < E < E_a^{C_2F_6 \rightarrow CF_3^+}$) qui correspond à l'ionisation directe de l'espèce radicalaire CF₃ du plasma suivant le processus électronique suivant [Sugai92] :



Nous observons des courbes similaires pour les autres espèces que nous avons détectées. Sur les figures III.15-16-17-18 sont représentés les spectres correspondant à la détection des radicaux CF, CF₂, CHF₂ et CH₃. Les tableaux III.4-5 résument les seuils d'ionisation des différents neutres (molécules et radicaux) mis en jeu dans cette détection [Nakano92] [Sugai92]. Nous remarquons que les seuils déterminés à partir des spectres sont en assez bon accord avec ceux présentés dans la littérature.

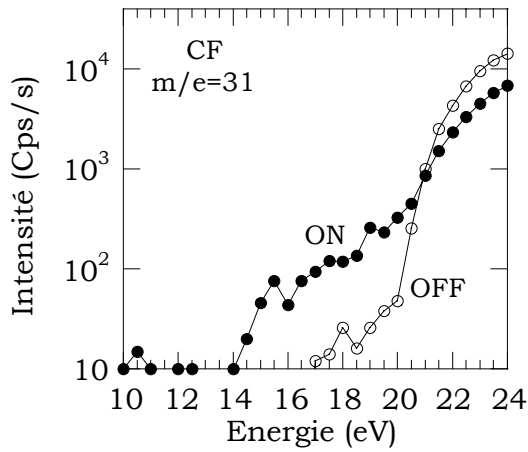


Figure III.15 : Détection du radical CF en plasma de C_2F_6 pur, 1500 W, 10 mTorr.

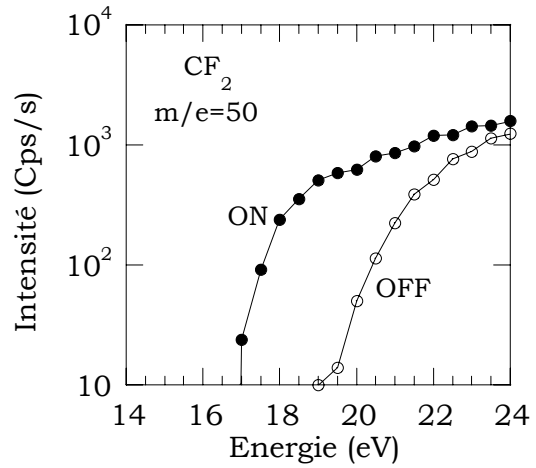


Figure III.16 : Détection du radical CF_2 en plasma de C_2F_6 pur, 1500 W, 10 mTorr.

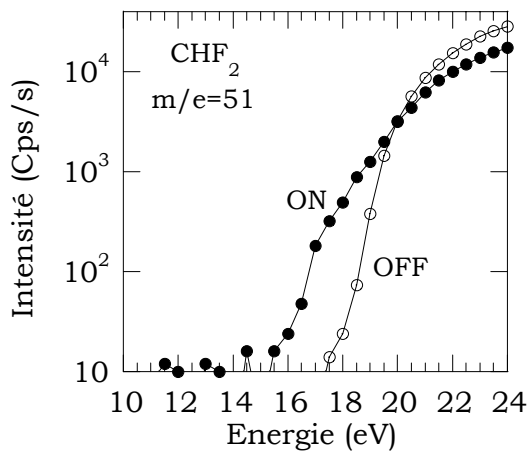


Figure III.17 : Détection du radical CHF_2 en plasma de CHF_3 pur, 1500 W, 10 mTorr.

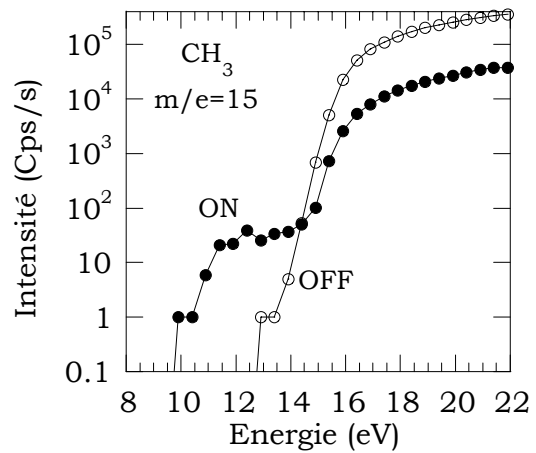


Figure III.18 : Détection du radical CH_3 en plasma de CH_3 pur, 1500 W, 10 mTorr.

2. Exploitation des mesures

Une première méthode, communément utilisée, consiste à considérer les aires des différents signaux obtenus par la méthode d'ionisation près du seuil successivement en plasma OFF et plasma ON. En effet, la différence des aires sous les courbes avec et sans plasma (\bullet sur la figure III.19), pour une énergie des électrons telle que $E_i^{X \rightarrow X^+} < E < E_a^{XY \rightarrow X^+}$, est directement proportionnelle à la concentration en radicaux X

dans le plasma. Afin de comparer les résultats obtenus dans différentes conditions expérimentales, l'aire ainsi déterminée a été normalisée par l'intensité du signal mesuré pour $m/e=69$ uma (radical CF_3) à 25 eV en plasma OFF. Cette technique permet de s'affranchir des fluctuations d'intensité liées au matériel de détection qui peuvent être importantes d'une acquisition à l'autre.

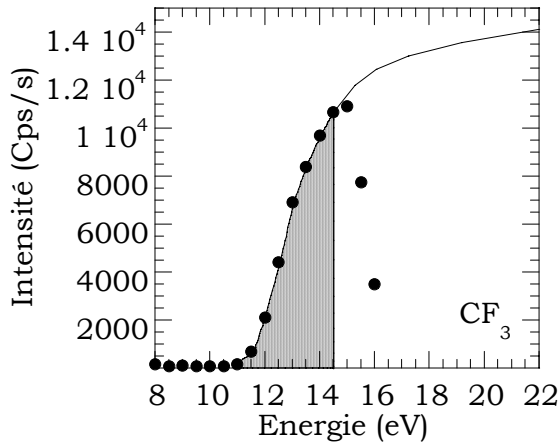


Figure III.19 : Différence des aires entre les deux signaux obtenus en plasmas ON et OFF de la figure III.14 (•).

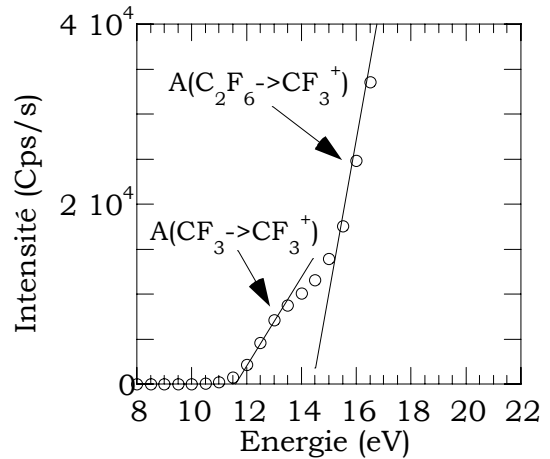


Figure III.20 : Mesure de la pente de la courbe près du seuil (A) pour la détermination de la densité relative de CF_3 dans le plasma..

Sur la même figure, nous avons représenté en trait plein la section efficace d'ionisation directe du radical CF_3 . Nous voyons que les points expérimentaux issus de la différence des deux spectres OFF et ON ne suivent plus la section efficace au-delà de 14,5 eV, signe qu'une contribution autre que $\text{CF}_3 + e^- \rightarrow \text{CF}_3^+ + 2e^-$ intervient à partir de cette énergie. Par conséquent, nous déterminons l'aire sous la courbe entre 10 et 14,5 eV qui sera directement proportionnelle à la concentration en espèces CF_3 dans le plasma. La même technique a été utilisée pour les autres radicaux.

Une seconde méthode peut être utilisée pour le suivi semi-quantitatif des espèces radicalaires présentes dans le plasma. Cette méthode repose sur l'hypothèse suivante :

- près du seuil d'ionisation, la section efficace d'ionisation d'une espèce X (σ_i^X) peut être décrite par une loi linéaire en fonction de l'énergie des électrons (E) (figure III.20) [Wannier53] [Mark75].

De plus, l'intensité du signal détecté par spectrométrie de masse est donné par :

$$S = \alpha \cdot I_e \cdot \sigma \cdot [X] \quad (1)$$

où S est le signal mesuré en coups/s, I_e est le courant électronique dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, σ la section efficace du processus d'ionisation, α est le produit de facteurs liés à la géométrie du système, la sensibilité du filtre ainsi que celle du détecteur, et $[X]$ est la densité de l'espèce X dans la chambre d'ionisation. On remarque d'après cette équation que près du seuil d'ionisation la pente du signal est proportionnelle au produit de la pente de la section efficace d'ionisation et de la densité en espèces X . Par conséquent, la pente du signal mesuré proche du seuil d'ionisation peut être utilisée pour estimer la concentration du radical X qui nous intéresse lorsque la pente de la section efficace est connue.

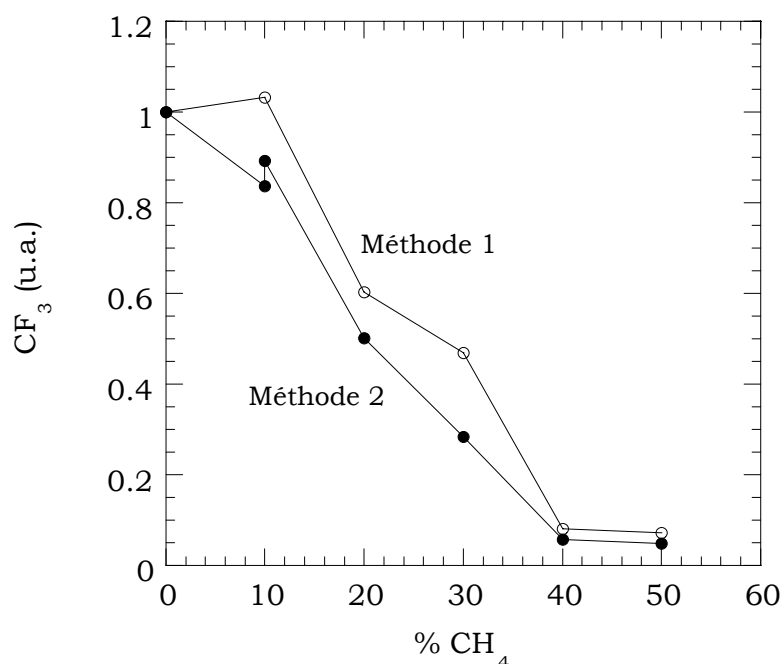


Figure III.21 : Comparaison entre les deux méthodes de dépouillement des spectres obtenus par la méthode des potentiels d'apparition ; méthode 1 : calcul de l'aire de la différence entre les deux courbes enregistrées en plasma OFF et plasma ON, méthode 2 : détermination de la pente de la courbe près du seuil. Les résultats présentés ont été obtenus en plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 en faisant varier le pourcentage de méthane (puissance source 1500 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm).

Les deux méthodes de dépouillement des spectres ont été comparées. Un exemple est donné sur la figure III.21 dans le cadre de la détection du radical CF_3 en fonction de l'ajout de méthane à C_2F_6 . Un bon accord entre les deux méthodes est observé. Par la suite, la deuxième méthode sera utilisée pour la détermination de la concentration absolue en radicaux dans le plasma.

3. Détermination de la concentration en radicaux

Dans l'équation précédente (1), le paramètre α peut s'écrire de la manière suivante :

$$\alpha = \beta \cdot t(m/e) \cdot \theta(m/e) \cdot l_{\text{ionisation}} \quad (2)$$

où β représente l'efficacité d'extraction des ions depuis la chambre d'ionisation vers le quadropole de masse, $t(m/e)$ l'efficacité de transmission des espèces de masse m et de charge e au niveau du quadropole de masse (filtrage en masse), $\theta(m/e)$ un coefficient lié à la détection des espèces chargées sur le détecteur à multi-canaux, $l_{\text{ionisation}}$ la longueur de la chambre d'ionisation. Dans notre cas, nous considérons uniquement la détection d'ions positifs ionisés une fois si bien que l'expression de α se réduit à :

$$\alpha = \beta \cdot t(m) \cdot \theta(m) \cdot l_{\text{ionisation}} \quad (3)$$

Comme signalé précédemment, on suppose une relation linéaire entre la section efficace d'ionisation et l'énergie des électrons près du seuil. Ainsi, la section efficace d'ionisation directe peut s'écrire comme une fonction linéaire de l'énergie des électrons près du seuil d'ionisation :

$$\sigma^{X \rightarrow X^+}(E) = \lambda^{X \rightarrow X^+} (E - E_i^{X \rightarrow X^+}) \quad (4)$$

et en considérant l'équation (1), le signal mesuré pour la détection des radicaux ($E_i^{X \rightarrow X^+} < E < E_a^{XY \rightarrow X^+}$) s'écrit :

$$S^{X \rightarrow X^+}(E) = A^{X \rightarrow X^+} (E - E_i^{X \rightarrow X^+}) \quad (5)$$

où $A^{X \rightarrow X^+}$ et $\lambda^{X \rightarrow X^+}$ sont les pentes des ajustements linéaires du signal expérimental et de la section efficace respectivement. En substituant les équations (4) et (5) dans l'équation (1), on obtient l'expression suivante :

$$A^{X \rightarrow X^+} = \beta^{X \rightarrow X^+} \cdot \theta(m_{X^+}) \cdot t(m_{X^+}) \cdot l_{\text{ionisation}} \cdot I_e \cdot \lambda^{X \rightarrow X^+} \cdot [X]^{\text{ON}} \quad (6)$$

La majeure partie des études portant sur la détermination de la densité en radicaux $[X]^{\text{ON}}$ s'affranchit des paramètres inconnus (β , t et θ) en utilisant le signal mesuré en plasma OFF (gaz XY) [Sugai95] [Doh96]. Dans ce cas, la densité en espèces XY $[XY]^{\text{OFF}}$ est connue et la pente du signal provenant de l'ionisation dissociative de la molécule parente XY s'écrit :

$$A^{XY \rightarrow X^+} = \beta^{XY \rightarrow X^+} \cdot \theta(m_{X^+}) \cdot t(m_{X^+}) \cdot I_{\text{ionisation}} \cdot I_e \cdot \lambda^{XY \rightarrow X^+} \cdot [XY]^{\text{OFF}} \quad (7)$$

où :

- $A^{XY \rightarrow X^+}$ est la pente du signal provenant de l'ionisation dissociative de XY,
- $\beta^{XY \rightarrow X^+}$ est le coefficient lié à l'efficacité d'extraction de l'ion X^+ issu de l'ionisation dissociative de la molécule XY,
- $\lambda^{XY \rightarrow X^+}$ est la pente de la section efficace d'ionisation dissociative de XY en X^+ près du seuil.

En divisant l'équation (6) par l'équation (7), l'expression de $[X]^{\text{ON}}$ devient :

$$[X]^{\text{ON}} = \frac{\beta^{XY \rightarrow X^+}}{\beta^{X \rightarrow X^+}} \frac{A^{X \rightarrow X^+}}{A^{XY \rightarrow X^+}} \frac{\lambda^{XY \rightarrow X^+}}{\lambda^{X \rightarrow X^+}} [XY]^{\text{OFF}} \quad (8)$$

Les coefficients d'efficacité de transmission dans le quadrupole de masse et de détection s'annulent au numérateur et dénominateur puisqu'il s'agit du même ion X^+ pour les deux signaux. Il est habituellement admis que les coefficients d'efficacité d'extraction des ions X^+ de la chambre d'ionisation sont égaux qu'ils soient formés à partir de X ou de XY. Cependant, Singh et al. [Singh00] ont montré que cette simplification pouvait conduire à des erreurs significatives sur la concentration en radicaux. En effet, l'excès d'énergie libéré lors du processus d'ionisation dissociative est récupéré par les différents fragments sous forme d'énergie cinétique (effet Franck-Condon). L'ion ainsi produit possède une énergie plus importante que celle de l'ion créé directement à partir de l'espèce X. Ces derniers sont donc extraits de la chambre d'ionisation avec une meilleure efficacité ($\beta^{X \rightarrow X^+} > \beta^{XY \rightarrow X^+}$) conduisant à une surestimation de la densité en radicaux quand on considère $\beta^{X \rightarrow X^+} = \beta^{XY \rightarrow X^+}$. Nous montrerons plus loin que cette surestimation de la concentration dépend aussi de l'ion considéré.

Une solution à ce problème a été proposée par Singh et al. [Singh00]. Cette nouvelle méthode de détermination de la concentration en radicaux repose sur le fait que les coefficients d'efficacité d'extraction de la chambre d'ionisation sont égaux pour n'importe quel ion créé par ionisation directe à partir d'une espèce radicalaire. Nous aurions pu déterminer ces coefficients pour un mélange de gaz rares dans notre système en utilisant la relation (1). Cependant, nous ne disposons pas d'un tel mélange et nous nous sommes par conséquent référés aux résultats publiés

(figure III.22). Nous voyons, en première approximation que le rapport $\beta^{X \rightarrow X^+} / \beta^{Ar \rightarrow Ar^+}$ ne dépend pas de la masse de l'ion.

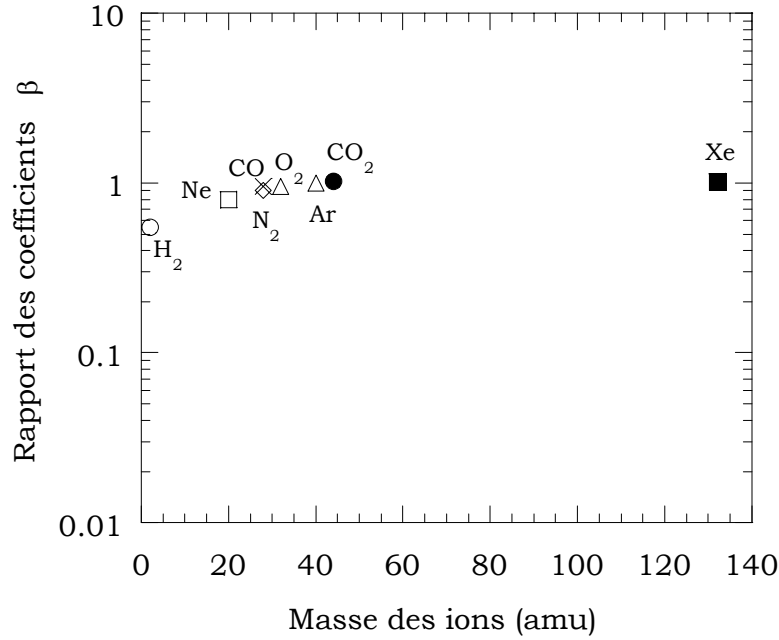


Figure III.22 : Rapport $\beta^{X \rightarrow X^+} / \beta^{Ar \rightarrow Ar^+}$ des efficacités d'extraction depuis la chambre d'ionisation vers le quadrupole de masse. Toutes les mesures ont été réalisées en plasma OFF avec le même type de spectromètre de masse.

En se basant sur ces résultats, il peut être admis que tous les produits issus d'un processus d'ionisation directe ont une efficacité d'extraction similaire à celle de Ar^+ ($\beta^{X \rightarrow X^+} = \beta^{Ar \rightarrow Ar^+}$). Ainsi, le signal mesuré par la méthode d'ionisation près du seuil pour l'argon est un signal de référence approprié pour le calcul de $[X]^{ON}$. On obtient alors la relation suivante :

$$[X]^{ON} = \frac{A^{X \rightarrow X^+}}{A^{Ar \rightarrow Ar^+}} \frac{\lambda^{Ar \rightarrow Ar^+}}{\lambda^{X \rightarrow X^+}} \frac{t(m_{Ar^+}) \theta(m_{Ar^+})}{t(m_{X^+}) \theta(m_{X^+})} [Ar]^{OFF} \quad (9)$$

On remarque alors que pour utiliser cette procédure il faut déterminer le produit $t \cdot \theta$ pour les ions X^+ et Ar^+ . Pour le spectromètre de masse que nous utilisons, un réglage adéquat de potentiels permet d'obtenir un facteur de transmission indépendant de la masse [Feurprier97] [Chevolleau98] [Aumaille00].

Le terme $[X]^{ON}$ représente la densité en radicaux dans la chambre d'ionisation. Pour la détermination de la densité en radicaux dans le plasma, il est nécessaire de

prendre en compte l'extraction des espèces depuis le plasma vers l'intérieur du spectromètre de masse à travers l'orifice d'entrée. La conductance de l'entrée du spectromètre de masse sous un flux moléculaire suit une loi inversement proportionnelle à la racine de la masse de la molécule considérée, loi vérifiée pour le spectromètre de masse que nous avons utilisé [Chevolleau98].

Après toutes ces considérations, on obtient la relation suivante pour la concentration de l'espèce X dans le plasma :

$$[X]_{\text{Plasma}}^{\text{ON}} = \frac{A^{X \rightarrow X^+} \lambda^{\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+}}{A^{\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+} \lambda^{X \rightarrow X^+}} \left(\frac{m_X}{m_{\text{Ar}}} \right)^{1/2} [\text{Ar}]^{\text{OFF}} \quad (10)$$

La densité $[\text{Ar}]^{\text{OFF}}$ est calculée à partir de la pression dans le réacteur et la loi des gaz parfaits. Le spectre correspondant est enregistré avant chaque série d'expériences de manière à déterminer la pente de la courbe près du seuil.

4. Cas des plasmas de mélanges $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$

La détermination des concentrations en radicaux dans un plasma de C_2F_6 pur réalisé à une pression de 10 mTorr et une puissance inductive de 1500 W a été effectuée en utilisant les deux méthodes décrites précédemment. Dans ce type de plasma, seuls les radicaux CF, CF_2 et CF_3 sont observés et détectés.

Relativement peu de données, relatives aux sections efficaces près du seuil, sont disponibles dans la littérature. Christophorou [Christoph98] s'est attaché à synthétiser et critiquer les résultats publiés jusqu'à maintenant. Nous nous sommes donc appuyés sur ces travaux pour déterminer la pente des sections efficaces d'ionisation près du seuil. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.6.

	CF^+	CF_2^+	CF_3^+	Ar^+
$\lambda^{\text{CF}_X \rightarrow \text{CF}_X^+}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	
$\lambda^{\text{C}_2\text{F}_6 \rightarrow \text{CF}_X^+}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	
$\lambda^{\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+}$				$4 \cdot 10^{-2}$

Tableau III.6 : pente ($\text{\AA}^2/\text{eV}$) des sections efficaces d'ionisation directe et dissociative des espèces CF_X à partir de la molécule parente C_2F_6 ainsi que la pente de la section efficace pour l'argon.

En ce qui concerne le radical méthyle, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Baiocchi et al. ainsi que ceux de Tarnovsky et al. pour déterminer la pente de la

section efficace $\lambda^{\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+} = 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2/\text{eV}$ [Baiocchi84] [Tarnovsky96]. A partir des travaux du dernier auteur, nous avons pu déterminer $\lambda^{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2/\text{eV}$ [Tarnovsky96].

Pour le radical CHF_2 , les travaux de synthèse de Christophou et al. permettent d'avoir accès à $\lambda^{\text{CHF}_3 \rightarrow \text{CHF}_2^+} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2/\text{eV}$ [Christoph98]. Par contre, à notre connaissance, il n'existe pas de données relatives à la section efficace d'ionisation directe du radical CHF_2 en l'ion CHF_2^+ . Nous avons par conséquent considéré $\lambda^{\text{CHF}_2 \rightarrow \text{CHF}_2^+} = \lambda^{\text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_3^+} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2/\text{eV}$ en admettant que les sections efficaces d'ionisation des deux espèces CF_3 et CHF_2 sont proches étant donné leur configuration et environnement chimique voisins.

	Méthode [1] Equation (8)	Méthode [2] Equation (10)	Rapport [1]/[2]	$\beta_{\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}} / \beta^{\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_x^+}$
[CF] (cm^{-3})	$4,5 \cdot 10^{11}$	$2,2 \cdot 10^{10}$ ($7 \cdot 10^{11}$)*	21	33
[CF ₂] (cm^{-3})	$5,8 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{12}$ ($2,7 \cdot 10^{12}$)*	26	7
[CF ₃] (cm^{-3})	$1,1 \cdot 10^{14}$	$1,8 \cdot 10^{13}$ ($2,5 \cdot 10^{13}$)*	6	3,3
[CH ₃] _{CH₄} (cm^{-3})	$2,9 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	1,03	-

Tableau III.7: concentrations des différents radicaux CF_x (C_2F_6 , 1500 W, 10mTorr) calculées par les deux méthodes ainsi que le rapport de la méthode 1 sur la méthode 2. Pour comparaison, sont reportées les valeurs correspondantes publiées par Singh et al. [Singh00]. De la même manière, ont été calculées les densités en radicaux méthyles dans un plasma de CH_4 pur.

* : résultats obtenus par Samukawa et al. [Samukawa99].

A partir des courbes expérimentales, il est alors possible de calculer la pente près du seuil pour chaque radical en plasma ON et OFF. Les résultats obtenus avec les deux méthodes exposées précédemment sont regroupés dans le tableau III.7. Le rapport des densités y est aussi mentionné. On remarque que les densités déterminées par la première méthode sont toujours plus élevées. De plus, le facteur multiplicatif est différent suivant le radical que l'on considère. Ce dernier point est primordial car c'est le rapport entre espèces qui importe dans l'étude de l'interaction plasma-surface plutôt que la valeur de la densité. Ces facteurs multiplicatifs correspondent en fait aux rapports $\beta_{\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}} / \beta^{\text{C}_2\text{F}_6 \rightarrow \text{CF}_x^+}$. Singh et al. [Singh00] ont mesuré ces rapports pour plusieurs gaz dont le tétrafluorure de carbone CF_4 . Les résultats sont en assez bon accord avec les nôtres mis à part pour le radical CF_2 .

Des mesures de la concentration en radicaux CF_x en plasma de C_2F_6 dans un système similaire au réacteur ICP ont été effectuées par Samukawa et al. [Samukawa99] en utilisant la technique IRLAS. Les température et densité électronique sont très proches des nôtres, ce qui rend possible la comparaison. Les rapports entre concentrations sont en accord avec ce que donne la deuxième méthode (tableau III.7). Dans la suite de l'étude, c'est cette deuxième méthode qui est choisie pour déterminer la densité en radicaux dans les différentes conditions.

Il est clair que nous ne pouvons déterminer avec certitude la concentration en espèces neutres dans le plasma par la méthode des potentiels d'apparition près du seuil. En effet, nous sommes contraints de faire quelques hypothèses concernant certaines sections efficaces telle que celle de CHF_2 . En outre, la précision sur les sections efficaces des espèces CF_x n'est certainement pas optimale. Qui plus est, certains effets liés à la technique d'analyse, telle que la pyrolyse d'espèces sur le filament, ne peuvent être soustraits et pris en compte dans la détermination des densités.

Cependant, nous avons pris toutes les précautions nécessaires et les recommandations qui sont faites dans les articles publiés récemment [Singh00]. Ainsi, les ordres de grandeur des concentrations sont fiables et permettent de connaître les rapports des concentrations entre espèces. Enfin, les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus par une autre technique expérimentale (IRLAS) pour des conditions de plasma voisines [Samukawa99], ce qui confirme la validité de notre méthode.

5. Taux de dissociation du gaz

Pour déterminer le taux de dissociation d'un gaz, il est nécessaire de connaître le rapport entre la densité de cette molécule quand le plasma est allumé $[XY]_{ON}$ et la densité de cette même molécule quand le plasma est éteint $[XY]_{OFF}$. Ainsi le taux de dissociation $T_{Dissociation}$ s'écrit :

$$T_{Dissociation} = 1 - \frac{[XY]_{ON}}{[XY]_{OFF}} \quad (11)$$

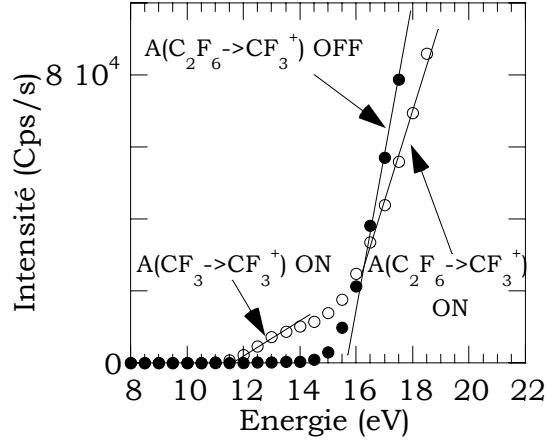


Figure III.23 : Mesure des signaux obtenus en plasma de C_2F_6 pur (1500 W, 10 mTorr, 40 sccm) (o) et en C_2F_6 pur sans plasma (•). Détermination des pentes pour le calcul du taux de dissociation.

Puisque l'ion $C_2F_6^+$ est relativement instable, il n'est pas possible de déterminer le taux de dissociation directement. Une approche originale consiste à utiliser le signal enregistré par la méthode du potentiel d'apparition pour la détection de l'ion CF_3^+ provenant de l'ionisation dissociative de la molécule de C_2F_6 . On considère (figure III.23) :

- $A_{ON}^{X \rightarrow X^+}$ la pente du signal correspondant à la détection du radical X en plasma ON sous le seuil d'ionisation dissociative $E_a^{XY \rightarrow X^+}$ de la molécule XY ;
- $A_{ON}^{XY \rightarrow X^+}$ la pente du signal au-dessus de $E_a^{XY \rightarrow X^+}$ qui correspond à la somme des signaux provenant de l'ionisation directe du radical X et de l'ionisation dissociative de la molécule XY en plasma ON ;
- $A_{OFF}^{XY \rightarrow X^+}$ la pente du signal due à l'ionisation dissociative de la molécule XY en plasma OFF.

En utilisant l'expression (4) pour les différents processus engagés, on obtient la relation suivante :

$$T_{\text{Dissociation}} = 1 - \frac{[XY]_{ON}}{[XY]_{OFF}} = 1 - \frac{I_{ON}^{XY \rightarrow X^+} - I_{ON}^{X \rightarrow X^+}}{I_{OFF}^{XY \rightarrow X^+}} = 1 - \left(\frac{A_{ON}^{XY \rightarrow X^+}}{A_{OFF}^{XY \rightarrow X^+}} - \frac{A_{ON}^{X \rightarrow X^+}}{A_{OFF}^{XY \rightarrow X^+}} \right) \quad (12)$$

Il est ainsi possible de déterminer le taux de dissociation avec les signaux obtenus par la méthode des potentiels d'apparition.

Une comparaison entre cette méthode et la méthode habituelle a été réalisée pour des plasmas de mélange CHF_3/CH_4 . En effet, dans ce type de plasma, il est possible

d'utiliser le pic à $m/e = 51$ uma qui correspond à l'espèce CHF_2^+ pour le calcul du taux de dissociation. Dans ce cas, nous faisons l'hypothèse que sous ce pic, la contribution due aux radicaux CHF_2 est faible devant celle relative à la molécule CHF_3 . Les résultats sont présentés sur la figure III.24 où nous observons un bon accord entre les deux méthodes.

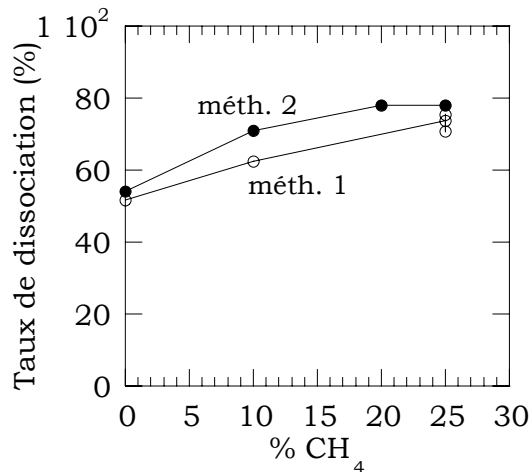


Figure III.24 : Comparaison du taux de dissociation pour des plasmas de CHF_3/CH_4 (1500 W, 10 mTorr) entre deux méthodes (1 : directement à partir des spectres de neutres ; 2 : méthode d'ionisation près du seuil).

Cette hypothèse ne peut être envisagée dans le cas d'un plasma de C_2F_6 en calculant l'intensité du pic à $m/e = 69$ uma correspondant à l'ion CF_3^+ . En effet, nous venons de montrer que le radical CF_3 est l'espèce dominante dans ce type de plasma. Par conséquent, sous le pic à $m/e = 69$, la contribution due à CF_3 n'est pas négligeable devant celle due à C_2F_6 .

III.3. Sonde de Langmuir

III.3.1. Principe et dispositif expérimental

III.3.1.1. Introduction

La sonde électrostatique, ou sonde de Langmuir, est le diagnostic le plus utilisé pour la détermination des caractéristiques électriques du plasma. C'est en 1924 que fut mise au point cette technique par Langmuir [Langmuir24]. Les sondes sont maintenant couramment employées pour caractériser électriquement les nouvelles configurations de réacteurs, le plus souvent en plasma d'argon [Hopwood93] [Keller93] [Godyak95]. Quelques travaux récents portent sur des analyses en plasma

réactif où les mesures restent délicates dû au caractère polymérisant des gaz étudiés [Okada99] [Hong99].

Le principe de mesure par sonde de Langmuir est très simple. La sonde se compose d'une électrode métallique plongée dans le plasma et polarisée de manière à recueillir les particules chargées. Suivant le potentiel appliqué V (négatif ou positif), le courant collecté I varie. On obtient ainsi une courbe caractéristique du plasma $I(V)$. A partir de cette courbe, il est alors possible d'accéder aux paramètres fondamentaux du plasma : le potentiel plasma (V_p), la température électronique (T_e), l'énergie moyenne des électrons (kT_e), les densités électronique (n_e) et ionique (n_i) ainsi qu'à la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). A partir de ces mesures, on peut également déterminer le flux ionique atteignant les parois, paramètre essentiel dans le mécanisme de gravure de l'oxyde de silicium.

III.3.1.2. Principe

La caractéristique de sonde dépend de la géométrie de la sonde utilisée. Dans notre travail, nous avons utilisé une sonde cylindrique plus simple à réaliser. Une courbe $I(V)$ caractéristique, enregistrée en plasma de mélange C_2F_6/CH_4 dans le réacteur ICP, est représentée sur la figure III.25.

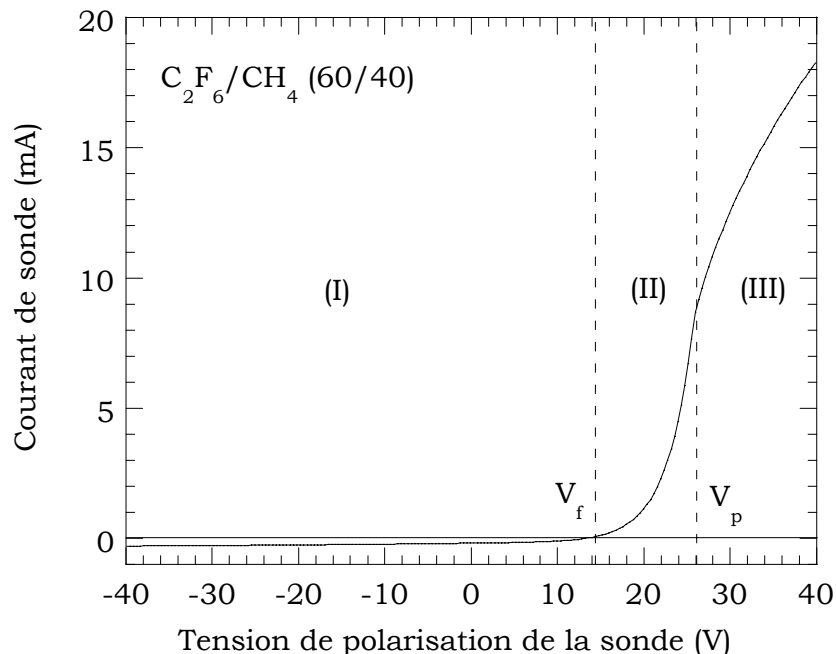


Figure III.25 : Caractéristique de sonde obtenue en plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 10 mTorr, 40 sccm). On distingue les trois régions ainsi que les deux potentiels V_f et V_p .

Lorsque la sonde est polarisée, les particules chargées du plasma sont collectées, et on mesure le courant résultant, somme d'un courant électronique et d'un courant ionique. Pour cette présentation, on néglige les ions négatifs et on suppose que les ions sont peu énergétiques comparé aux électrons. Sur cette courbe, deux potentiels ont une signification particulière :

- le potentiel flottant (V_F) pour lequel le courant total collecté par la sonde est nul. Ce potentiel V_F correspond au potentiel que prend tout objet isolé plongé dans le plasma.
- Le potentiel plasma (V_P) qui correspond à un point d'inflexion de la courbe $I(V)$. Pour une tension de sonde supérieure au potentiel plasma, le courant est purement électronique, aucun ion positif n'est collecté.

On peut alors distinguer trois zones distinctes sur la caractéristique de sonde :

- La région (I) (saturation ionique) – la polarisation de la sonde (V) est très inférieure au potentiel flottant (V_F). Les électrons sont totalement repoussés par la sonde et seuls les ions positifs sont attirés et collectés. Il se forme autour de la sonde une zone de charge d'espace positive appelée gaine ionique. Le courant de sonde (I) est alors égal au courant ionique (I_i).
- La région (II) (transition ionique et électronique) – le courant de sonde est un courant mixte. Comme dans la région (I), les ions positifs sont attirés et les électrons les plus énergétiques peuvent franchir la barrière de potentiel $V_S - V_P$ et ainsi être collectés.
- La région (III) (saturation électronique) – c'est une zone située au-delà du potentiel plasma. Seuls les électrons sont attirés et les ions peu énergétiques ne peuvent être collectés. Le courant de sonde est donc purement électronique et on se trouve dans la branche de saturation électronique.

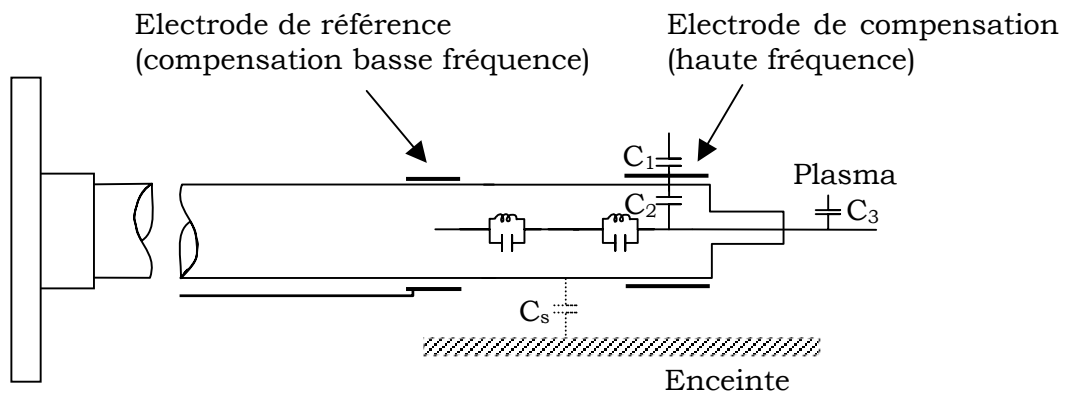
III.3.1.3. Dispositif expérimental

Nous avons utilisé une sonde cylindrique automatisée Smart Probe fabriquée par Scientific System [Smart] (figure III.26). L'ensemble est relié à un ordinateur permettant le paramétrage de l'acquisition. Les caractéristiques de sonde sont traitées automatiquement afin de fournir l'ensemble des paramètres du plasma.

De nombreux travaux ont montré la nécessité d'utiliser des sondes compensées en rf pour s'affranchir des oscillations du potentiel plasma [Godyak92] [Flender96] [Paranjpe90]. Ce phénomène fausse les mesures du courant électronique et conduit à une distorsion de la caractéristique $I(V)$. Pour résoudre ce problème, la sonde Smart

comporte une compensation passive qui permet d'éliminer par filtrage la fréquence de 13,56 MHz et la première harmonique à 27 MHz [Paranjpe90] [Godyak92] [Flender96].

Le fonctionnement de l'électrode de référence, constituée par un cylindre en inox, n'est pas clairement expliqué dans la documentation technique. Par contre, il est montré qu'elle permet d'éliminer les effets des bruits basse fréquence présents dans le plasma. Par ailleurs, en mesurant le potentiel flottant de cette électrode, les variations du potentiel plasma causées par les mesures sont prises en compte et corrigées.



- C_1 : capacité électrode de compensation - plasma
- C_2 : capacité électrode de compensation - électrode de sonde
- C_3 : capacité plasma - électrode de sonde
- C_s : capacité parasite sonde - masse

Figure III.26 : Schéma de la sonde de Langmuir Smart Probe (Scientific System) utilisée pour l'étude.

La sonde est disposée dans un soufflet mobile parallèlement au substrat permettant de protéger l'extrémité de la sonde de la contamination après acquisition des données. Elle est reliée à un moteur permettant un déplacement axial. La sonde de Langmuir est constituée d'un fil de tantale d'une longueur de 5 mm et de rayon 0,125 mm.

Les mesures ont été effectuées au centre de la décharge sur un des rayons du réacteur. La pointe collectrice se situe 2 cm au-dessus du substrat, à environ 15 cm du plan inférieur de la source. Positionner la sonde près du porte-substrat permet de minimiser les variations axiales des paramètres du plasma. On peut ainsi considérer que l'échantillon à graver est effectivement soumis au flux d'ions mesuré par la sonde.

Des mesures effectuées par L. Rolland [Rolland00] ont montré que la polarisation rf du substrat ne perturbe pas la caractéristique de sonde dans nos conditions de plasma inductif. Ce résultat indique que la sonde est localisée hors de la gaine dans

toutes les conditions expérimentales explorées et que les mesures de sonde sont valides et non perturbées par la polarisation rf du substrat.

III.3.2. Sondes de Langmuir dans les plasmas fluorocarbonés

III.3.2.1. Procédure expérimentale

Plusieurs études ont montré que les dérivées première et seconde de la caractéristique $I(V)$ sont très sensibles aux perturbations rf [Godyak92] [Flender96]. Godyak a proposé un critère empirique pour juger de la qualité des mesures : l'écart Δ entre le maximum de la dérivée seconde et son passage par zéro doit être inférieur à la température électronique kT_e . Cette règle est reconnue par différents auteurs comme moyen de contrôle de l'effet des perturbations rf [Kortshagen94] [Bechu96]. Dans notre cas, des mesures effectuées en plasma d'argon n'ont montré aucune distorsion de la courbe $I(V)$ quelles que soient les conditions et notamment en fonction de la polarisation du substrat [Gaboriau01].

Ce critère s'étend à d'autres perturbations dont par exemple la propreté de la sonde. Ce critère a donc été utilisé dans notre cas pour la validation des mesures électriques dans les plasmas fluorocarbonés. En effet, le caractère polymérisant de ce type de plasma, comparé à un plasma d'argon, provoque des changements inévitables à la surface de la sonde modifiant ainsi la collection des particules chargées. Le protocole expérimental suivi pour la mesure d'une courbe $I(V)$ est le suivant : dans un premier temps, la sonde est nettoyée en plasma d'oxygène de manière à graver le polymère déposé à sa surface. Une acquisition en plasma d'argon est ensuite réalisée de manière à contrôler une quelconque dérive du système et s'assurer de la reproductibilité des mesures. En plasma fluorocarboné, avant chaque acquisition, la sonde est chauffée au rouge par bombardement électronique en la polarisant à +100 V afin de sublimer le dépôt à la surface de la pointe. La mesure est ensuite effectuée rapidement de manière à minimiser les perturbations liées à ce dépôt.

Sur la figure III.28 sont représentées les dérivées secondes de deux courbes $I(V)$ obtenues dans un plasma de C_2F_6/CH_4 pour deux temps différents. La première a été obtenue peu après que le plasma ait été allumé, le critère de Godyak est alors vérifié. Dans le deuxième cas, il ne l'est plus en raison d'un excès de dépôt sur la pointe de la sonde. De même, les courbes $I(V)$ correspondantes sont représentées sur la figure III.29 où nous observons bien un décalage de V_f vers les forts potentiels quand la sonde se pollue. Ainsi, lors de notre étude, la visualisation de la dérivée seconde de la caractéristique $I(V)$ a permis de valider les mesures pour toutes les conditions explorées.

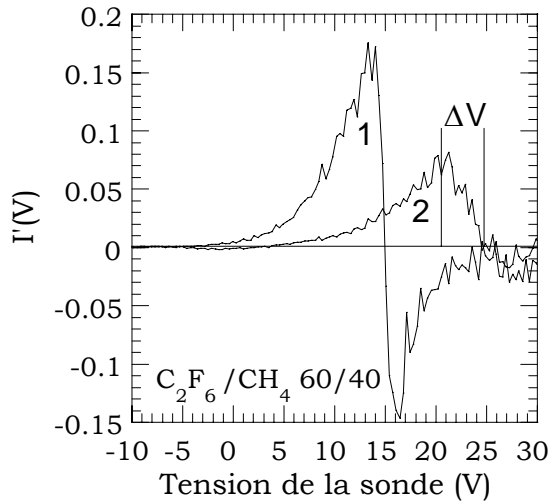


Figure III.28 : Dérivées secondes de deux caractéristiques de sonde obtenues à deux temps différents ($t(1) < t(2)$) en plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 10 mTorr, 40 sccm).

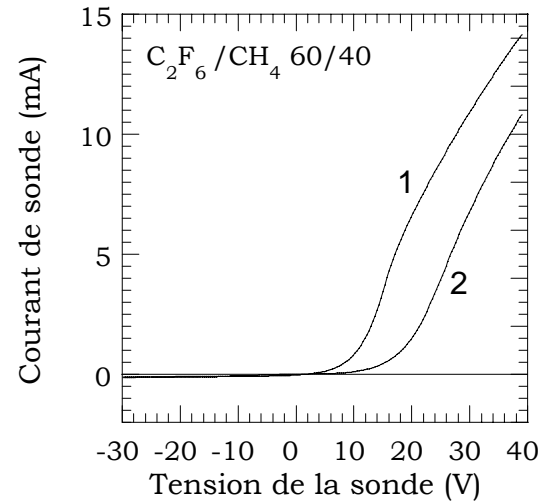


Figure III.29 : Deux caractéristiques de sonde obtenues à deux temps différents ($t(1) < t(2)$) en plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 10 mTorr, 40 sccm).

III.3.2.2. Mesures et résultats

Certaines grandeurs électriques du plasma, telles que la densité électronique (n_e) et la température électronique (kT_e), peuvent être obtenues à partir de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). Cette fonction de distribution est calculée à partir de la courbe $I(V)$, enregistrée par sonde de Langmuir, en utilisant la relation suivante :

$$F(\varepsilon) = \frac{2(2\varepsilon m_e)^{1/2}}{Ae^3} \frac{d^2I}{dV^2} \quad \text{avec} \quad \varepsilon = V_p - V$$

La fonction de distribution en énergie des électrons est un paramètre important de la décharge puisqu'elle permet de connaître l'énergie électronique disponible pour dissocier le gaz, exciter et ioniser les espèces présentes dans le plasma.

Plutôt que $F(\varepsilon)$, on visualise généralement la fonction de répartition en énergie des électrons (EPPF) dont la représentation logarithmique est linéaire si la fonction de distribution est maxwellienne. Cette fonction, notée $f(\varepsilon)$, s'écrit en fonction de $F(\varepsilon)$ de la manière suivante :

$$f(\varepsilon) = \varepsilon^{-1/2} F(\varepsilon)$$

Sur la figure III.30 est représentée une fonction de répartition en énergie des électrons calculée à partir de la mesure de la caractéristique $I(V)$ et obtenue en plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40) pour une puissance source de 1500 W et une pression de 10 mTorr. On observe que $f(\epsilon)$ est une fonction linéaire de l'énergie indiquant que la distribution des électrons est maxwellienne. En effet, dans les plasmas denses, les interactions électron-électron sont importantes, ce qui conduit à une « Maxwellisation » de la FDEE. De plus, dans le cas des gaz moléculaires, les différents seuils d'ionisation et de dissociation sont répartis sur toute la gamme d'énergie, on conserve ainsi une distribution de type maxwellien. A l'inverse, les fonctions de distribution obtenues dans les plasmas de gaz rare tel que l'argon présentent deux pentes dont l'intersection avoisine le premier seuil d'excitation (11,55 eV) pour l'argon. Ceci est illustré sur la figure III.31 où l'on constate que, du fait d'un seul seuil d'excitation ϵ^* , les collisions inélastiques électron-atome appauvrissent la EEPF pour $\epsilon > \epsilon^*$.

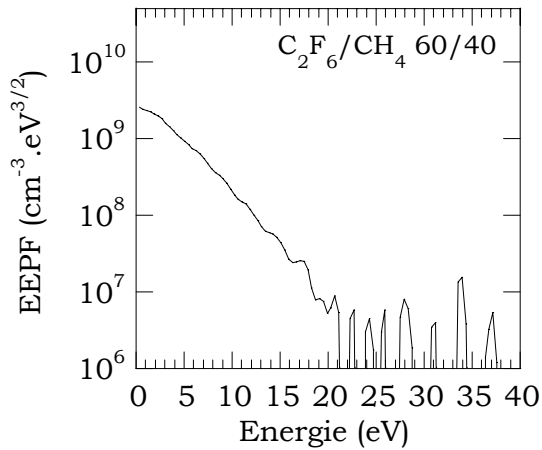


Figure III.30 : EEPF obtenue en plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40) pour une puissance de 1500 W et une pression de 10 mTorr.

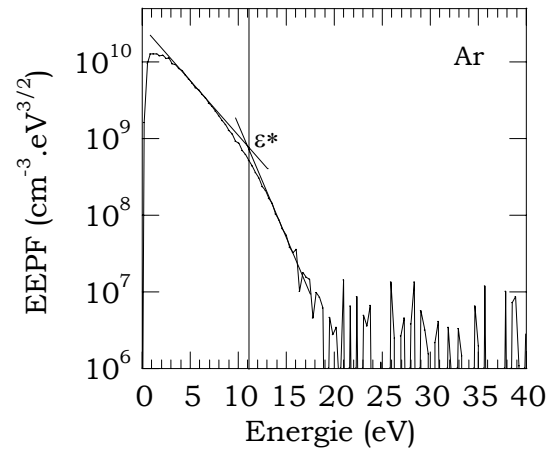


Figure III.31 : EEPF obtenue en plasma d'argon (10 mTorr, 1000 W).

A partir de la EEPF, il est possible de calculer la densité électronique et l'énergie moyenne $\langle \epsilon \rangle$:

$$n_e = \int_0^\infty F(\epsilon) d\epsilon = \int_0^\infty \epsilon^{1/2} f(\epsilon) d\epsilon \qquad \langle \epsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty \epsilon F(\epsilon) d\epsilon}{n_e}$$

Les distributions en énergie des électrons étant maxwelliennes (plasmas de gaz fluorocarbonés), la température électronique se déduit de l'énergie moyenne par

$kT_e = \frac{2}{3}\langle \varepsilon \rangle$. Pour une distribution en énergie quelconque (plasmas d'argon), on définit une température électronique effective T_{eff} par $kT_{\text{eff}} = \frac{2}{3}\langle \varepsilon \rangle$.

III.3.3. Sondes de Langmuir dans les plasmas électronégatifs

Nous avons souligné précédemment la difficulté d'obtenir les caractéristiques électriques par sonde de Langmuir dans les décharges fluorocarbonées (plasma polymérisant). Le caractère électronégatif est une autre spécificité de ce type de plasmas. Les instabilités induites ont été largement étudiées dans les décharges à couplage capacitif à haute pression (≥ 1 Torr) sans confinement magnétique [Hass73] [Nigham74] [Metsi96]. Jusqu'à maintenant, seulement deux articles traitent de l'étude des instabilités dans des plasmas à couplage inductif (O_2 et SF_6/Ar) [Tuszewski96] [Lieberman99]. Dans la suite, nous nous intéresserons, après un bref rappel sur la spécificité des plasmas électronégatifs, aux conséquences de ces instabilités sur l'obtention des caractéristiques $I(V)$ par sonde de Langmuir.

III.3.3.1. Spécificité des plasmas électronégatifs

1. Ions négatifs

Les molécules ou espèces à caractère électronégatif présentes dans le plasma ont tendance à capturer des électrons pour compléter leur couche électronique externe. La présence des ions négatifs modifie considérablement la physique de la décharge. Ils possèdent une masse comparable à celle des ions positifs mais sont chargés négativement. On doit considérer une deuxième population négative, de surcroît froide en raison de sa masse élevée contrairement aux électrons. La condition de quasi-neutralité s'écrit alors :

$$n_+ = n_e + n_-$$

où : n_+ est la densité en ions positifs,
 n_e est la densité électronique,
 n_- est la densité en ions négatifs.

Les ions négatifs sont généralement formés par attachement d'un électron et détruits par détachement ou recombinaison. Si on considère un gaz électronégatif moléculaire AB, on observe la création d'espèces ioniques négatives par :

- Attachement : $AB + e^- \rightarrow AB^*$
- Attachement dissociatif : $AB + e^- \rightarrow A + B^-$
- Création de paires ioniques : $AB + e^- \rightarrow A^+ + B^- + e^-$

Et leur destruction par :

- Détachement : $AB^- + e^- \rightarrow AB + 2e^-$
 $B^- + e^- \rightarrow B + 2e^-$
 $A + B^- \rightarrow A + B + e^-$
- Détachement associatif : $A + B^- \rightarrow AB + e^-$
- Recombinaison : $AB^+ + AB^- \rightarrow 2AB$
 $AB^+ + B^- \rightarrow AB + B$
 Etc...

D'autres interactions mettant en jeu les ions négatifs viennent s'ajouter à toutes celles déjà mentionnées tels que l'échange de charge, la diffusion, la désexcitation, la création de métastables, etc... Pour l'oxygène, on recense plus de 70 interactions [Lieberman94] [Stoffels95] [Shibata96].

Fragment négatif	Réaction possible	Seuil en énergie (eV)	Energie du maximum d'intensité (eV)	Intensité relative
F ⁻	$C_2F_6 + e^- \rightarrow F^- + C_2F_5$	2.1 ± 0.2	4.3 ± 0.1	100
	$C_2F_6 + e^- \rightarrow F^- + C_2F_5^*$	4.9 ± 0.2		
CF ₃ ⁻	$C_2F_6 + e^- \rightarrow CF_3^- + CF_3$	2.2 ± 0.2	4.4 ± 0.1	32
C ₂ F ₅ ⁻	$C_2F_6 + e^- \rightarrow F + C_2F_5^-$	3.5 ± 0.2	4.8 ± 0.1	< 0.1

Tableau III.8 : Fragments négatifs produits par impact électronique sur la molécule C₂F₆ ainsi que les réactions de création envisagées, l'énergie seuil, l'énergie correspondant au maximum de la section efficace d'attachement et l'intensité relative de chaque ion négatif [Spyrou83].

A titre d'exemple, les trois fragments majoritaires issues de l'attachement dissociatif de la molécule de C₂F₆ pour une énergie des électrons inférieure à 10 eV sont les ions F⁻, CF₃⁻ et C₂F₅⁻. Les réactions de création de ces espèces, les énergies seuil, l'énergie pour laquelle la création est maximale ainsi que l'intensité relative des sections efficaces sont répertoriées dans le tableau III.8 [Spyrou83]. On remarque

que l'ion négatif le plus probable est l'ion F^- et le moins l'ion $C_2F_5^-$. Un seul auteur a détecté en très faible quantité les ions CF^- , F_2^- et CF_2^- [MacNeil69]. Le maximum des sections efficaces d'attachement est inférieure à 5 eV, valeur proche de la température électronique mesurée par sonde de Langmuir dans notre système.

Peu d'études traitent de l'attachement dissociatif de la molécule CHF_3 . Aucune valeur de section efficace n'est disponible. On retiendra que l'espèce négative la plus abondante est l'ion F^- comme pour la molécule C_2F_6 [Christoph98]. Sa section efficace de création en fonction de l'énergie des électrons présente trois pics à respectivement 4.5 eV, 10.1 eV et 12.3 eV ; la section efficace d'attachement dissociatif de CHF_3 en l'ion F^- étant beaucoup plus importante aux hautes énergies qu'à 4.5 eV. Cependant, sans mesure de sections efficaces de création des fragments négatifs, il est impossible de comparer quantitativement les gaz électronégatifs entre eux.

2. Passage couplage capacitif – couplage inductif

A faible puissance, une source haute densité basse pression fonctionne dans le mode « capacitif », identique à celui des réacteurs rf diodes. La différence de potentiel aux bornes de l'antenne est élevée et la boucle agit comme si elle était couplée capacitivement le plasma. Dans ce régime, les densités sont faibles (n_i et $n_e < 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) et les potentiels élevés ($V_p \approx 45 \text{ eV}$, $V_f \approx 20 \text{ eV}$).

Si on augmente la puissance délivrée dans la source, on observe un saut de densité ($n_e > 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$), une chute de potentiels ($V_p \approx 25 \text{ eV}$, $V_f \approx 5 \text{ eV}$) et un nouveau régime s'établit. La température électronique kT_e diminue par rapport au régime précédent et ne vaut que quelques électron-volts.

3. Effet sur les caractéristiques électriques de la décharge

Le mécanisme de base conduisant au phénomène d'instabilités observé dans les plasmas de gaz électronégatifs peut être décrit en plusieurs étapes de la manière suivante [Lieberman99] :

- 1- A l'amorçage de la décharge, la densité électronique augmente rapidement pour atteindre le mode inductif et un état d'équilibre partiel. La densité en ions négatifs commence alors à croître par attachement des électrons sur les fragments électronégatifs ;
- 2- La densité en ions négatifs continue à augmenter tandis que celle des électrons diminue : l'équation partielle de la décharge est rompue et le plasma tend vers un régime capacitif ;
- 3- Les ions négatifs sont perdus sur les parois car le potentiel plasma s'est effondré [Tuszewski96]. Ce point n'a jamais été clairement prouvé ;

- 4- Comme la puissance appliquée au plasma est maintenue, l'ionisation repart, la densité électronique croît et le plasma passe à nouveau en régime inductif ; un nouveau cycle démarre alors.

Il est important de noter que c'est la différence d'échelle de temps caractéristique de l'ionisation et celle caractéristique de l'attachement qui est à l'origine de ces instabilités.

III.3.3.2. Résultats expérimentaux

Des premières mesures par sonde de Langmuir ont été réalisées en plasma de C_2F_6 pur à forte puissance inductive (1500 W) et à une pression de 10 mTorr. La caractéristique $I(V)$ obtenue est représentée sur la figure III.32. On remarque des fluctuations de courant le long de la caractéristique. Dans ces conditions, il est impossible de calculer les densité et température électroniques du plasma. Comme le montre la figure III.33, ces fluctuations disparaissent quand on ajoute une certaine quantité de méthane à C_2F_6 ; ces courbes peuvent maintenant être exploitées. Pour une puissance de 1500 W, une pression de 10 mTorr et 40% de méthane, on obtient une densité électronique de $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et une température électronique de 2,4 eV.

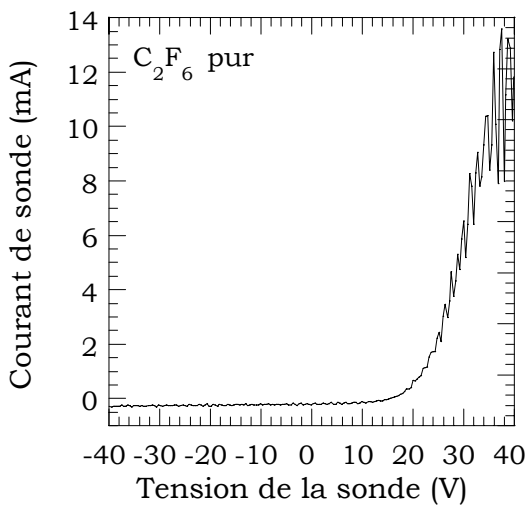


Figure III.32 : Courbe de sonde obtenue en plasma de C_2F_6 pur, 1500 W, 10 mTorr, 40 sccm.

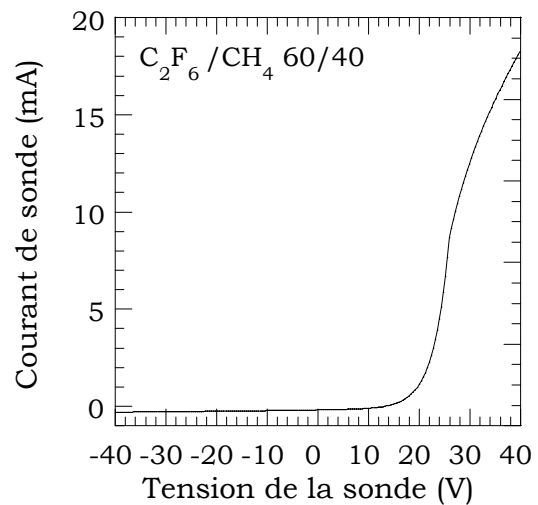


Figure III.33 : Courbe de sonde obtenue en plasma de C_2F_6/CH_4 , 1500 W, 10 mTorr, 40 sccm.

Cette observation semble mettre en évidence l'effet des instabilités induites par l'électronégativité du gaz. Pour vérifier cette hypothèse, nous allons, dans un premier temps, effectuer des analyses électriques dans un plasma d'oxygène, plasma électronégatif très étudié. Dans un deuxième temps, nous corrélons les résultats obtenus par sonde Langmuir dans des plasmas fluorocarbonés à des mesures par

spectroscopie d'émission optique résolue en temps. De plus, nous donnerons les fenêtres d'instabilités en pression et en puissance pour un plasma de O_2 , C_2F_6 et CF_4 purs.

1. Instabilités dans les plasmas de O_2

Les instabilités dans les plasmas d'oxygène ont été largement étudiés dans les réacteurs à haute pression. Le caractère non déposant de ce type de gaz est intéressant dans notre cas pour mettre en évidence l'effet des instabilités sur les caractéristiques de sonde. Ainsi, l'oxygène permet de s'affranchir des effets induits sur la mesure par un dépôt sur la pointe de la sonde.

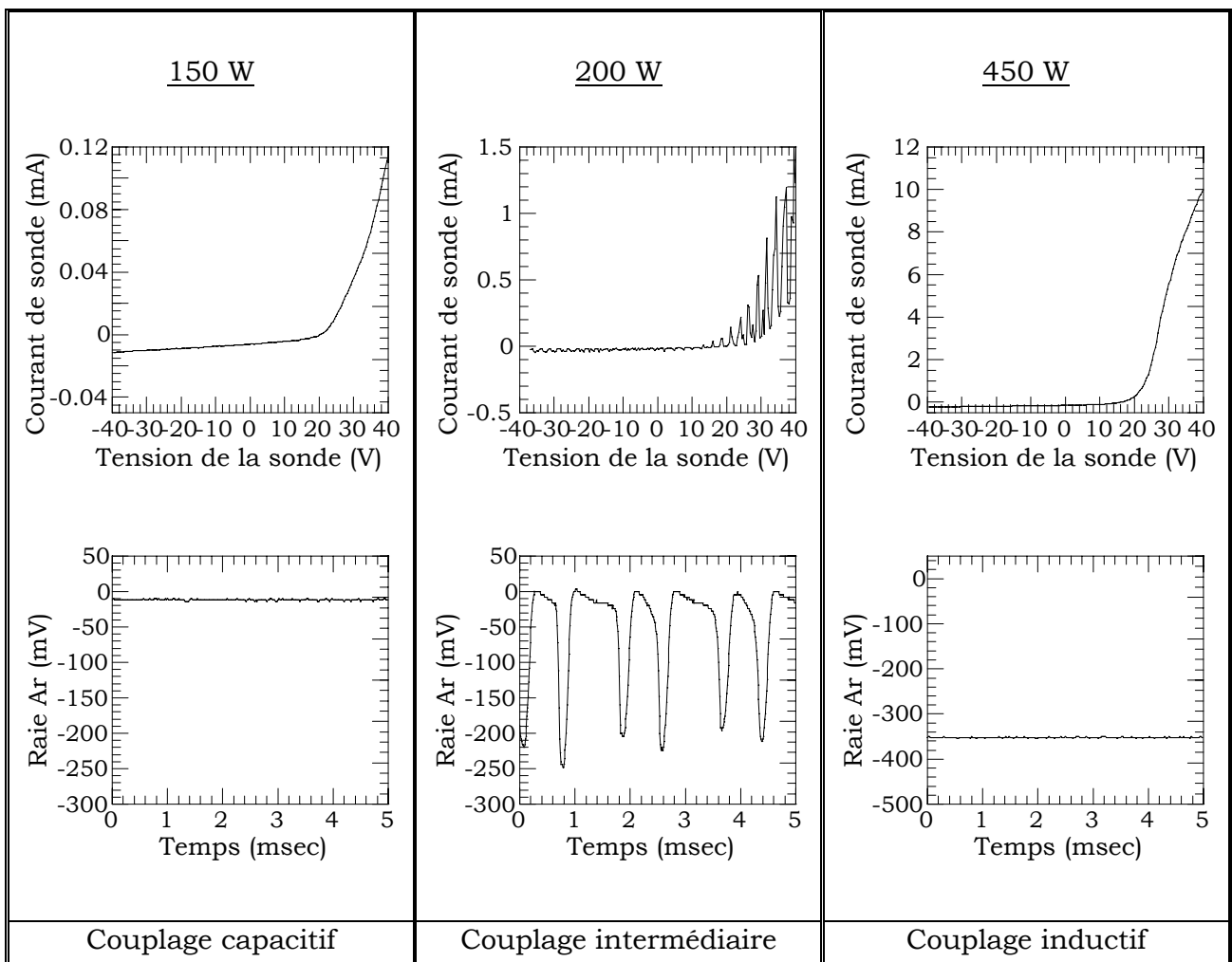


Figure III.34 : Caractéristiques $I(V)$ obtenus par sonde de Langmuir et variations de la raie d'argon (750.4 nm) dans un plasma d'oxygène (5% d'argon) en fonction de la puissance source (6 mTorr, 30 sccm).

La figure III.34 montre les courbes $I(V)$ enregistrées en plasma d'oxygène pour une pression de 5 mTorr et trois puissances différentes (150, 200 et 450 W). Le choix de la

puissance n'est pas anodin. En effet, la valeur intermédiaire (200 W) correspond au passage entre la zone de puissance où le couplage est capacitif (faible puissance : 150 W) vers celle où le couplage est inductif (forte puissance : 450 W). On remarque que les caractéristiques sont propres et exploitables pour les deux puissances extrêmes mais que la courbe enregistrée à 200 W présente les mêmes fluctuations de courant que celles observées en plasma de C_2F_6 .

5% d'argon ont été ajouté à l'oxygène comme actinomètre de manière à suivre les variations de l'intensité de la raie d'argon, et donc celles de n_e et/ou kT_e par spectroscopie d'émission optique résolue en temps (SEORT) en connectant la sortie du photomultiplicateur à un oscilloscope numérique. Les résultats sont représentés sur la figure III.35 pour les trois puissances précédentes. On observe aucune variation de l'intensité de la raie en fonction du temps pour les deux puissances extrêmes 150 et 450 W indiquant la stabilité de la décharge. Le signal recueilli pour un plasma effectué à 200 W présente, quant à lui, des oscillations périodiques de fréquence 1 kHz. Les variations observées sur la raie d'argon sont liées directement aux variations des grandeurs électriques au sein de la décharge (n_e , kT_e). Le plasma oscille alors entre un régime à couplage inductif (forte intensité de la raie qui correspond à une tension négative à l'oscilloscope) et un régime à couplage capacitif (faible intensité de la raie).

De plus, des mesures électriques effectuées par sonde de Langmuir et optique en plasmas d'argon (gaz électropositif) ont été réalisées en faisant varier la pression et la puissance source. Aucune distorsion de la courbe $I(V)$ et aucune variation temporelle de la raie Ar (750.4 nm) suivie en optique n'ont été observées. Il en est de même pour un plasma d'azote.

Comme ces instabilités ont été observées en C_2F_6 , CF_4 et CHF_3 qui sont des gaz électronégatifs, nous pouvons conclure que les fluctuations de courant observées sur les courbes de sonde sont liées aux instabilités dans la décharge dues au caractère électronégatif du gaz. Les instabilités rendent impossible le dépouillement des courbes $I(V)$ et par conséquent la détermination des grandeurs électriques du plasma. Une alternative est à l'étude en enregistrant les courbes $I(V, t)$.

2. Zones d'instabilités dans les plasmas électronégatifs

Les zones d'instabilités en fonction de la puissance source et de la pression ont été déterminées dans différents plasmas électronégatifs (O_2 , C_2F_6 , CF_4). Pour ce faire, il est nécessaire de bloquer les adaptateurs d'impédance (capacités) entre le générateur RF et le plasma afin de ne pas annihiler l'effet des instabilités. Deux cas de figure se présentent alors. Le premier consiste à fixer les capacités dans le mode capacitif pour une pression donnée, c'est à dire juste avant que les instabilités n'apparaissent.

Ensuite, la mesure s'effectue en augmentant progressivement la puissance source. Dans le deuxième cas, les capacités sont bloquées dans le mode inductif à la limite supérieure de la zone d'instabilités et les mesures sont réalisées en diminuant la puissance source. Les deux méthodes ont été comparées et présentent les mêmes zones d'instabilités en fonction de la puissance source ainsi que des fréquences d'oscillations similaires.

Sur la figure III.35 sont représentées les différents diagrammes puissance-pression pour les trois gaz étudiés. Dans le cas de l'oxygène, une zone d'instabilités apparaît dans une région proche du saut capacitif-inductif (quelques centaines de watts). Cette zone est d'autant plus étroite que la pression est élevée puis disparaît pour des pressions supérieures à 12 mTorr.

Les mesures dans les plasmas de C_2F_6 ont été réalisées pour des pressions inférieures à 20 mTorr. Quelle que soit la pression, le plasma est stable quand la puissance source n'excède pas 150 W environ. Au-delà, le plasma est instable et on n'observe pas de limite supérieure dans la région d'oscillations. Dans cette zone, la sonde de Langmuir ne peut nous permettre de déterminer les grandeurs électriques de la décharge.

Les zones d'instabilités dans le cas d'un plasma de CF_4 sont plus diffuses. En effet, une zone stable existe à basse puissance comme pour un plasma de C_2F_6 suivie d'une zone instable très étroite, voire une seule puissance où les instabilités sont détectées (pression supérieure à 13 mTorr). Puis apparaît une région où le plasma redevient stable pour basculer dans un régime d'oscillations puis à nouveau atteindre un régime stable.

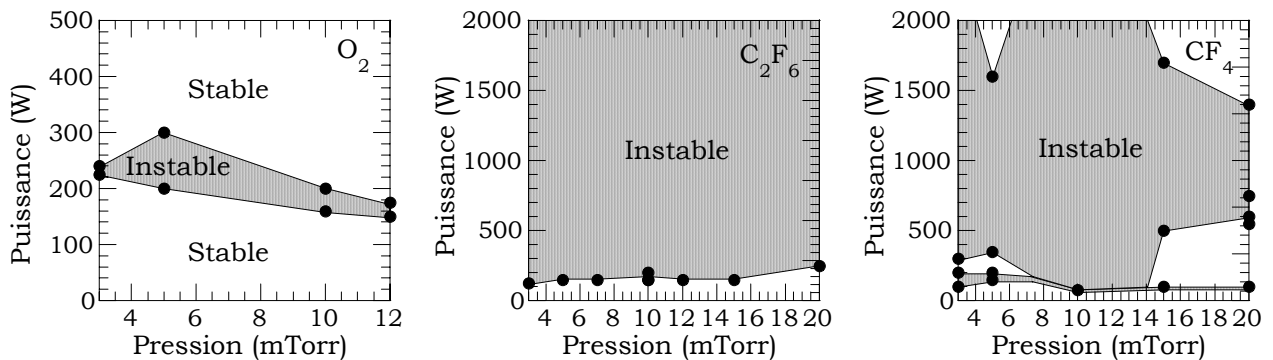


Figure III.35 : Diagrammes pression-puissance mettant en évidence les zones d'instabilités pour trois gaz électronégatifs (O_2 , C_2F_6 , CF_4). Les limites en puissance basses et hautes ont été déterminées en bloquant les capacités dans le mode capacitif et le mode inductif respectivement.

On voit ici la complexité du phénomène. Les trois gaz étudiés présentent des diagrammes puissance-pression très différents dû à l'électronégativité différente de chacun des gaz. Une modélisation du plasma permet de comprendre le mécanisme d'apparition des instabilités en fonction des paramètres de la décharge

[Liebermann99] [Chabert01]. Dans notre étude, ces diagrammes nous ont permis de délimiter les zones où il est possible de déterminer de manière classique les caractéristiques électriques du plasma par sonde de Langmuir.

3. Instabilités dans les plasmas de C_2F_6/CH_4

Une étude en fonction de l'ajout de méthane à C_2F_6 a été entreprise afin de déterminer les conditions pour lesquelles les mesures par sonde de Langmuir restent exploitables.

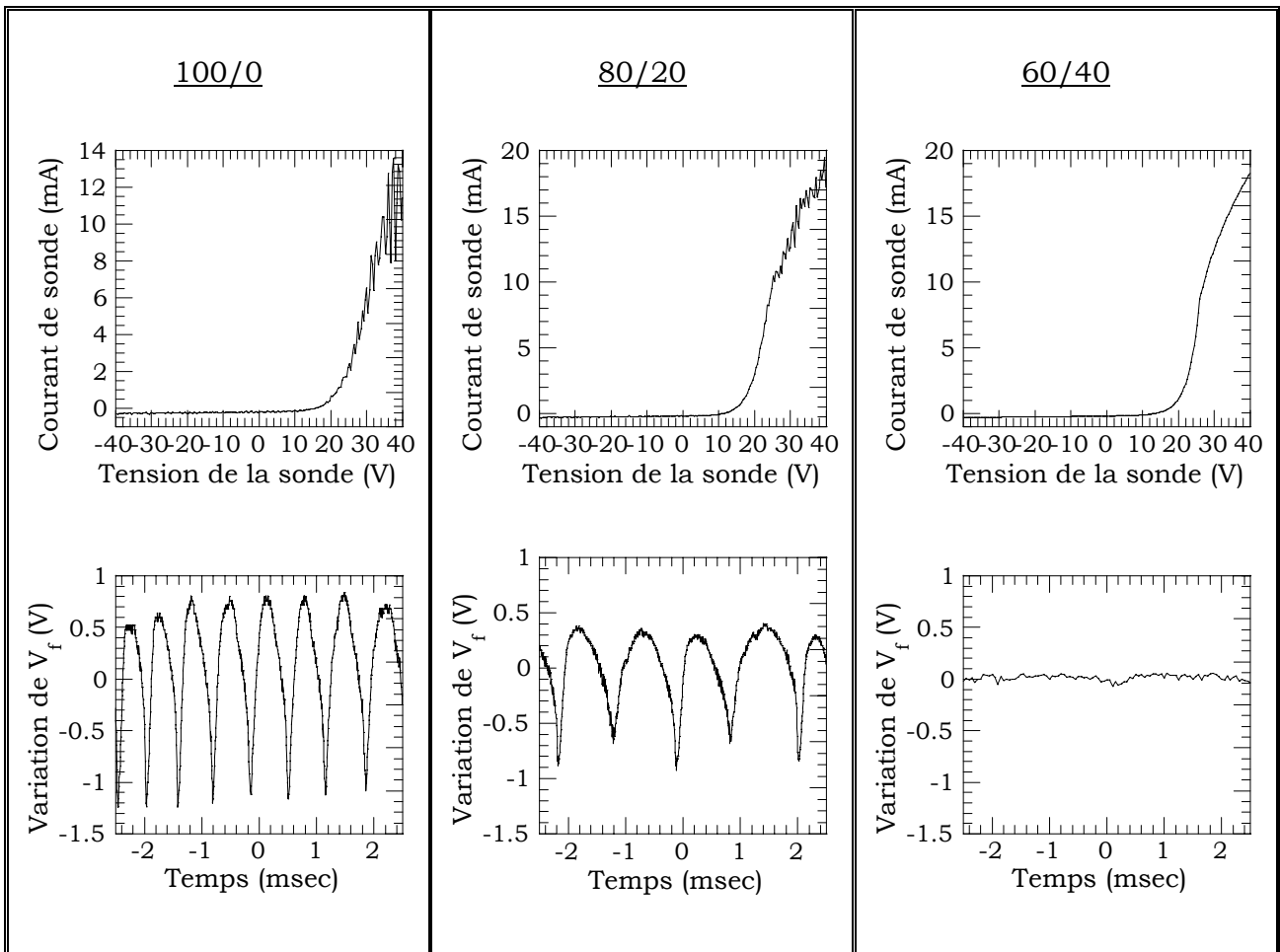


Figure III.36 : Caractéristiques $I(V)$ et variations du potentiel flottant $V_f(t)$ obtenues par sonde de Langmuir en fonction de l'ajout de méthane à C_2F_6 (1500 W, 10 mTorr, 40 sccm).

Sur la figure III.36 sont représentées les courbes $I(V)$ et les traces obtenues sur l'oscilloscope quand la sonde est au potentiel flottant. La sonde est directement reliée à l'oscilloscope dont l'impédance d'entrée ($1\text{ M}\Omega$) est très grande et permet de ne pas tirer du courant. On visualise donc le potentiel flottant. On remarque qu'à une courbe $I(V)$ bruitée correspond une variation du potentiel flottant. Ceci est en accord avec ce

qui a été observé précédemment en plasma d'oxygène, à savoir que les instabilités sont à l'origine des fluctuations observées sur la caractéristique $I(V)$.

De plus, on note que l'amplitude de ces mêmes fluctuations diminue quand on ajoute du méthane à C_2F_6 jusqu'à disparaître pour 40 % de CH_4 . Diluer le gaz électronégatif C_2F_6 dans CH_4 permet de stabiliser la décharge en limitant la production d'espèces ioniques négatives telles que F^- et CF_3^- . Il serait possible de déterminer la fraction d'ions négatifs (n_-/n_e) en mesurant la densité électronique par sonde de Langmuir et le courant de saturation ionique en utilisant une sonde plane avec anneau de garde [Chabert99]. L'élaboration d'une telle sonde est à l'heure actuelle en projet.

Les fonctions de distribution en énergie des ions CF_3^+ ont été mesurées par spectrométrie de masse en fonction de l'ajout de méthane (figure III.37). Pour 40 % de méthane dans le mélange, nous constatons que la fonction de distribution est symétrique et centré en V_p . Par conséquent, nous pouvons en déduire que les ions sont quasi-mono énergétiques dans ce type de plasma.

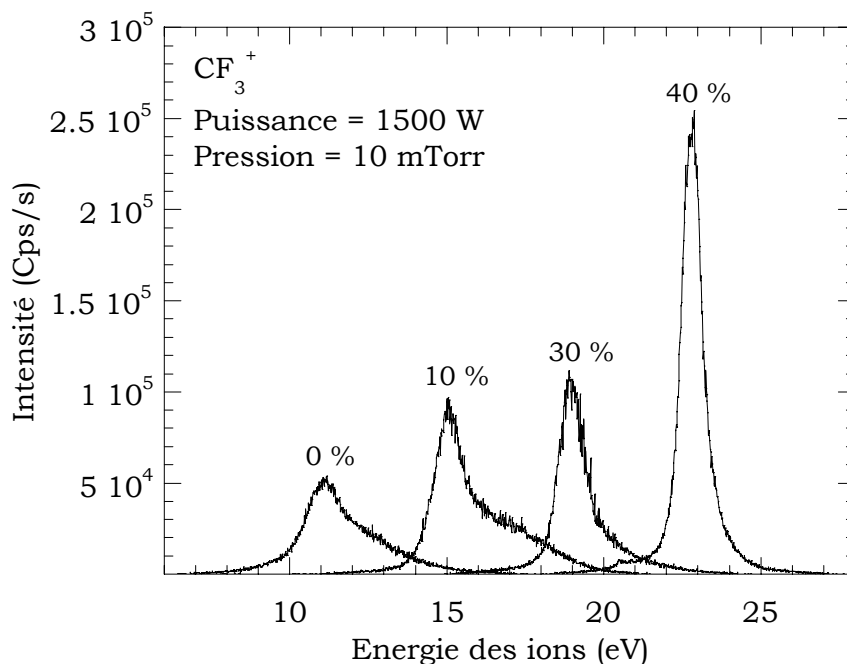


Figure III.37 : Fonctions de distribution en énergie des ions déterminées par spectrométrie de masse dans des plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 en faisant varier le pourcentage de CH_4 (indiqué sur la figure). Pour plus de clarté, les fonctions de distribution ont été déplacées sur l'échelle des énergies.

Par contre, pour des faibles pourcentages de CH_4 , les distributions ne sont pas symétriques. En effet, on observe un épaulement de la distribution aux grandes énergies. Cet épaulement est d'autant plus prononcé que le mélange est pauvre en

méthane et disparaît complètement pour 40 % de CH₄. Cette caractéristique observée sur les fonctions de distributions est liée aux instabilités du plasma. L'explication est la suivante. Les fonctions de distribution sont enregistrées et moyennées pendant plusieurs secondes, c'est à dire qu'elles englobent plusieurs périodes d'instabilités. On peut supposer que la superposition des différentes distributions au cours du temps, de la distribution symétrique pour un plasma à couplage inductif (forte densité ionique donc fort signal) jusqu'à la distribution en forme de selle de cheval caractéristique des décharges à couplage capacitif (faible densité ionique donc faible signal).

Il serait possible de suivre l'évolution de la fonction de distribution en énergie des ions pendant une période d'instabilités par spectrométrie de masse résolue en temps. Pour ce faire, il est nécessaire de compter les impulsions de courant que le détecteur à canaux reçoit en fonction du temps. Le suivi temporel des fonctions de distribution est en projet.

4. Flux d'ions dans les plasmas fluorocarbonés électronégatifs

Comme nous l'avons vu, il est impossible de déterminer les caractéristiques électriques à partir des courbes I(V) obtenues par sonde de Langmuir dans les plasmas électronégatifs présentant des instabilités.

Cependant, nous savons que le courant ionique est proportionnel au rapport entre la puissance substrat servant à accélérer les ions (P_{acc}) et l'énergie des ions. Nous avons donc :

$$I_i \propto \frac{P_{acc}}{E_i}$$

où I_i est le courant d'ions et $E_i = e(V_{dc} - V_f)$ l'énergie des ions.

De plus, des mesures réalisées par L. Rolland ont montré que la puissance substrat mise à disposition pour accélérer les ions dans la gaine est proportionnelle à la puissance substrat injectée [Rolland00]. De cette manière, il est possible en traçant $P_{sub} = f(E_i)$ d'avoir une estimation du flux d'ions.

La figure III.38 représente la puissance substrat en fonction de l'énergie des ions (E_i) pour différents mélanges gazeux présentant (C₂F₆ pur) ou non (C₂F₆/CH₄ 60/40) des instabilités. La pression et la puissance source sont identiques dans toutes les conditions explorées ainsi que le potentiel plasma (estimé par spectrométrie de masse).

On remarque une relation linéaire entre les deux grandeurs indiquant que le flux d'ions est identique quel que soit le mélange gazeux utilisé. Le flux d'ions moyen atteignant la surface de l'échantillon pendant la gravure est indépendant du mélange gazeux comme précédemment mis en évidence par L. Rolland [Rolland00] en plasmas

de CHF_3/CH_4 et ne semble donc pas être affecté par les instabilités. Ceci ne fait que renforcer ce qui a été observé auparavant ; à savoir que les variations de la densité ionique (i.e. courant de saturation ionique) quand il y a instabilités dans la décharge sont très faibles autour de la valeur moyenne de cette même densité. Seules les densités électronique et en ions négatifs subissent de fortes variations.

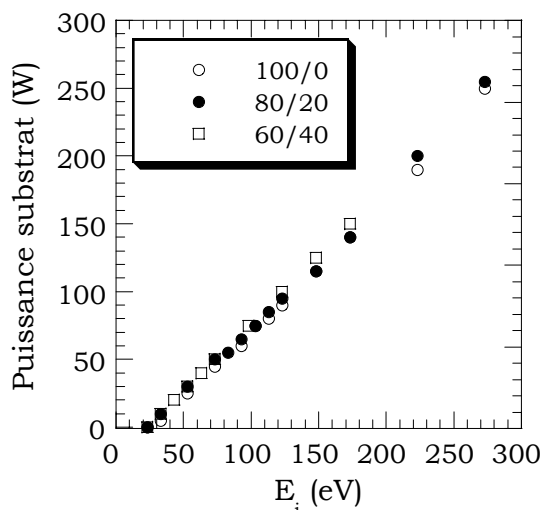


Figure III.38 : Puissance substrat en fonction de l'énergie des ions pour différents plasmas de mélange $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$ présentant ou non des instabilités (1500 W, 10 mTorr).

De plus, cette relation linéaire indique que le flux d'ions est indépendant de l'énergie des ions. La puissance délivrée par le générateur du porte-substrat ne sert qu'à accélérer les ions à travers la gaine et ne modifie pas le plasma environnant comme décrit précédemment (cf. § I-2).

5. L'actinométrie pendant les instabilités

Le temps d'acquisition d'un spectre par spectroscopie d'émission optique (quelques secondes) est très supérieure à la période des oscillations des instabilités (quelques msec.). L'intensité des raies optiques est par conséquent moyennée sur plusieurs périodes.

Pour que l'actinométrie reste valable, les fonctions de distribution en énergie des électrons doivent garder la même forme mais c'est très peu probable pendant les instabilités. Pour le fluor et l'argon, les seuils d'excitation sont voisins et les variations de la FDEE ne doivent pas, a priori, invalider l'actinométrie. Pour les autres espèces, c'est plus délicat car les seuils en énergie sont très différents et les variations de la FDEE peuvent changer le rapport actinométrique. Cependant, dans tous les cas, l'essentiel du signal doit provenir du mode inductif. Ceci permet de confirmer que

l'actinométrie reste valide pour le fluor pendant les instabilités et l'est a priori pour les autres espèces mais ceci reste à confirmer.

Le rapport « espèce suivie sur actinomètre » est donc une indication de la concentration moyenne de l'espèce sur plusieurs périodes et non pas une mesure instantanée. A priori, l'actinométrie reste donc valable dans les plasmas électronégatifs et sera utilisée par la suite. Ce résultat est validé pour le suivi de F/Ar car les deux espèces ont des seuils d'excitation voisins. Cependant, on ne peut généraliser aux autres espèces puisque le rapport actinométrique dépend de la FDEE. Il faudrait dans ce dernier cas s'assurer que les FDEE sont identiques.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents diagnostics d'analyse du plasma que nous avons utilisés dans notre étude. Nous pouvons retenir que :

- l'analyse des neutres radicalaires de la décharge a été réalisée par spectroscopie d'émission optique (F^* , H_7^*) et spectrométrie de masse (CF_3 , CF_2 , CF , CHF_2 , CH_3) en utilisant la méthode d'apparition près du seuil. Les concentrations de certaines espèces (F , CF_3 , CF_2 , CF , CHF_2 , CH_3) ont pu ainsi être évaluées,
- la spectrométrie de masse a, d'autre part, permis de déterminer la composition ionique du plasma ainsi que les fonctions de distribution en énergie des ions,
- les caractéristiques électriques du plasma ($EEPF$, n_e , n_i , kT_e , V_p , V_f) ont pu être déterminées par sonde de Langmuir. Nous avons, en particulier, mis en évidence la présence d'instabilités dans certains plasmas dû au caractère électronégatif des décharges de gaz fluorocarbonés.

Ces différentes techniques d'analyse du plasma vont nous permettre de réaliser une cartographie exhaustive du plasma et de connaître les principales grandeurs (flux d'ions, composition ionique et radicalaire) indispensables lors de l'étude des mécanismes de gravure par plasma de SiO_2 et Si .

x

CHAPITRE IV

INFLUENCE DU MELANGE GAZEUX

Ce chapitre est consacré à l'étude de la gravure sélective de l'oxyde de silicium en plasmas fluorocarbonés. Nous avons tout particulièrement mis l'accent sur l'effet du gaz fluorocarboné (CHF_3 , CF_4 , C_2F_6) utilisé ainsi que son mélange avec l'hydrogène ou le méthane. Cette étude nous permettra de mettre en évidence les principales tendances quant au mécanisme de gravure des deux matériaux dans les sources haute densité basse pression.

Dans un premier temps, trois gaz fluorocarbonés (CF_4 , C_2F_6 et CHF_3) ont retenu notre attention. Afin d'améliorer la sélectivité, une étude en fonction du gaz additif (H_2 ou CH_4) au gaz précurseur C_2F_6 a ensuite été entreprise. Dans une dernière partie, nous avons comparé l'effet des additifs (CH_4 ou H_2) dans les trois gaz précédemment cités.

IV.1. Gaz purs

IV.1.1. Le flux d'ions

Deux des paramètres essentiels dans la gravure de l'oxyde de silicium sont le flux d'ions à la surface du matériau ainsi que leur énergie. En effet, comme souligné dans la première partie, la gravure de l'oxyde nécessite des ions suffisamment énergétiques pour casser les liaisons fortes Si-O.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à étudier l'effet de l'énergie des ions sur les vitesses de gravure de l'oxyde. Cette étude est facilitée dans un système ICP du fait du découplage création du plasma - flux énergétique à la surface du matériau. Ce dernier étant le produit du flux par l'énergie des ions, ce dernier paramètre se détermine connaissant la tension appliquée au porte-substrat V_{dc} et le potentiel plasma : $E_i = e(V_{dc} + V_p)$ pour une gaine non collisionnelle. L'énergie minimale des ions applicable est d'environ 20 eV (tension d'auto polarisation V_{dc} nulle), ce qui correspond au potentiel plasma (V_p) déterminé par sonde de Langmuir et confirmé par des mesures de fonctions de distribution en énergie des ions par spectrométrie de masse.

Le flux d'ions peut être mesuré par sonde de Langmuir dans un plasma ne présentant pas d'instabilités comme mis en évidence dans le chapitre III. Dans les conditions de décharge utilisées pour cette étude (1500 W, 10 mTorr), seul le plasma de CHF_3 est exempt d'oscillations et par conséquent permet une mesure directe du flux d'ions. Pour les deux autres gaz CF_4 et C_2F_6 , une alternative existe. Elle consiste à représenter la puissance délivrée au niveau du substrat en fonction de l'énergie des ions (cf. § III-3-3-2). Une relation linéaire entre ces deux grandeurs sous-entend que le flux d'ions est constant quelle que soit l'énergie. Sur la figure IV.1, nous

remarquons effectivement une relation linéaire, qui plus est unique, entre ces deux grandeurs quel que soit le gaz indiquant que le flux d'ions est identique pour les trois plasmas étudiés et égal à celui mesuré en CHF_3 . Ce résultat est important puisqu'il permet de s'affranchir de l'effet du flux d'ions sur les vitesses de gravure dans le cadre de l'étude comparative qui suit.

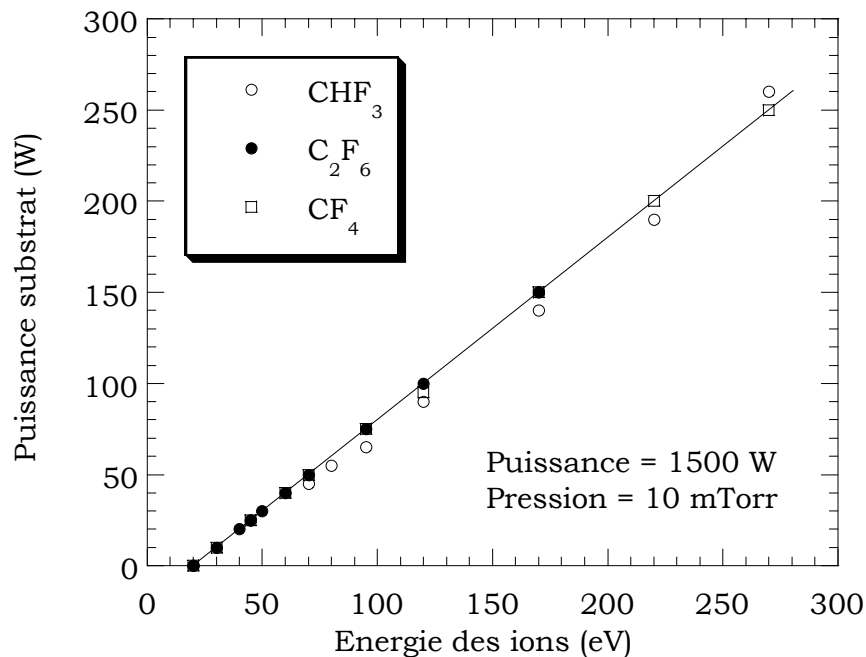


Figure IV.1 : Puissance délivrée au substrat en fonction de l'énergie des ions pour trois plasmas de gaz fluorocarbonés différents (CHF_3 , C_2F_6 , CF_4).

IV.1.2. Gravure de l'oxyde de silicium en fonction de l'énergie des ions

IV.1.2.1. Les trois régimes de gravure

Les vitesses de gravure relatives à l'oxyde de silicium en fonction de E_i sont représentées sur la figure IV.2 pour les trois gaz étudiés. La vitesse de gravure négative pour des énergies faibles correspond à un dépôt de film fluorocarboné. La vitesse de dépôt pour une énergie des ions nulle n'a pas pu être déterminée étant donné que l'énergie minimale est $E_i = eV_p$. A cette énergie, il est possible que les ions induisent une gravure du film fluorocarboné, masquant ainsi la "véritable" vitesse de dépôt. Toutefois, dans la suite, nous appellerons vitesse de dépôt la valeur obtenue pour une tension de polarisation nulle.

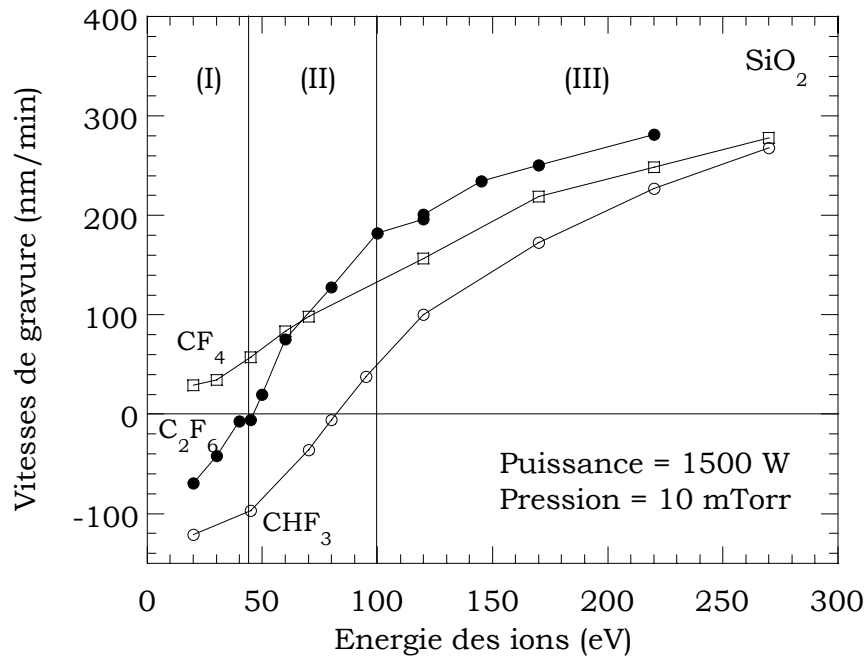


Figure IV.2 : Vitesse de gravure de l'oxyde de silicium en fonction de l'énergie des ions pour trois gaz fluorocarbonés différents (CHF_3 , C_2F_6 , CF_4). Les trois régimes de gravure en fonction de l'énergie ont été représentés pour le plasma de C_2F_6 (1500 W, 10 mTorr).

La courbe des vitesses dans le cas d'un plasma de C_2F_6 présente distinctement les trois régions décrites par Oehrlein et al. [Oehrlein94II]. A faible énergie, nous observons un régime de dépôt de film fluorocarboné (I). Quand l'énergie des ions augmente, la vitesse de dépôt diminue jusqu'à ce que la gravure devienne effective. On atteint alors un régime appelé régime de suppression du dépôt (région (II)) où la gravure de l'oxyde est contrôlée par le film fluorocarboné présent à la surface du matériau [Rueger97]. Dans cette zone, la vitesse de gravure de l'oxyde augmente très rapidement avec l'énergie des ions. A partir d'un seuil en énergie, la vitesse de gravure augmente plus lentement, le régime est dit de saturation ou de pulvérisation réactive (région (III)).

Dans le cas d'un plasma de CF_4 , nous n'observons pas les trois régimes décrits précédemment. En effet, quelle que soit l'énergie, l'oxyde de silicium se grave. Cependant, soulignons que la vitesse de gravure ou de dépôt pour une énergie nulle n'est pas déterminée. Par conséquent, nous ne pouvons affirmer qu'il n'existe pas de régime de dépôt pour ce type de gaz à très faible énergie.

Nous pouvons également noter que les transitions entre les régimes II et III apparaissent moins distinctement dans le plasma de CF_4 et de CHF_3 qu'en C_2F_6 . La vitesse de dépôt et le seuil en énergie entre les régions (I) et (II) sont plus élevés dans le cas d'un plasma de CHF_3 . On constate ainsi que ce seuil est d'autant plus haut que la vitesse de dépôt est importante. Ceci sera vérifié par la suite pour toutes les

conditions explorées dans notre étude. Cependant, ceci n'est pas toujours le cas comme l'a observé L. Rolland dans les plasmas de mélange CHF_3/CH_4 [Gotoh95] [Rolland00].

Dans la région où la gravure de l'oxyde est effective, par ordre croissant des vitesses, nous trouvons les plasmas de CHF_3 , CF_4 et C_2F_6 . Etant donné que le flux d'ions est constant quel que soit le gaz, cette différence ne peut trouver son origine qu'à travers un changement de composition des espèces radicalaires et ioniques du plasma.

IV.1.2.2. Le régime de saturation

Du point de vue industriel, le régime de saturation est le plus intéressant car, en premier lieu, c'est dans ce régime que la vitesse de gravure de l'oxyde est la plus élevée. D'autre part, la vitesse d'attaque est relativement indépendante de l'énergie. Graver à haute énergie permet donc de s'affranchir d'éventuelles dérives du procédé.

Il est également primordial de rester dans ce régime de gravure. En effet, comme nous l'avons montré dans le premier chapitre, la vitesse de gravure diminue au fur et à mesure que le rapport d'aspect des motifs augmente [Joubert94II] pour atteindre le régime II puis dans certains cas le régime de dépôt.

	CHF_3	C_2F_6	CF_4
Épaisseur du film (CF_x) en Å	9	7	8
Rapport F/C du film (CF_x)	1.1	1.2	1.2

Tableau IV.1 : Analyses XPS réalisées sur des échantillons d'oxyde de silicium soumis à trois types de plasmas donnant l'épaisseur et la composition (rapport F/C) d'un film fluorocarboné présent à la surface du matériau.

Dans le chapitre I, nous avons présenté les deux modèles principalement utilisés pour décrire le mécanisme de gravure de l'oxyde de silicium dans le régime de saturation. Les deux modèles considèrent que le film CF_x recouvrant le matériau n'agit pas sur la gravure de l'oxyde et que par conséquent l'énergie des ions est directement apportée au substrat. Au vu des courbes précédentes, nous admettons que pour les trois types de plasma étudiés le régime de pulvérisation réactive est effectif pour une énergie de 170 eV. L'analyse XPS a révélé la présence de groupements CF_x à la surface, que nous avons modélisé par une couche fluorocarbonée superficielle homogène en composition et épaisseur. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.1. Nous remarquons que le film ne représente que quelques couches atomiques. De plus, l'épaisseur ne dépend pas du gaz utilisé et la

composition (rapport F/C) est sensiblement similaire. Nous verrons par la suite que l'épaisseur de cette couche garde toujours une valeur comparable quel que soit le mélange gazeux tant que l'on reste dans le régime de saturation. Nous pensons donc que le modèle n'est pas représentatif de l'état de surface de l'oxyde en cours de gravure. Nous suggérons que les espèces CF_x détectées font partie intégrante de la couche réactive, résultat de l'interaction plasma/oxyde.

En l'absence d'une couche bloquante, les modèles présentés sont a priori adaptés pour décrire la gravure de l'oxyde dans ce régime. Sur la figure IV.3, sont représentées les courbes simulées à partir des deux modèles ainsi que les points expérimentaux pour un plasma de CHF_3 . En premier lieu, nous remarquons qu'il est délicat de conclure sur la validité de l'un ou l'autre des modèles. En effet, on s'aperçoit qu'aux énergies élevées, les courbes simulées s'ajustent parfaitement aux points expérimentaux étant donné que la simulation en racine carrée, sur un domaine d'énergie restreint, s'apparente alors plus ou moins à une droite.

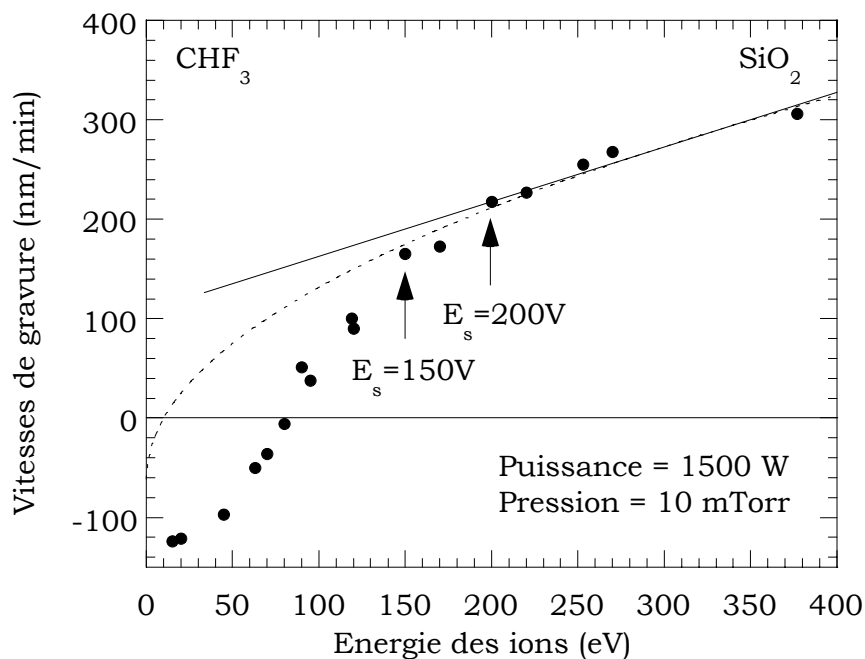


Figure IV.3 : Vitesse de gravure de l'oxyde de silicium en fonction de l'énergie des ions pour un plasma de CHF_3 . Sont représentés les résultats des modèles linéaire (trait plein) et en racine carrée (pointillés) de l'énergie pour décrire l'évolution de la vitesse de gravure en fonction de l'énergie des ions dans le régime de saturation. Les flèches correspondent aux limites inférieures de la zone de saturation pour les deux modèles.

La principale différence à signaler concerne la limite inférieure de la région de pulvérisation réactive. En effet, nous notons un seuil plus élevé (de 50 eV) pour le modèle linéaire ($E_s = 200$ eV).

En deçà du seuil, il est admis que la gravure de l'oxyde est gouvernée par l'épaisseur et la stœchiométrie du film (CF_x) en surface [Rueger97] et leurs variations sont importantes avec l'énergie. Dans ce cas, la présence d'une couche CF_x à la surface de l'oxyde tendant à bloquer la gravure prend tout son sens. Dans le tableau IV.2, sont données les valeurs des épaisseurs du film (CF_x) en fonction de l'énergie des ions pour le plasma de CHF_3 précédemment considéré. Nous remarquons une forte variation à partir de 145 eV indiquant que la limite entre les deux régimes se situe autour de ce seuil.

E_i (eV)	100	120	145	170	220
d_{FC} (Å)	55	36	13	(9)	(7)

Tableau IV.2 : Epaisseur de la couche (CF_x) présente sur l'oxyde pendant la gravure en plasma de CHF_3 (1500 W, 10 mTorr) en fonction de l'énergie des ions bombardant le substrat.

Cette dernière observation tendrait à privilégier le second modèle, à savoir que la vitesse de gravure dans le régime de saturation dépendrait de la racine carrée de l'énergie des ions. Dans ce modèle, nous constatons que la vitesse de gravure est fonction de l'énergie des ions, d'une énergie seuil (E_{th}) ainsi que d'une constante $B = A/\phi_i$ (cf. chapitre I).

Soulignons tout d'abord que ce modèle utilisé par Rueger et al. n'a été validé que pour une condition de plasma donnée (ICP, 1400 W, 10 mTorr, 40 sccm) [Rueger97]. Les constantes E_{th} et B ne sont pas discutées dans cet article et aucune information les concernant n'est donnée. Or, nous savons que E_{th} dépend à la fois du matériau à graver ainsi que des espèces participant à la gravure.

Nous avons choisi dans un premier temps de chercher à déterminer l'énergie seuil E_{th} pour les trois conditions de plasma. Les valeurs obtenues sont extrêmement dispersées (57 eV en CHF_3 , 12 eV en CF_4 et seulement 2,3 eV en C_2F_6). Indépendamment d'une erreur probablement importante, ces valeurs suggèrent un effet de chimie du plasma.

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé la valeur d'énergie seuil proposée par Rueger et al. [Rueger97], à savoir $E_{th} = 5$ eV, et ajusté le paramètre B . Les résultats sont présentés sur la figure IV.4. Nous remarquons que l'on peut obtenir une bonne représentation de la vitesse de gravure. Cependant, la constante B intègre plusieurs paramètres : le flux d'ions (constant dans nos conditions), l'activation de la surface, le bilan des réactions chimiques... Il est par conséquent difficile d'interpréter les variations de cette constante et de discuter de la validité du modèle.

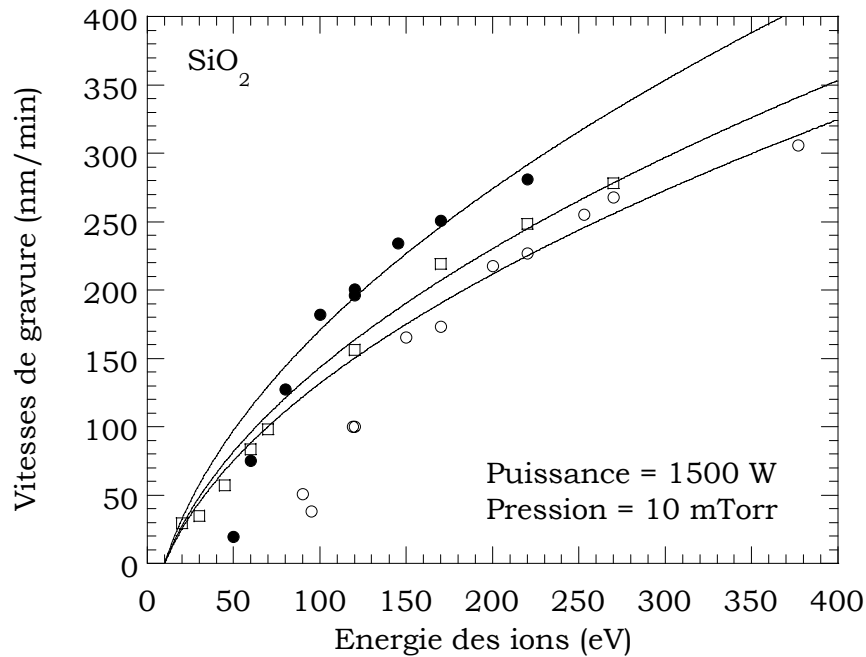


Figure IV.4 : Courbes simulées à partir du second modèle ainsi que les données expérimentales des vitesses de gravure en fonction de l'énergie des ions obtenues en plasmas de CF₄ (carrés), de C₂F₆ (ronds pleins) et de CHF₃ (ronds vides).

En tout état de cause, ce résultat suggère que la gravure de l'oxyde dans le régime de saturation n'est pas seulement limité par le flux énergétique à la surface du matériau, comme établi par de nombreux auteurs, mais aussi par la composition chimique du plasma comme nous l'avions suggéré plus tôt.

Dans la suite de ce travail, nous nous attacherons tout particulièrement à étudier l'effet de la nature chimique des ions et des neutres sur la gravure de l'oxyde.

IV.1.3. Gravure du silicium en fonction de l'énergie des ions

IV.1.3.1. Vitesses de gravure

La figure IV.5 représente les évolutions des vitesses de gravure du silicium en fonction de l'énergie des ions pour les trois gaz étudiés précédemment. Similairement à l'oxyde, nous observons pour des énergies faibles un régime (I) de dépôt de film fluorocarboné pour les plasmas de CHF₃ et C₂F₆. Quand l'énergie des ions est suffisante, la gravure du silicium devient effective. Nous remarquons alors que les seuils dépôt-gravure sont identiques pour les deux matériaux aux incertitudes de mesure près. Par contre, il semble difficile de distinguer les deux régimes de gravure

comme dans le cas de la gravure de l'oxyde, nous considérerons donc un seul régime de gravure (II) pour le silicium.

Comme pour la gravure de l'oxyde, nous n'observons pas de régime de dépôt dans le cas d'un plasma de CF_4 . C'est par ailleurs dans ce gaz que la vitesse de gravure du silicium est la plus élevée. On peut de plus remarquer que les vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium présentent la même allure en plasma de CF_4 alors qu'augmenter l'énergie des ions conduit à un plus faible accroissement de la vitesse de gravure du Si en plasmas de C_2F_6 ou CHF_3 . Ainsi, à une énergie donnée, la vitesse de gravure du silicium montre une plus grande dépendance avec la nature du gaz.

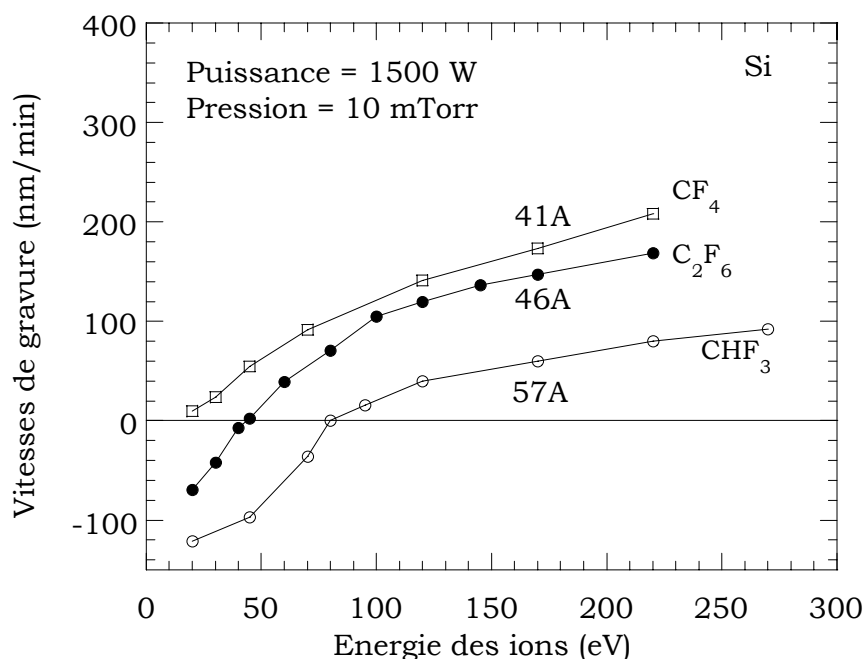


Figure IV.5 : Vitesse de gravure du silicium en fonction de l'énergie des ions pour trois gaz fluorocarbonés différents (CHF_3 , C_2F_6 , CF_4). L'épaisseur du film (CF_x) à la surface du silicium est reportée pour une énergie de 170 eV.

IV.1.3.2. Analyse de la surface par XPS

Des mesures d'épaisseur de la couche fluorocarbonée (CF_x) présente à la surface du silicium ont été effectuées pour une énergie de 170 eV (valeurs reportées sur la figure IV.5). En premier lieu, nous remarquons que les épaisseurs sont largement supérieures à celles déterminées dans les mêmes conditions sur l'oxyde. Ce premier élément indique clairement que les mécanismes de gravure des deux matériaux sont totalement différents. En effet, l'oxygène contenu dans SiO_2 contribue à la gravure du polymère (CF_x) déposé en surface expliquant ainsi les plus faibles épaisseurs de film

(CF_x) observées sur l'oxyde. En second lieu, nous constatons que la vitesse de gravure du silicium est d'autant plus faible que le film (CF_x) est épais.

Enfin, nous noterons que le rapport F/C de la couche fluorocarbonée est identique pour les trois types de plasma et proche de 0,85. Il est plus faible que celui obtenu pour la couche (CF_x) sur l'oxyde (F/C = 1,2) suggérant dans ce cas une consommation des atomes de carbone présents dans le film par l'oxygène contenu dans SiO₂.

Par contre, habituellement, le rapport F/C du film fluorocarboné sur silicium en régime de gravure varie avec le gaz utilisé comme l'ont observé Standaert et al. (CHF₃ et C₂F₆) [Standaert98] et L. Rolland en ajoutant du méthane à CHF₃ [Rolland00].

La stabilité du rapport F/C quel que soit le gaz ne permet pas de conclure sur un quelconque rôle de la composition de la couche (CF_x) dans la gravure du silicium. D'ailleurs, les évolutions de ce rapport peuvent être interprétées de deux manières différentes. La première hypothèse consiste à dire que ce rapport F/C est une image des concentrations en espèces neutres présentes dans le plasma, la seconde qu'il dépend de la gravure du silicium. Ainsi, une vitesse élevée conduirait à une consommation importante du fluor présent dans la couche menant à un rapport F/C faible. Ces deux phénomènes peuvent ainsi expliquer la stabilité du rapport F/C car dans notre cas les concentrations en espèces radicalaires et la vitesse de gravure du silicium sont modifiées.

L'augmentation de la vitesse de gravure du silicium avec l'énergie a été interprétée par une diminution de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée protégeant le silicium, les ions participant à la gravure du film.

Cet effet de protection du film apparaît également ici quand on compare les trois gaz. Toutefois, une description complète de l'attaque du silicium doit inclure la concentration en fluor atomique dans la décharge, concentration qui varie également en fonction du gaz.

Un des objectifs de ce travail est de tenter de déterminer l'effet du fluor atomique et celui du film (CF_x) sur la gravure du silicium si possible indépendamment l'un de l'autre.

IV.1.4. Sélectivité de gravure en fonction de l'énergie des ions

La sélectivité de gravure, rapport des vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium, est tracée sur la figure IV.6 en fonction de l'énergie des ions. Quel que soit le gaz injecté, la sélectivité est quasiment constante en fonction de l'énergie comme l'ont observé Bell et al. pour des puissances substrat élevées ainsi que Oehrlein et al. en fonction de l'énergie [Bell94] [Oehrlein94II]. Ce paramètre ne permet donc pas d'améliorer la sélectivité.

Parmi les différents gaz utilisés, CHF_3 est le gaz qui offre la meilleure sélectivité devant C_2F_6 puis CF_4 . En effet, un plasma de CHF_3 permet d'atteindre une sélectivité proche de 3 alors qu'elle avoisine 1,5 en C_2F_6 et dépasse difficilement 1 en plasma de CF_4 . Comparer les valeurs des sélectivités trouvées avec celles publiées dans la littérature n'est pas envisageable car elles dépendent entre autres de la géométrie du réacteur. Ainsi, Oehrlein et al. annoncent une sélectivité de quatre dans un plasma ECR de CF_4 [Oehrlein94II]. Par contre, le rapport des sélectivités semble conservé. En effet, un rapport de 3,25 est annoncé entre un plasma de CHF_3 et un plasma de CF_4 [Oehrlein94II], ce qui n'est pas très éloigné de nos résultats.

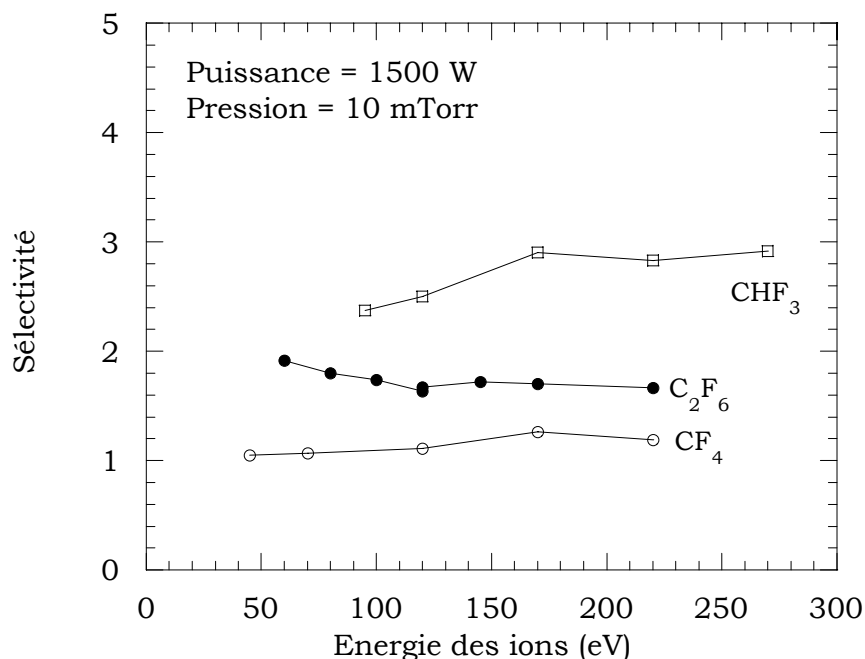


Figure IV.6 : Sélectivité de gravure en fonction de l'énergie des ions pour trois gaz fluorocarbonés différents (CHF_3 , C_2F_6 , CF_4).

Dans la littérature, on relie fréquemment sélectivité et rapport F/C de la molécule de départ, le fluor étant le principal agent de gravure du silicium et les espèces carbonées les principaux précurseurs de dépôt. Plus ce rapport est important, plus la sélectivité est élevée (CF_4 par rapport à C_2F_6). Pour la molécule de CHF_3 qui présente un rapport F/C équivalent à C_2F_6 , la plus faible vitesse de gravure observée peut s'expliquer par une diminution de la concentration en fluor en présence d'hydrogène dans la décharge. **Dans la suite de l'étude, nous essaierons d'établir une relation entre sélectivité et molécule de départ en nous appuyant sur ces hypothèses.**

En outre, remarquons que les valeurs des sélectivités obtenues ici sont faibles et non compatibles avec les contraintes liées à la gravure profonde. Il convient de trouver d'autres paramètres susceptibles de l'améliorer.

IV.1.5. Analyse de la phase gazeuse

Les figures IV.7 et IV.8 présentent respectivement les principaux ions et radicaux détectés dans les plasmas de CHF₃, C₂F₆ et CF₄ par spectrométrie de masse et spectroscopie d'émission optique.

IV.1.5.1. Les ions

Concernant la population ionique, nous remarquons que les plasmas de C₂F₆ et CF₄ sont assez similaires. En effet, l'ion nettement majoritaire est l'ion CF₃⁺ à la masse $m/e = 69$ qui représente 80 et 75 % de la concentration totale pour les plasmas de CF₄ et C₂F₆ respectivement. Par ordre décroissant des concentrations, viennent l'ion CF⁺ (environ 15 %) et l'ion CF₂⁺ dont la concentration ne dépasse pas 5 %. Les ions C₂F₃⁺ et C₂F₅⁺ sont seulement détectés dans le plasma de C₂F₆ et représentent à peine 5 %.

En revanche, dans le cas d'un plasma de CHF₃ pur, l'ion CF₃⁺ ne représente que 10 % de la population ionique totale. L'ion CHF₂⁺ est nettement majoritaire et atteint 85 %. Les ions CF⁺ et CF₂⁺ ne représentent alors que 5 % de la totalité des ions.

Notons que les ions F⁺ et HF⁺ ont été détectés mais représentent moins de 1 % de la composition ionique totale. Dans la suite, nous ne tiendrons pas compte de ces ions dans l'étude du mécanisme de gravure de l'oxyde et du silicium.

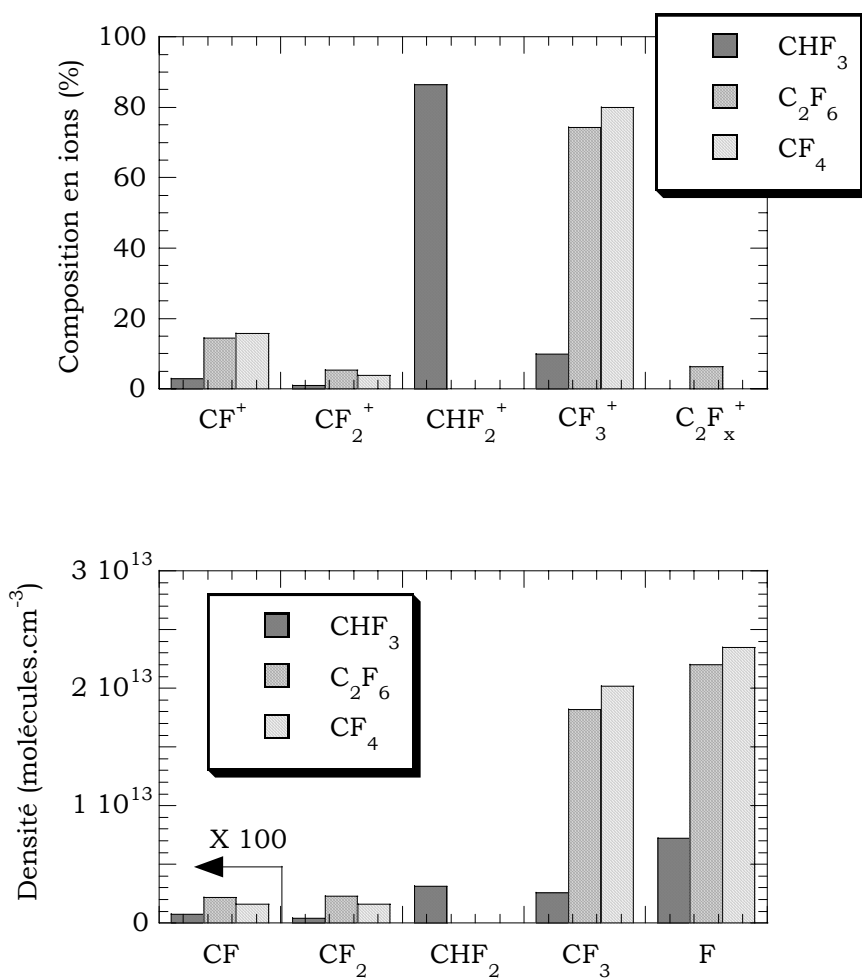
A notre connaissance, seule une étude comparative entre les plasmas de CHF₃ et C₂F₆ a été effectuée dans un système ICP analogue au nôtre [Li99]. Les ions majoritaires détectés sont en accord avec les résultats de notre étude. Cependant, les populations en ions sont légèrement différentes de celles que nous avons obtenues.

IV.1.5.2. Les neutres radicalaires

Comme pour la population en ions, les plasmas de C₂F₆ et CF₄ présentent tous deux des concentrations en neutres radicalaires voisines. Parmi les neutres détectés, le radical CF₃ est le plus abondant suivi du fluor atomique. Les densités en CF₂ et CF correspondent respectivement à 1/10^{ème} et 1/1000^{ème} de la densité en CF₃. Des études effectuées par spectroscopie d'absorption infrarouge dans un système ECR pour ces deux gaz présentent des rapports entre concentrations proches des nôtres [Miyata96].

Dans le cas d'un plasma de CHF₃, en plus des radicaux précédemment cités, nous détectons la présence de l'espèce CHF₂ dont la concentration est du même ordre de grandeur que celle du radical CF₃. A notre connaissance, aucun auteur ne fait référence à ce radical.

Sur les spectres de neutres, nous détectons aussi la présence d'espèces ionisées plus lourdes telles que C₃F₃⁺ et C₂F₅⁺. D'après Turban et al., ces ions proviennent respectivement des neutres radicalaires C₃F₄ et C₂F₆ [Turban85]. En outre, cet auteur a étudié les plasmas de C₂F₆ et CHF₃ dans un réacteur RIE et détecté des espèces plus lourdes telles que C₄F₈ ou C₃F₇ non présentes dans notre décharge ICP.



Figures IV.7 et V.8 : Composition ionique et densités en radicaux déterminées dans trois plasmas différents (CHF₃, C₂F₆, CF₄).

La densité en fluor atomique est légèrement plus forte en plasma de CF₄ comparé à C₂F₆ et est quatre fois plus faible en CHF₃. On retrouve les mêmes tendances pour le radical CF₃. De plus, nous remarquons une similitude entre la proportion en ions CF₃⁺ et la densité en radical CF₃, indiquant que l'ion est probablement créé majoritairement par collision directe sur CF₃ dans les trois plasmas. En effet, un

processus de création par ionisation dissociative ne donnerait a priori pas ces résultats puisque les espèces précurseurs (par exemple CF_4 , C_2F_6 et CHF_3) seraient différents dans chaque plasma. Nous constatons qu'il en est de même pour l'ion CF_2^+ et le neutre CF_2 . Par contre, ce constat est plus délicat pour l'ion CF^+ étant donné la faible concentration en radical CF dans la décharge.

Il est important de souligner que la somme des intensités des différents radicaux n'est pas identique pour les trois plasmas. Ceci est d'autant plus vrai pour un plasma de CHF_3 où les concentrations sont très faibles vis à vis des autres plasmas. En premier lieu, nous rappelons que pour la détermination de la concentration en radical CHF_2 , la valeur de la section efficace d'ionisation directe n'est pas disponible et que par conséquent celle relative au radical CF_3 a été utilisée. Cette technique peut être une première source d'erreur pour le calcul de la densité en CHF_2 . En second lieu, nous rappelons que les densités absolues en espèces HF , H , C et C_2F_5 n'ont pas pu être déterminées par l'une ou l'autre des techniques disponibles au laboratoire. Il est très probable qu'en plasma de CHF_3 les espèces hydrogénées absentes dans les deux autres décharges s'y trouvent en quantité non négligeable.

IV.1.6. Discussion et conclusion

Sur la figure IV.9 sont représentées les vitesses de gravure des deux matériaux obtenues à 170 eV ainsi que la sélectivité correspondante pour les trois gaz fluorocarbonés étudiés auparavant. Tout d'abord, nous remarquons que la vitesse de gravure de SiO_2 est la plus importante en plasma de C_2F_6 (250 nm/min) et la plus faible en plasma de CHF_3 (175 nm/min). A l'inverse, ce dernier gaz permet d'atteindre la plus faible vitesse de gravure du silicium parmi les gaz étudiés et c'est en plasma de CF_4 que ce matériau se grave le plus rapidement. Les sélectivités calculées montrent une nette amélioration de la sélectivité en plasma de CHF_3 ($S = 2,9$) par rapport aux plasmas de C_2F_6 ($S = 1,7$) et de CF_4 ($S = 1,3$).

Les résultats de spectroscopie optique montrent que, par ordre décroissant des densités en fluor atomique dans la décharge, on trouve les plasmas de CF_4 , C_2F_6 et CHF_3 .

Nous remarquons ainsi que la vitesse de gravure du silicium est d'autant plus lente que la couche fluorocarbonée est épaisse et que la concentration en fluor atomique est faible sans que l'on puisse ici dissocier leur rôle respectif dans le mécanisme de gravure.

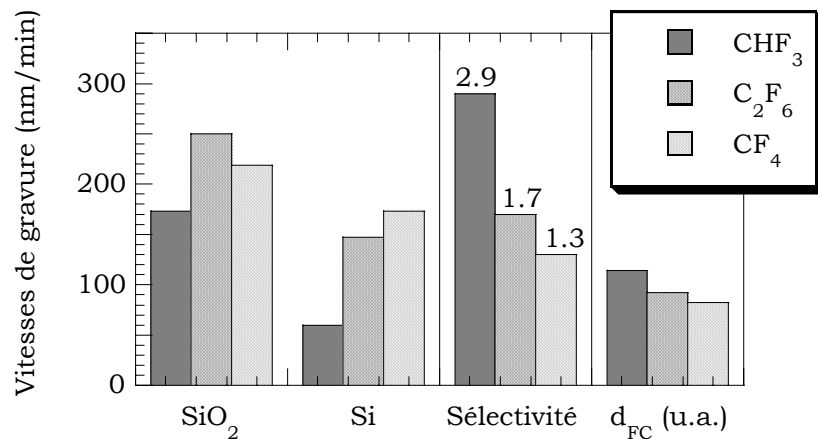


Figure IV.9 : Vitesses de gravure de SiO₂ et Si, la sélectivité correspondante ainsi que les épaisseurs des films (CF_x) sur Si déterminées dans trois plasmas différents (CHF₃, C₂F₆, CF₄) pour une énergie des ions de 170 eV.

Nous remarquons également que le film (CF_x) est d'autant plus épais que la concentration en fluor est faible suggérant que le fluor atomique est aussi un agent de gravure du film fluorocarboné. Toutefois, pour interpréter les variations d'épaisseur du film (CF_x) à la surface du silicium, il faut, en toute logique, également prendre en compte les radicaux carbonés dits "déposants". Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, il est préférable d'étudier les rapports CF_x/F qui, a priori, rendent compte de la compétition dépôt-gravure du film fluorocarboné.

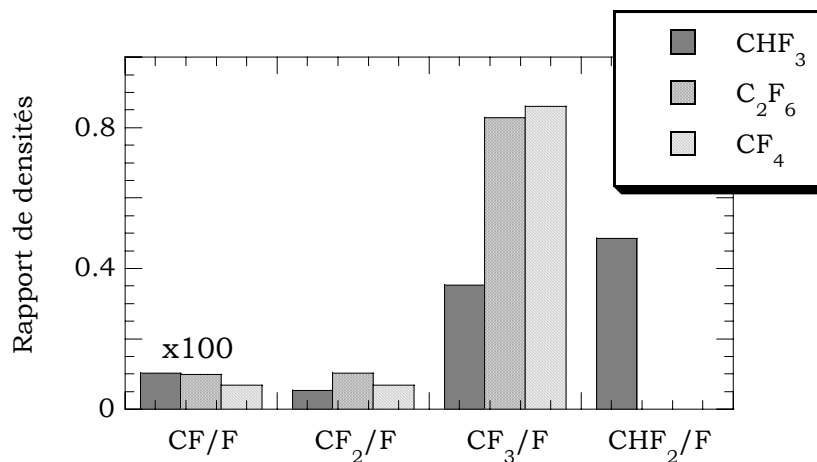


Figure IV.10 : Rapports des concentrations en radicaux déterminées dans trois plasmas différents (CHF₃, C₂F₆, CF₄).

Nous remarquons sur la figure IV.10 que, pour CF₂/F et CF₃/F, aucune tendance n'apparaît clairement. CF/F semble suivre une évolution similaire à l'épaisseur du film suggérant que le radical CF est le principal précurseur de dépôt du film (CF_x)

comme avancé par Horiike et Doh [Horiike95] [Doh96b]. Cependant, soulignons que la concentration en espèces CF est 1000 fois plus faible que celles en fluor atomique ou en radical CF₃. Il apparaît donc difficile de conclure que l'espèce CF est le principal précurseur de dépôt.

Dans un plasma de CHF₃, nous détectons en concentration non négligeable l'espèce CHF₂ que l'on pourrait considérer comme espèce favorisant la croissance du polymère (CF_x). Ainsi, bien que la concentration en radicaux CF_x dans CHF₃ soit plus faible que dans les plasmas de CF₄ ou de C₂F₆, nous pouvons suggérer que la plus grande épaisseur du film en CHF₃ soit due aux espèces CHF₂.

Enfin, à ce stade de l'étude, il est difficile de conclure sur un éventuel rôle chimique (des ions et des neutres) sur le mécanisme de gravure du SiO₂ dans le régime de pulvérisation réactive.

IV.2. Mélanges C₂F₆/H₂ et C₂F₆/CH₄

Afin d'améliorer la sélectivité de gravure, l'hydrogène est habituellement ajouté au gaz fluorocarboné [Horiike95] [Kirmse96] [Miyata96] [Takahashi96]. L'addition de méthane à C₄F₈ ou à CHF₃ a aussi été étudiée [Den97] [Rolland00]. Dans cette partie, nous avons effectué une étude comparative entre ces deux gaz ajoutés à C₂F₆ pour chercher le meilleur compromis entre vitesse de gravure de l'oxyde élevée et sélectivité importante.

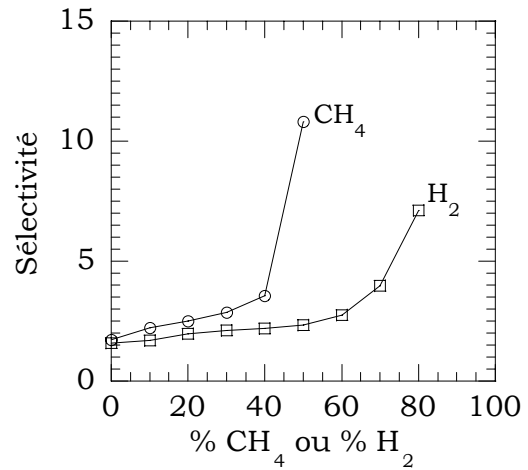
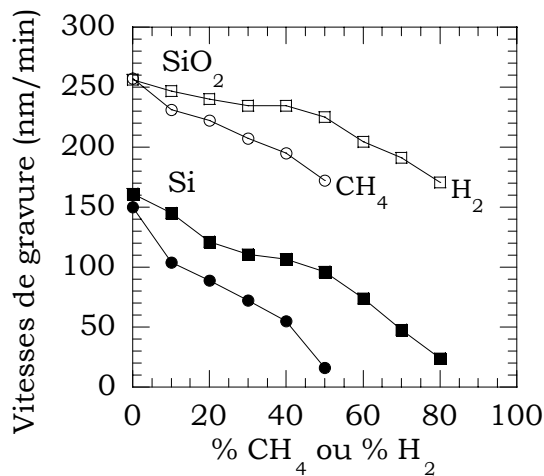
IV.2.1. Vitesses de gravure et sélectivité en fonction de l'additif

Tout d'abord, mentionnons que le flux d'ions est constant quelle que soit la teneur en méthane ou hydrogène dans C₂F₆. Etant donné que le gaz fluorocarboné seul conduit à une décharge instable, nous avons vérifié ceci en traçant la courbe (non représentée ici) de la puissance substrat en fonction de l'énergie des ions. Tous les points expérimentaux se trouvent alors sur une seule et même droite indiquant de plus que le flux d'ions est identique à celui mesuré dans un plasma de CHF₃ (cf. § IV.1.1.).

Les vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium ainsi que la sélectivité sont reportées sur les figures IV.11 et IV.12 en fonction du gaz additif : hydrogène ou méthane. Nous observons une décroissance des vitesses avec l'ajout du gaz additif à C₂F₆ pour les deux types de matériau.

La vitesse de gravure du silicium diminue plus rapidement que celle de l'oxyde conduisant à une augmentation de la sélectivité avec l'addition de CH₄ ou H₂. L'ajout

de méthane conduit à une diminution plus rapide des vitesses de gravure. La sélectivité est alors toujours plus élevée en plasmas de C_2F_6/CH_4 .



Figures IV.11 et IV.12 : Vitesses et sélectivité de gravure en fonction du gaz additif (CH_4 ou H_2) à C_2F_6 (1500 W, 10 mTorr, 170 eV).

Nous observons une augmentation brutale de la sélectivité à partir d'un certain pourcentage de gaz additif ; cette dernière est multipliée par trois entre 40 et 50 % de méthane dans le mélange C_2F_6/CH_4 . Cette augmentation rapide de la sélectivité est moins prononcée dans un plasma de C_2F_6/H_2 et apparaît au-delà de 70 % d'hydrogène dans le mélange.

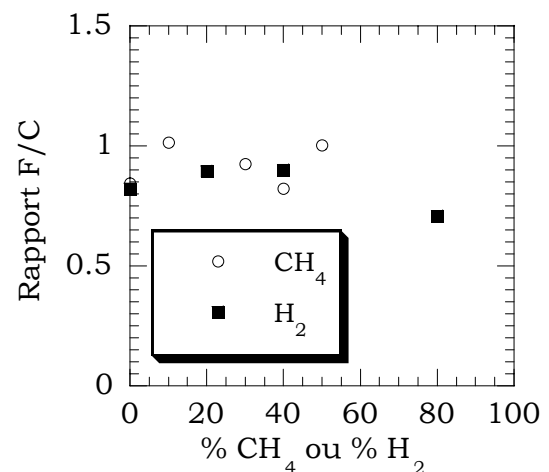
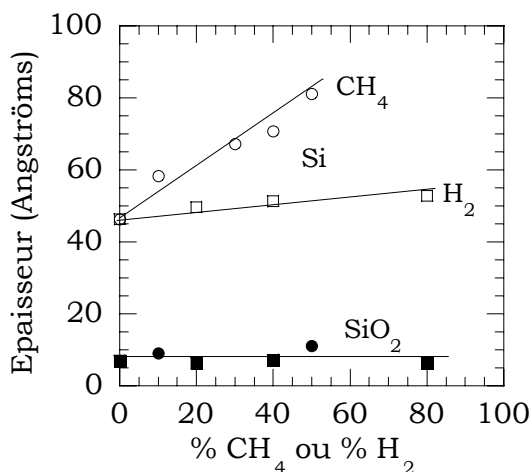


Figure IV.13 : Epaisseurs du film (CF_x) à la surface de l'oxyde et du silicium en fonction de l'additif (CH_4 ou H_2) au gaz C_2F_6 .

Figure IV.14 : Rapport F/C de la couche (CF_x) à la surface du silicium en fonction de l'additif (CH_4 ou H_2) au gaz C_2F_6 .

L'épaisseur du film (CF_x) à la surface de l'oxyde et du silicium a été déterminée en fonction de l'additif et reportée sur la figure IV.13. L'épaisseur du film sur l'oxyde n'évolue quasiment pas avec l'ajout de H_2 ou CH_4 et n'excède pas 10 Å. En revanche, la couche superficielle sur le silicium est supérieure à 45 Å. Son épaisseur évolue de manière plus marquée avec l'ajout de méthane, doublant entre 0 et 50 % de CH_4 dans C_2F_6/CH_4 . En ajoutant de l'hydrogène, l'évolution est moins visible avec seulement une augmentation de 5 Å entre 0 et 80 % d'hydrogène dans le mélange. Ajouter CH_4 par rapport à H_2 permet d'accroître la part relative de carbone dans le plasma. Cette augmentation peut expliquer en partie le dépôt plus important lors de l'addition de méthane à C_2F_6 .

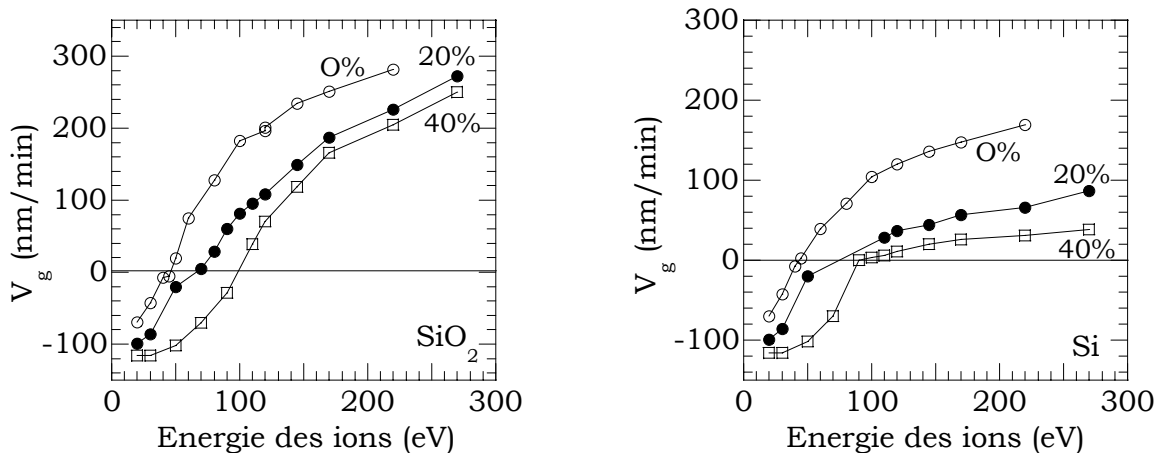
La composition de la couche (CF_x) sur silicium ne montre pas d'évolution notable en fonction du gaz additionnel comme le montre la figure IV.14. Les rapports F/C sont sensiblement constants quel que soit le gaz ajouté. Les mêmes observations ont été faites pour la couche (CF_x) sur l'oxyde. Ce résultat semble surprenant puisque L. Rolland dans le même réacteur de gravure a observé des variations de composition du film (CF_x) en ajoutant du méthane à CHF_3 [Rolland00]. Toutefois, comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe IV.1.3.2., la composition de la couche peut avoir deux origines conduisant à des évolutions du rapport F/C opposées. En effet, nous pouvons envisager qu'une diminution du rapport F/C des espèces du plasma ainsi que de la vitesse de gravure du silicium peut conduire à un rapport F/C qui, au final, ne varie pas.

IV.2.1.1. Vitesse de gravure et sélectivité en fonction de l'énergie des ions pour un plasma de C_2F_6/CH_4

La figure IV.15 représente l'évolution de la vitesse de gravure du SiO_2 en fonction de l'énergie des ions dans les plasmas de C_2F_6/CH_4 pour différentes teneurs en méthane dans le mélange gazeux. Notons que les valeurs des vitesses de gravure sont différentes de celles présentées précédemment. Cet écart est très probablement lié à l'état de surface des parois différent entre les deux séries d'expériences. Les évolutions sont cependant conservées. Pour les trois types de plasmas, nous observons les trois régimes décrits précédemment.

Dans la région de dépôt, nous remarquons que plus le mélange est riche en méthane, plus la vitesse de dépôt est importante. Ajouter du méthane à C_2F_6 décale le seuil dépôt-gravure vers les énergies élevées. Ces résultats diffèrent quelque peu de ceux observés en plasmas de mélange CHF_3/CH_4 [Rolland00]. En effet, l'addition de méthane induisait une augmentation du seuil dépôt-gravure sans pour autant accroître la vitesse de dépôt. En outre, nous n'observons pas de transition franche entre le régime de dépôt et le régime de saturation en ajoutant du méthane comme observé en CHF_3/CH_4 [Rolland00]. A polarisation élevée, nous observons un effet de

l'addition de CH₄ dans le mélange, comme mis en évidence dans le paragraphe précédent, indiquant que la vitesse de gravure est limitée par un autre facteur que le flux d'ions dans ce régime puisqu'il est constant quel que soit le mélange.



Figures IV.15 et IV.16 : Vitesses de gravure pour SiO₂ et Si en fonction de l'énergie des ions pour différents plasmas de mélange C₂F₆/CH₄ (1500 W, 10 mTorr).

La gravure du silicium (figure IV.16) présente deux régions distinctes comme précédemment décrites : un régime de dépôt et un régime de gravure. La zone de dépôt est la même que celle observées pour l'oxyde. Les seuils dépôt-gravure sont proches et, dans la zone de gravure, l'évolution de la vitesse est quasiment continue avec l'énergie des ions. L'augmentation de la vitesse est d'autant plus faible que le mélange est riche en méthane.

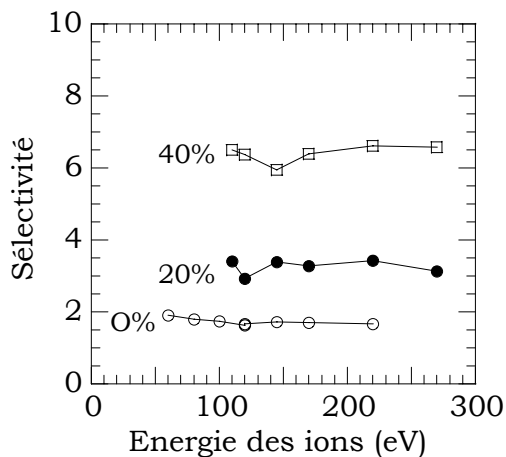


Figure IV.17 : Sélectivité de gravure pour SiO₂ et Si en fonction de l'énergie des ions pour différents plasmas de mélange C₂F₆/CH₄ (1500 W, 10 mTorr).

A partir des vitesses présentées ci-dessus, la sélectivité de gravure a été calculée pour les trois mélanges (figure IV.17). Nous notons que l'énergie des ions n'a aucun effet sur la sélectivité, du moins dans le régime de saturation pour la gravure de l'oxyde, et ceci quel que soit le mélange gazeux.

Nous avons regroupé dans le tableau IV.3 les vitesses de dépôt ($E_i = eV_p \approx 20$ eV) et de gravure du polymère (CF_x). La vitesse de gravure de la couche mince déposée est déterminée pour une énergie de 170 eV. Nous remarquons qu'à une vitesse de dépôt importante correspond une vitesse de gravure faible. Le dépôt est d'autant plus lent à graver qu'il se dépose rapidement. Ceci n'est pas toujours le cas comme nous le montrerons par la suite.

Dans une première approche, nous pouvons considérer que les deux éléments (vitesse de dépôt – vitesse de gravure) combinés permettent d'expliquer les variations du seuil dépôt-gravure et de la vitesse de gravure du silicium. En effet, une vitesse de dépôt faible couplée à une vitesse de gravure du film déposé élevée conduisent à un seuil dépôt-gravure faible et une gravure du silicium rapide.

% CH ₄	0	20	40
V _d (nm/min)	70	99	116
V _g (nm/min)	223	191	152

Tableau IV.3 : Vitesses de dépôt du film fluorocarboné déposé à $E_i = eV_p$ ainsi que la vitesse de gravure de ce même film pour une énergie des ions de 170 eV (C_2F_6/CH_4 , 1500 W, 10 mTorr).

IV.2.2. Analyse de la phase gazeuse

Dans cette partie, nous allons observer de quelle manière l'ajout de méthane et d'hydrogène à C_2F_6 modifie la composition du plasma. A partir des différentes évolutions des concentrations en espèces neutres et radicalaires, nous proposerons quelques mécanismes de création ou de perte pour certaines d'entre elles notamment pour la molécule HF. Enfin, nous tenterons d'expliquer les principales différences sur la composition en neutres liées à l'additif.

IV.2.2.1. Le taux de dissociation

Les taux de décomposition de la molécule C_2F_6 pour les deux gaz additionnels sont représentés sur la figure IV.18. Nous voyons que le gaz n'est pas très dissocié. De plus, le taux de décomposition varie lors de l'addition de CH_4 ou de H_2 . En effet, il augmente en ajoutant H_2 à C_2F_6 tandis qu'il diminue pour les plasmas de C_2F_6/CH_4 .

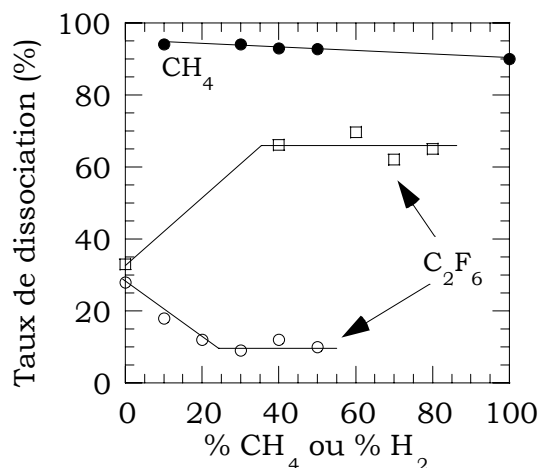


Figure IV.18 : Taux de dissociation des molécules de CH_4 et C_2F_6 en fonction du pourcentage du gaz additif dans les plasmas de mélanges $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$ (carrés) et $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$ (ronds) (1500 W, 10 mTorr).

De plus, les fonctions de distribution en énergie des électrons déterminées pour deux plasmas contenant 40 % de gaz additifs sont identiques indiquant que la densité électronique et la température électronique sont similaires. Par conséquent, les différences rencontrées au niveau des taux de dissociation pour les deux plasmas suggèrent que les réactions de recombinaison sont nombreuses au sein de la décharge.

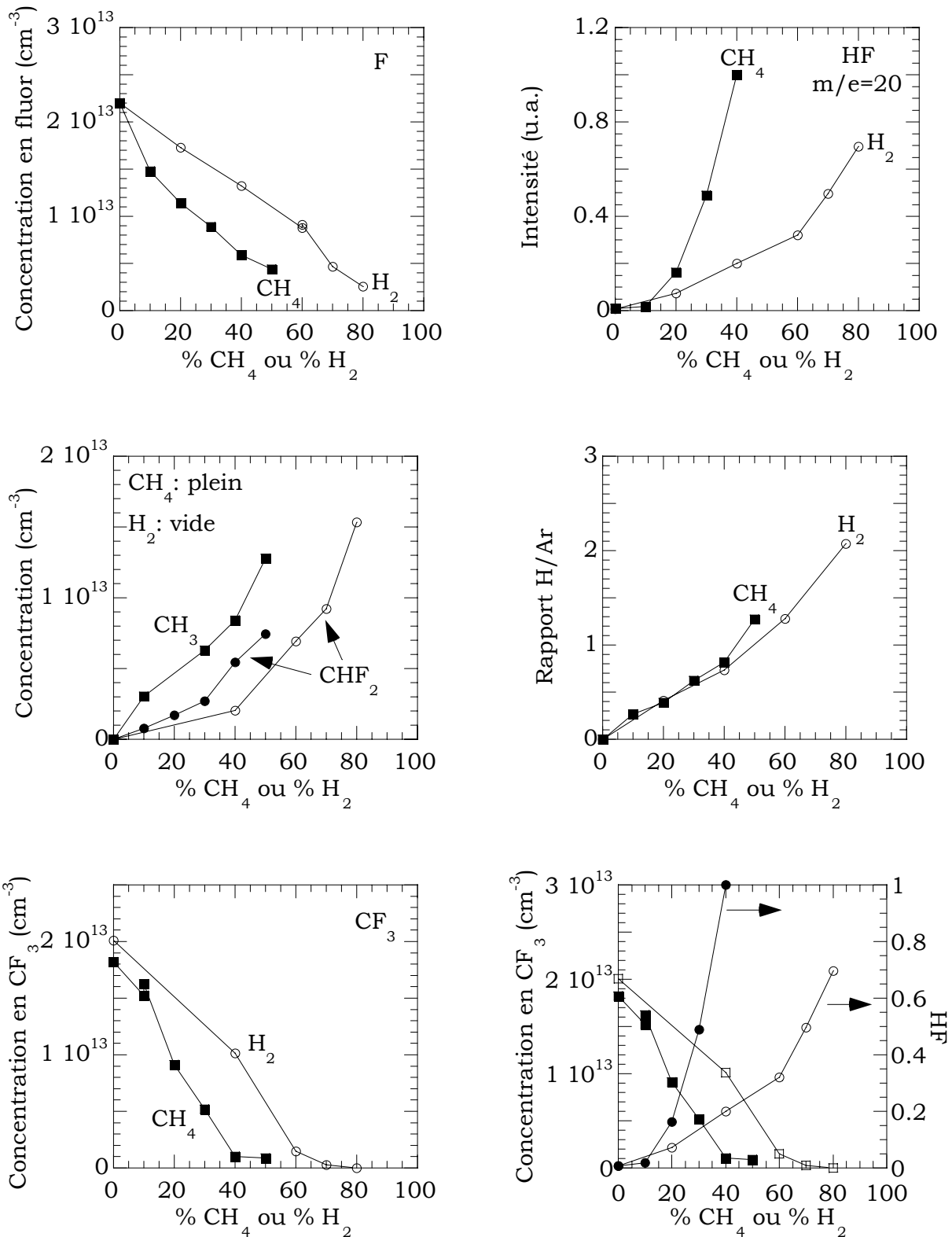
IV.2.2.2. Les espèces neutres

Sur les figures IV.19 sont représentées les évolutions des concentrations des différentes espèces détectées en faisant varier la teneur en méthane ou hydrogène mélangé à C_2F_6 .

Nous remarquons, dans un premier temps, une décroissance de la densité en fluor quand on augmente la part relative de gaz additionnel. Différents auteurs ont observé cette décroissance lors de l'ajout de H_2 à CF_4 , C_4F_8 [Doh96] et C_2F_6 , CHF_3 [Miyata96]. Dans un premier temps, cette diminution peut être imputée à la dilution du gaz fluorocarboné C_2F_6 . Cependant, cette décroissance est différente en fonction de l'additif. En effet, elle est plus rapide dans le cas des plasmas de mélange $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$.

D'autre part, en considérant les valeurs des taux de décomposition (plus élevés en $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$), il apparaît cohérent d'observer des concentrations en fluor (et CF_3) plus élevées dans les mélanges $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$ que dans $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$. Toutefois, cela ne suffit pas pour décrire dans chaque cas l'évolution des concentrations avec le pourcentage de chaque additif.

Dans la suite, nous allons discuter les évolutions des concentrations que nous avons observées.



Figures IV.19 : Evolution des différentes concentrations en radicaux en fonction de l'addition de CH₄ ou H₂ à C₂F₆ (1500 W, 5 mTorr, 190 msec).

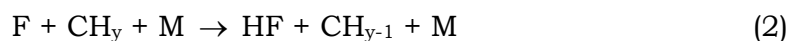
Nous avons pu suivre par spectrométrie de masse l'évolution de l'intensité du pic correspondant à la molécule HF. Nous remarquons une augmentation de l'intensité du pic HF quand on augmente le pourcentage de méthane ou d'hydrogène dans le mélange. De plus, cette augmentation est plus rapide quand CH₄ est ajouté à C₂F₆. Si on compare les deux figures précédentes, nous nous rendons compte qu'à une diminution de la concentration en fluor correspond une augmentation de l'intensité du pic HF. De plus, plus cette décroissance en fluor est prononcée, plus l'augmentation de HF est marquée. La présence de HF dans la phase gazeuse et son évolution opposée à celle du fluor suggère une consommation du fluor par l'hydrogène atomique en phase gazeuse ou éventuellement aux parois selon la réaction suivante [Miyata96] :



En outre, nous remarquons une augmentation très rapide de la densité en radicaux méthyles qui quadruple entre 10 et 40 % de méthane atteignant $1,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ dans ce dernier cas et devenant ainsi le radical détecté majoritaire. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que le taux de dissociation de la molécule CH₄ est quasiment constant avec l'ajout de méthane. Le radical méthyle n'est pas détecté dans les plasmas de C₂F₆/H₂. Ceci constitue la principale différence entre les plasmas à base de CH₄ et ceux à base de H₂.

On notera cependant que l'on détecte la raie moléculaire CH* par spectroscopie d'émission optique dans les deux types de plasma. Son intensité est toujours plus importante (d'un facteur deux) lors de l'addition de méthane. Comme nous l'avons suggéré dans le chapitre III, la présence de cette émission peut témoigner de l'existence d'espèces CH_y dans la décharge. Par conséquent, dans les décharges de C₂F₆/H₂, en tenant compte de ce dernier résultat et de l'absence de radicaux CH₃, il existe vraisemblablement des radicaux CH et CH₂ mais toutefois en quantité plus faible que dans les plasmas de C₂F₆/CH₄.

En considérant ce dernier élément, nous pouvons proposer un autre mécanisme de perte des atomes de fluor et de création de HF suivant la réaction [Den97] :



Ce mécanisme permettrait d'expliquer, entre autres, la plus forte décroissance de la concentration en fluor atomique observée lors de l'addition de méthane.

Nous avons aussi tracé l'évolution du rapport actinométrique H_y*/Ar en fonction du pourcentage du gaz additionnel. Nous observons une augmentation quasi linéaire du rapport avec la teneur en méthane ou hydrogène dans le mélange. En outre, cette

augmentation de H_γ^*/Ar est indépendante de la nature du gaz ajouté à C_2F_6 . Par conséquent, le taux de formation de la molécule HF par la réaction (1) devrait être plus faible en ajoutant du méthane que de l'hydrogène car la concentration en fluor y est plus faible. Ainsi, soit HF n'est pas formé majoritairement par la réaction (1), soit la fréquence de perte de HF est plus faible lors de l'addition de méthane. Or, HF est une molécule stable. De plus, la densité et la température électroniques sont identiques quel que soit l'additif. Par conséquent, il est peu probable que la fréquence de perte de HF soit différente en fonction du gaz ajouté. Ceci suggère que la molécule HF n'est pas majoritairement formée à partir de la réaction (1). Cependant, la réaction (2) n'est pas nécessairement le seul processus de formation de HF. Une question se pose : est-ce que HF peut être formé à partir d'une autre réaction que celles avancées plus haut ?

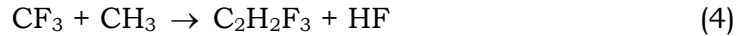
La densité en radicaux CF_3 montre une rapide diminution lors de l'addition de méthane ou d'hydrogène dans les mélanges, diminution qui ne peut être imputée au seul phénomène de dilution, notamment dans le cas des plasmas de C_2F_6/H_2 . Nous observons également une diminution similaire pour le radical CF_2 . Cette diminution de la concentration en radicaux CF_x est également rapportée dans la littérature lors de l'addition d'hydrogène à des gaz fluorocarbonés tels que CHF_3 [Takahashi96] [Kirmse96] ou CF_4 [Doh96] et lors de l'addition de CH_4 à C_4F_8 [Den97]. Le mécanisme habituellement proposé pour expliquer cette consommation, en plus de l'effet de dilution, est :



En traçant sur le même graphe les évolutions des concentrations en HF et en radicaux CF_3 , nous nous apercevons que les variations sont opposées. Ceci suggère que la réaction précédente (3) est un mécanisme important de perte pour les radicaux CF_3 et de formation pour la molécule HF. Ceci reste vrai si la concentration en hydrogène est suffisamment importante pour que cette réaction soit prépondérante. Cependant, nous ne disposons pas des concentrations absolues en hydrogène et ne pouvons, par conséquent, le prouver.

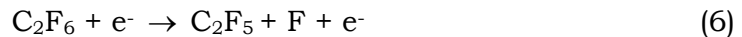
Nous observons des diminutions différentes pour la densité en radicaux CF_3 en fonction de l'additif. La décroissance est plus rapide lors de l'addition de CH_4 . Etant donné que la concentration en hydrogène atomique est identique pour un même pourcentage de CH_4 ou de H_2 , la réaction précédente ne peut expliquer à elle-seule cette différence d'évolution des concentrations en CF_3 . Deux solutions peuvent être envisagées :

- il existe une autre voie de création de HF et de perte de CF_3 qui existe seulement ou est plus importante lors de l'addition de méthane. Nous pouvons proposer la réaction :



- le coefficient de réaction aux parois n'est pas le même lors de l'ajout de méthane ou d'hydrogène puisque la composition du film déposé sur les parois du réacteur varie.

Il reste à savoir maintenant si cette augmentation de la concentration en HF par les deux dernières réactions (3) et (4) peut expliquer la diminution de la densité en fluor observée. Nous pouvons répondre par l'affirmative si nous considérons que le fluor est majoritairement créé par impact électronique à partir de CF_3 et C_2F_6 suivant les réactions :



en considérant k_1 et k_2 les constantes de réactions des deux mécanismes de création du fluor précédents. Les voies de perte du fluor envisageables sont le pompage et les réactions aux parois. Nous pouvons donc écrire l'équation bilan très simplifiée pour le fluor et nous obtenons :

$$[\text{F}] = \frac{k_2 \cdot n_e \cdot [\text{C}_2\text{F}_6] + k_1 \cdot n_e \cdot [\text{CF}_3]}{u_p}$$

où v_p représente la fréquence de perte totale, somme des fréquences de perte par pompage et aux parois. Le flux de neutres étant faible, la fréquence de perte aux parois domine devant celle relative au pompage.

Nous avons tracé la concentration en fluor en fonction de la concentration en radicaux CF_3 (figure IV.20). Nous observons une relation linéaire entre les deux grandeurs quel que soit le gaz additif. En considérant l'équation précédente, ce résultat s'explique d'une part si la réaction (5) est majoritaire par rapport à la réaction (6) et d'autre part si la fréquence de perte du fluor est constante quel que soit le plasma. Cette dernière hypothèse n'est pas impossible car le fluor est une espèce très réactive. Nous pouvons alors imaginer que le coefficient de collage sur la paroi est proche de 1. Dans ce cas-là, la fréquence de perte correspond à l'inverse du temps de diffusion aux parois fixé majoritairement par la pression maintenue constante dans toutes les conditions.

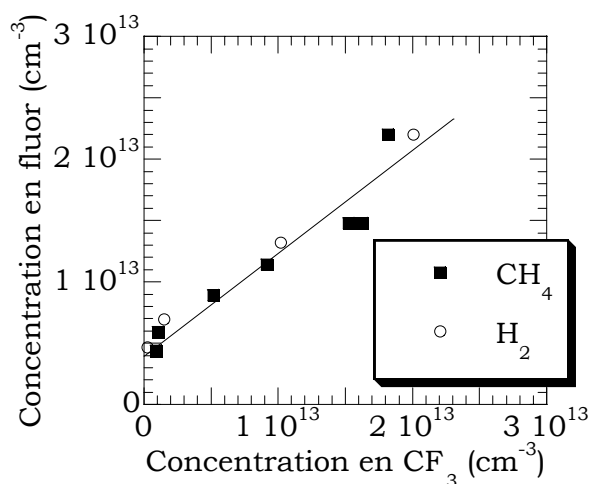


Figure IV.20 : Concentration en fluor atomique en fonction de la concentration en radicaux CF_3 pour différents plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 et C_2F_6/H_2 (1500 W, 10 mTorr).

Certaines espèces telles que $C_2H_yF_z$ ne sont présentes que dans les plasmas de C_2F_6/CH_4 et leur part relative augmente lors de l'addition de méthane. Compte-tenu du fait que les radicaux CH_y sont beaucoup plus abondants dans ce type de mélange, la formation des espèces $C_xH_yF_z$ pourrait être le résultat de recombinaisons entre espèces radicalaires selon la réaction suivante [Doh96] :

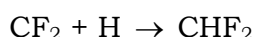


avec une éventuelle réaction avec un troisième corps (parois, molécule, ...).

La présence de ces espèces lourdes uniquement en plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 conforte la proposition de réaction (4).

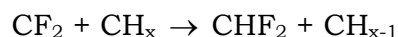
Les mesures par spectrométrie de masse ont mis en évidence la présence des radicaux CHF_2 quand on ajoute du méthane ou de l'hydrogène à C_2F_6 (cf. chapitre III).

La densité en radicaux CHF_2 augmente avec l'ajout de méthane ou d'hydrogène à C_2F_6 . Cette augmentation est plus rapide lors de l'addition de méthane au mélange et suit plus ou moins une allure opposée à celle observée pour le radical CF_2 . D'après ces observations, un mécanisme de perte de l'espèce CF_2 par réaction avec l'hydrogène atomique conduisant au radical CHF_2 peut être proposée :



Pour un même pourcentage de gaz additif, nous observons une concentration en CHF_2 légèrement plus importante lors de l'addition de méthane. Etant donné que la concentration en hydrogène atomique est identique et que la concentration en

radicaux CH_x est plus importante quand on ajoute du méthane, nous pouvons proposer la réaction suivante (en volume ou aux parois) :



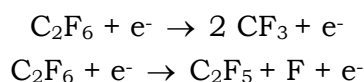
Nos résultats suggèrent que la molécule HF est le produit de nombreuses réactions. De plus, nous avons montré que la décroissance de la concentration en fluor semble être majoritairement due à une diminution de la concentration en radicaux CF_3 et non pas seulement à une consommation des atomes de fluor par l'hydrogène atomique ou les espèces CH_x .

Nous voyons que le problème est extrêmement complexe. Pour le résoudre, il faudrait écrire les équations bilan de chaque espèce en tenant compte de toutes les réactions de création et de perte. Ceci impose de connaître les coefficients de réactions correspondants, ce qui est impossible étant donné les nombreuses réactions aux parois.

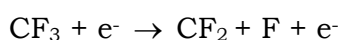
IV.2.2.3. Réactions proposées pour les plasmas de $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$

Un des effets de l'ajout de H_2 dans le mélange est de diluer le gaz fluorocarboné. Par conséquent, la concentration des produits issus de la dissociation de la molécule C_2F_6 diminue. Cependant, la dilution ne peut expliquer à elle seule les évolutions des différents radicaux détectés en fonction de l'ajout d'hydrogène. En effet, des réactions de recombinaison entre radicaux existent et sont clairement mises en évidence à travers la détection de la molécule HF et du radical CHF_2 .

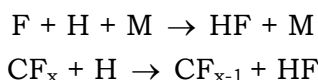
La molécule C_2F_6 est majoritairement dissociée par impact électronique suivant deux processus qui sont :



Dans notre réacteur ICP, le fluor atomique serait principalement formé par dissociation des radicaux CF_x sous impact électronique. Étant donné la relation linéaire existant entre les concentrations en fluor et en CF_3 , nous pouvons proposer que le fluor atomique est principalement formé à partir de la dissociation électronique du radical CF_3 selon la réaction :

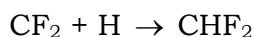


La présence et l'augmentation de la concentration de la molécule HF lors de l'ajout d'hydrogène au mélange permet d'envisager les réactions suivantes :



En suggérant que le second mécanisme est un mécanisme majoritaire de perte de CF_3 et de création de HF. La décroissance du fluor atomique en ajoutant le gaz additif s'explique alors par la décroissance de la concentration en CF_3 en considérant que le mécanisme de création majoritaire du fluor est un mécanisme de dissociation électronique du radical CF_3 .

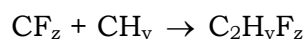
De plus, la détection de l'espèce CHF_2 ainsi que l'évolution de sa concentration opposée à celle de l'espèce CF_2 permet de proposer comme possible mécanisme de création de ce radical la réaction suivante :



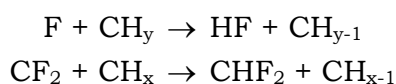
IV.2.2.4. Réactions proposées pour les plasmas de $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$

Nous avons montré que, pour un pourcentage donné de gaz additif, la concentration en hydrogène atomique est identique. Par conséquent, les réactions envisagées pour les plasmas de $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$ restent valables dans les plasmas de $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$.

Les espèces $\text{C}_2\text{H}_y\text{F}_z$ sont observées lors de l'addition de méthane ainsi que les radicaux CH_3 , les deux espèces étant absentes dans les plasmas de $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$. On peut alors proposer la réaction suivante comme mécanisme de perte pour les radicaux CF_z :



Comme les espèces CH_y sont plus abondantes dans les plasmas de mélange $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$, nous pouvons aussi envisager les réactions :



La liste des réactions n'est pas exhaustive mais permet d'expliquer la décroissance plus rapide des concentrations en radicaux CF_x , en fluor atomique ainsi que l'augmentation plus importante des densités en espèces CHF_2 et HF observées dans les plasmas de $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$ comparé aux plasmas de $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$.

IV.2.2.5. Les ions dans les plasmas de mélange C_2F_6/CH_4

Nous détectons les ions des mêmes familles que les neutres que nous avons préalablement suivis : CF_x^+ , $C_xF_y^+$, $C_xF_yH_z^+$, $C_xH_y^+$ ainsi que les ions F^+ , HF^+ et H_2F^+ . Peu d'études traitent de la composition ionique dans les plasmas fluorocarbonés. On retiendra que les ions principalement observés sont CF_x^+ , C^+ , F^+ , HF^+ et H_2F^+ [Kirmse94] [Chinzei96b].

Nous avons montré que le flux ionique est identique quel que soit le mélange gazeux. Par conséquent, les populations relatives ioniques présentées ici sont directement proportionnelles aux flux ioniques correspondants à la surface de l'échantillon.

Tout d'abord, nous remarquons sur la figure IV.21 une diminution de la population relative en ions CF_x^+ quand on ajoute du méthane au mélange. Cette décroissance est beaucoup plus prononcée pour l'ion CF_3^+ . Ces évolutions sont proches de celles observées pour les radicaux correspondants suggérant que le mécanisme principal de création des ions CF_x^+ est l'ionisation directe des espèces neutres CF_x .

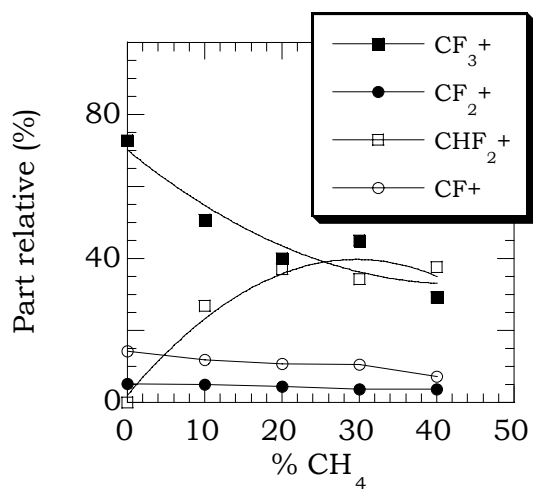


Figure IV.21 : Part relative en ions pour des plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 (1500 W, 10 mTorr).

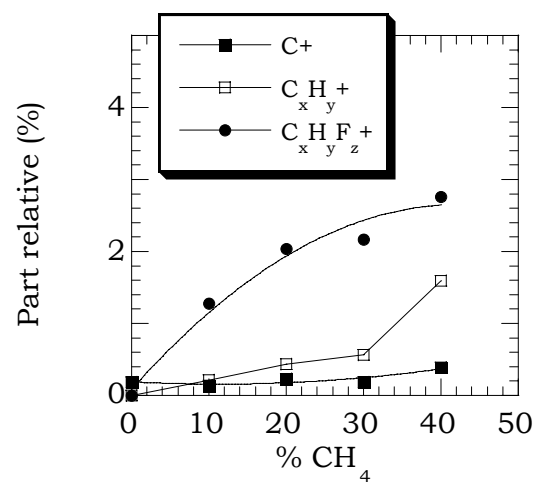


Figure IV.22 : Composition C^+ et somme des contributions en ions $C_xH_y^+$ et $C_xH_yF_z^+$ pour des plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 (1500 W, 10 mTorr).

Cette diminution du flux en ions CF_x^+ lors de l'addition de méthane s'accompagne de l'apparition de l'ion CHF_2^+ . Dans un premier temps, sa population relative augmente rapidement pour atteindre 40 % de la totalité des ions pour 20 % de méthane. Au delà, nous observons un plateau et les deux ions CHF_2^+ et CF_3^+ se partagent alors plus de 80 % de la population ionique totale. Etant donné l'évolution

de la densité du radical CHF_2 avec l'ajout de CH_4 au mélange, un mécanisme probable de création de l'ion CHF_2^+ semble être l'ionisation directe du radical sus-cité. Cependant, le plateau observé au-delà de 20 % de méthane pour l'ion CHF_2^+ semble indiquer qu'il existe d'autres processus de création de cet ion, comme par exemple l'ionisation dissociative d'espèces $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ ou encore des réactions ions-neutres

Nous observons sur la figure IV.22 une augmentation très nette de la concentration en ions $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z^+$ et C_xH_y^+ , évolutions identiques à celles obtenues pour les espèces neutres correspondantes $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ et C_xH_y . Ceci suggère, comme précédemment pour les autres ions détectés, que la création des ces ions hydrofluorocarbonés est due majoritairement à l'ionisation directe des neutres radicalaires correspondants.

La concentration en ions C^+ est très faible et ne semble pas évoluer avec l'ajout de méthane. Il est par conséquent difficile de conclure sur une augmentation éventuelle de la densité en carbone atomique avec CH_4 d'autant plus que le mécanisme de formation de l'ion C^+ n'est pas connu. Par conséquent, dans la suite de l'étude, nous n'effectuerons pas de suivi de la concentration de cet ion en fonction des différents paramètres.

Nous observons aussi, quand le pourcentage de méthane croît, une augmentation de la population relative en ions HF^+ et une décroissance de la concentration en ions F^+ (figure IV.23). Ces évolutions sont en accord avec celles observées pour les neutres HF et F . L'hypothèse de création des ions HF^+ et F^+ par ionisation directe des espèces HF et F respectivement peut être proposée. Notons que la part relative de chacun des ions est très faible et inférieure à 0,3 %.

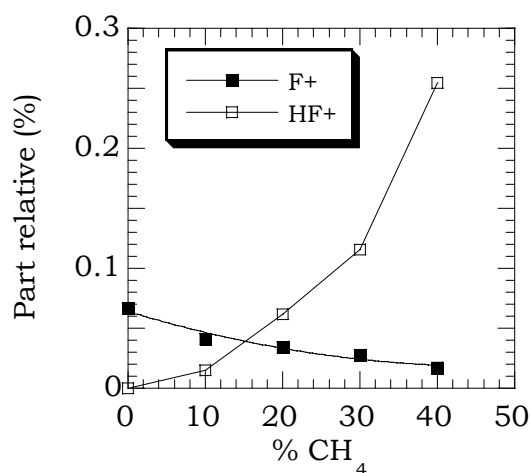


Figure IV.23 : Part relative en ions F^+ et HF^+ pour des plasmas de mélange $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$ (1500 W, 10 mTorr).

Enfin, il est important de remarquer, lors de l'ajout de méthane, une défluoration des ions. En effet, la population en ions aux rapports F/C élevés tel que CF_3^+ décroît au profit d'ions moins fluorés et, qui plus est, hydrogénés tel que CHF_2^+ .

IV.2.3. Discussion et conclusion

L'addition d'hydrogène ou de méthane à C_2F_6 permet d'augmenter considérablement la sélectivité de gravure résultant d'une diminution plus rapide de la vitesse de gravure du silicium par rapport à celle de l'oxyde. Pour un même pourcentage de gaz additif, les plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 conduisent toujours à une sélectivité plus importante.

L'ajout d'hydrogène ou de méthane à C_2F_6 décroît la concentration en fluor atomique ainsi que celles en radicaux CF_x dans le plasma. Cette diminution en fluor atomique s'accompagne d'une diminution de la vitesse de gravure du silicium. De plus, cette décroissance est d'autant plus rapide que la diminution de la densité en fluor est prononcée. Parallèlement, à une diminution de la vitesse de gravure du Si correspond aussi une augmentation de l'épaisseur de la couche (CF_x) à la surface du silicium. Dans l'étude du mélange C_2F_6/H_2 , nous observons une diminution de la vitesse de gravure du Si alors que l'épaisseur de la couche (CF_x) évolue très peu. Ce résultat constitue une opportunité pour étudier l'effet de la concentration en fluor principal précurseur de gravure du silicium.

Dans un premier temps, en traçant la vitesse de gravure du silicium en fonction de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée sur la figure IV.24, nous voyons apparaître une relation quasiment linéaire pour chacun des additifs. Cependant, la différence de pente montre que l'épaisseur de la couche (CF_x) n'est pas le seul facteur limitant la gravure du silicium. En particulier, en C_2F_6/H_2 , nous observons une forte variation de la vitesse de gravure alors que l'épaisseur du film (CF_x) varie peu.

Sur la figure IV.25, sont représentées les vitesses de gravure en fonction de la concentration en fluor dans le plasma. Nous voyons que la vitesse de gravure du silicium dans le cas des plasmas de mélange C_2F_6/H_2 semble proportionnelle à la concentration en fluor atomique. Pour les plasmas de C_2F_6/CH_4 , nous n'observons pas de relation linéaire. Par conséquent, nous venons de mettre en évidence que lorsque l'épaisseur du film (CF_x) est quasiment constante, la vitesse de gravure du silicium est déterminée par la concentration en fluor atomique dans la décharge ; c'est le cas lors de l'addition d'hydrogène à C_2F_6 . Quand cette épaisseur évolue, il convient de prendre en compte l'épaisseur du film (CF_x) et la concentration en fluor dans le plasma.

Ces observations indiquent clairement que l'épaisseur de la couche superficielle et la concentration en fluor atomique sont les deux éléments indissociables à considérer dans la gravure du silicium.

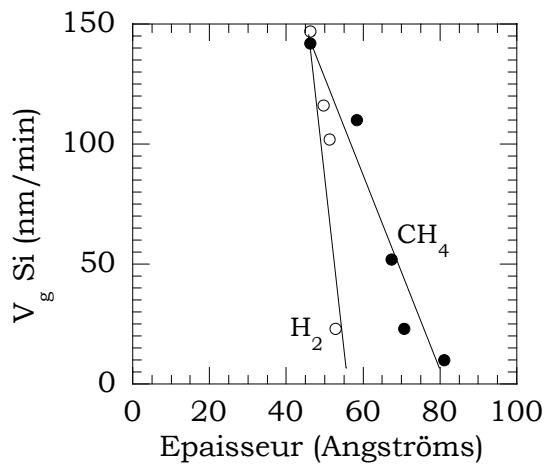


Figure IV.24 : Vitesse de gravure du silicium en fonction de l'épaisseur du film (CF_x) à la surface du silicium pour les deux additifs (CH_4 ou H_2) au gaz C_2F_6 .

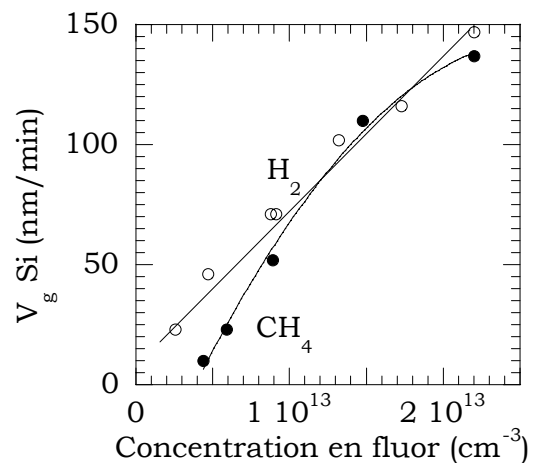


Figure IV.25 : Vitesse de gravure du silicium en fonction de l'épaisseur de la concentration en fluor pour les deux additifs (CH_4 ou H_2) au gaz C_2F_6 .

L'ajout de H_2 et CH_4 fait apparaître de nouvelles espèces jamais mentionnées dans la littérature telles que CHF_2 ou CH_3 (seulement en plasmas de mélange C_2F_6/CH_4). Leurs concentrations ont des évolutions opposées à celle de la vitesse de gravure du silicium suggérant que ces espèces radicalaires peuvent, au même titre que les radicaux CF_x faiblement fluorés, participer à la croissance du dépôt et ainsi limiter la gravure du silicium. A ce titre, nous avons remarqué que la vitesse de gravure du silicium est d'autant plus faible que la teneur en espèces CHF_2 est élevée dans la décharge. Cette observation semble venir confirmer la remarque faite dans le paragraphe IV.1.6. selon laquelle les radicaux CHF_2 seraient les principales espèces limitant la gravure du silicium.

Nous pouvons maintenant nous demander pour quelle raison l'épaisseur du film (CF_x) n'évolue pas en plasmas de C_2F_6/H_2 . Autrement dit qu'est-ce qui gouverne l'épaisseur de la couche fluorocarbonée ? Nous remarquons que la densité en fluor atomique diminue et la concentration en espèces CHF_2 augmente avec l'ajout de H_2 .

Ainsi, pour rendre compte de la compétition dépôt-gravure du film fluorocarboné, nous avons choisi de comptabiliser un à un tous les atomes de carbone, atomes favorisant le dépôt, et d'autre part tous les atomes de fluor qui permettent l'élimination du carbone. Par exemple, le radical CF_3 apporte un atome de carbone et trois atomes de fluor. Nous supposons que le produit de gravure du carbone est CF_4 . En outre, le fluor peut également être consommé par l'hydrogène présent dans le film pour former HF . Pour faire apparaître cette consommation, nous avons considéré que l'hydrogène participait au dépôt, l'hydrogène étant pondéré d'un facteur 0,25 par

rapport au carbone. Ainsi, nous définissons un rapport rendant compte de la compétition dépôt-gravure du film fluorocarboné qui s'exprime comme suit :

$$\left[\frac{C+H}{F} \right]_{\text{PLASMA}} = \frac{CF+CF_2+CF_3+1,75 \times CH_3+1,25 \times CHF_2}{CF+2 \times CF_2+3 \times CF_3+F+2 \times CHF_2}$$

Nous n'avons pas tenu compte de la quantité d'hydrogène dans le plasma étant donné que sa concentration n'a pas pu être déterminée. D'ailleurs, nous avons vu que la quantité d'hydrogène ne dépendait pas de l'additif pour un pourcentage donné. Par conséquent, nous pouvons supposer que l'effet de l'hydrogène atomique sur la croissance du film (CF_x) est identique pour les deux additifs. En outre, les espèces lourdes ($C_xH_yF_z$) non suivies par spectrométrie de masse n'ont pas été prises en compte dans le rapport. Nous avons donc calculé ce rapport pour les plasmas de mélanges C_2F_6/H_2 et C_2F_6/CH_4 que nous avons reporté sur la figure IV-26. Nous remarquons une légère augmentation lors de l'ajout d'hydrogène tandis que cette augmentation est beaucoup plus rapide en ajoutant du méthane. Ces évolutions suivent les variations des épaisseurs de la couche fluorocarbonée (CF_x) sur silicium (figure IV.26).

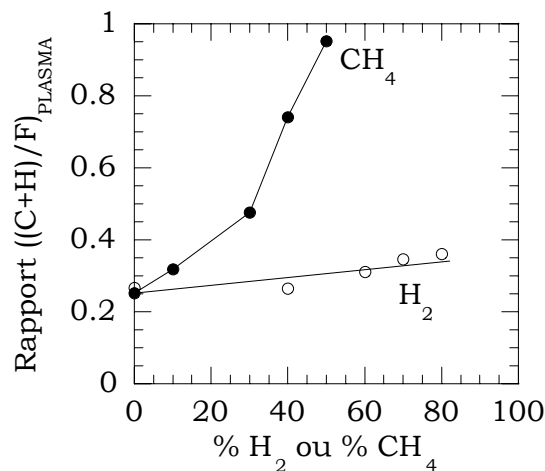


Figure IV.26 : Rapport $[(C+H)/F]_{\text{PLASMA}}$ des neutres radicalaires en fonction de l'ajout d'hydrogène ou de méthane au gaz C_2F_6 (1500 W, 10 mTorr, 40 sccm).

Ainsi, bien que ce rapport soit "simpliste" (il suppose un même coefficient de collage pour toutes les espèces et certaines espèces sont négligées), il semble donner une bonne représentation de la compétition dépôt-gravure régissant la formation de cette couche. Il apparaît donc qu'il faille comptabiliser pour rendre compte de ce phénomène :

- tous les radicaux hydrofluorocarbonés et carbonés

- les atomes de fluor apportés par ces radicaux en plus du fluor atomique présent dans la phase gazeuse.

En ce qui concerne la gravure de l'oxyde de silicium, nous avons observé une décroissance de la vitesse de gravure lorsqu'on ajoute H_2 ou CH_4 bien que le flux d'ions soit constant.

Par ailleurs, la surface de l'oxyde ne varie pas en fonction de l'ajout de l'additif bien que la composition du plasma soit fortement modifiée comme nous venons de le rappeler.

En revanche, nous avons remarqué que le plasma s'enrichit en espèces au rapport F/C plus faible tant du point de vue de la population en neutres que celle en ions. Ces résultats peuvent en partie expliquer les variations de la vitesse de gravure comme le proposent Li et al. pour les ions [Li99]. Ceci sera discuté plus en détail dans le chapitre VII.

IV.3. Influence du gaz fluorocarboné mélangé à CH_4 ou H_2

Les vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium ont été déterminées dans différents mélanges de gaz fluorocarbonés (CF_4 , C_2F_6 et CHF_3) avec du méthane ou de l'hydrogène. Dans un premier temps, nous allons observer l'effet du gaz fluorocarboné sur les vitesses de gravure des deux matériaux lorsqu'ils sont mélangés à CH_4 . Ensuite, nous réunirons l'ensemble des résultats obtenus et dégagerons quelques tendances sur la gravure sélective de l'oxyde. En particulier, nous tenterons de déterminer le gaz qui offre le meilleur couple (vitesse de gravure du SiO_2 , sélectivité).

IV.3.1. Vitesse de gravure et sélectivité

IV.3.1.1. Effet du gaz fluorocarboné

La figure IV.27 montre les vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium en fonction du pourcentage de méthane mélangé à CF_4 , C_2F_6 et CHF_3 . On observe une diminution de la vitesse de gravure de l'oxyde pour les trois types de gaz lors de l'addition de méthane. Quel que soit l'ajout de CH_4 , les vitesses atteintes sont toujours les plus élevées en C_2F_6/CH_4 et les plus faibles en CHF_3/CH_4 . La diminution de la vitesse de gravure du silicium est plus rapide que celle de l'oxyde conduisant à une amélioration de la sélectivité avec l'ajout de méthane (figure IV.28). Cette augmentation est très prononcée pour le mélange CHF_3/CH_4 .

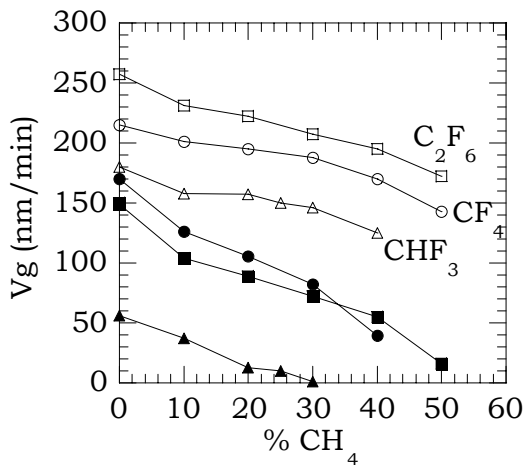


Figure IV.27 : Vitesses de gravure de SiO₂ et Si dans différents mélanges gazeux (1500 W, 10 mTorr, 190 msec).

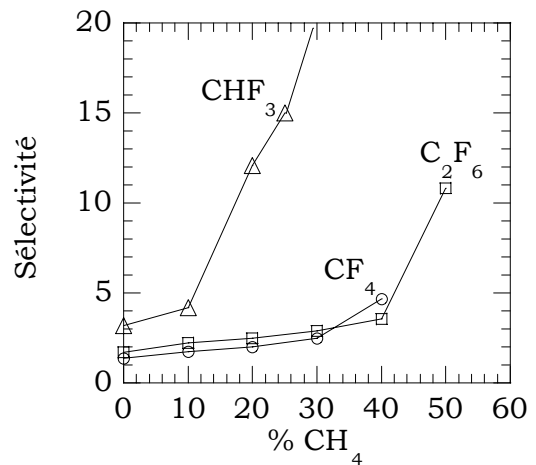


Figure IV.28 : Sélectivités de gravure pour différents mélanges gazeux (1500 W, 10 mTorr, 190 msec).

IV.3.1.2. Sélectivité et molécule de départ

Généralement, la sélectivité de gravure est liée au rapport F/C des différents radicaux présents dans le décharge [Coburn79]. La sélectivité est d'autant plus élevée que le rapport F/C de la molécule injectée dans le réacteur est important. C'est la raison pour laquelle, dans un premier temps, nous avons tracé les sélectivités de gravure calculées en fonction du rapport C/F du mélange gazeux. Le résultat est présenté sur la figure IV.29 où nous notons qu'il n'existe pas de relation directe entre sélectivité et rapport C/F. En effet, comme nous l'avons vu précédemment dans l'étude en fonction du gaz, les gaz CHF₃ et C₂F₆ ont un rapport F/C équivalent mais les plasmas respectifs conduisent à des sélectivités très différentes. Il convient alors de prendre en compte l'hydrogène contenu dans la molécule de CHF₃.

Nous avons vu que l'hydrogène atomique diminuait la concentration en fluor atomique directement en formant HF ou indirectement en diminuant la concentration en espèces CF₃. L'hydrogène atomique diminue donc la concentration en fluor dans le plasma et contribue, de manière indirecte, à augmenter la sélectivité. Sur la figure IV.30 est représentée la sélectivité de gravure en fonction du rapport (C+H)/F. Nous remarquons une relation linéaire entre ces deux grandeurs jusqu'à une certaine valeur de (C+H)/F qui avoisine l'unité. Au-delà de ce seuil, nous observons une rupture de pente avec une augmentation très rapide de la sélectivité qui correspond à une vitesse de gravure du silicium proche de zéro. Il est ainsi possible à partir d'un mélange de gaz de départ d'estimer grossièrement la sélectivité de gravure SiO₂/Si. Notons que cette relation est obtenue à puissance source, pression, énergie des ions et temps de résidence constants. Il est évident que si l'on varie un de ces paramètres (hormis l'énergie des ions car la sélectivité ne varie pas), la relation n'est pas

conservée. En outre, elle ne permet qu'une estimation grossière de la sélectivité et la rupture de pente reste inexpliquée. Une analyse du plasma paraît donc justifiée pour comprendre les évolutions des vitesses de gravure et de la sélectivité.

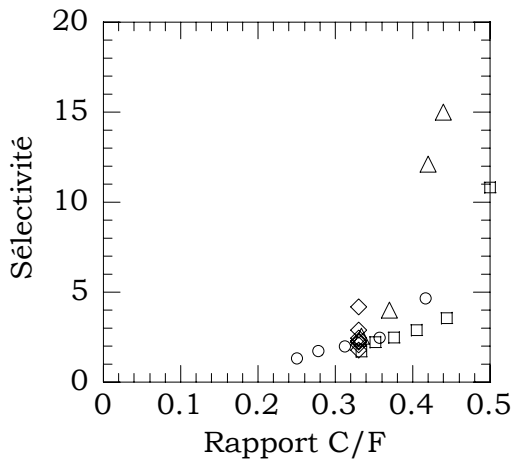


Figure IV.29 : Sélectivité en fonction du rapport C/F de la molécule de départ.

C_2F_6/CH_4 : carrés
 CF_4/CH_4 : ronds

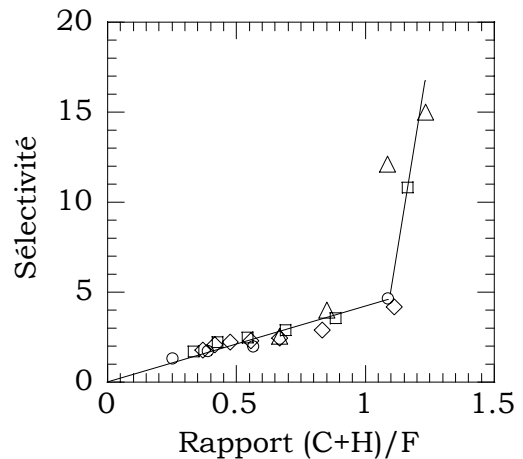


Figure IV.30 : Sélectivité en fonction du rapport (C+H)/F de la molécule de départ.

C_2F_6/H_2 : losanges
 CHF_3/CH_4 : triangles

IV.3.1.3. Sélectivité et vitesse de gravure de SiO_2

Afin de faire le meilleur compromis entre vitesse de gravure du SiO_2 élevée et sélectivité importante, nous avons représenté ces deux grandeurs l'une en fonction de l'autre pour les différents mélanges étudiés (figure IV.31). Grossièrement, nous observons une relation unique entre vitesse de gravure de l'oxyde et sélectivité indiquant que la molécule de départ (CF_4 , CHF_3 ou C_2F_6) n'a aucune influence sur le couple (V_g , S). Ceci semble mieux vérifié pour des sélectivités importantes. Seule la quantité de gaz additif doit être ajustée pour atteindre la sélectivité demandée. Pour une sélectivité donnée, il n'existe alors qu'une valeur de vitesse de gravure. Le couple (V_g , S) est unique et peut être obtenu avec n'importe quel gaz fluorocarboné mélangé à CH_4 ou H_2 . En d'autres termes, changer le gaz fluorocarboné ne permet pas à la fois d'améliorer sélectivité et vitesse de gravure de l'oxyde.

Dans le détail, nous pouvons toutefois remarquer que les plasmas de CF_4/CH_4 offrent une plus faible vitesse de gravure que les autres mélanges pour des sélectivités équivalentes.

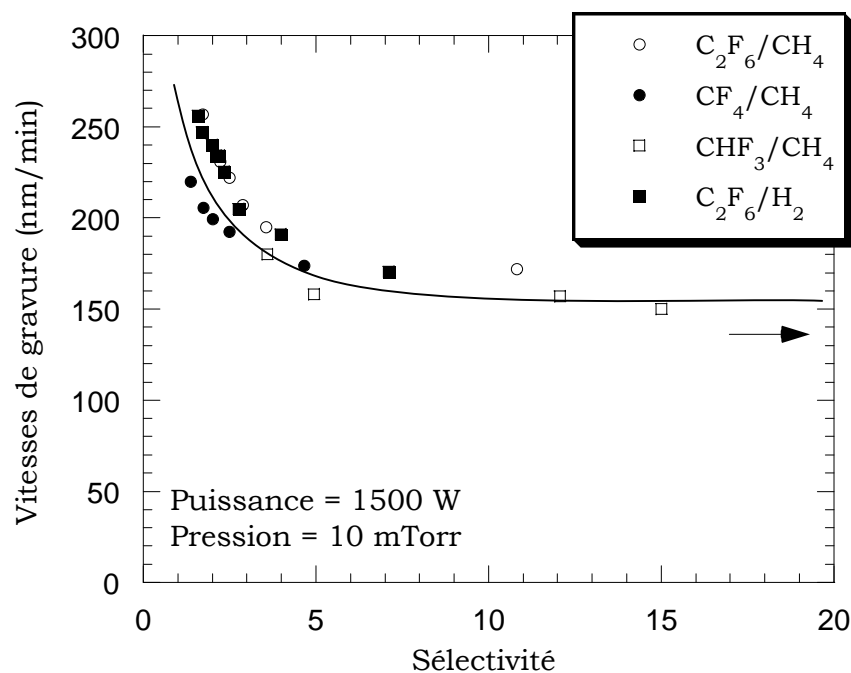


Figure IV.31 : Vitesse de gravure de l'oxyde de silicium en fonction de la sélectivité de gravure pour différents mélanges gazeux (1500 W, 10 mTorr, 190 msec).

Le fait de trouver une relation entre sélectivité et vitesse de gravure de l'oxyde quel que soit le gaz fluorocarboné de départ suggère que les gaz injectés sont fortement dissociés et que les plasmas sont majoritairement contrôlés par les recombinaisons entre espèces dissociées. Ainsi, si des plasmas de mélanges différents mènent à un seul couple (V_g , S), les plasmas correspondants doivent présenter des similitudes permettant d'expliquer ce comportement.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons, dans un premier temps, étudié l'influence du gaz fluorocarboné (CF₄, CHF₃, C₂F₆) sur la gravure de l'oxyde et du silicium. La dépendance de la vitesse de gravure de SiO₂ avec l'énergie des ions dans le régime de saturation a été discutée en s'appuyant sur les deux principaux modèles admis. Nous avons pu ainsi mettre en évidence que, dans ce régime, la vitesse de gravure de l'oxyde ne dépend pas uniquement du flux énergétique mais aussi de la "chimie" de la décharge (neutres radicalaires et ions).

Dans un deuxième temps, l'influence de l'additif (H₂ ou CH₄) à C₂F₆ a été étudiée. Nous avons vérifié que l'ajout d'un gaz hydrogéné à un gaz fluorocarboné permet d'améliorer la sélectivité de gravure. Pour un même pourcentage d'additif, l'ajout de

méthane conduit à un accroissement plus important de la sélectivité que l'addition d'hydrogène.

En outre, dans le cadre de la gravure du silicium, nous avons relié l'épaisseur de la couche fluorocarbonée (CF_x) au rapport $[(C+H)/F]_{PLASMA}$ des radicaux du plasma, rapport qui rend compte de la compétition dépôt-gravure du film (CF_x).

Enfin, une dernière étude a montré qu'il existe vraisemblablement une relation unique entre la vitesse de gravure de l'oxyde et la sélectivité. Cette relation indique clairement que, pour atteindre des sélectivités importantes, le gaz fluorocarboné mélangé à CH_4 ou H_2 importe peu. Seule la proportion en gaz additif doit être ajustée.

x

CHAPITRE V

EFFET DU TEMPS DE RESIDENCE

Dans ce chapitre, nous étudions l'influence du temps de résidence sur la gravure de SiO₂ et Si pour deux mélanges de gaz C₂F₆/CH₄. Après avoir présenté l'intérêt d'abaisser le temps de résidence, nous présenterons les résultats d'analyse du plasma puis nous focaliserons notre attention sur les mécanismes de gravure.

V.1. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il existe une relation unique entre vitesse de gravure de l'oxyde et sélectivité, ceci quel que soit le gaz fluorocarboné mélangé au méthane ou à l'hydrogène. De plus, l'étude du plasma a mis en évidence la présence d'espèces issues de la recombinaison entre les différents fragments des molécules de départ. Ces trois informations tendent à émettre l'hypothèse que, dans ces conditions expérimentales, la composition du plasma est plus ou moins contrôlée par les recombinaisons entre espèces.

En partant de cette hypothèse, nous avons eu l'idée de modifier le temps de résidence du gaz dans l'enceinte de manière à favoriser ou limiter les recombinaisons ou la fragmentation des gaz. En outre, Ephrath et al. annoncent que diminuer le temps de résidence permet d'accroître la sélectivité de gravure (réacteur RIE) [Ephrath82].

Nous avons effectué cette étude en faisant varier le débit des gaz injectés dans le réacteur entre 10 et 100 sccm, ce qui correspond à des temps de résidence (t_R) de 750 et 75 msec respectivement. La puissance source est maintenue à 1500 W afin de conserver de grandes vitesses de gravure de l'oxyde. Par contre, la pression, réduite à 5 mTorr, permet d'accroître le flux d'ions comme l'a montré L. Rolland [Rolland00]. En accord avec l'étude précédente, le mélange C₂F₆/CH₄ est choisi pour cette étude puisqu'il offre la fenêtre (vitesse de gravure de l'oxyde – sélectivité) la plus large comparée aux autres gaz.

V.2. Vitesses de gravure et sélectivités

L'évolution des vitesses de gravure pour l'oxyde et le silicium en fonction du temps de résidence est représentée sur la figure V.1. Trois mélanges gazeux en fonction de l'ajout de méthane dans C₂F₆/CH₄ ont été étudiés.

Tout d'abord, nous observons, comme précédemment, une gravure de l'oxyde plus lente lors de l'ajout de CH₄ à C₂F₆. De plus, nous remarquons que la vitesse de gravure du matériau diminue quand le temps de résidence augmente, et ceci quelle

que soit l'addition de méthane au mélange. Par exemple, pour un mélange contenant 40 % de méthane, la vitesse de gravure est multipliée par 1,5 quand le temps de résidence est divisé par 10.

En ce qui concerne la gravure du silicium, le comportement diffère. Pour un plasma de C_2F_6 pur, nous observons une évolution similaire à celle de l'oxyde, i.e. une diminution de la vitesse de gravure en augmentant le temps de résidence. A l'opposé, l'ajout de 30 % de méthane fait apparaître une augmentation de cette même vitesse avec un effet plus prononcé lors de l'addition de 40 % de CH_4 .

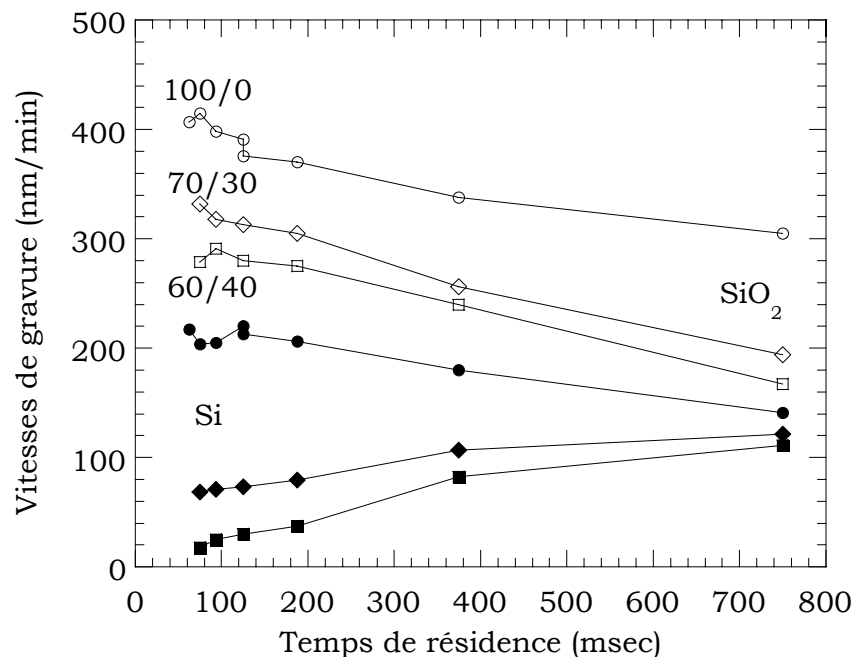


Figure V.1 : Vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium en fonction du temps de résidence pour différents mélanges C_2F_6/CH_4 (1500 W, 5 mTorr, 220 eV).

Les sélectivités de gravure correspondantes sont représentées sur la figure V.2. Nous n'observons aucune évolution de la sélectivité en plasma de C_2F_6 pur quel que soit le temps de résidence indiquant que les vitesses de gravure pour les deux matériaux en fonction de t_R ont exactement le même comportement. En revanche, l'addition de méthane (30 %) conduit à une légère augmentation de la sélectivité quand le temps de résidence diminue, doublant entre 750 et 75 msec. L'effet est nettement plus marqué en plasmas de mélange 60/40 où nous constatons que la sélectivité est multipliée par 12 quand le temps de résidence est divisé par 10 atteignant plus de 15 pour $t_R = 75$ msec.

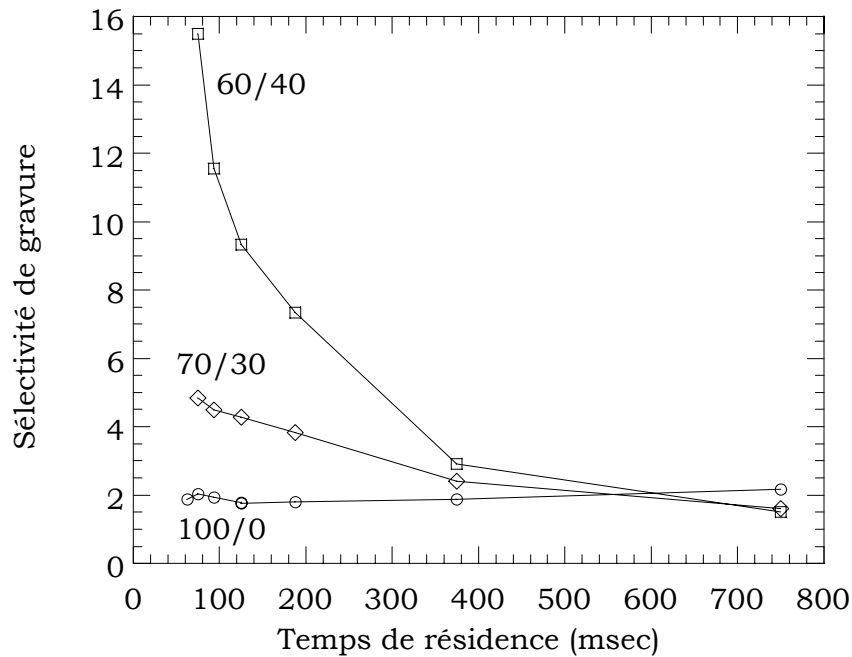


Figure V.2 : Sélectivité de gravure en fonction du temps de résidence pour différents mélanges C_2F_6/CH_4 (1500 W, 5 mTorr, 220 eV).

Il est intéressant de noter que l'évolution de la sélectivité de gravure en fonction de l'ajout de méthane dépend du temps de résidence. En effet, pour deux temps de résidence donnés, l'évolution de la sélectivité avec l'ajout de méthane à C_2F_6 est différente. Ainsi, nous remarquons que l'augmentation de la sélectivité avec l'ajout de méthane est d'autant plus rapide que le temps de résidence du gaz dans l'enceinte est faible. En particulier, nous notons que pour un temps de résidence de 750 msec l'ajout de méthane n'a aucun effet sur la sélectivité de gravure. En effet, dans ce cas de figure, les vitesses de gravure du silicium et de l'oxyde diminuent avec l'addition de CH_4 mais cette diminution est indépendante du matériau.

Cet élément fournit peut-être une explication concernant la faible augmentation de la sélectivité lors de l'ajout de H_2 à C_2F_6 en comparaison avec les données disponibles dans la littérature. En effet, plusieurs auteurs observent un accroissement considérable de la sélectivité lors de l'ajout de H_2 passant de 2 à 10 entre un plasma de gaz pur et un plasma contenant 30 % d'hydrogène [Horiike95] [Chinzei96] [Doh96]. Ces mêmes auteurs ne mentionnent pas le temps de résidence du gaz dans la description de leur dispositif expérimental. Vu les résultats obtenus en C_2F_6/CH_4 , nous pouvons envisager que pour des temps de résidence faibles l'ajout de H_2 à C_2F_6 conduirait à une augmentation plus rapide de la sélectivité. On se rapprocherait alors vraisemblablement des conditions expérimentales utilisées par les différents auteurs susnommés.

V.3. Flux d'ions et EEDF

Comme nous l'avons montré dans le chapitre III, le flux d'ions ne peut être déterminé par sonde de Langmuir dans le cas de plasmas très électronégatifs tels que C_2F_6 pur. Par contre, nous avons pu le mesurer dans le cas de plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 contenant 40 % de méthane pour les différents temps de résidence étudiés. Les fonctions de distribution en énergie des électrons (FDEE) correspondantes sont représentées sur la figure V.3. Nous remarquons que le temps de résidence ne modifie pas les FDEE. Par conséquent, la densité électronique et la température électronique sont constantes quel que soit t_R dans les plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 (60/40).

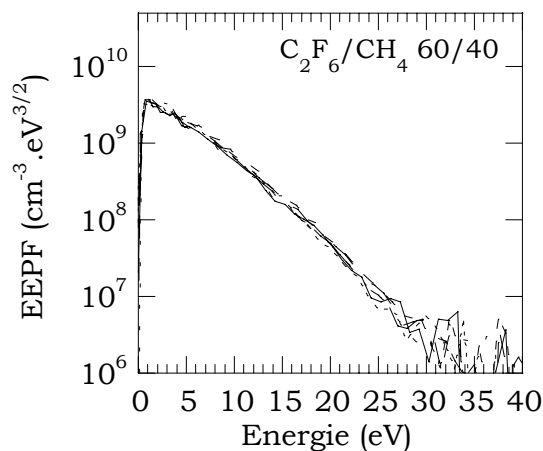


Figure V.3 : Fonctions de distribution en énergie des électrons pour six temps de résidence différents (75-750 msec) en plasmas de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 5 mTorr).

Il s'ensuit que le flux d'ions est constant quel que soit le temps de résidence dans ce type de mélange. Ceci est vérifié lorsque l'on trace la puissance délivrée au substrat en fonction de l'énergie des ions (figure V.4) où nous constatons une relation linéaire entre les deux grandeurs.

En reportant sur le même graphique les points expérimentaux correspondants aux plasmas de C_2F_6 pur pour différents temps de résidence, nous remarquons que ces points se placent sur la droite précédente. Ceci indique qu'à 5 mTorr le flux d'ions moyen est identique quel que soit le mélange gazeux (du moins entre C_2F_6 pur et C_2F_6/CH_4 contenant 40 % de méthane) et quel que soit le temps de résidence. Ce résultat est important puisqu'il permettra par la suite de s'affranchir de l'effet du flux d'ions sur les évolutions observées pour les vitesses de gravure.

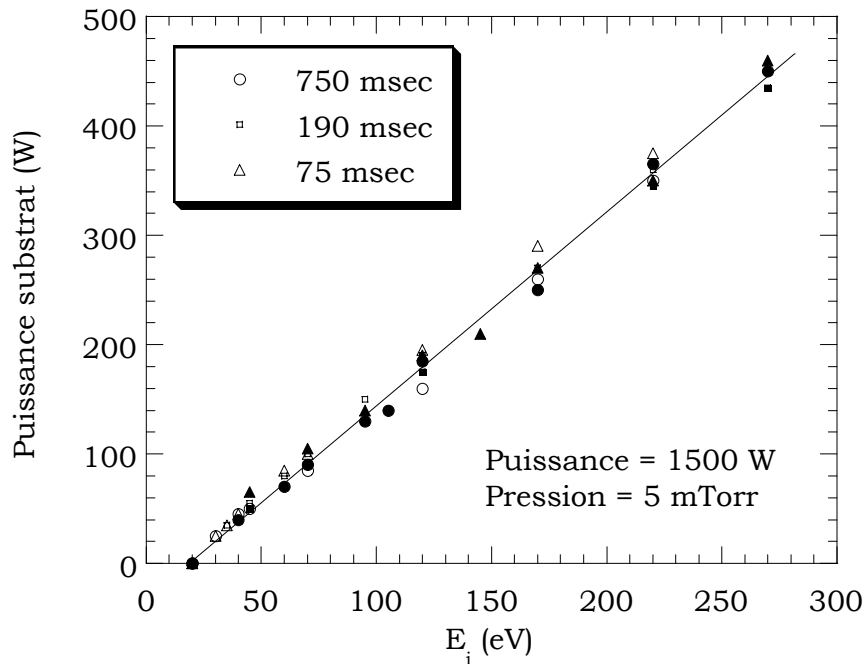


Figure V.4 : puissance substrat (W) en fonction de la tension de polarisation pour trois temps de résidence et deux mélanges différents C₂F₆/CH₄. Les symboles vides et pleins correspondent aux plasmas de C₂F₆ pur et avec 40 % de méthane respectivement.

En comparant les figures V.4 et IV.1, nous remarquons que la pente de la droite est plus élevée dans les plasmas réalisés à plus faible pression. Le flux d'ions est donc plus important à 5 mTorr qu'à 10 mTorr [Rolland00], ce qui peut en partie expliquer les plus grandes vitesses de gravure obtenues à 5 mTorr. En effet, pour un temps de résidence de 190 msec, la vitesse de gravure de l'oxyde en C₂F₆ pur à 10 mTorr était de 250 nm/min contre 375 nm/min dans cette étude à 5 mTorr. Dans le prochain chapitre, lorsqu'une synthèse de tous les résultats sera effectuée, nous calculerons le rendement de gravure correspondant au nombre de molécules de SiO₂ gravées par ion incident. Ceci permet de s'affranchir de l'effet des ions, en terme de flux, sur la vitesse de gravure.

Dans la suite de l'étude, nous nous intéresserons tout particulièrement aux plasmas de C₂F₆ pur et aux plasmas de mélange C₂F₆/CH₄ contenant 40 % de méthane. Ces deux mélanges conduisent à des évolutions en terme de vitesses de gravure du silicium et de sélectivités totalement différentes en fonction de t_R alors que les vitesses de gravure de l'oxyde présentent des allures similaires. A notre connaissance, aucun auteur ne présente des évolutions opposées pour les vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium comme nous l'observons en plasma de C₂F₆/CH₄ (60/40) en fonction de t_R.

Par ailleurs, contrairement à des effets de puissance source ou de pression où la composition chimique mais également le flux d'ions sont modifiés, les évolutions sont

ici obtenues à flux d'ions constant. Une étude détaillée de la phase gazeuse et des surfaces peut donc, a priori, nous fournir des informations sur la contribution de la composante chimique dans le mécanisme de gravure des deux matériaux.

V.4. La phase gazeuse

V.4.1. Le taux de dissociation

Les taux de dissociation des gaz C_2F_6 et CH_4 pour les différents plasmas ont été déterminés par la méthode exposée dans le chapitre III et sont représentés sur les figures V.5 et V.6. Pour les deux mélanges étudiés, nous observons une augmentation non linéaire du taux de dissociation avec t_R . En outre, nous remarquons que la molécule de CH_4 est hautement dissociée comparé à C_2F_6 .

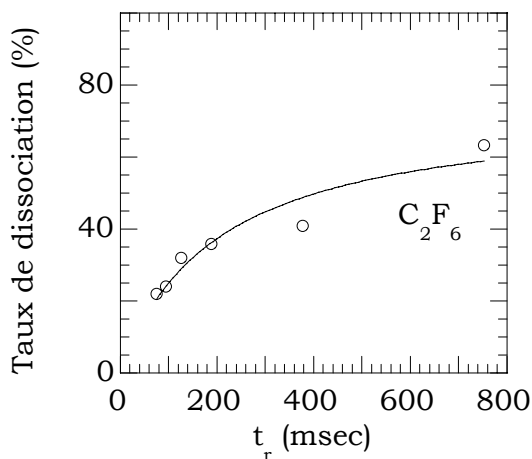


Figure V.5 : Taux de dissociation du gaz C_2F_6 en fonction de t_R pour un plasma de C_2F_6 pur.

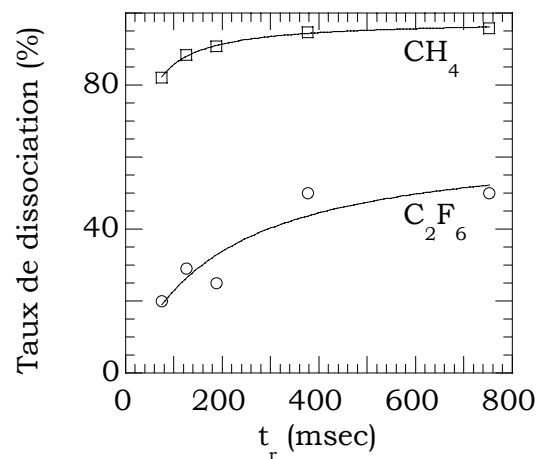


Figure V.6 : Taux de dissociation des gaz C_2F_6 et CH_4 en fonction de t_R pour un plasma de C_2F_6/CH_4

L'augmentation du taux de dissociation de C_2F_6 et CH_4 ne peut s'expliquer par une augmentation de la densité électronique et de l'énergie des électrons qui restent, comme nous l'avons vu dans le cas des plasmas de C_2F_6/CH_4 , inchangées quand t_R varie. Il est important de rappeler que le taux de dissociation est un bilan entre les réactions de dissociation de la molécule mère et de recombinaison entre espèces pour reformer cette molécule. La fréquence de collisions entre neutres dans nos conditions plasma est nettement inférieure au temps de résidence. Par conséquent, la dissociation de la molécule mère ne peut expliquer à elle-seule les variations du taux de dissociation avec le temps de résidence.

Nous allons tenter de retrouver l'évolution du taux de dissociation en écrivant les équations bilan simplifiées pour chacune des molécules C_2F_6 et CH_4 . En régime stationnaire, nous obtenons :

$$\frac{\partial[M]}{\partial t} = -\frac{[M]}{\tau_p} + \frac{Q_m}{V} - k_d n_e [M] - k_i n_e [M] + \sum_{x,y} k_{xy} [X][Y] = 0$$

où :

- $[M]$ (molécules/l) est la concentration en molécules C_2F_6 ou CH_4 ,
- $[M]/\tau_p$ correspond aux pertes de la molécule considérée par pompage,
- Q_m/V (molécules/l/s) est le terme source correspondant à l'apport de gaz,
- $k_d n_e [M]$ et $k_i n_e [M]$ les termes de perte par dissociation électronique et ionisation,
- $\sum_{x,y} k_{xy} [X][Y] = C_R$ correspond au terme de création de la molécule C_2F_6 ou CH_4 par recombinaisons entre espèces X et Y du plasma.

En l'absence de plasma, nous avons :

$$\frac{\partial[M]_{OFF}}{\partial t} = -\frac{[M]_{OFF}}{\tau_p} + \frac{Q_m}{V} = 0$$

Le terme Q_m/V peut s'écrire en fonction du temps de résidence en utilisant la loi des gaz parfaits (P en atmosphère) et nous obtenons :

$$\frac{Q_m}{V} = \frac{P}{\tau_R kT}$$

Nous faisons apparaître le taux de dissociation τ_d en considérant :

$$\tau_d = 1 - \frac{[M]}{[M]_{OFF}}$$

Et nous obtenons après calculs l'expression suivante :

$$\tau_d = 1 - \frac{\frac{1}{\tau_R} + \frac{kT}{P} C_R}{\frac{1}{\tau_R} + (k_d + k_i) n_e}$$

Nous avons ainsi obtenu une relation entre le taux de dissociation et le temps de résidence du gaz dans l'enceinte. Etant donné que la densité électronique et la

température électronique sont constantes, nous supposons que les coefficients de dissociation et d'ionisation ne changent pas entre deux conditions plasma. La pression est maintenue constante et nous considérons que la température du gaz ne varie pas. Le terme C_R englobe toutes les réactions donnant lieu à la formation de la molécule C_2F_6 ou CH_4 par recombinaison entre espèces du plasma. Il est évident que les termes à l'intérieur de C_R dépendent du temps de résidence. Cependant, afin de dégager une évolution grossière du taux de dissociation en fonction du temps de résidence, nous considérerons ce terme indépendant de τ_R .

Les résultats des ajustements entre les points expérimentaux et la courbe simulée sont représentés sur les figures V.5 et V.6 pour chaque molécule. L'expression obtenue explique l'augmentation du taux de dissociation avec le temps de résidence. L'écriture de l'équation bilan a donc permis de confirmer les évolutions observées pour le taux de dissociation obtenu par spectrométrie de masse.

V.4.2. Les neutres radicalaires

La densité en neutres radicalaires a été déterminée pour les deux mélanges C_2F_6 pur et C_2F_6/CH_4 contenant 40 % de méthane. Les radicaux CF , CF_2 et CF_3 sont observés dans les différents plasmas et leurs évolutions en fonction de τ_R sont représentées sur les figures V.7 et V.8.

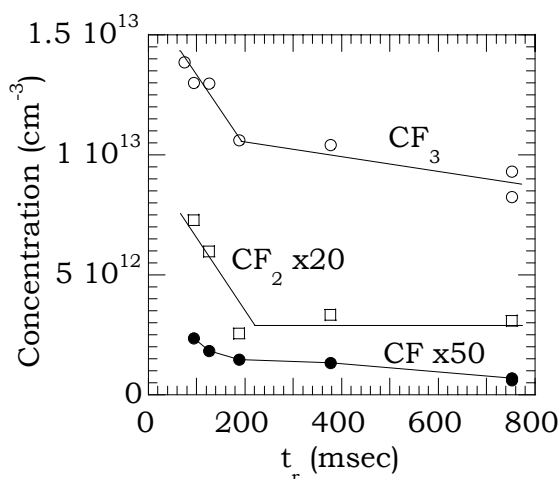


Figure V.7: Concentration en radicaux en fonction de t_R en plasmas de C_2F_6 pur (1500 W, 5 mTorr).

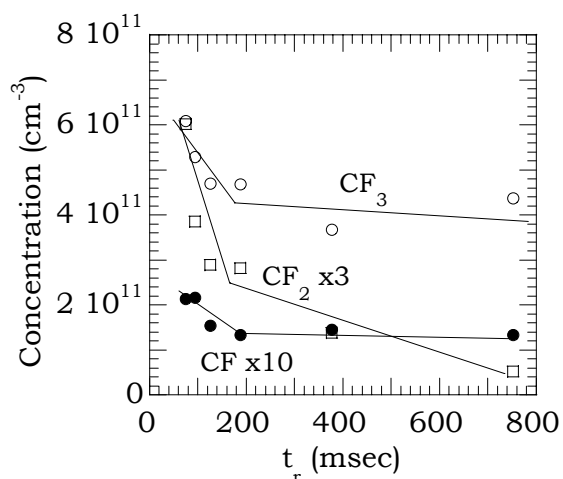


Figure V.8: Concentration en radicaux en fonction de t_R pour le mélange C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 5 mTorr).

Tout d'abord, nous observons, parmi les radicaux CF_x , que l'espèce CF_3 est majoritaire quel que soit le temps de résidence. De plus, comme mentionné précédemment dans le chapitre IV, cette espèce est plus abondante en plasma de C_2F_6

pur. Notons qu'avec ou sans ajout de méthane nous observons une diminution de la densité en radicaux CF_x pour des temps de résidence compris entre 75 msec et 200 msec. Au-delà, le temps de résidence semble n'avoir aucun ou peu d'effet sur la concentration de ces espèces dans le plasma. Notons que Chinzei et al. ont observé, de même, une diminution de la densité en radicaux CF_x en augmentant le temps de résidence [Chinzei98].

Les espèces radicalaires hydrofluorocarbonées détectées dans les plasmas de C_2F_6/CH_4 sont représentées sur les figures V.9 et V.10 en fonction du temps de résidence. Nous remarquons une diminution très nette de la concentration en radicaux méthyles quand t_R augmente. En effet, sa concentration est divisée par 20 quand t_R est multiplié par 10. La concentration en espèces CHF_2 présente une évolution similaire en fonction de t_R avec cependant une diminution moins importante que celle observée pour la concentration en CH_3 .

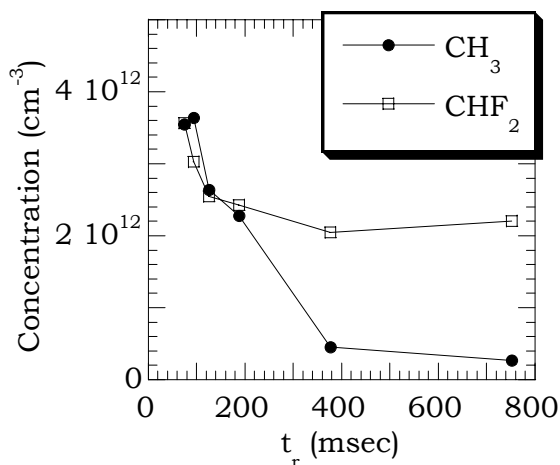


Figure V.9 : Concentration en radicaux CH_xF_y en fonction de t_R en plasmas de C_2F_6/CH_4 .

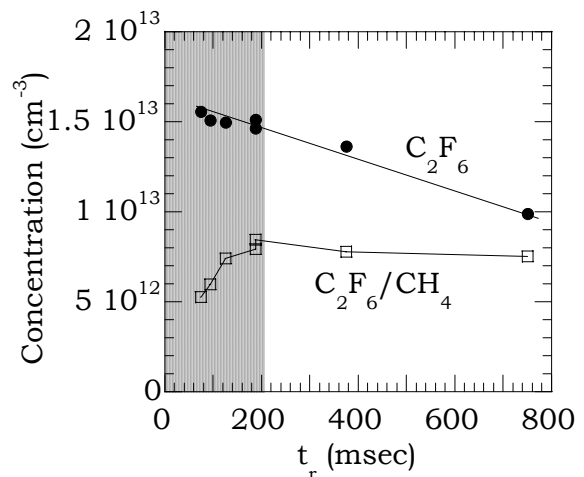


Figure V.10 : Concentration en fluor en fonction du temps de résidence (75-750 msec) en plasmas de C_2F_6 pur et C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 5 mTorr).

Les variations de la concentration en fluor atomique sont données sur la figure V.10 où nous observons un comportement différent en fonction du mélange gazeux. En effet, en plasma de C_2F_6 pur, nous constatons une diminution quasi linéaire de la densité en fluor quand t_R augmente. Pour les plasmas contenant du méthane, comme les densités en espèces CF_x , la concentration en fluor est constante pour $t_R > 200$ msec. Par contre, elle diminue à partir de 200 msec quand t_R diminue.

Au vu de l'évolution du taux de dissociation en fonction du temps de résidence, les variations des densités des principaux radicaux détectés semblent surprenantes. En

effet, le taux de dissociation augmente alors que les concentrations en radicaux CF_3 et CH_3 diminuent considérablement. Un suivi de la raie CH^* en fonction du temps de résidence a permis de confirmer les évolutions obtenues pour le radical CH_3 validant les mesures par spectrométrie de masse.

En écrivant l'équation bilan de perte et de création pour le radical CH_3 provenant directement de la molécule CH_4 , il est possible d'établir très grossièrement l'évolution de la concentration de ce radical en fonction du temps de résidence. Pour des temps de résidence faibles, le taux de dissociation est proportionnel au temps de résidence. Par contre, pour des valeurs élevées de t_R , nous obtenons une décroissance de τ_d et il est alors inversement proportionnel à t_R . Ce résultat indique que la concentration du radical CH_3 présente un maximum pour un temps de résidence donné. Il est impossible de déterminer la valeur de ce maximum. En effet, certaines données tels que les coefficients de réaction aux parois ne sont pas connues.

Par conséquent, il est possible d'observer pour des temps de résidence suffisamment importants une décroissance de la concentration en radical méthyle avec t_R bien que le taux de dissociation continue à augmenter. C'est effectivement ce que nous observons expérimentalement. Etablir les évolutions des concentrations pour les autres radicaux détectés à partir des équations bilan est pratiquement impossible. En effet, ces espèces ne proviennent pas directement de la molécule de départ. Il est donc nécessaire de connaître tous les processus conduisant à la création du radical considéré.

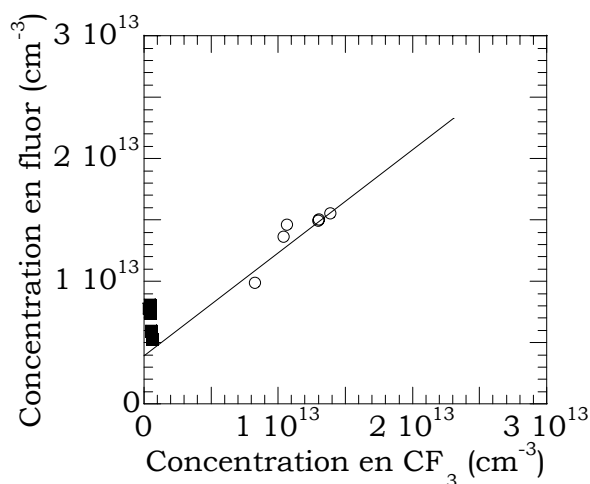


Figure V.11 : Concentration en CF_3 en fonction du fluor en plasmas de C_2F_6 pur (o) et $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$ (•, 60/40, 1500 W, 5 mTorr) en variant le temps de résidence.

La figure V.11 représente la concentration en fluor atomique en fonction de la concentration en radical CF_3 dans le plasma. Les points expérimentaux sont alignés sur la même droite que celle tracée dans le chapitre IV sur la figure IV.20. Ce résultat permet de confirmer la relation existant entre les concentrations des deux radicaux suggérant un mécanisme de création majoritaire de l'espèce F à partir du radical CF_3 .

Notons cependant que dans le cas du mélange C_2F_6/CH_4 , les concentrations en espèces CF_3 et F évoluent différemment. Ce résultat suggère que le temps de résidence modifie les probabilités de perte ou de création du fluor atomique selon un ou des processus ayant lieu seulement dans ce type de mélange.

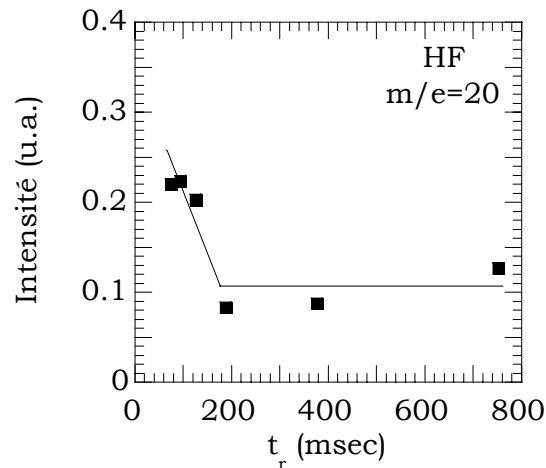


Figure V.12 : Concentration en radicaux HF en fonction de t_R en plasmas de C_2F_6/CH_4 .

L'intensité de l'espèce neutre HF est reportée sur la figure V.12. Son évolution est identique à celle du radical CF_3 contrairement à ce qui a été observé dans le chapitre IV en fonction de l'ajout de CH_4 ou H_2 à C_2F_6 . Par contre, elle est opposée à celle du fluor suggérant une consommation de F par l'hydrogène atomique pour former HF pour les faibles temps de résidence.

Enfin, en comparant les résultats établis dans le chapitre IV obtenus pour une pression de 10 mTorr et $t_R = 190$ msec, nous pouvons remarquer que les concentrations en CF_x obtenus à 5 mTorr sont plus faibles. D'autre part, la concentration en fluor atomique est plus importante. Ceci est en accord avec les évolutions observées par L. Rolland en variant la pression pour des plasmas de mélange CHF_3/CH_4 (75/25) [Rolland00].

V.4.3. Les espèces ioniques

V.4.3.1. Plasmas de C_2F_6 pur

Les principaux ions détectés ainsi que l'évolution de leurs parts relatives sont représentés sur la figure V.13. L'ion CF_3^+ est l'ion majoritaire. Sa population présente la même allure en fonction du temps de résidence que celle obtenue pour le radical CF_3 , suggérant, au même titre que dans le chapitre IV, que l'ion est créé par impact électronique à partir du radical correspondant. Les évolutions observées pour les ions CF^+ et CF_2^+ sont moins significatives. Le temps de résidence n'a que peu d'effet sur

l'évolution de leurs concentrations. Les parts relatives des ions $C_2F_4^+$ et $C_2F_5^+$, non représentées ici, présentent une allure opposée à celle de l'ion CF_3^+ , c'est à dire une augmentation de leurs concentrations jusqu'à $t_R = 200$ msec puis un plateau au-delà de cette valeur. En conclusion, augmenter le temps de résidence conduit à une diminution de la part relative des ions présentant un rapport F/C élevé.

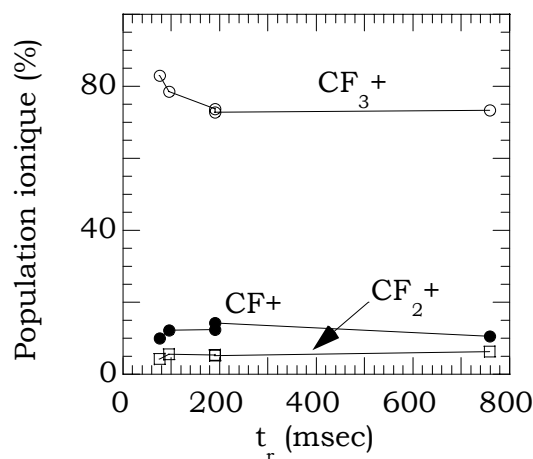


Figure V.13 : Population en ions CF_x^+ en fonction de t_R pour des plasmas de C_2F_6 pur.

V.4.3.2. Plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 (60/40)

Comme pour les plasmas de C_2F_6 pur, nous distinguons deux régions en fonction du temps de résidence : pour $t_R < 200$ msec, la concentration en CF_3^+ diminue quand t_R augmente puis, au-delà, elle est constante (figures V.14 et V.15).

Nous observons une évolution opposée pour l'ion CHF_2^+ , à savoir une augmentation de sa part relative pour les faibles t_R avant d'atteindre une valeur quasi constante à partir de $t_R = 200$ msec. Cette évolution ne correspond pas à celle obtenue pour le radical correspondant. Ceci suggère que l'ion CHF_2^+ n'est pas seulement créé par ionisation directe du radical CHF_2 comme avancé dans l'étude précédente. Nous pouvons proposer un mécanisme de création à partir de réactions ion-neutre faisant intervenir par exemple les espèces radicalaires CH_x , H et les ions CF_y^+ .

Ainsi, à partir de $t_R = 200$ msec, l'ion majoritaire devient l'ion CHF_2^+ au détriment de l'ion CF_3^+ . Au même titre que pour les plasmas de C_2F_6 , nous n'observons pas de variation de la population relative en ions CF^+ , CF_2^+ avec le temps de résidence. Les ions $C_2F_5^+$ sont quasiment indécélables et ne présentent donc pas d'évolution notable avec t_R .

En conclusion, dans les plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 (60/40), diminuer le temps de résidence permet d'enrichir le plasma en ions CF_3^+ au détriment d'ions présentant un rapport F/C plus faible tel que CHF_2^+ comme observé pour le plasma de C_2F_6 pur.

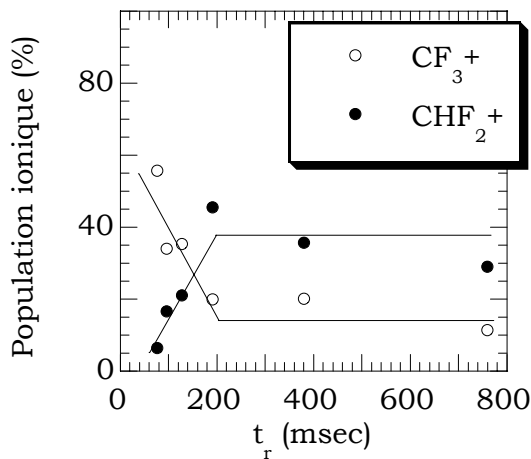


Figure V.14 : Population en ions $CH_xF_y^+$ en fonction de t_r pour des plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 (60/40).

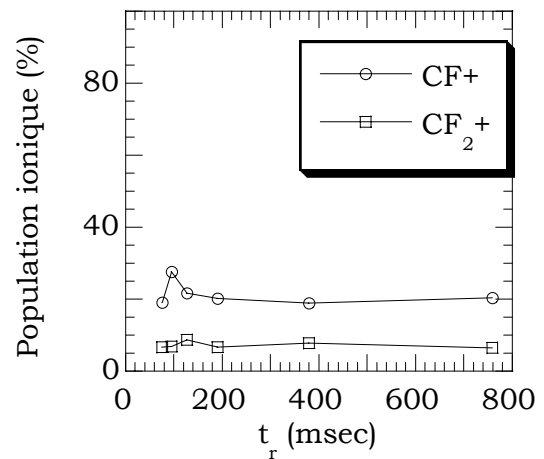


Figure V.15 : Population en ions CF_x^+ en fonction de t_r pour des plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 (60/40).

V.5. Discussion

Nous avons souligné précédemment le rôle du fluor ainsi que de la couche fluorocarbonée présente à la surface du matériau dans le mécanisme de gravure du silicium. Le principal agent de gravure du silicium est le fluor atomique. Cette espèce diffuse à travers la couche d'interaction qui existe entre le plasma et le silicium et que l'on matérialise par la couche (CF_x). Plus cette couche est épaisse, plus la gravure du matériau est lente. Le rôle de la couche (CF_x) est donc de réduire la vitesse de gravure du silicium en limitant la progression du fluor jusqu'à l'interface.

Afin de mieux comprendre le rôle de la couche (CF_x) à la surface du silicium, nous allons dans un premier temps nous focaliser sur la caractérisation des films fluorocarbonés en terme de vitesse de dépôt (à V_{dc} nulle) et en terme de vitesse de gravure. Cette approche permet de dégager quelques tendances concernant le comportement de la couche (CF_x) sur le silicium bien que la situation rencontrée durant la gravure du silicium puisse être différente. En effet, la composition du film formé sous bombardement ionique diffère de celle obtenue à tension de polarisation nulle. D'autre part, sa vitesse de gravure doit être plus faible car le fluor atomique est également consommé par le substrat de silicium dans le régime de gravure [Standaert98].

V.5.1. Etude du dépôt du film (CF_x) et sa gravure

Les résultats sont présentés sur la figure V.16. Nous remarquons que les vitesses de dépôt sont plus élevées dans les plasmas contenant du méthane, ce qui est en accord avec ce qui a été observé dans le chapitre IV pour un temps de résidence fixé. Pour un mélange donné, nous observons une diminution de la vitesse de dépôt quand le temps de résidence augmente. L'étude des espèces neutres du plasma de C_2F_6 et C_2F_6/CH_4 a montré que le concentration de tous les radicaux du plasma décroissaient également quand le temps de résidence augmente. Ces deux résultats sont en bon accord, à savoir que la vitesse de dépôt est étroitement liée à la densité des espèces radicalaires.

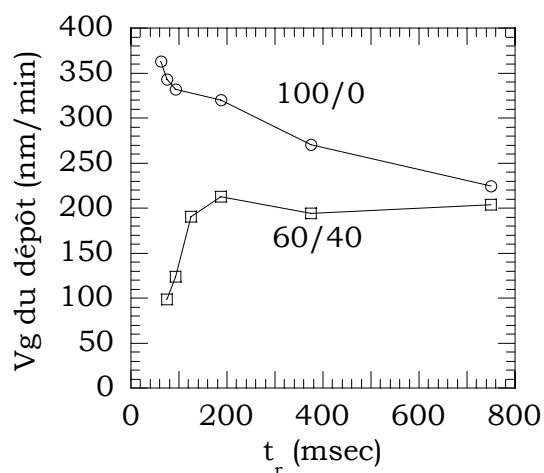
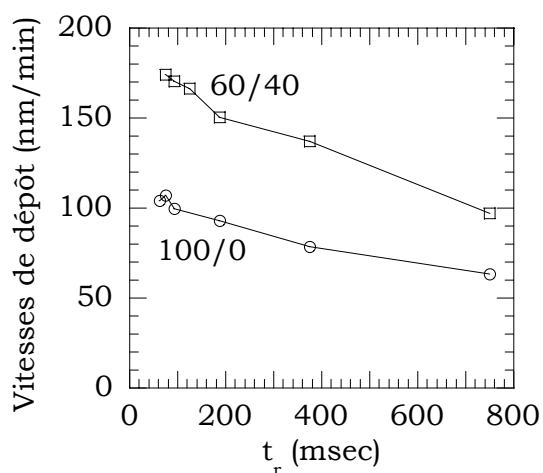


Figure V.16 : Vitesse de dépôt obtenue à tension de polarisation nulle en fonction de t_r .

Figure V.17 : Vitesse de gravure du dépôt (CF_x) en fonction de t_r .

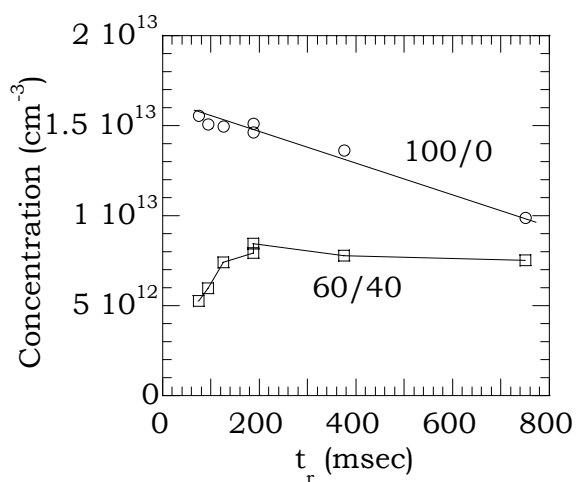


Figure V.18 : Concentration en fluor atomique en fonction du temps de résidence (1500 W, 5 mTorr).

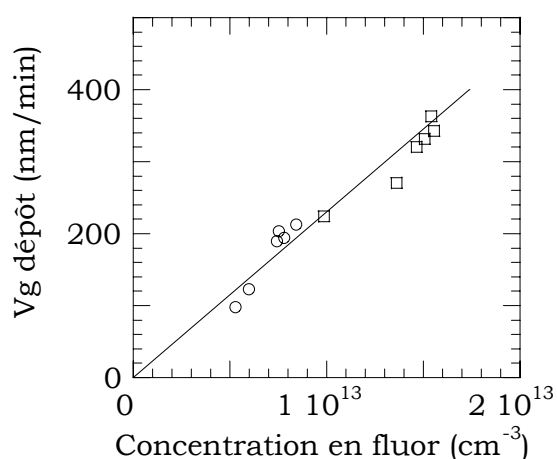


Figure V.19 : Concentration en fluor atomique en fonction de la vitesse de gravure du dépôt

Des analyses XPS effectuées sur les dépôts montrent que la composition du film ne change avec le temps de résidence. Par contre, le rapport F/C est plus élevé en C_2F_6 ($F/C = 1,4$) comparé à C_2F_6/CH_4 ($F/C = 0,9$). Ce résultat s'explique par l'ajout de méthane à C_2F_6 qui diminue la part relative des espèces radicalaires CF_x et F par rapport aux espèces CH_y et CHF_2 .

Nous avons représenté sur la figure V.17 la vitesse de gravure du film (CF_x) déposé à tension de polarisation nulle en fonction de t_R . Cette vitesse de gravure est obtenue en polarisant le substrat à la même tension que celle utilisée pour la gravure du silicium, i.e. 150 V. Nous observons des comportements différents en fonction du mélange gazeux.

Tout d'abord, la vitesse de gravure du dépôt est toujours plus élevée dans le cas d'un plasma de C_2F_6 pur. A ce titre, il est intéressant de noter que les vitesses de gravure déterminées dans les plasmas de C_2F_6 sont toujours plus élevées que les vitesses de dépôt correspondantes. Or, en condition de gravure du silicium, nous détectons une couche (CF_x) à la surface du matériau. Ceci sous-entend que la vitesse de dépôt déterminée à $E_i = 20$ eV est sous-estimée du fait d'une gravure du film au cours de sa croissance. Par conséquent, une composante gravure, qui s'ajoute à la composante dépôt, est à prendre en compte pour expliquer les évolutions des vitesses de dépôt obtenues à $E_i = 20$ eV. Cette composante gravure doit être plus importante en plasmas de C_2F_6 pur qu'en plasma de C_2F_6/CH_4 , d'une part parce que le film est plus riche en fluor et d'autre part car le plasma contient plus de fluor atomique. C'est probablement ce phénomène de gravure qui est responsable de la plus faible vitesse de dépôt "nette" mesurée en C_2F_6 pur à tension de polarisation nulle.

En outre, nous remarquons pour les plasmas de C_2F_6 pur en fonction de t_R que les films qui ont la plus grande vitesse de dépôt ont ici une plus grande vitesse de gravure contrairement à ce qui avait été observé dans l'étude en fonction des différents gaz fluorocarbonés.

Ensuite, nous constatons une similitude avec l'évolution de la concentration en fluor atomique dans la décharge (figure V.18). En effet, sur la figure V.19, nous remarquons une relation linéaire avec passage de la droite par l'origine entre la concentration en fluor atomique dans la décharge et la vitesse de gravure du dépôt. Ce résultat montre bien que le fluor atomique est, comme pour le silicium, le principal agent de gravure du film fluorocarboné. Par contre, la relation unique observée pour les dépôts réalisés pour des mélanges différents suggère que la réactivité est indépendante de la composition du film à graver alors que l'on s'attendait à une gravure plus efficace des films obtenus en C_2F_6 pur, films plus riches en fluor. Ce résultat reste inexpliqué.

V.5.2. Mécanisme de gravure du silicium

V.5.2.1. Analyses de la surface du silicium par XPS

Les épaisseurs de la couche (CF_x) d'interaction entre le plasma et le silicium pour les différentes conditions explorées sont reportées sur la figure V.20. Les films sont toujours plus épais dans les plasmas contenant du méthane. Pour un plasma de C_2F_6 pur, le temps de résidence n'a aucun effet sur l'épaisseur de la couche superficielle tandis que nous observons une évolution quand on ajoute 40 % de méthane au gaz fluorocarboné. En effet, pour $t_R < 200$ msec, le film est d'épaisseur constante. Pour des temps de résidence supérieurs, nous observons une diminution de l'épaisseur de la couche.

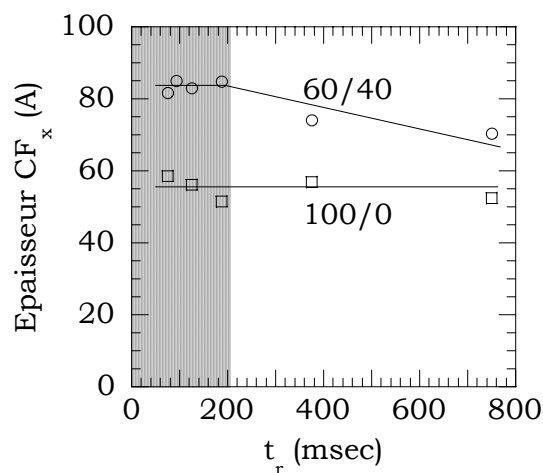


Figure V.20 : Epaisseur de la couche (CF_x) sur silicium en fonction de t_R (1500 W, 5 mTorr, 220 eV)

La composition de la couche (CF_x) est identique quel que soit le mélange gazeux ($F/C \approx 0.6$) et diminue légèrement quand le temps de résidence augmente. Nous voyons donc que ce rapport est plus faible que celui que nous avons déterminé pour les films déposés à $E_i = 20$ eV. Cette diminution provient en grande partie d'une consommation du fluor par le silicium lors de la gravure du matériau. Nous pouvons aussi évoquer une gravure ionique préférentielle des atomes de fluor par rapport au carbone. En effet, une diminution de la part relative en fluor a été observée par différents auteurs en augmentant l'énergie des ions pour un plasma donné [Standaert98] [Rueger97] [Oehrlein94I]. Dans la suite de l'étude, nous considérerons que l'influence de la composition du film en fonction de t_R est minime.

V.5.2.2. Corrélation entre épaisseur du film (CF_x), fluor et vitesse de gravure du silicium

En tenant compte à la fois des variations de la concentration en fluor dans la décharge (figure V.18) et de l'épaisseur du film (CF_x), il est possible de décrire les évolutions observées pour la vitesse du Si. Nous considérons alors que (i) la couche (CF_x) réduit d'autant plus la vitesse de gravure qu'elle est épaisse et que (ii) le fluor atomique est le principal agent de gravure du Si.

Ainsi, en C_2F_6 pur, puisque l'épaisseur de la couche (CF_x) est constante, c'est l'augmentation de la concentration en fluor qui explique l'accroissement de la vitesse de gravure du silicium quand t_R diminue.

Pour un plasma contenant du méthane, nous distinguons deux régions :

- Pour $t_R < 200$ msec, un accroissement de la densité en fluor couplé à une épaisseur de la couche (CF_x) constante conduit à l'augmentation de la vitesse de gravure du matériau ;
- Au-delà de 200 msec, la concentration en fluor est alors constante mais l'épaisseur diminue conduisant à un accroissement de la vitesse.

V.5.2.3. Comportement du film fluorocarboné (CF_x)

1. Analyse "grossière" en considérant les vitesses de dépôt et de gravure de la couche mince (CF_x)

Les résultats concernant les vitesses de dépôt ne permettent pas d'expliquer à eux seuls les évolutions observées pour la vitesse de gravure du silicium (figure V.1). En effet, en ne considérant que l'effet dépôt du film (CF_x), un accroissement de la vitesse de dépôt devrait conduire à une diminution de la vitesse de gravure du silicium. Ceci est bien observé en plasma de mélange C_2F_6/CH_4 (60/40) mais n'est pas vérifié pour un plasma de C_2F_6 pur où l'on constate une gravure du silicium plus lente en augmentant le temps de résidence. Il est alors nécessaire de tenir compte de la compétition dépôt-gravure de la couche (CF_x) pendant la gravure du silicium, i.e. de considérer à la fois les vitesses de dépôt et de gravure du film (CF_x).

Ainsi, en combinant les données vitesses de dépôt et vitesse de gravure du dépôt, il est possible de décrire les variations de l'épaisseur du film (CF_x) sur silicium. En effet, dans le cas des plasmas de C_2F_6/CH_4 (60/40), pour $t_R < 200$ msec, nous observons une diminution de la vitesse de dépôt et une augmentation de la vitesse de gravure du dépôt conduisant à une épaisseur du film (CF_x) qui n'évolue pas avec t_R . Ensuite pour $t_R > 200$ msec, la diminution de la vitesse de dépôt couplée à la stabilité de la vitesse de gravure conduisent à une diminution de l'épaisseur de la couche (CF_x). Pour les plasmas de C_2F_6 pur, en ne considérant que la diminution de la vitesse de dépôt, nous devrions observer une diminution de l'épaisseur du film (CF_x) quand t_R

augmente. Cependant, la vitesse de gravure du dépôt présente la même évolution avec t_R contrebalançant l'effet dépôt conduisant à une épaisseur du film (CF_x) constante.

A travers cette approche, nous sommes en mesure d'estimer grossièrement l'allure de l'épaisseur de la couche (CF_x) sur silicium connaissant la vitesse de dépôt à $V_{dc} = 0$ V et la vitesse de gravure de ce dépôt à 200 V.

2. Analyse "fine" en considérant le rapport $[(C+H)/F]_{PLASMA}$

Dans le chapitre IV, nous avons relié l'épaisseur de la couche fluorocarbonée au rapport $[(C+H)/F]_{PLASMA}$ afin de tenir compte de la compétition dépôt-gravure dans le mécanisme de croissance de la couche (CF_x). Les résultats sont présentés sur la figure V.21. Nous remarquons que ce rapport est toujours plus élevé dans les plasmas contenant du méthane. De plus, en C_2F_6 pur, nous ne remarquons aucune variation de ce rapport alors qu'en plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 $[(C+H)/F]_{PLASMA}$ diminue quand t_R augmente. Ainsi, bien que nous observions quelques différences dans les évolutions de l'épaisseur et du rapport en plasma de C_2F_6/CH_4 , $[(C+H)/F]_{PLASMA}$ rend bien compte de la stabilité de l'épaisseur du film (CF_x) sur silicium dans le cas des plasmas de C_2F_6 pur.

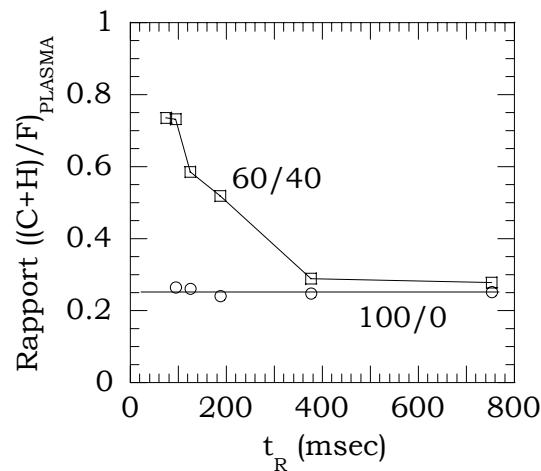


Figure V.21 : Rapport $[(C+H)/F]_{PLASMA}$ des radicaux détectés en fonction de t_R (1500 W, 5 mTorr).

V.5.3. Gravure de l'oxyde de silicium

Nous avons remarqué que la vitesse de gravure de l'oxyde diminue quand le temps de résidence augmente et ceci quel que soit le mélange gazeux utilisé.

L'épaisseur de la couche fluorocarbonée à la surface de l'oxyde est constante et ne dépasse pas 12 Å. Nous ne sommes donc pas en mesure de conclure sur un effet quelconque de cette couche réactive sur la gravure de SiO_2 . Toutefois, cet effet ne

semble pas varier avec le temps de résidence et par conséquent cette couche ne doit pas jouer ici un rôle limitant dans la gravure de l'oxyde.

Le rapport $[F/(C+H)]_{\text{PLASMA}}$ calculé à partir des concentrations en radicaux ne peut expliquer les différences observées sur les vitesses de gravure. En effet, ce rapport est constant en fonction de t_R pour un plasma de C_2F_6 alors que la vitesse de gravure évolue. Par conséquent, la gravure de l'oxyde n'est pas contrôlée par le rapport entre espèces gravantes et déposantes. L'étude de la composition en neutres radicalaires montre que la concentration totale des espèces détectées diminue quand t_R augmente. Nous pouvons proposer que la gravure de l'oxyde de silicium peut être limitée par le flux de radicaux à sa surface.

L'étude de la composition ionique du plasma a montré un accroissement de la concentration en ions aux rapports F/C élevés quand t_R est réduit. On peut donc suggérer, au même titre que dans le chapitre précédent, que la stœchiométrie des ions a un effet sur la vitesse de gravure de l'oxyde. En effet, la gravure est d'autant plus rapide que les ions sont fluorés.

Ces deux hypothèses seront discutées plus en détail dans le prochain chapitre.

V.6. Effet de l'énergie des ions

V.6.1.1. Résultats

L'effet de la tension de polarisation du substrat (i.e. l'énergie des ions au potentiel plasma près) sur les vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium pour deux mélanges différents et trois temps de résidence (75, 190 et 750 msec) est présenté sur les figures V.22 et V.23.

Dans le cas des plasmas de C_2F_6 pur, nous observons pour les deux matériaux un seuil dépôt-gravure d'autant plus élevé que la vitesse de dépôt à polarisation nulle est importante. Cette observation est en accord avec ce qui a été avancé précédemment. Cependant, les seuils sont très bas en énergie et ne sont que légèrement modifiés par le temps de résidence.

Concernant la gravure de l'oxyde, les évolutions des vitesses de gravure dans le régime de suppression du dépôt sont quasiment identiques. Nous observons une différence à partir d'un certain seuil en énergie qui correspond vraisemblablement à la limite inférieure du régime dit de pulvérisation réactive. En effet, pour un temps de résidence de 750 msec, la vitesse de gravure est plus élevée à faible V_{dc} que pour $t_R = 75$ msec alors que, lorsque la tension de polarisation est supérieure à 50 V, la vitesse de gravure à $t_R = 750$ msec est toujours plus faible qu'à $t_R = 75$ msec. Ce résultat suggère que le mécanisme de gravure de l'oxyde de silicium est différent selon la valeur de l'énergie des ions, ce qui est en accord avec la définition des régimes dits de "suppression du dépôt" et de "pulvérisation réactive".

Les évolutions des vitesses de gravure du silicium sont assez similaires à celles observées pour la gravure de l'oxyde. Pour une tension de polarisation suffisamment élevée (~ 50 V), la vitesse de gravure du silicium pour $t_R = 750$ msec devient inférieure à celle obtenue à $t_R = 75$ msec.

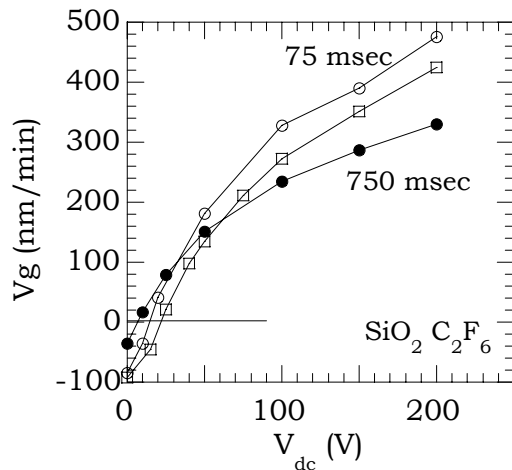


Figure V.22 : Vitesses de gravure de l'oxyde en fonction de l'énergie des ions et du temps de résidence en plasma de C_2F_6 (1500 W, 5 mTorr).

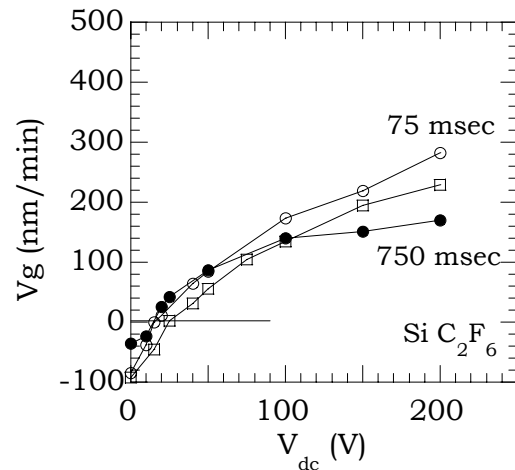


Figure V.23 : Vitesses de gravure du silicium en fonction de l'énergie des ions et du temps de résidence en plasma de C_2F_6 (1500 W, 5 mTorr).

Les résultats relatifs aux plasmas de C_2F_6/CH_4 (60/40) sont présentés sur les figures V.24 et V.25. Nous observons la même relation entre vitesse de dépôt et seuil dépôt-gravure quel que soit le matériau. Les seuils sont plus élevés en ajoutant du méthane. En outre, diminuer le temps de résidence augmente nettement la valeur de ce seuil.

Nous observons ici, comme en C_2F_6 pur, des évolutions différentes de la vitesse de gravure de l'oxyde en fonction de l'énergie des ions et du temps de résidence. En effet, dans le régime appelé régime de suppression de dépôt, à énergie des ions donnée, les vitesses de gravure sont d'autant plus importantes que le seuil dépôt-gravure est faible. Par contre, quand le régime de pulvérisation réactive est atteint, la tendance s'inverse et la gravure de l'oxyde est d'autant plus faible que le seuil est bas en énergie. Ces résultats ne font que confirmer qu'il existe bien deux mécanismes de gravure pour l'oxyde en fonction de E_i .

L'influence du temps de résidence sur la gravure du silicium dans ce type de mélange est nettement plus importante que dans les plasmas de C_2F_6 pur. En effet, nous observons des évolutions en fonction de E_i totalement différentes qui rappellent celles obtenues lors de l'addition du méthane à C_2F_6 (cf. § IV.2.1.1.). Nous observons une augmentation de la vitesse de gravure plus lente avec l'énergie pour des temps de résidence faibles comme en ajoutant du méthane à C_2F_6 . Nous retrouvons ici un effet opposé du temps de résidence sur les vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium.

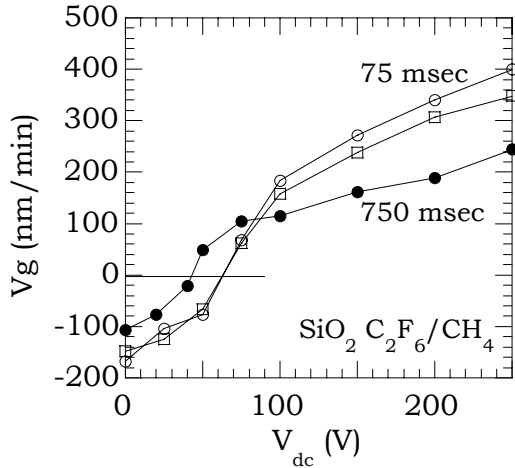


Figure V.24 : Vitesses de gravure de l'oxyde en fonction de l'énergie des ions et du temps de résidence en plasma de C_2F_6/CH_4 (1500 W, 5 mTorr).

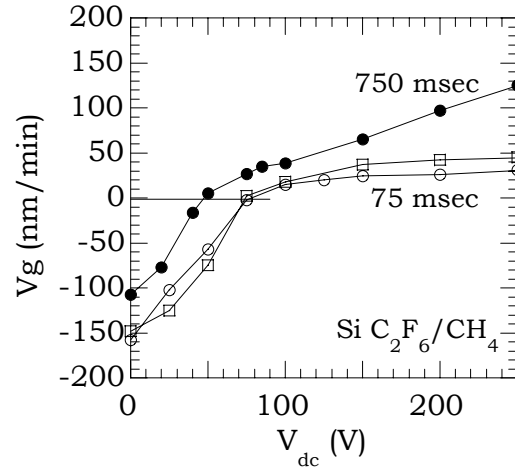


Figure V.25 : Vitesses de gravure du silicium en fonction de l'énergie des ions et du temps de résidence en plasma de C_2F_6/CH_4 (1500 W, 5 mTorr).

V.6.1.2. Interprétations

Dans le cadre de la gravure de l'oxyde, deux régimes distincts en fonction de E_i apparaissent comme mis en évidence par Oehrlein et al. [Oehrlein94II] et étudiés par Rueger et al. [Rueger97]. Dans le régime II, la gravure de l'oxyde est contrôlée par l'épaisseur de la couche (CF_x) à la surface du matériau [Rueger97]. Les mesures que nous avons effectuées par spectrométrie de masse permettent de rendre compte de l'allure des vitesses de gravure dans ce régime. Pour cela, considérons le rapport $[F/(C+H)]_{PLASMA}$ des concentrations en radicaux dans le plasma qui rend compte de la compétition dépôt-gravure du film (CF_x). Nous avons montré que ce rapport est constant en plasma de C_2F_6 pur quel que soit le temps de résidence. Ceci entraîne, comme nous l'avons observé, des faibles variations (i) du seuil dépôt-gravure et (ii) des vitesses de gravure dans le régime II quand t_R varie.

Par contre, dans les plasmas contenant 40 % de méthane, nous observons une augmentation du rapport $[F/(C+H)]_{PLASMA}$ avec t_R . Ce résultat explique (i) la diminution de la valeur du seuil dépôt-gravure ainsi que (ii) l'accroissement des vitesses de gravure (dans le régime II) quand t_R augmente.

Dans le régime III, le mécanisme de gravure est différent du précédent. Il convient certainement de tenir compte à la fois des neutres radicalaires et des ions comme nous venons de le suggérer précédemment.

Nous avons montré que l'épaisseur du film (CF_x) était contrôlée par le rapport $[(C+H)/F]_{PLASMA}$ qui rend compte de la compétition dépôt-gravure du film à une condition d'énergie donnée. Lorsque la gravure du silicium est effective, pour une

énergie donnée, il est nécessaire de prendre en compte, en plus du rapport $[(C+H)/F]_{\text{PLASMA}}$, la concentration en fluor atomique, précurseur de gravure du silicium.

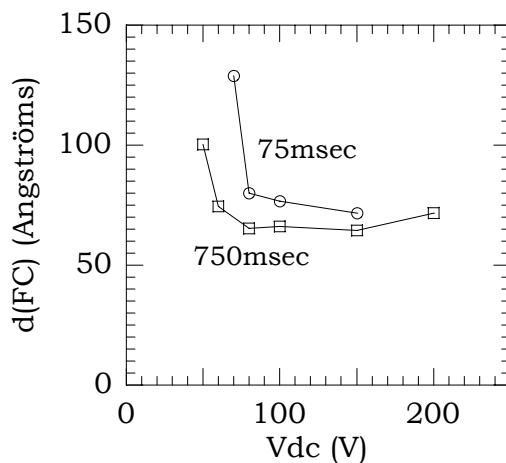


Figure V.261 : Epaisseur de la couche (CF_x) en fonction de V_{dc} (V) pour deux temps de résidence en plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 5 mTorr).

Nous avons représenté sur la figure V.26 l'épaisseur de la couche (CF_x) en fonction de la tension d'auto polarisation (i.e. l'énergie des ions) pour un plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40) et deux temps de résidence. Nous observons une diminution de l'épaisseur du film quand l'énergie augmente. Ainsi, pour un plasma donné (la concentration en fluor est constante), l'augmentation de la vitesse de gravure du silicium avec l'énergie des ions est liée à une diminution de l'épaisseur de la couche (CF_x). Dans ces conditions, pour décrire la vitesse de gravure du silicium en fonction de E_i , il convient de prendre en compte en plus du rapport $[(C+H)/F]_{\text{PLASMA}}$ l'énergie des ions.

V.7. Conclusion

L'étude de l'influence du temps de résidence sur la gravure de l'oxyde et du silicium a mis en évidence deux comportements différents de la sélectivité. En effet, en plasma peu polymérisant (C_2F_6 pur), la sélectivité n'évolue pas en faisant varier le temps de résidence. Par contre, en utilisant un mélange gazeux très polymérisant tel que C_2F_6/CH_4 (60/40), réduire le temps de résidence par dix permet d'améliorer la sélectivité d'un facteur 15 ainsi que d'accroître la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium.

Une analyse conjointe du plasma et de la surface des deux matériaux a permis de conforter les résultats obtenus dans le chapitre précédent concernant les mécanismes de gravure des deux matériaux. En outre, nous avons montré que le principal agent de gravure du dépôt fluorocarboné est le fluor atomique comme pour le silicium. L'action de la couche fluorocarbonée sur la gravure du silicium a été discutée.

Enfin, nous avons confirmé le lien existant entre l'épaisseur de la couche (CF_x) sur silicium et le rapport $[(C+H)/F]_{PLASMA}$ des radicaux du plasma. D'ailleurs, nous avons pu relier les évolutions des vitesses de gravure de l'oxyde dans le régime II en fonction du temps de résidence aux variations du rapport $[(C+H)/F]_{PLASMA}$ puisque, dans ce régime, la gravure de l'oxyde est limitée par la couche bloquante (CF_x) à sa surface.

x

CHAPITRE VI

SYNTHESE SUR LES MECANISMES DE GRAVURE

Dans ce chapitre, nous nous appuyons sur les résultats établis dans les deux chapitres précédents afin de donner les principales tendances quant aux mécanismes de gravure de l'oxyde et du silicium dans les plasmas fluorocarbonés.

VI.1. La gravure du silicium

La gravure du silicium est complexe car à la surface du matériau interagissent des radicaux polymérisants (CF_x , CH_y , $CH_xF_y...$), l'agent de gravure du silicium (fluor) ainsi que les ions. Sa compréhension est facilitée par la modélisation, justifiée par des mesures XPS [Cardinaud89], de la surface d'interaction en une bi-couche, à savoir une couche fluorocarbonée sur une couche de type (SiF_x) sur le substrat de silicium.

Nous avons montré que l'épaisseur de la couche (CF_x) varie considérablement en fonction des conditions de plasma (composition, énergie des ions...), typiquement de 50 Å à plus d'une centaine d'angströms. Dans notre étude, nous n'avons pas discuté les variations d'épaisseur de la couche intermédiaire (SiF_x).

L'analyse du mécanisme de gravure du silicium peut donc être décomposée en deux étapes :

- la formation de la couche (CF_x),
- le rôle de cette couche dans l'interaction entre le fluor et le silicium.

Avant tout, il convient de discuter l'action des ions dans la gravure du silicium.

VI.1.1. Action des ions

Les ions sont principalement caractérisés par leur énergie, leur flux ainsi que leur composition. Nous avons vu qu'augmenter l'énergie des ions a pour effet d'accroître la vitesse de gravure du silicium. L'évolution de la vitesse avec E_i dépend aussi du gaz utilisé. Ainsi, il n'existe pas de loi unique entre vitesse et énergie. En outre, ne modifier que le flux d'ions indépendamment des autres paramètres du plasma n'est pas envisageable dans les sources ICP. Il n'est donc pas possible d'établir une quelconque dépendance entre vitesse de gravure et flux d'ions.

Cependant, nous avons vu que l'épaisseur de la couche (CF_x) présente sur le silicium pendant la gravure est toujours supérieure à 50 Å. De plus, la longueur de pénétration des ions ($E_i < 220$ eV) est inférieure à 30 Å [Biersack84]. Par conséquent, nous pouvons négliger l'action directe des ions sur la gravure du silicium. Nous considérons alors que les ions agissent majoritairement sur la croissance du film (CF_x). Leur influence sur les vitesses de gravure est intégrée dans les données

relatives à la couche fluorocarbonée présente à la surface du silicium. En faisant cette hypothèse, nous négligeons par contre le rôle des ions dans l'activation de la diffusion du fluor atomique dans la couche (CF_x) [Standaert98] et nous supposons que l'interaction entre le fluor et le silicium est purement chimique.

VI.1.2. La couche (CF_x)

Nous avons relié dans les chapitres IV et V l'épaisseur du film (CF_x) au rapport $(C+H)/F$ des concentrations en radicaux. Ce rapport rend compte de la compétition dépôt-gravure du film polymérique. Ainsi, en faisant varier un paramètre plasma donné (pourcentage de méthane, t_R), le film est d'autant plus épais que le rapport $(C+H)/F$ est élevé. Cependant, nous n'avons pas établi de relation unique entre ces deux grandeurs. En effet, nous n'avons pas intégré le flux d'ions (variant entre 5 et 10 mTorr) ainsi que l'énergie des ions pour rendre compte de l'évolution de l'épaisseur. En outre, certaines espèces non détectées peuvent jouer un rôle non négligeable dans le mécanisme de croissance du film. A ce titre, nous pouvons évoquer les radicaux CH_x ($x < 3$), l'hydrogène atomique ou encore des espèces plus lourdes telles que $C_xH_yF_z$.

La composition du film (CF_x) a deux origines distinctes. Tout d'abord, elle dépend de la nature chimique des espèces du plasma. En effet, le rapport F/C d'un film déposé sans polarisation est plus élevé en plasma de C_2F_6 pur qu'en plasma contenant du méthane (cf. § V.5.1.). Cependant, en régime de gravure, le silicium consomme du fluor contenu dans la couche (CF_x). Nous avons mis en évidence cet appauvrissement en fluor à travers le rapport F/C qui est plus faible en régime de gravure qu'en régime de dépôt (cf. § V.5.2.2.). A ces deux origines majeures peut s'ajouter l'influence des ions sur la composition du film. En effet, plusieurs auteurs observent une diminution relative de la teneur en fluor quand l'énergie des ions augmente.

VI.1.3. Rôle de la couche fluorocarbonée dans l'interaction Fluor/Si

Afin de connaître la relation entre V_g et C_F , il convient de tracer la vitesse de gravure du silicium en fonction de la densité en fluor atomique dans le plasma. Les droites tracées sur la figure relient les points expérimentaux pour lesquels l'épaisseur de la couche est identique. Ainsi la figure VI.1 présente la vitesse de gravure en fonction de la concentration en fluor pour différentes conditions : différentes chimies de plasma (C_2F_6/H_2 , C_2F_6/CH_4 et CHF_3/CH_4), différents temps de résidence en plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40), différentes polarisations à $t_R = 75$ msec et $t_R = 750$ msec en C_2F_6/CH_4 (60/40). Aux points situés entre ces différentes droites, il correspond des

épaisseurs intermédiaires. Nous remarquons que pour une épaisseur du film (CF_x) constante, la gravure du silicium est donc proportionnelle à la concentration en fluor. Nous remarquons en fait que la pente est d'autant plus faible que l'épaisseur est grande. Il est étonnant d'observer pour une épaisseur donnée une relation strictement proportionnelle à la concentration en fluor entre des conditions de plasma si différentes. Toutefois, ceci est en accord avec l'absence de variation de la composition de la couche (F/C) dans les conditions explorées ici.

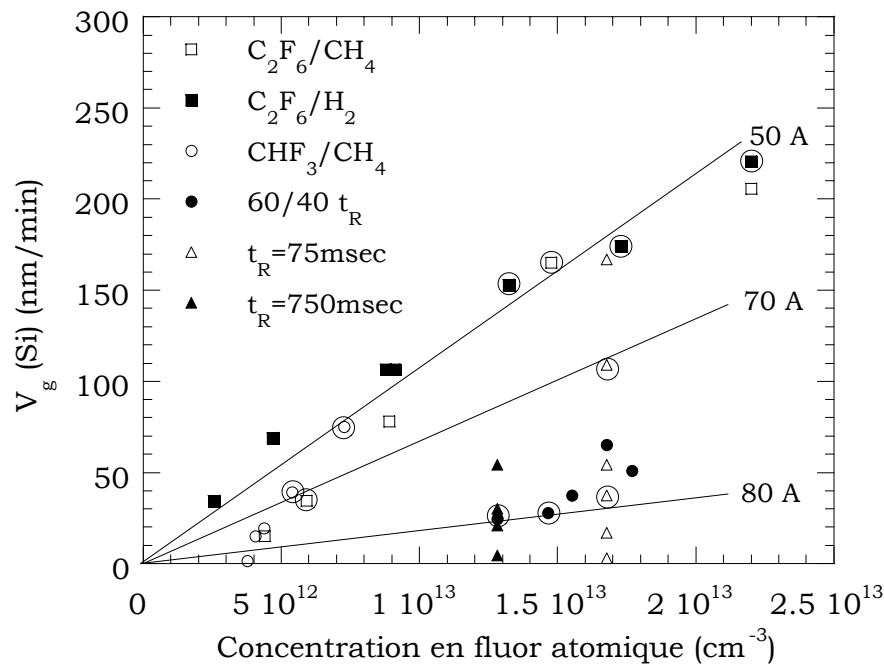


Figure VI.1 : Vitesse de gravure du silicium en fonction de la concentration en fluor atomique dans le plasma. Les points expérimentaux ont été obtenus pour différentes conditions de mélange gazeux, temps de résidence (plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 60/40) et énergie des ions. Les cercles représentent les points pour lesquels l'épaisseur est identique à 2 \AA près.

Dans le chapitre I, nous avons rappelé le modèle développé par Standaert et al. [Standaert98], modèle prenant en compte la diffusion du fluor atomique dans la couche fluorocarbonée et la consommation du fluor dans cette couche, le mécanisme d'attaque du silicium par le fluor étant purement chimique. L'expression de la vitesse de gravure proposée par ces auteurs est :

$$\Gamma_{Si} = \frac{c_F \sqrt{kd}}{\left[\sqrt{kd} K^{-1} + \tanh\left(\sqrt{\frac{\kappa}{D}} d\right) \right] \cosh\left(\sqrt{\frac{\kappa}{D}} d\right)}$$

La dépendance de la vitesse de gravure avec la concentration en fluor que nous avons obtenue ici est en accord avec ce modèle. En effet, si l'épaisseur de la couche (CF_x) est constante, alors la vitesse de gravure du silicium est directement proportionnelle à la concentration en fluor atomique dans la décharge.

Pour obtenir une relation unique entre la vitesse de gravure et l'épaisseur de la couche (CF_x), il convient maintenant de tracer le rapport V_g/C_F en fonction de d_{FC} (figure VI.2). La dépendance de la vitesse de gravure normalisée à la concentration en fluor en fonction de l'épaisseur peut être approchée par une fonction exponentielle de la forme $\exp(-d_{FC}/L_{FC})$ où $L_{FC}=\sqrt{D.\kappa}$ est homogène à une longueur.

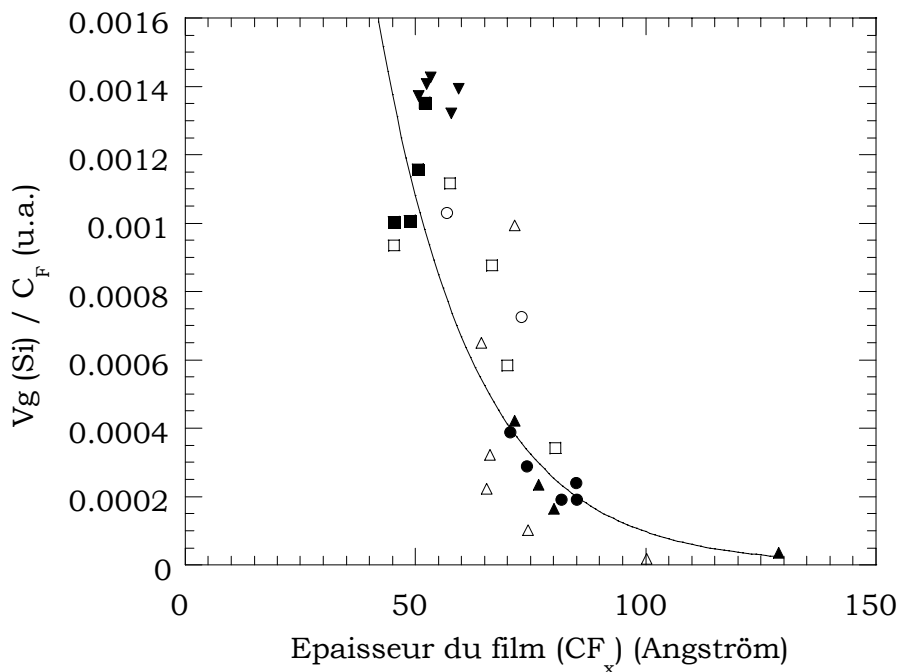


Figure VI.2 : Vitesse de gravure du silicium en fonction de l'épaisseur du film (CF_x) à la surface du silicium. Les points expérimentaux sont identiques à ceux de la figure VI-1. Y sont ajoutées les données recueillies en fonction du temps de résidence pour de plasmas de C_2F_6 pur.

L'ajustement d'une telle fonction sur les points expérimentaux fournit $L_{FC} = 20 \text{ \AA}$. Dans notre cas, l'épaisseur minimale du film (CF_x) est de 50 \AA , par conséquent d_{FC}/L_{FC} est supérieur ou égale à 2,5. Ce résultat peut justifier a posteriori la forme exponentielle. L'expression donnée par Standaert et al. peut en effet alors se simplifier en la fonction :

$$V_g = A.C_F . \exp\left(-\frac{d_{FC}}{L_{FC}}\right)$$

ce qui est en accord avec le résultat que nous avons établi.

Nous pouvons cependant remarquer une certaine dispersion des points autour de la courbe. D'autres phénomènes non pris en compte, comme par exemple l'influence de l'énergie des ions sur le coefficient de diffusion du fluor dans la couche, peuvent expliquer ces observations.

En conclusion, nous sommes en mesure de donner plusieurs tendances concernant le mécanisme de gravure du silicium :

- dans nos conditions de travail (énergie des ions constante), la vitesse de gravure du silicium est proportionnelle à la densité en fluor atomique dans le plasma quand d_{FC} est constante,
- une loi exponentielle existe entre vitesse de gravure normalisée à la concentration en fluor et épaisseur de la couche (CF_x) à la surface du matériau. Cette loi découle de la décroissance de la concentration en fluor à la traversée de la couche (CF_x).

VI.2. La gravure de l'oxyde de silicium

Nous avons vu dans le chapitre I que la gravure de l'oxyde de silicium est ionique. En effet, sa vitesse de gravure dans le régime de saturation est proportionnelle au flux d'ions arrivant sur le substrat. Toutefois, les résultats que nous avons établis dans les deux chapitres précédents montrent que la vitesse de gravure de SiO_2 déterminée à flux et énergie des ions constants varie :

- en fonction du mélange gazeux utilisé,
- en fonction du temps de résidence pour un mélange gazeux donné.

Ces deux observations suggèrent qu'il faut tenir compte de l'aspect chimique de la phase gazeuse. Dans la suite de cette synthèse, deux modèles vont être proposés pour décrire le mécanisme de gravure de l'oxyde dans le régime de saturation en tenant compte :

- de la composition ionique,
- des neutres radicalaires.

L'intérêt des mesures que nous avons effectuées repose sur le fait de pouvoir dissocier l'aspect bombardement ionique de l'aspect chimique du plasma. Toutefois, certaines mesures ont été réalisées à 5 mTorr, d'autres à 10 mTorr. Il convient alors de considérer le rendement de gravure défini par le rapport entre la vitesse de gravure et le flux d'ions.

Dans un premier temps, nous avons représenté les rendements de gravure de l'oxyde (nombre de molécules de SiO_2 gravées par ion incident) en fonction de

l'épaisseur de la couche (CF_x) à la surface du matériau (figure VI.3). Les épaisseurs de films ne dépassent pas 15 Å. Elles sont beaucoup plus faibles que celles mesurées sur silicium du fait de la gravure du film par les atomes d'oxygène contenus dans SiO_2 . De plus, nous n'observons pas de dépendance entre rendement de gravure et épaisseur de cette couche. En effet, nous constatons une grande variation du rendement pour des épaisseurs constantes.

La composition du film (CF_x) est identique pour toutes les conditions explorées lors de l'étude. Par conséquent, comme les vitesses de gravure varient, la composition du film n'est pas un facteur limitant dans la gravure du SiO_2 . Notons que le rapport F/C du film (CF_x) est toujours plus élevé que celui déterminé dans le cas de la gravure du silicium. Nous l'interprétons essentiellement par une consommation plus importante du carbone par l'oxygène dans le cas de la gravure du SiO_2 .

Par conséquent, cette couche (CF_x) homogène modélisée par XPS semble indépendante de la phase gazeuse tant en composition qu'en épaisseur.

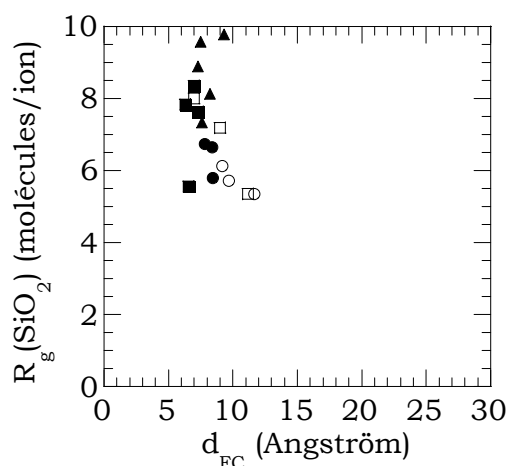


Figure VI.3 : Rendement de gravure de SiO_2 en fonction de d_{FC} . Légende similaire à la figure__.

Par ailleurs, nous suggérons que cette couche (CF_x) n'est pas une bonne représentation de la surface, contrairement à celle présente sur silicium supposée homogène en surface et qui participe à la gravure en protégeant le matériau. Dans ce cas, il s'agit d'une couche bloquante. Ici, nous pensons que les espèces CF_x détectées par XPS font partie intégrante d'une couche réactive, i.e. de type $SiO_xC_yF_z$, résultat de l'interaction plasma/oxyde.

Par contre, dans le régime II de suppression du dépôt, cette couche (CF_x) est beaucoup plus épaisse (§ IV.I.2.2.) atteignant 55 Å en plasma de CHF_3 . Dans ce régime-là, nous pensons que cette couche est effectivement significative d'une couche (CF_x) qui réduit l'efficacité des ions au niveau du substrat de SiO_2 .

VI.2.1. Effet de la composition ionique

Steinbruchel et al. [Steinbruchel85] ainsi que, plus récemment, Li et al. [Li99] suggèrent que toutes les espèces actives chimiquement nécessaires à la gravure de l'oxyde proviennent des ions.

Nous avons observé expérimentalement que l'ajout de méthane ou d'hydrogène à n'importe quel gaz fluorocarboné conduit à une diminution des espèces CF_3^+ au profit des ions CHF_2^+ . De même, augmenter le temps de résidence pour les plasmas de mélange C_2F_6/CH_4 mène à une diminution plus rapide des ions CF_3^+ par rapport aux ions CHF_2^+ . En outre, en plasmas de C_2F_6 pur, accroître le temps de résidence conduit à une diminution de la part relative en ions CF_3^+ . Pour ces trois exemples, nous constatons une diminution de la vitesse de gravure de l'oxyde qui s'accompagne d'une diminution de la densité en CF_3^+ et sous certaines conditions d'une augmentation de la concentration en CHF_2^+ . Le plasma s'appauvrit donc en ions aux rapports F/C élevés.

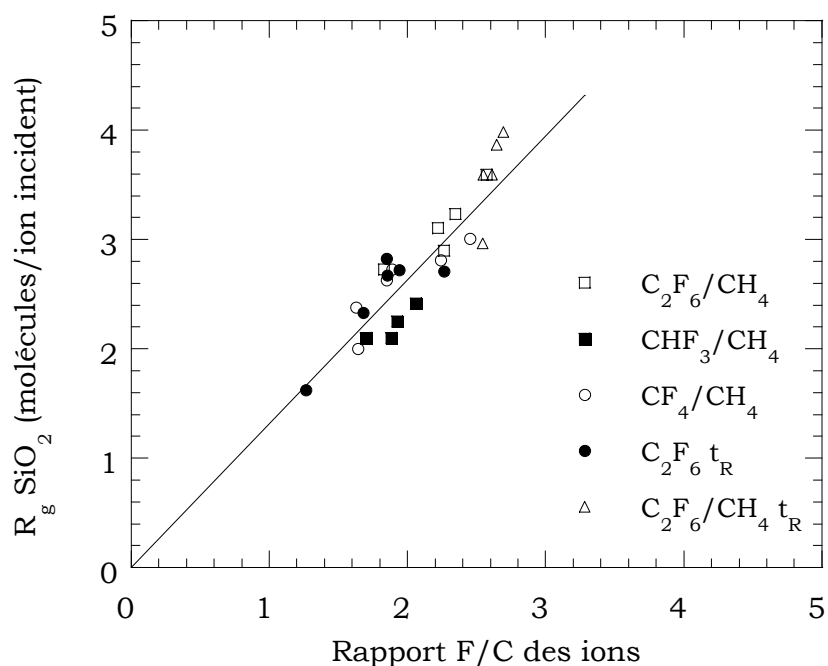


Figure VI.4 : Rendement de gravure de SiO_2 en fonction du rapport F/C des ions pour les différentes conditions expérimentales.

Afin de rendre compte du rôle de la composition en ions, un modèle simple consiste à calculer le rapport F/C totale des ions pour chaque condition [Li00]. Ce rapport consiste à additionner les rapports F/C de chaque ion pondérés de leur pourcentage. Dans ce modèle, il est considéré que le fluor contenu dans les ions contribue à la gravure de l'oxyde tandis que le carbone la ralentit. Le rendement de gravure de SiO_2 (nombre de molécules de SiO_2 gravées par ion incident) est représenté

sur la figure VI.4 en fonction de ce rapport F/C. Nous en déduisons qu'il existe bien une relation entre vitesse de gravure de l'oxyde et rapport F/C des ions du plasma. Grossièrement, nous pouvons ajouter que cette dépendance est linéaire. Ce résultat semble indiquer que la composition ionique peut jouer un rôle non négligeable dans la gravure de l'oxyde (dans la région de pulvérisation réactive). En effet, plus le rapport F/C de l'ion est élevé, plus le rendement de gravure est important [Shibano93]

VI.2.2. Effet des neutres radicalaires

Le modèle précédent suggère que les neutres radicalaires n'ont aucune action sur la gravure ou, du moins, ne contrôle pas le mécanisme de gravure de l'oxyde. Cependant, dans nos conditions, le flux de neutres est environ deux cent fois plus important que le flux d'ions.

Nous avons remarqué, lors de l'addition de méthane ou d'hydrogène à un gaz fluorocarboné, que la concentration en fluor diminue. Cette densité présente la même évolution que la vitesse de gravure de l'oxyde. Cependant, en variant le temps de résidence pour un mélange C₂F₆/CH₄ (60/40), nous notons que les évolutions de la concentration en fluor et de la vitesse sont opposées. Ces deux constatations indiquent que la concentration en fluor atomique ne peut expliquer à elle-seule les variations de vitesses de gravure.

Par contre, nous avons remarqué dans le chapitre V une diminution à la fois des concentrations en espèces radicalaires et de la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium en augmentant le temps de résidence.

Le rapport $[(C + H)/F]_{\text{PLASMA}}$ calculé à partir des concentrations en radicaux ne peut expliquer le comportement de la vitesse de gravure de l'oxyde puisque ce rapport tient compte de la compétition dépôt/gravure du film (CF_x) sur silicium, non présent sur l'oxyde dans le régime III. Par contre, nous pouvons considérer que toutes les espèces radicalaires CF_x sont des agents de gravure de l'oxyde [Gray93]. Pour cette raison, nous avons tracé sur la figure VI.5 le rendement de gravure de l'oxyde en fonction de la somme des concentrations en radicaux détectés. Cette courbe suggère qu'il y a deux régimes :

- à flux de neutres faible, le rendement de gravure est proportionnel à la somme des radicaux. La gravure de l'oxyde serait alors limitée en flux de neutres actifs à la surface du matériau,
- à flux de neutres plus élevé, le rendement de gravure est constant. La gravure est indépendante du flux de radicaux et serait limitée par le flux d'ions uniquement.

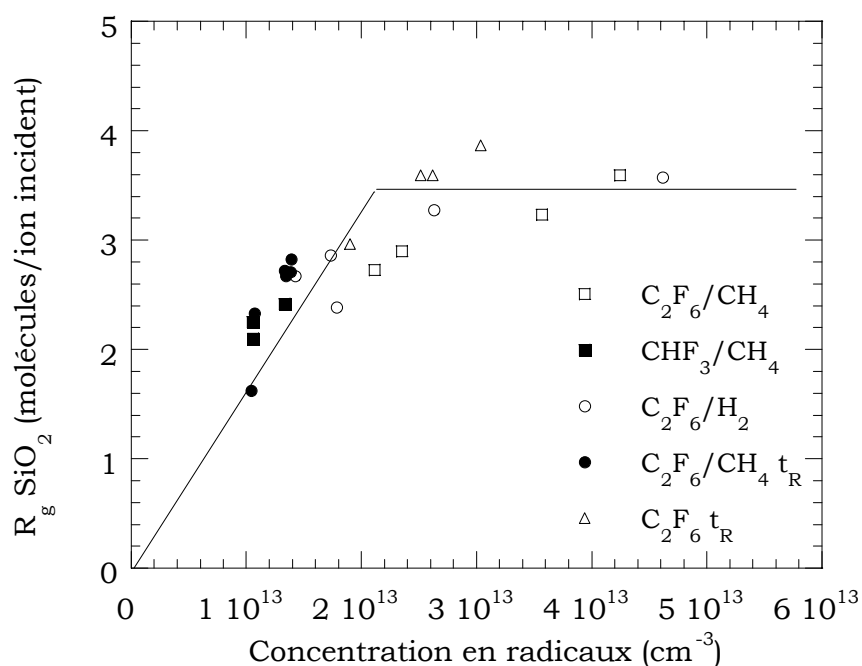


Figure VI.5 : Rendement de gravure de SiO_2 en fonction du flux de radicaux détectés pour les différentes conditions expérimentales. Les droites sont des guides pour les yeux.

Etant donné ces observations, ce modèle s'apparente au modèle de gravure ionique réactive proposé par Mayer et Barker [Mayer82].

Nous pouvons remarquer une grande dispersion des points. En effet, nous n'avons pas considéré l'aspect chimique des radicaux. Dans la somme calculée, nous avons comptabilisé les radicaux CH_3 puisqu'ils apportent un carbone susceptible de graver l'oxygène mais nous n'avons pas tenu compte de l'hydrogène. De plus, les radicaux CF_3 n'ont pas été pondéré en fonction du nombre de fluor par rapport au nombre de carbone arrivant sur la surface. Qui plus est, cette somme ne tient pas compte non plus des coefficients de collage de chaque radical à la surface de l'oxyde. Ceci ne constitue qu'une première approche.

En conclusion, nous voyons que les deux modèles que nous avons proposés sont totalement antagonistes mais donnent cependant des résultats "cohérents". Il est par conséquent difficile de faire la part des choses. Il est probable qu'il faille prendre en compte ces deux effets pour décrire complètement le mécanisme de gravure de l'oxyde de silicium dans le régime de saturation.

VI.3. La sélectivité de gravure

Nous venons de voir que les mécanismes de gravure de l'oxyde et du silicium sont totalement différents. Ils ne font pas intervenir les mêmes agents de gravure. En effet,

le premier semble être contrôlé par la nature des ions et/ou par la concentration de l'ensemble des espèces radicalaires du plasma tandis que le second dépend majoritairement des flux relatifs entre espèces déposantes et espèces gravantes. Par conséquent, tenter de relier la sélectivité à une quelconque espèce ou rapport entre radicaux est hasardeux. Ceci peut être envisageable lorsque la vitesse de gravure de l'un des deux matériaux est quasiment constante en fonction du paramètre qui varie. C'est en effet très souvent le cas pour décrire la sélectivité de gravure du SiO_2 vis à vis du Si lorsque de fortes variations de la sélectivité sont observées. Elles sont généralement liées à des variations de la vitesse de gravure du silicium, la vitesse de gravure de l'oxyde restant, dans une première approche, quasiment constante.

C'est dans ce cadre que de nombreux auteurs ont étudié les relations entre concentrations en radicaux CF_x et sélectivité, ou, ce qui semble plus adapté le rapport CF_x/F et la sélectivité. Nos propres mesures concernant l'évolution de la sélectivité en fonction des différents rapports CF_x/F , et, obtenues en faisant varier un grand jeu de paramètres (composition du gaz, temps de résidence), ne conduisent pas à mettre en évidence une relation significative entre ces deux grandeurs. En revanche, la sélectivité apparaît plus directement liée à deux grandeurs caractérisant le plasma : d'une part, le rapport global de composition $[(\text{C}+\text{H})/\text{F}]_{\text{PLASMA}}$ prenant en compte l'ensemble des espèces déposantes et gravantes et qui contrôle l'épaisseur de la couche (CF_x) sur Si et, d'autre part, la concentration en fluor dans le plasma.

CHAPITRE VII

GRAVURE PROFONDE DE MOTIFS DANS SiO₂

Ce chapitre est consacré à l'optimisation du procédé plasma dans le cadre de la gravure profonde et sélective de l'oxyde de silicium avec masque de silicium. Dans un premier temps, nous étudions le choix du masque de gravure et l'effet du mélange gazeux. Dans un deuxième temps, nous tentons d'optimiser à la fois la vitesse de gravure de l'oxyde et la sélectivité en faisant varier la distance source-échantillon. Enfin, en nous appuyant sur les résultats du chapitre V, l'influence du temps de résidence du gaz sur le transfert de motifs est étudiée.

VII.1. Présentation des échantillons

Les échantillons que nous avons utilisés sont des plaques test fournies par des industriels ou des centres de recherche (LETI Grenoble). Ces plaques nous ont été transmises par ALCATEL (Département Couches Minces - Annecy). Mise à part une plaque avec masque métallique (Ti/Ni), les autres échantillons que nous avons utilisés comportaient des masques de résine ou de silicium.

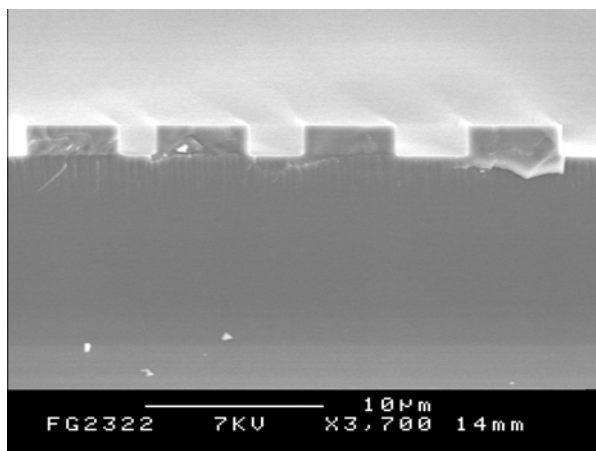


Photo VII.1 : Coupe obtenue au MEB représentant un échantillon d'oxyde avec masque de silicium amorphe utilisé pour l'étude de la gravure profonde.

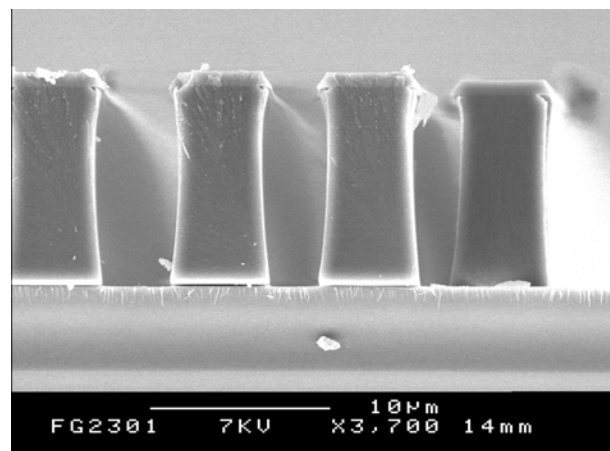


Photo VII.2 : Coupe obtenue au MEB représentant un échantillon d'oxyde avec masque de résine utilisé pour l'étude de la gravure profonde.

Sur la photo VII.1 est représentée une coupe d'un échantillon d'oxyde de silicium avec masque de silicium que nous avons utilisé pour tester le transfert de motifs. L'épaisseur du masque mesurée par microscopie électronique à balayage est alors de 1,1 µm.

Des échantillons analogues aux précédents avec masque de résine ont aussi été gravés dans le cadre de la gravure profonde de l'oxyde (photo VII.2). L'épaisseur du masque de résine avant traitement par plasma est de $8\ \mu\text{m}$.

Chaque échantillon comporte des tranchées dans l'oxyde de silicium dont la largeur varie entre 2 et $16\ \mu\text{m}$, les motifs ayant une largeur de $4\ \mu\text{m}$. Ce type d'échantillon est donc parfaitement adapté à l'étude de l'influence du facteur d'aspect sur les différentes caractéristiques de la gravure.

Après transfert du masque dans l'oxyde, nous avons observé quelques phénomènes spécifiques que nous allons illustrer ci-après.

Tout d'abord, nous allons définir quelques grandeurs qui sont nécessaires pour décrire les résultats obtenus lors de la gravure de motifs dans SiO_2 . Nous avons vu dans la première partie de ce document que ces phénomènes dépendaient pour la plupart du rapport d'aspect du motif. Ce dernier est défini par le rapport entre la hauteur du motif après gravure (d) et sa largeur initiale (l) (figure VII.3).

Comme illustré sur la figure VII.3, nous avons défini la perte de cote du motif comme étant la différence entre la largeur initiale et la largeur après gravure. Cette perte de cote peut être calculée pour le haut du masque en silicium (m), le haut (a) ou le bas (b) du motif en oxyde. Une perte de cote (par exemple $a-l$) négative correspondra à un élargissement du motif tandis qu'elle sera positive lors d'un rétrécissement.

Dans cette étude, différents paramètres ont retenu notre attention. Tout d'abord, l'effet du mélange gazeux sur le profil de gravure a été testé. Ensuite, nous avons étudié l'influence de la distance source-échantillon sur le transfert de motifs dans l'oxyde. Enfin, en s'appuyant sur les résultats des chapitres précédents, l'effet du temps de résidence a été étudié.

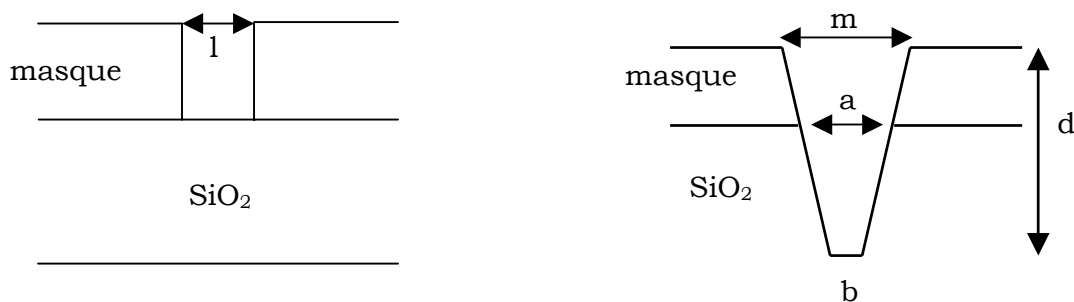


Figure VII.3 : Représentation d'un motif avant et après gravure. Le facteur d'aspect d'un motif est défini comme étant le rapport entre d et l'ouverture initiale du motif. La perte de cote en bas du motif est définie comme la différence entre la largeur initiale et b .

VII.2. Effet du mélange gazeux

VII.2.1. Masque en silicium

Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'ajouter du méthane à C₂F₆ permet d'améliorer considérablement la sélectivité de gravure oxyde/silicium sans pour autant diminuer de manière importante la vitesse de gravure de l'oxyde.

Les photos VII.4 et VII.5 représentent les motifs d'oxyde avec masque de silicium après une gravure de dix minutes en plasmas de C₂F₆ et C₂F₆/CH₄ (60/40) respectivement. Les vitesses de gravure de l'oxyde sont de 350 et 300 nm/min et la sélectivité de 2,5 et 22 pour chacun des deux plasmas étudiés. Dans les deux conditions, nous observons une légère différence de vitesses de gravure de l'oxyde en fonction du rapport d'aspect de la tranchée. En effet, la vitesse de gravure semble plus faible dans les petites tranchées.

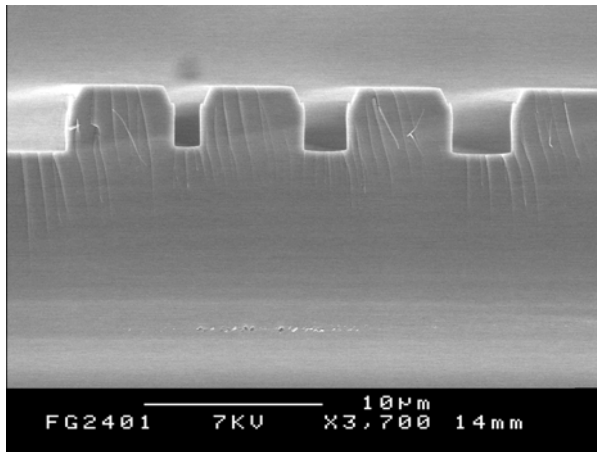


Photo VII.4 : Gravure de motifs en plasma de C₂F₆ pur (1500 W, 5 mTorr, 150 V, 190 msec, 10 min).

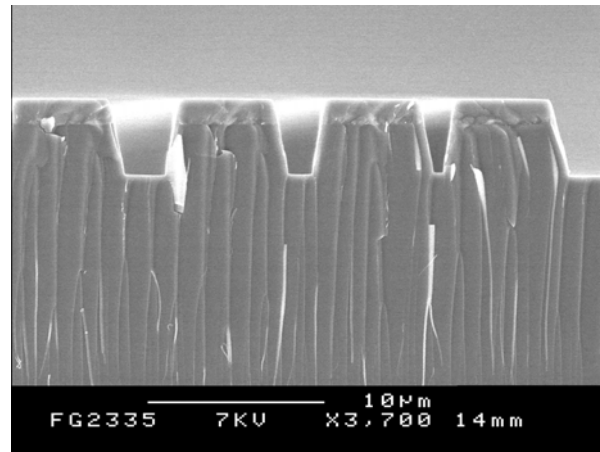


Photo VII.5 : Gravure de motifs en plasma de C₂F₆/CH₄ (60/40, 1500 W, 5 mTorr, 150 V, 190 msec, 10 min).

Après plasma de C₂F₆ pur, nous obtenons en bas du motif des flancs verticaux témoignant d'une gravure anisotrope. Toutefois, la largeur (b) au fond du motif est légèrement inférieure à la largeur définie par le masque. Par contre, nous notons un élargissement en haut du masque de silicium (m) ainsi qu'une pente dans le masque qui se prolonge dans l'oxyde. Ces dégradations ne dépendent pas de la dimension du motif.

En ajoutant du méthane au gaz fluorocarboné, nous constatons un profil non vertical. Il n'y a aucune perte de cote en haut du masque de silicium tandis que nous observons un rétrécissement non négligeable au fond de la tranchée. D'ailleurs, si nous augmentons le temps de gravure (20 min), la pente dans l'oxyde se poursuit jusqu'à ce que la gravure stoppe comme l'illustre la photo VII.6. De plus, notons que cet arrêt de la gravure est d'autant plus rapide que la largeur de la tranchée est faible.

Par contre, les photos ne nous permettent pas de mettre en évidence le dépôt de polymère sur les flancs et au fond des petites tranchées. En outre, nous n'observons pas de dépôt de polymère au fond des motifs de faible largeur en augmentant le temps de gravure comme l'ont constaté Joubert et al. [Joubert95].

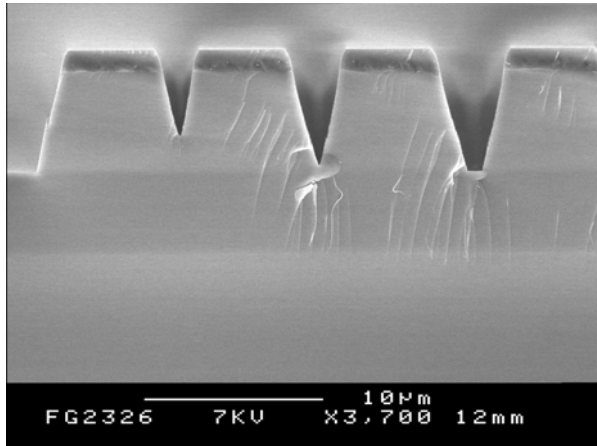


Photo VII.6 : Gravure de motifs en plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 5 mTorr, 150 V, 190 msec, 20 min).

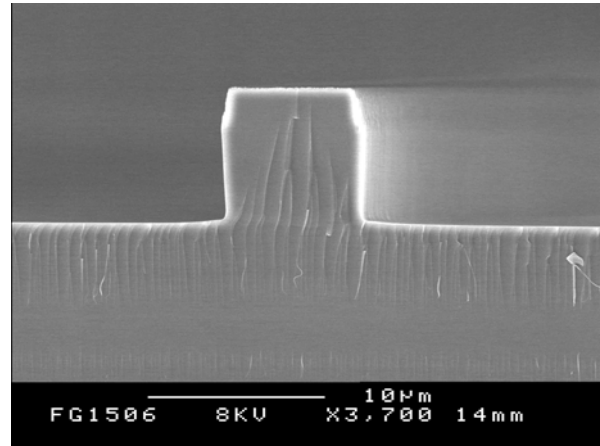


Photo VII.7 : Gravure de motifs en plasma de CF_4 pur avec masque métallique (1500 W, 5 mTorr, 150 V, 190 msec, 20 min).

Les deux pentes obtenues dans chacun des plasmas ont des origines différentes. Dans le cas d'un plasma peu polymérisant (C_2F_6 pur), l'élargissement et la pente en haut du motif sont vraisemblablement dus à une gravure latérale du masque de silicium, phénomène appelé faceting. Au fur et à mesure de la gravure, le faceting du masque s'accroît et se transfère dans le matériau sous-jacent. Cette caractéristique liée à la nature du masque est absente lorsqu'un masque métallique est utilisé comme le montre la photo VII.7. Ce masque est ici composé d'une superposition de quatre couches alternées de titane et de nickel. L'attaque du masque pendant le traitement est essentiellement ionique, ces deux matériaux étant très peu gravés en chimie fluorée. La sélectivité de gravure n'est donc pas déterminée par le mélange gazeux utilisé mais plutôt par le flux et l'énergie des ions qui conditionnent le mécanisme de pulvérisation physique. Nous avons par conséquent effectué la gravure en plasma de CF_4 pur, plasma peu polymérisant comme nous l'avons vu dans le chapitre IV. Une analyse par XPS de la surface de l'échantillon après gravure a révélé la présence de titane indiquant que le masque n'est pas totalement gravé en fin de traitement. Sur la photo VII.7, nous observons une gravure de 8 μm dans l'oxyde avec des flancs relativement verticaux sans apparemment de gravure latérale du masque.

Dans le cas d'une gravure en plasma plus polymérisant (C_2F_6/CH_4), le rétrécissement de la tranchée et la pente dans l'oxyde sont attribués à un dépôt excessif de polymère fluorocarboné sur les flancs des motifs comme l'illustre la photo VII.8. Cette passivation des flancs est compatible avec l'augmentation de la vitesse de dépôt obtenue à $V_{dc} = 0$ V quand on ajoute du méthane à C_2F_6 (chapitre 4).

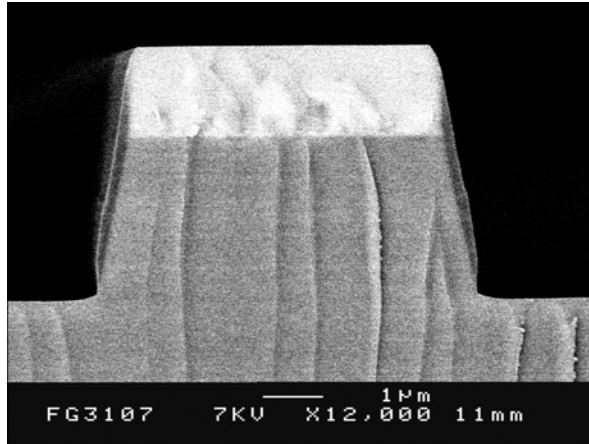


Photo VII.8 : Gravure d'un motif en plasma de C₂F₆/CH₄ (60/40, 1500 W, 5 mTorr, 150 V, 190 msec, 20 min) mettant en évidence le dépôt sur les flancs du motif.

Nous venons de mettre en évidence qu'utiliser un plasma peu polymérisant conduit à une gravure latérale du masque de silicium qui induit une pente dans l'oxyde. Utiliser des gaz plus polymérisants accroît la sélectivité, protège le masque de silicium d'une gravure latérale mais conduit inévitablement à une passivation excessive des flancs du motif et à un arrêt de la gravure dans les tranchées.

VII.2.2. Masque en résine

Les photos VII.9 et VII.10 représentent les gravures avec masque de résine après plasmas de C₂F₆ et C₂F₆/CH₄ (60/40) pendant dix minutes. Tout d'abord, la sélectivité de gravure est très faible (environ 1,5) et évolue très peu avec l'addition de méthane. La vitesse de gravure de l'oxyde dépend légèrement du facteur d'aspect de la tranchée. En effet, en plasma de mélange C₂F₆/CH₄, la vitesse de gravure est de 230 nm/min pour les tranchées de 16 μm alors qu'elle n'est que de 200 nm/min pour les ouvertures de 2 μm. Nous remarquons que la vitesse de gravure en plasma de C₂F₆ pur est plus élevée qu'avec un masque de silicium alors que le facteur d'aspect y est plus important. En effet, pour les tranchées de 2 μm, l'oxyde se grave 50 nm/min plus rapidement avec un masque de résine, la vitesse atteignant 400 nm/min. L'effet inverse est observée en plasma plus polymérisant de mélange C₂F₆/CH₄.

Nous observons un dépôt sur les flancs de la résine qui est d'autant plus épais que l'ouverture du motif est importante. Ce dépôt est visible sur les photos MEB du fait de son décollage lors de la découpe de l'échantillon. La perte de cote en bas du motif d'oxyde varie avec la dimension de la tranchée. Nous notons effectivement un rétrécissement de la tranchée d'autant plus faible que l'ouverture de la tranchée est large.

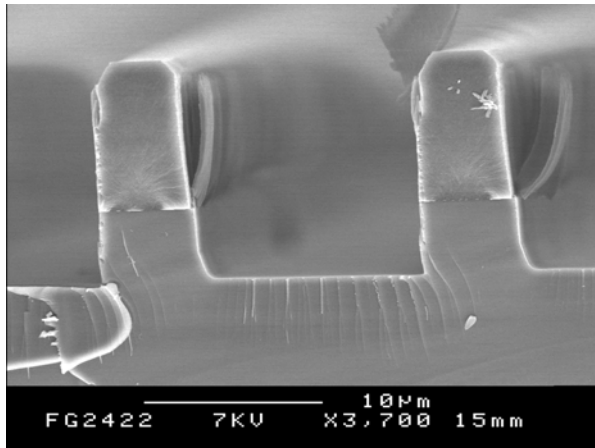


Figure VII.9 : Gravure de motifs en plasma de C_2F_6 pur (1500 W, 5 mTorr, 190 msec, 150 V, 10 min).

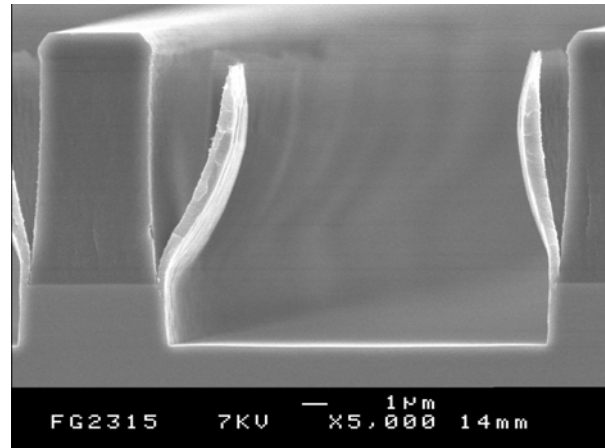


Figure VII.10 : Gravure de motifs en plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1500 W, 5 mTorr, 150 V, 190 msec, 10 min).

Enfin, nous observons que le rétrécissement de la tranchée en bas de l'oxyde est plus important avec un masque de silicium. En effet, pour une ouverture de $2\ \mu\text{m}$, le rétrécissement est de $1,6\ \mu\text{m}$ en utilisant un masque de silicium alors qu'il n'est que de $0,7\ \mu\text{m}$ avec un masque de résine. Le dépôt de polymère est donc plus important sur la résine, i.e. en haut du motif, que sur les flancs de l'oxyde. Ceci peut résulter d'un effet d'ombrage des neutres, i.e. qu'une partie des neutres actifs se déposent sur les flancs des tranchées réduisant la concentration en espèces radicalaires au fur et à mesure que la profondeur de la tranchée augmente. Ainsi, comme le masque de résine est plus épais, nous observons un dépôt plus mince sur les flancs de l'oxyde avec ce type de masque comparé au masque de silicium.

Les vitesses de gravure plus faibles en C_2F_6/CH_4 en utilisant un masque de résine peuvent être dues à la fois à un effet d'ombrage des neutres (si la gravure de l'oxyde est limitée en neutres) et à une diminution du flux énergétique dans les tranchées à fort rapport d'aspect [Joubert94II].

VII.2.3. Conclusion

Contrairement au masque métallique, le silicium et la résine sont attaqués par le plasma pendant le traitement. Ceci conduit inévitablement à une diminution de la sélectivité. Afin d'améliorer le procédé, il est donc nécessaire, comme nous l'avons vu, d'utiliser des mélanges gazeux plus polymérisants tel que C_2F_6/CH_4 .

Pour un même plasma, nous constatons que le silicium se grave dix fois moins rapidement que la résine commerciale utilisée. Il est donc nécessaire de déposer une résine dix fois plus épaisse que le silicium pour atteindre la même profondeur de gravure dans l'oxyde.

L'utilisation de plasmas peu polymérisants permet d'atteindre des vitesses de gravure de l'oxyde élevées et des profils anisotropes. Cependant, la sélectivité est

médiocre et une gravure latérale du masque apparaît. Il est possible de protéger le silicium en utilisant des plasmas plus polymérisants conduisant néanmoins à des profils de gravure non verticaux. Nous voyons ici toute la complexité de la gravure de l'oxyde de silicium, i.e. un équilibre difficile entre sélectivité élevée et profil anisotrope.

VII.3. Effet de la distance source-échantillon

Pour visualiser l'effet de la hauteur de l'échantillon dans le réacteur, nous avons fait varier la distance source-échantillon en maintenant constants la puissance source (1500 W), la pression (10 mTorr), la polarisation du substrat ($V_{dc} = 150$ V) et le gaz (CHF₃). Sur la figure VII.11 est représentée la puissance substrat en fonction de la distance source-échantillon où nous remarquons une relation linéaire entre les deux grandeurs. Ainsi, changer la hauteur de l'échantillon dans le réacteur modifie la puissance délivrée au porte-substrat. Nous avons montré dans le chapitre III que la puissance substrat est proportionnelle au produit énergie $[(E_i) \times \Phi_i]$ où $E_i = e(V_{dc} + V_p)$. L'évolution axiale de V_p ne peut être mesurée dans notre système. Toutefois, dans une première approche, si nous supposons que les variations de V_p sont négligeables devant V_{dc} , et par conséquent que E_i est quasiment constante, la relation suggère que le flux d'ions décroît linéairement lorsque la distance source-échantillon augmente. Ainsi, étudier l'effet de la distance source-échantillon nous permet d'appréhender l'influence du flux d'ions sur la forme des motifs. Cependant, il convient de rester prudent dans l'interprétation des résultats puisque nous n'avons pas accès aux variations axiales de la composition en neutres.

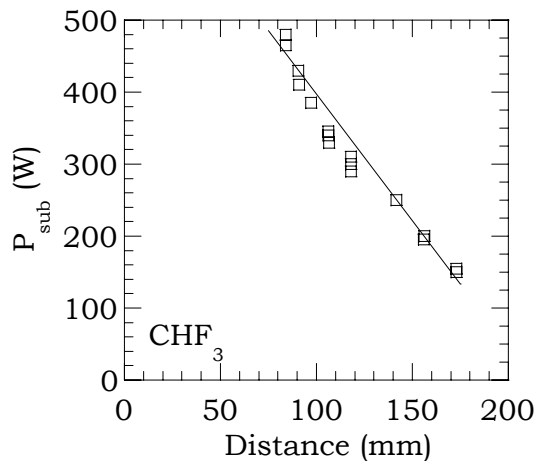


Figure VII.11 : Puissance substrat nécessaire pour maintenir (1500 W, 150 V) en fonction de la distance source-échantillon.

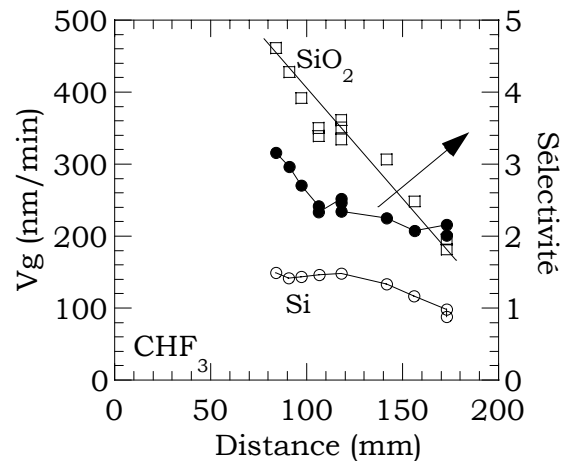
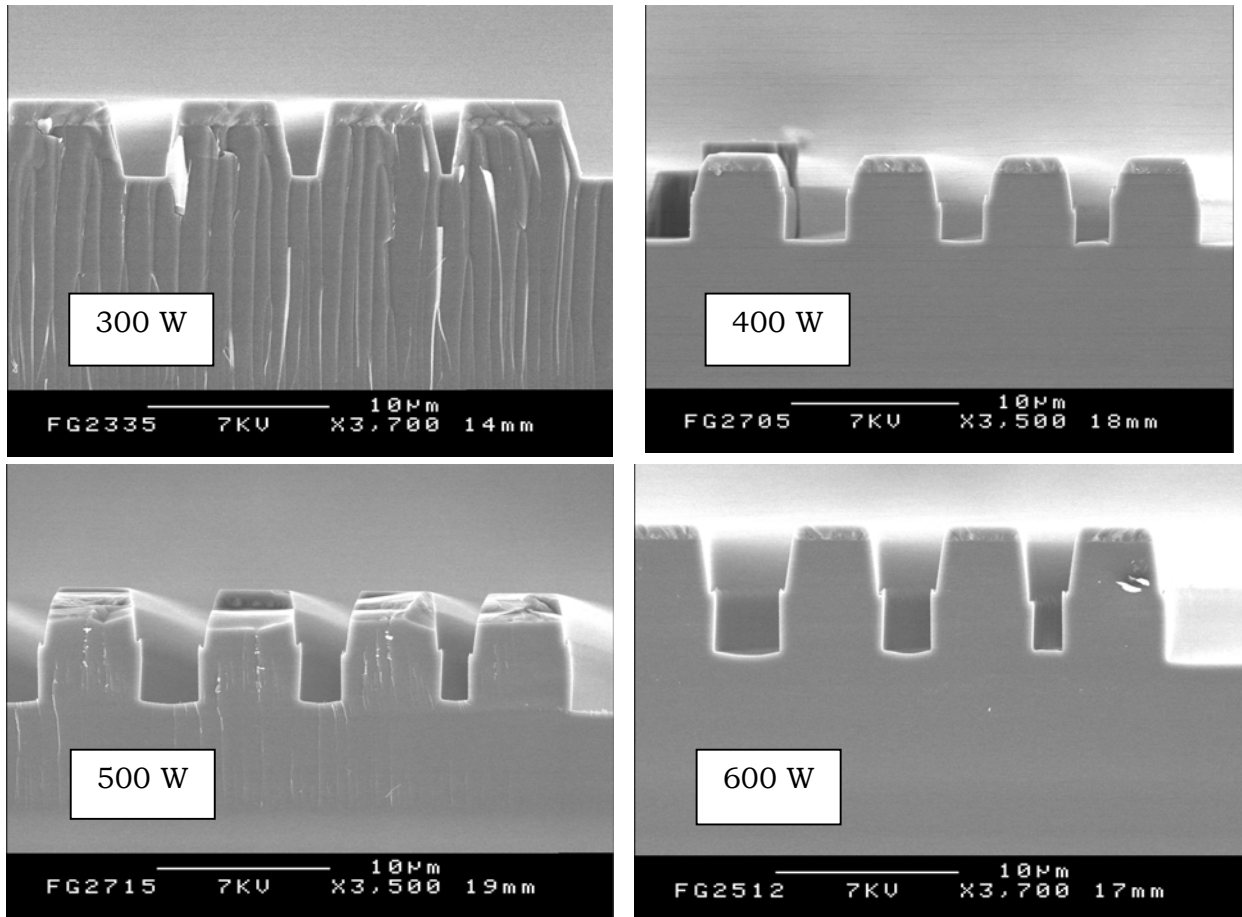


Figure VII.12 : Vitesses de gravure de SiO₂ et Si et sélectivité en fonction de la distance source-échantillon.

Sur la figure VII.12, nous remarquons une diminution des vitesses de gravure du silicium et de l'oxyde ainsi que de la sélectivité lorsque la distance source-échantillon

augmente. En outre, nous constatons que cette diminution est linéaire pour le vitesse de gravure de l'oxyde et semble être corrélée à la variation de la puissance substrat, i.e. le flux d'ions. La variation de la vitesse de gravure du silicium est plus faible. Par conséquent, nous notons une légère diminution de la sélectivité lorsque la distance entre l'échantillon et la source augmente.



Photos VII.13 : Gravure après plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1000 W, 5 mTorr, 200 V, 190 msec) pendant 10 min en fonction de la distance source-échantillon (i.e. la puissance substrat).

Les photos VII.13 représentent les motifs après gravure à quatre positions différentes du porte-substrat par rapport à la source. Les gravures ont été réalisées en plasma de C_2F_6/CH_4 (70/30, 1000 W, 5 mTorr, 190 msec, 200 V). Loin de la source (faible puissance), nous n'observons aucune perte de cote en haut du masque de silicium. Par contre, les profils sont non verticaux. Comme nous l'avons déjà observé, nous remarquons la même pente dans le silicium et l'oxyde que nous attribuons à un excès de dépôt sur les flancs du motif. Au fur et à mesure que l'on rapproche l'échantillon de la source (i.e. la puissance substrat augmente), nous observons :

- une érosion du masque d'autant plus prononcée que la puissance substrat augmente,
- avec

- un transfert de pente dans l'oxyde en haut du motif,
- par contre,
- le fond des motifs d'oxyde est parfaitement anisotrope.

Ainsi, si le masque n'était pas attaqué, nous pourrions obtenir, dans ces conditions de fort flux d'ions, une gravure anisotrope avec des vitesses de gravure de l'oxyde (650 nm/min) et une sélectivité (10) élevées. Nous pouvons suggérer qu'augmenter le flux d'ions permet de limiter le dépôt de film (CF_x) sur les flancs d'oxyde. D'ailleurs, le rétrécissement en bas du motif de SiO₂ est d'autant plus faible que la distance source-échantillon est grande.

VII.4. Effet du temps de résidence

La gravure des motifs a été obtenue en plasmas de mélange C₂F₆/CH₄ (60/40) pour une puissance source de 1000 W, une pression de 5 mTorr et une tension d'auto polarisation égale à 200 V. La durée du traitement est de 10 min. Nous avons diminué la distance source-échantillon ($P_{\text{sub}} = 600$ W) afin d'augmenter la vitesse de gravure du SiO₂ comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent.

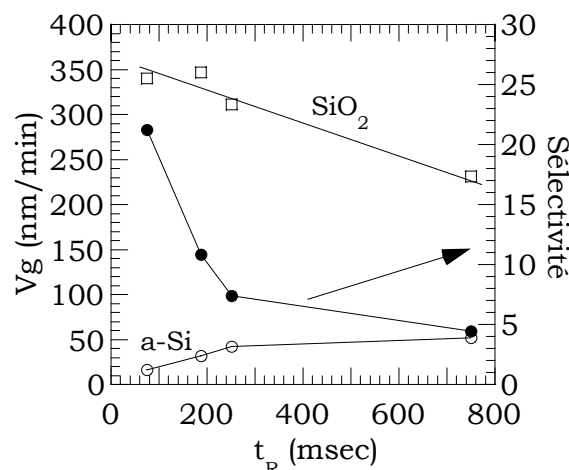
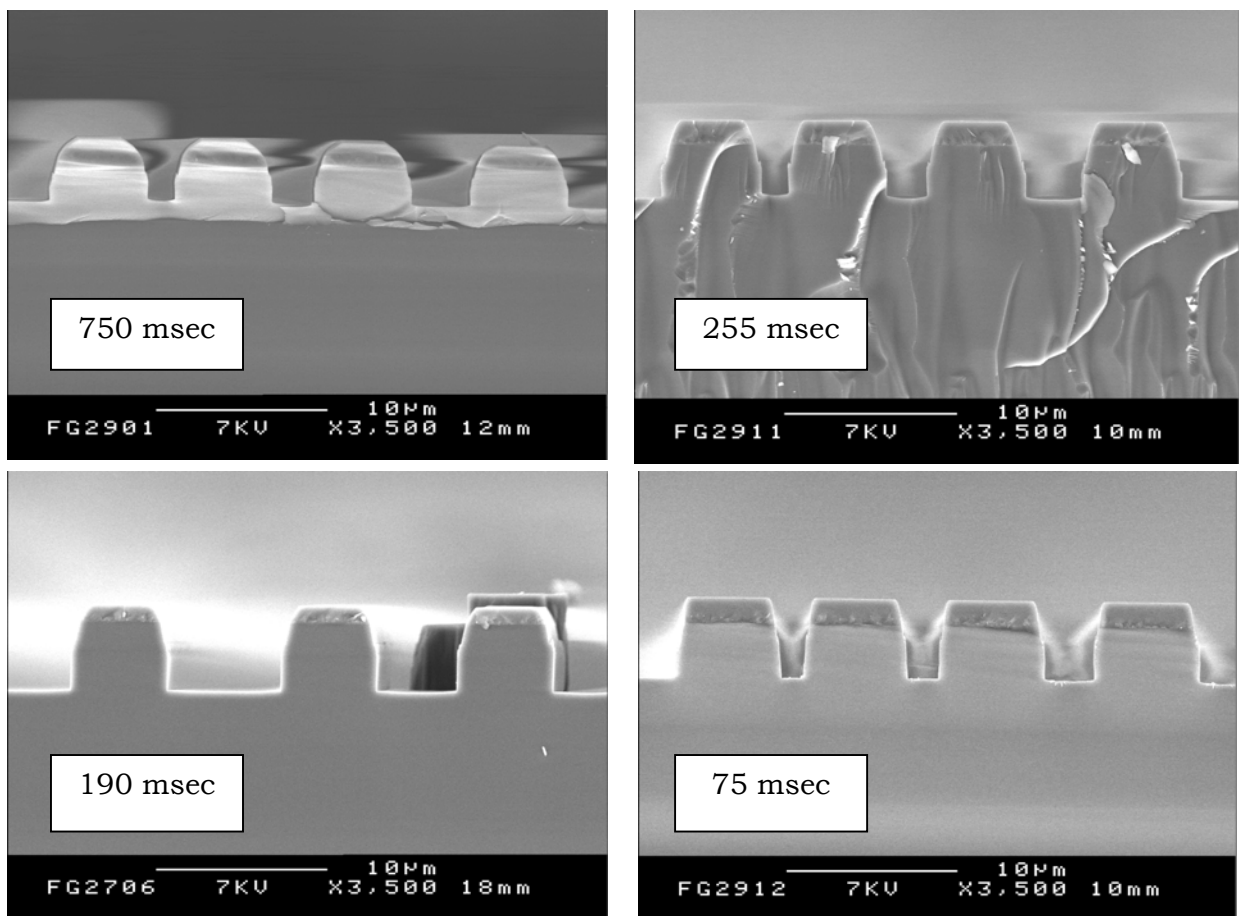


Figure VII.14 : Vitesses de gravure du SiO₂ et du Si ainsi que la sélectivité correspondante en fonction de t_R pour un plasma de C₂F₆/CH₄ (60/40, 1000 W, 5 mTorr, 200 V, 600 W).

Nous avons déterminé les vitesses de gravure de l'oxyde et du masque de silicium pour une tranchée de 6 μm (figure VII.14). Comme nous l'avons observé dans le chapitre V, les vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium diminuent et augmentent respectivement quand le temps de résidence augmente. La sélectivité résultante augmente donc considérablement passant de 4 à plus de 20 quand t_R est divisé par dix. Ainsi, pour $t_R = 75$ msec, la vitesse de gravure de l'oxyde est de 340 nm/min et la sélectivité est égale à 21.

Sur les photos VII.15, nous remarquons, à fort temps de résidence, une consommation latérale importante du masque avec transfert de pente dans l'oxyde dû au faceting. Par contre, à faible temps de résidence, le masque ne semble pas attaqué. Il y a une bonne protection du silicium par le dépôt (CF_x) en accord avec l'augmentation de la vitesse de dépôt en diminuant le temps de résidence (cf. chapitre V). Contrairement aux deux études précédentes en fonction du mélange et de la distance source-échantillon, cette protection latérale du masque ne s'accompagne pas d'une pente dans l'oxyde. En effet, ici, à faible temps de résidence, le masque est protégé et la gravure dans l'oxyde est relativement anisotrope due vraisemblablement au fort flux d'ions. En outre, nous ne remarquons pas de dépendance de la vitesse de gravure avec le facteur d'aspect des motifs.



Photos VII.15 : Gravure après plasma de C_2F_6/CH_4 (60/40, 1000 W, 5 mTorr, 200 V, 600 W) pendant 10 min en fonction du temps de résidence.

VII.5. Conclusion

Nous avons constaté qu'il fallait à la fois préserver le masque de silicium pour augmenter la sélectivité et éviter le faceting ainsi qu'obtenir des flancs dans l'oxyde parfaitement verticaux. Nous venons de montrer que diminuer la distance source-

échantillon (i.e. augmenter le flux d'ions) permet d'augmenter considérablement la vitesse de gravure de l'oxyde sans modifier la sélectivité de gravure. De plus, diminuer le temps de résidence améliore ces deux paramètres de gravure ainsi que le transfert de motifs dans l'oxyde. Nous pouvons donc penser qu'augmenter le flux d'ions et diminuer davantage le temps de résidence permettrait d'obtenir des profils anisotropes, une vitesse de gravure de l'oxyde élevée tout en maintenant une sélectivité importante.

x

CHAPITRE VIII

GRAVURE DES RESINES ADEQUATES POUR LA LITHOGRAPHIE PAR IMPRESSION

Ce chapitre est consacré à la lithographie par nano-implosion et tout particulièrement concerne les différentes étapes de gravure dans cette nouvelle technique. Dans un premier temps, nous allons décrire succinctement cette technique alternative. Dans un deuxième temps, nous nous attacherons à la réalisation du timbre qui servira pour l'implosion. Enfin, nous étudierons quelques résines adéquates pour la nano-implosion et présenterons les différentes étapes de gravure intervenant dans la technique.

VIII.1. Introduction

Ce travail fait partie intégrante de deux contrats européens successifs sur le développement de la lithographie par implosion pour la réalisation de motifs nanométriques. Le premier (Nanotech) d'une durée de 18 mois a porté sur la faisabilité de la technique de nano-implosion. Une des particularités de l'étude par rapport aux autres équipes travaillant sur le même sujet est de se servir de la résine imprimée comme masque de gravure du matériau sous-jacent. En effet, jusqu'à maintenant, après l'implosion dans la résine, un procédé de lift-off était ensuite mis en oeuvre afin de produire un masque métallique utilisé par la suite comme masque de gravure.

Partenaires	Localisation	Activités
BUGH Dpt Génie Electrique – Dpt Microstructures	Wuppertal, Allemagne	Impression
MRT	Berlin, Allemagne	Synthèse des résines
VTT	Espoo, Finlande	Réplication du timbre – technologie mixte
Université de Lund NSC	Lund, Suède	Réalisation du timbre - Impression
Université de Duisbourg	Duisbourg, Allemagne	Caractérisation optique des timbres
CNRS – Université de Nantes LPCM	Nantes, France	Gravure par plasma

Tableau VIII.1 : Partenaires des contrats européens Nanotech et Chanil, leur localisation ainsi que leurs activités dans les deux contrats.

Un deuxième contrat (Chanil), d'une durée de trois ans, porte actuellement sur le développement de la technique d'impression pour la réalisation de motifs à l'échelle nanométrique (jusqu'à 10 nm). Les différents partenaires ainsi que leurs activités dans le cadre des deux contrats sont listés dans le tableau VIII.1.

Actuellement, la lithographie optique se trouve limitée par sa résolution. La formule classique de résolution en photolithographie est donnée par $R = k\lambda/NA$. Nous voyons que ce terme dépend du paramètre k ainsi que de l'ouverture numérique NA . Une diminution du paramètre k , en-dessous de ce qu'indique le critère de Rayleigh ($k = 0.6$), est possible grâce à des astuces techniques telles que l'utilisation de masques à décalage de phase, d'une exposition hors axe ou encore d'une exposition double. Il est certain qu'une amélioration de l'optique de guidage couplée à des réductions successives des longueurs d'onde d'exposition ainsi qu'à l'introduction de masques et de procédés plus complexes permettra de réaliser des impressions de motifs inférieurs à 100 nm. Cependant, le coût de l'appareillage optique augmente exponentiellement à chaque nouvelle technique de lithographie. De plus, les techniques alternatives telle que la lithographie par faisceau d'électrons sont encore plus onéreuses même si elles permettent d'atteindre des dimensions inférieures à 100 nm avec une excellente résolution.

La lithographie électronique est la technique qui offre la meilleure résolution à l'heure actuelle. Cependant, l'écriture directe est longue, donc onéreuse, et dépend du flux du faisceau et de la vitesse de balayage. D'autres techniques plus performantes de lithographie électronique sont utilisées (par faisceau large) ou à l'étude (multiples faisceaux, SCALPEL). Dans notre cas, les timbres d'impression sont généralement fabriqués par lithographie électronique classique.

Parmi toutes ces techniques alternatives, la lithographie par impression (LI) semble être une technique prometteuse, facile à mettre en oeuvre et capable de définir des motifs inférieurs à 100 nm. LI présente de nombreux avantages par rapport aux lithographies optiques conventionnelles. En effet, les paramètres qui entrent en jeu dans la formule de résolution en photolithographie ne concernent plus la technique LI puisque cette technique n'utilise pas de lentilles de focalisation. La résolution des techniques d'impression dans le régime sub-100 nm est assez bien documentée et semble seulement limitée par la résolution des structures qui peuvent être générés dans le timbre ou le moule.

Dans un premier temps, nous allons présenter le principe de la lithographie par impression. Ensuite, nous présenterons l'étape de réalisation d'un timbre qui pourra servir dans le cadre de la lithographie par nano-impression (LNI). Dans une dernière partie, nous présenterons les résultats de l'étude menée au cours des contrats sur les différentes résines adéquates pour LNI en terme de tenue au plasma de gravure avant de présenter quelques résultats de transfert de motifs après impression.

VIII.2. Principe de la lithographie par impression

Il existe de multiples techniques d'impression, toutes regroupées autour du même schéma de réalisation. Le principe de base consiste à presser mécaniquement un moule ou timbre contre un matériau déformable. Le timbre est alors dupliqué négativement dans ce matériau. Nous allons décrire succinctement les différentes étapes de la technique qui sont illustrées sur le schéma VIII.1.

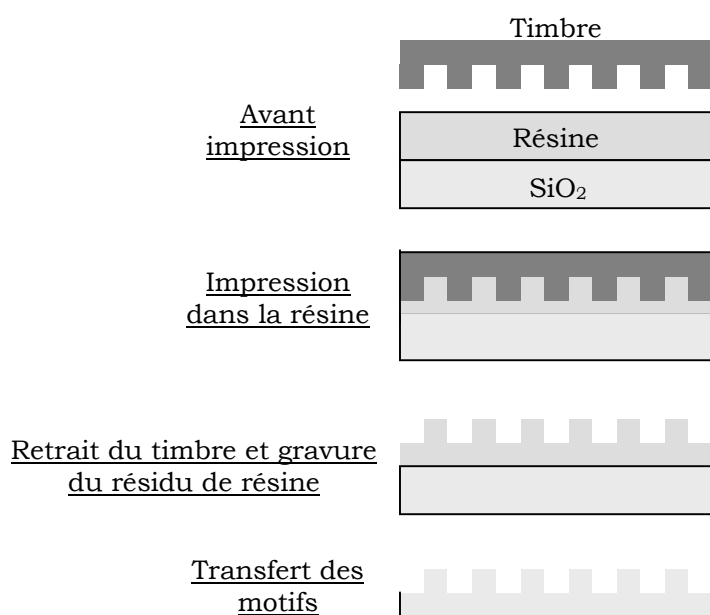


Figure VIII.1 : Schéma représentant le principe de lithographie par impression depuis l'impression jusqu'à l'étape de gravure du matériau.

VIII.2.1. Réalisation du timbre

Dans le cadre de notre étude, le timbre est réalisé par lithographie électronique puis gravure en milieu plasma dans un matériau traditionnel de la microélectronique tel que le silicium. Il peut alors être dupliqué dans un polymère qui, une fois réticulé, peut aussi servir à son tour de timbre.

La première technique consiste en un procédé classique d'écriture par lithographie électronique sur un polymère. Les zones insolées sont ensuite révélées ou non selon le type de développement (négatif ou positif). Puis, une étape de lift-off est effectuée : un métal est évaporé et la résine retirée. La dernière étape consiste à graver le matériau sous-jacent en se servant du métal comme masque de gravure. Le matériau gravé résultant peut servir de timbre pour la technique de lithographie par nano-impression.

La seconde technique a été développée par les partenaires du contrat européen CHANIL dans l'optique d'un procédé moins coûteux [Schulz00]. Elle repose sur le fait que la résine imprimée peut servir de timbre. Dans ce cas, il suffit de réaliser un timbre par la technique précédente et de l'utiliser une première fois pour l'impression dans la résine. Des études de reproductibilité ont montré que ce timbre ainsi réalisé peut servir une centaine de fois avant l'apparition de défauts d'impression dans la résine. Ainsi, utiliser un timbre en polymère revient plus ou moins à réduire par un facteur 100 le coût de l'étape de réalisation du timbre. Etant donné que la lithographie électronique est très onéreuse, cette nouvelle technique semble très prometteuse.

Une variante encore plus élégante car plus simple a récemment été démontrée [Pfeiffer01] : une résine du type époxy adéquate pour la lithographie électronique et la lithographie optique a été synthétisée. Elle permet alors la réalisation directe d'un timbre en polymère sur silicium par la succession des étapes suivantes : (i) écriture électronique, (ii) développement, (iii) exposition et traitement thermique.

VIII.2.2. *Impression dans la résine*

L'étalement de la résine sur le substrat se fait par centrifugation à la tournette. L'épaisseur de la résine étalée doit être légèrement supérieure à la hauteur des motifs du timbre afin que ces derniers ne soient pas en contact avec le substrat lors de l'impression.

Les résines qui vont être imprimées doivent posséder quelques caractéristiques spécifiques. Deux types de polymères sont généralement utilisés : les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables. Ces deux familles présentent des propriétés distinctes en fonction de la température. Ce dernier point est crucial pour la technique puisque l'impression se fait à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g).

La principale différence entre les deux familles réside dans le changement de propriétés après que le polymère ait été chauffé au-delà de T_g puis refroidi jusqu'à la température ambiante. En effet, au-delà de T_g , le polymère se fluidifie pour devenir imprimable. Ensuite, il est nécessaire de refroidir l'ensemble jusqu'à température ambiante avant de démouler le polymère durci. Un polymère thermoplastique reprend sa configuration de départ, l'effet de la température est réversible. Par contre, un polymère thermodurcissable se réticule conduisant à une nouvelle réorganisation des liaisons chimiques. Les propriétés mécaniques du polymère changent, sa température de transition vitreuse est modifiée et sa dureté augmente.

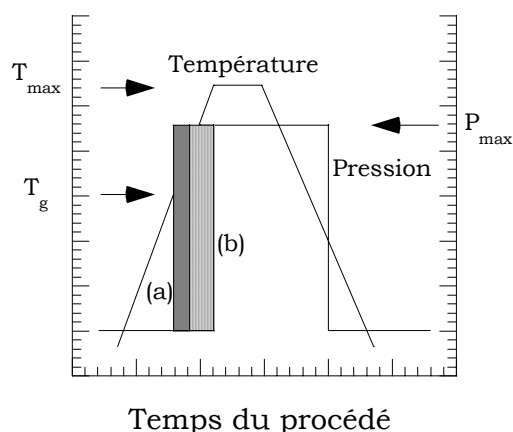


Figure VIII.2 : Température et pression appliquées en fonction du temps que dure le procédé d'impression pour (a) un polymère thermodurcissable et (b) un polymère thermoplastique.

Le principe de l'impression dans un polymère est représenté sur le schéma VIII.2. Nous visualisons la température et la pression en fonction du temps que dure le procédé d'impression. Tout d'abord, le polymère est porté à une température proche de T_g à partir de laquelle le timbre est pressé contre la résine. La température pour laquelle la pression est appliquée dépend du type de polymère. En effet, pour les polymères thermodurcissables, la pression est appliquée pour des températures plus faibles que pour les résines thermoplastiques. Des travaux effectués par Schulz et al. ont montré que l'épaisseur imprimée était d'autant plus faible que la température à laquelle la pression était appliquée était importante [Schulz00]. Ce résultat est interprété par la réticulation du polymère en le chauffant, le rendant plus difficile à imprimer. Par contre, pour l'impression des résines thermoplastiques, la température d'impression est choisie telle que $T_{imp} = T_g + 100\text{ °C}$ de manière à augmenter au maximum la viscosité du matériau. Ainsi, le polymère devient mou et facile à imprimer. La température continue à augmenter jusqu'à une température maximale T_{max} où l'ensemble est maintenu pendant environ trois minutes. Ensuite, un système de refroidissement par circulation d'eau permet de diminuer la température en-deçà de T_g . Soulignons que dans le cas des polymères thermodurcissables, la température de transition vitreuse a été modifiée par l'élévation de température. Le polymère retrouve sa dureté de départ (thermoplastique) ou se durcit (thermodurcissable). La pression entre le timbre et la résine peut alors être relâchée pour permettre le démoulage.

Les conditions de température et de pression ont été optimisées par le groupe Scheer et al. pour chaque résine utilisée [Scheer98]. A titre d'exemple, pour le polymère PMMA (poly methyl methacrylate), la résine commerciale communément utilisée en impression, $T_{max} = 200\text{ °C}$ et la pression appliquée est de l'ordre de 100 Bar.

La photographie VIII.3 représente la presse utilisée par le groupe Scheer et al. de Wuppertal. Nous remarquons les deux pièces cylindriques en acier qui peuvent recevoir des plaquettes de silicium de quatre pouces. La résine à imprimer est placée sur la pièce du bas tandis que le timbre est maintenu sur celle du haut. Des résistances chauffantes sont placées dans les deux pièces avec un système de régulation en température. Une circulation d'eau permet de refroidir l'ensemble. La pression est appliquée manuellement entre les deux pièces grâce au levier visible sur la droite de la photographie. Deux manomètres situés à gauche permettent de visualiser la pression. Nous voyons que ce système de lithographie par impression est très simple de conception et d'utilisation et peu onéreux.



Photo VIII.3 : Presse utilisée pour l'impression par le groupe Scheer et al. Wuppertal.

VIII.2.3. Gravure par plasma

Après impression, au fond des zones compressées, il reste du polymère qu'il faut retirer avant la gravure du matériau sous-jacent. Cette étape est réalisée en plasma d'oxygène en veillant à ce que l'ouverture du motif dans le polymère respecte la géométrie initiale. Ensuite, le matériau sous-jacent est gravé dans un plasma adéquat conduisant à une sélectivité matériau/résine élevée et un bon transfert de motif. Dans notre étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à cette étape de gravure

en caractérisant les résines afin de sélectionner les plus résistantes au plasma de gravure et, ensuite, en améliorant le procédé de gravure.

VIII.3. Réalisation du timbre

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe VIII.1., l'étape de lift-off (évaporation de chrome) a été réalisée à Lund (Suède) et l'échantillon ainsi élaboré envoyé au laboratoire pour transfert des motifs dans l'oxyde de silicium. Le masque de départ consiste en une série de plots de 50 de diamètre ainsi que de lignes de 50, 70, 100 et 150 nm de large.

Les vitesses de gravure du chrome et de l'oxyde ont été mesurées en fonction de différents paramètres plasma afin d'optimiser au mieux la sélectivité et la vitesse de gravure de l'oxyde. Le chrome n'est pas gravé par les espèces chimiques présentes dans le plasma (fluor et carbone) mais plutôt selon un mécanisme de pulvérisation physique du matériau. Ainsi, la sélectivité ne dépend pas du gaz utilisé mais des paramètres liés aux ions (flux et énergie). Par conséquent, afin d'optimiser la vitesse de gravure de l'oxyde, notre choix s'est porté sur un gaz simple tel que CF_4 étant donné les résultats établis dans le chapitre IV. En effet, ce gaz conduit à de grandes vitesses de gravure et est très peu polymérisant.

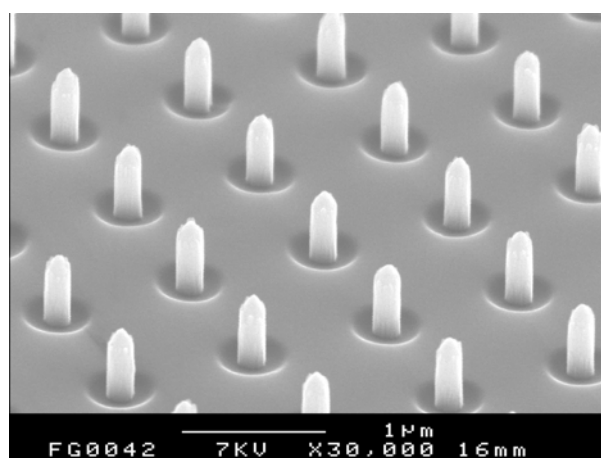


Figure VIII.4 : Photo MEB représentant la gravure de doigts de 50 nm de diamètre. La hauteur des motifs après gravure est de 450 nm.

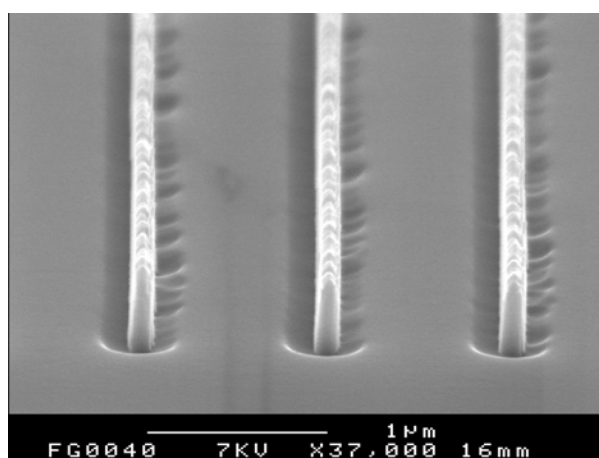


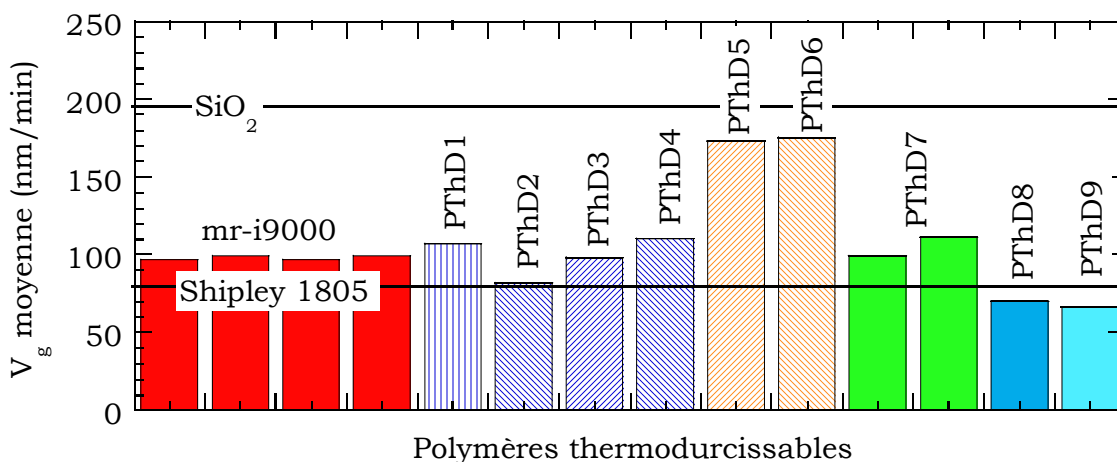
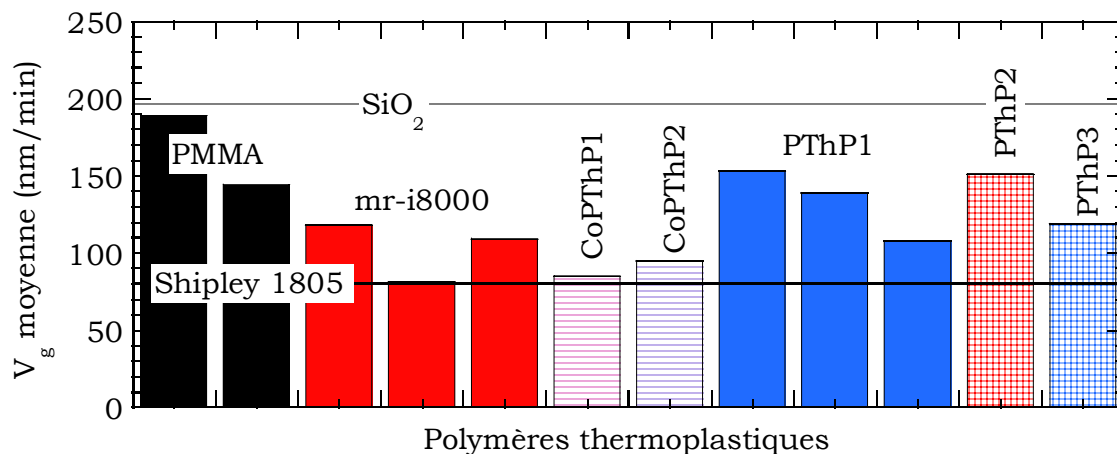
Figure VIII.5 : Photo MEB représentant des lignes de 50 nm de large avant gravure. La hauteur des motifs est de 450 nm et la largeur après gravure de 90 nm.

Les résultats en terme de gravure de motifs sont donnés sur les figures VIII.4-5. Nous montrons la faisabilité du procédé sans pour autant l'optimiser et contrôler parfaitement la gravure. Les plots et lignes obtenus ont pour diamètre (largeur) 90 nm et pour hauteur 450 nm, ils apparaissent relativement verticaux. Nous remarquons

donc un élargissement de 40 nm des lignes de même taille suggérant un dépôt sur les flancs des motifs. De plus, nous observons au bas des motifs une sur-gravure (trenching). Ce phénomène peut être dû à une déflexion des ions vers les flancs des motifs étant donné le caractère semi-conducteur du substrat (Si) et isolant du matériau gravé (SiO₂).

VIII.4. Gravure des résines adéquates pour la nano-impression

Dans le cadre du contrat européen Nanotech, un large éventail de résines ont été testées afin de répondre aux exigences de la nano-impression. Ensuite, ces mêmes résines ont été gravées au laboratoire de manière à définir leur tenue au plasma ainsi que la sélectivité de gravure vis à vis de l'oxyde de silicium.



Diagrammes VIII.1 et VIII.2 : Vitesses de gravure moyennes d'une partie des résines testées dans le cadre des contrats européens Nanotech et Chanil.

Les diagrammes VIII.1 et VIII.2 récapitulent les vitesses de gravure moyennes mesurées dans les conditions standard définies plus loin. Certaines de ces résines sont maintenant commercialisées par MRT (Berlin). Nous leur avons donc donné leur nom commercial (mr-ixxxx), les autres sont appelées par un simple numéro de lot.

Dans cette partie, nous avons choisi de porter notre attention sur la gravure de quelques résines susceptibles de servir comme masque pour la gravure. Comme nous l'avons écrit précédemment, les résines peuvent être regroupées en deux familles distinctes :

- les polymères thermoplastiques : PMMA, PTHP1 et MR-I8000,
- les polymères thermodurcissables : MR-I9000.

Notons que PMMA est le polymère habituellement utilisé pour l'impression [Chou97] et qu'il ne contient pas de groupement aromatique à l'inverse des autres résines. La résine PTHP1 a été retenue pour ses propriétés d'impression et les polymères MR-I8000 et MR-I9000 pour leur bonne tenue au plasma de gravure.

Dans l'étude qui suit, nous nous sommes aussi intéressés au copolymère composé par les deux résines PTHP1 et MR-I8000. Ce copolymère (coPThP) permet de faire varier la température de transition vitreuse et l'indice optique du matériau afin d'ajuster au mieux les propriétés physiques du polymère désirées [Pfeiffer98].

Dans la suite de l'étude, nous allons dans un premier temps nous attacher à comparer la tenue au plasma des différentes résines. Dans un deuxième temps, nous étudierons le comportement des ces résines dans les plasmas de gravure fluorocarbonés. Enfin, nous montrerons la faisabilité du procédé de gravure comme étape finale après impression.

VIII.4.1. Vitesses de gravure et sélectivités

Les vitesses de gravure ont été déterminées par ellipsométrie. Dans un premier temps, les données ellipsométriques sont modélisées en utilisant le formalisme de Cauchy décrit dans le chapitre III. Toutes les résines étudiées sont transparentes dans le domaine étudié et par conséquent le coefficient d'extinction k est nul.

Nous considérons dans un premier temps que le matériau n'est pas modifié au cours du traitement par plasma. Dans ces conditions, l'évolution du couple (ψ, Δ) au cours de la gravure décrit seulement les variations d'épaisseur du matériau. De plus, étant donné que les résines considérées sont transparentes, les évolutions de (ψ, Δ) pour une longueur d'onde donnée en fonction du temps sont cycliques. Ainsi, nous observons une courbe qui se boucle lorsque nous traçons Δ en fonction de ψ comme l'illustre la figure VIII.6 (cas de l'oxyde de silicium gravé en plasma de CHF_3).

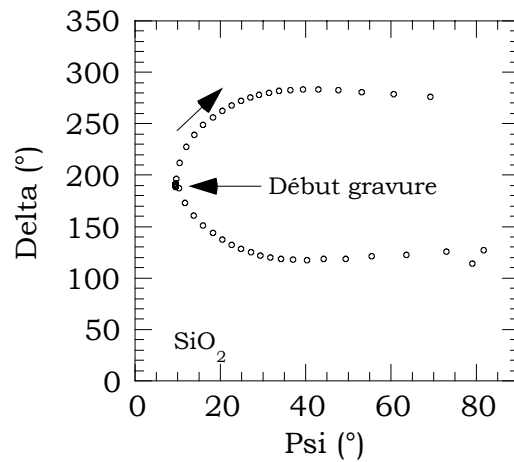


Figure VIII.6 : Evolution de Δ en fonction de Ψ (732 nm) pendant la gravure d'un échantillon d'oxyde sur silicium (CHF_3 , 1500 W, 10 mTorr, 170 eV, 190 msec).

Par conséquent, l'épaisseur est le seul paramètre ajusté pour le dépouillement des données ellipsométriques. Les vitesses de gravure des résines et de l'oxyde de silicium ainsi déterminées en fonction du temps sont représentées sur la figure VIII.7.

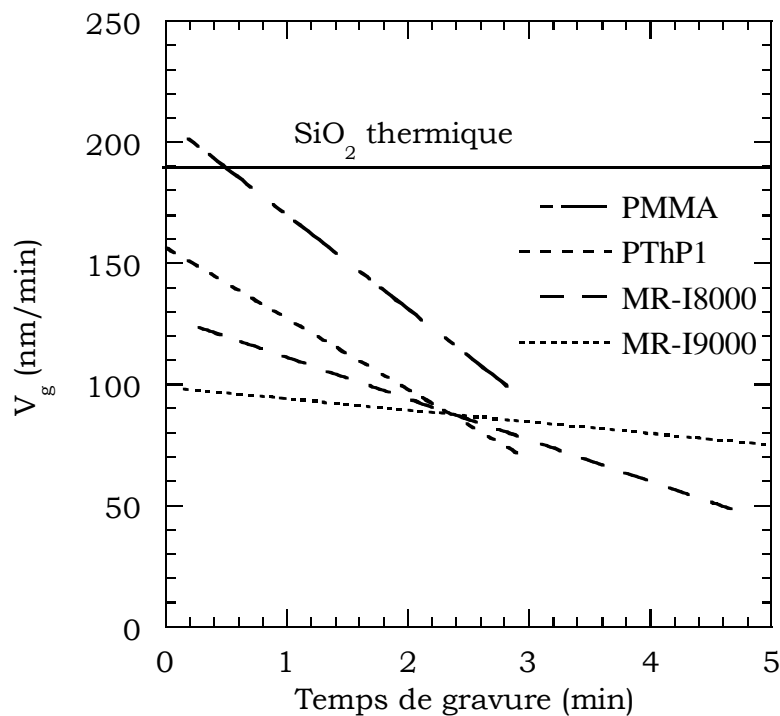


Figure VIII.7 : Vitesses de gravure des différentes résines ainsi que celle de l'oxyde en fonction du temps de traitement pour un plasma de CHF_3 (1500 W, 170 eV, 10 mTorr, 190 msec).

Nous remarquons tout d'abord que les vitesses de gravure des différentes résines dépendent du temps de traitement. En effet, nous observons un ralentissement de la

gravure des polymères quand le temps de gravure augmente. En outre, nous notons que cette diminution est plus rapide pour PMMA et PTHP1 tandis qu'elle est relativement faible pour les autres polymères. Par contre, la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium est constante quel que soit le temps d'exposition au plasma et vaut environ 185 nm/min dans les conditions choisies. La sélectivité calculée à partir des vitesses augmente donc avec le temps de traitement.

Pour comparer les résines entre elles, nous avons choisi de calculer la sélectivité de gravure instantanée après une minute de gravure. Les résultats sont regroupés dans le tableau VIII.2. MR-I9000 est le polymère pour lequel la sélectivité est la plus importante tandis que PMMA, le polymère habituellement utilisé en impression, présente la plus faible sélectivité. Nous pouvons indiquer, au vu des résultats, que la présence d'un groupement aromatique dans la molécule permet d'accroître la tenue au plasma [Reichmanis97].

	PMMA	PTHP1	MR-I8000	MR-I9000
Sélectivité	1,10	1,50	1,70	2

Tableau VIII.2 : Sélectivité de gravure des différentes résines par rapport à l'oxyde de silicium (CHF₃, 1500 W, 10 mTorr, 170 eV, 190 msec).

En outre, la dépendance temporelle des vitesses de gravure des résines est différente pour chaque polymère. De ce fait, les variations de vitesses avec le temps de gravure ne peuvent être interprétées par une modification des parois du réacteur pouvant affecter le plasma lui-même. Son origine est plutôt une altération du polymère en surface ou en volume occasionnée par les radiations ou les espèces chimiques du plasma. Ceci sous-entend une modification de la fonction diélectrique du matériau au cours de la gravure, d'où la nécessité de bien définir le modèle ellipsométrique de départ.

VIII.4.2. Modification des résines en plasmas haute densité

Afin de mettre en évidence les modifications de certaines résines, nous avons utilisé trois techniques d'analyse différentes et complémentaires. Tout d'abord, les mesures ellipsométriques effectuées en fonction du temps ont permis de mettre en évidence une altération de certaines résines au cours de la gravure plasma. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) ont ensuite été utiles pour évaluer la rugosité de surface pour chaque résine étudiée.

VIII.4.2.1. Mise en évidence de la dégradation des résines

L'ellipsométrie est un outil intéressant pour suivre les modifications des matériaux. En effet, les angles ellipsométriques (ψ , Δ) décrivent la structure du film analysé via les indices optiques n et k . C'est pourquoi nous avons tracé pour deux polymères PMMA et MR-I9000, présentant une dépendance temporelle de V_g très différente, l'angle Δ en fonction de ψ sur les figures VIII.8 et VIII.9 respectivement pour une longueur d'onde donnée. Les variations des angles Ψ et Δ pendant la gravure expriment une modification de l'épaisseur et/ou de la fonction diélectrique du matériau, i.e. une altération du polymère.

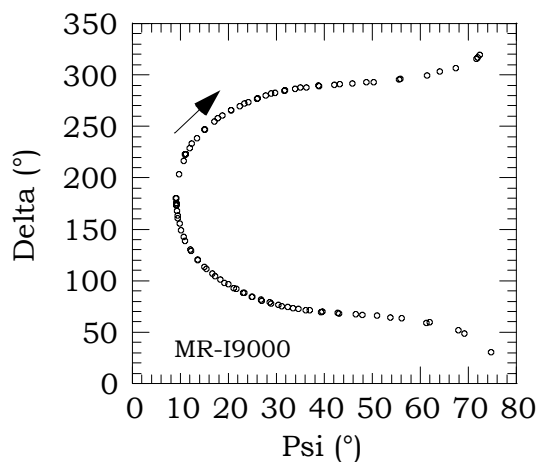


Figure VIII.8 : Angle Δ en fonction de ψ (732 nm) pour la gravure de MR-I9000 en plasma de CHF_3 (1500 W, 150 V, 10 mTorr).

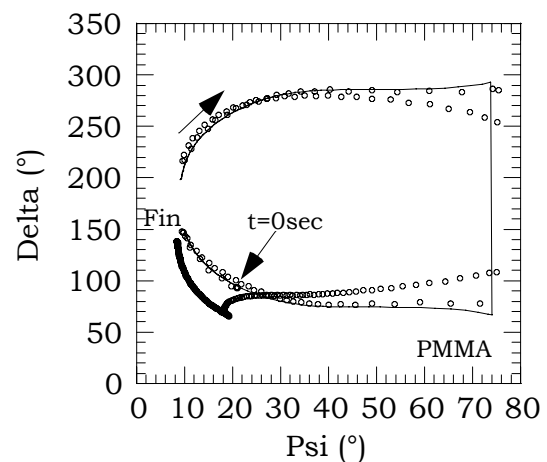


Figure VIII.9 : Angle Δ en fonction de ψ (732 nm) pour la gravure de PMMA en plasma de CHF_3 (1500 W, 150 V, 10 mTorr). La courbe en trait plein représente la simulation d'une gravure du PMMA non modifié.

Lorsque le matériau n'est pas modifié pendant le traitement, seule l'épaisseur du film varie. Dans ces conditions de matériau transparent, les angles ellipsométriques changent mais leurs variations sont cycliques, c'est à dire qu'à un couple (ψ , Δ) peuvent correspondre plusieurs épaisseurs du même matériau avec une périodicité

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2\phi_0}}$$
. Ainsi, lorsque l'on trace Δ en fonction de ψ pour une longueur

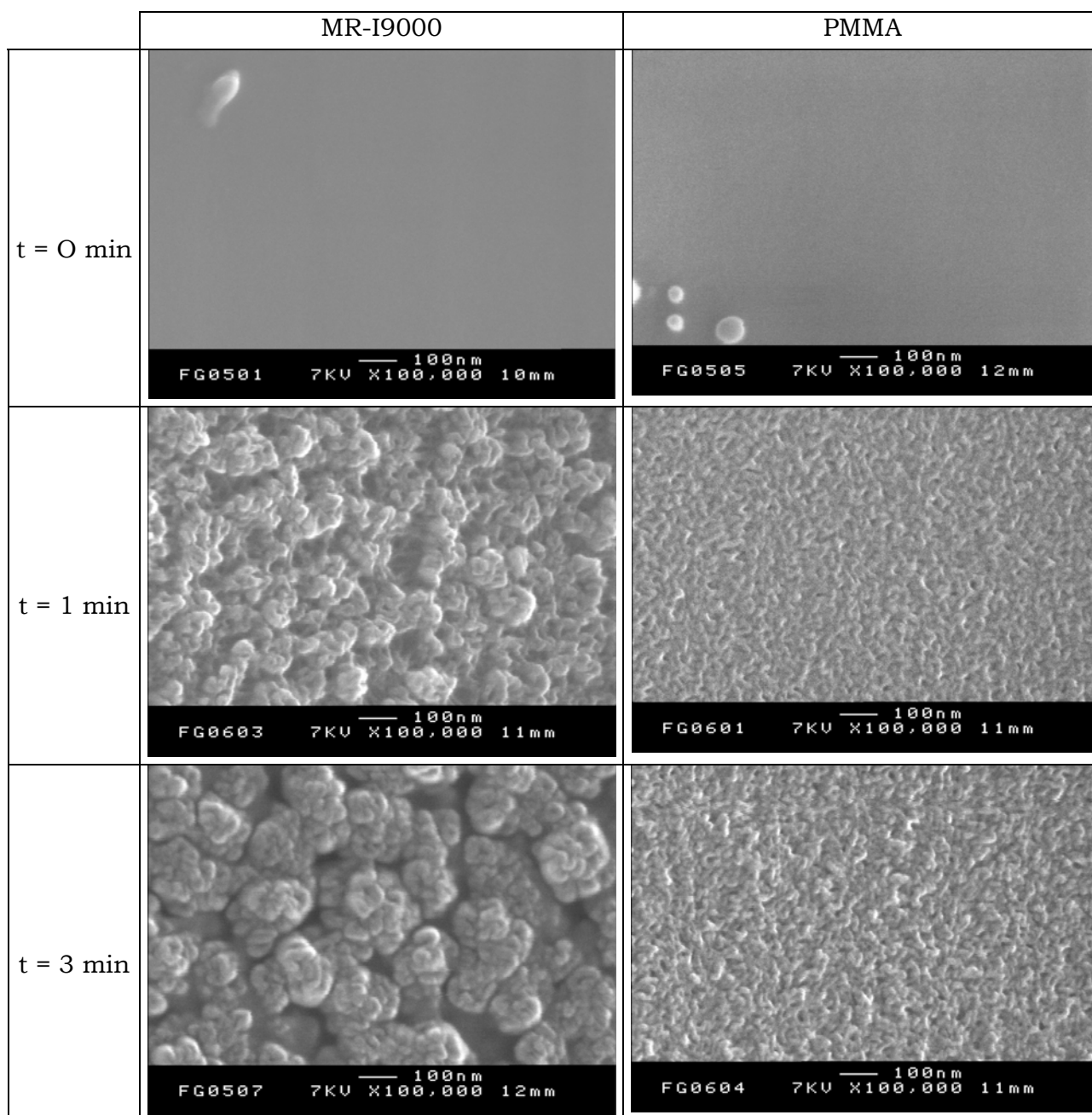
d'onde donnée, les points expérimentaux décrivent une courbe unique telle que celle obtenue sur la figure VIII.8. Nous pouvons alors en déduire que le polymère MR-I9000 n'est pas modifié pendant le traitement. En particulier, il reste transparent pour la longueur d'onde considérée. Une modification de l'extrême surface si elle existe n'affecte pas les propriétés optiques du polymère et ne peut donc pas être mise en évidence par ce type d'analyse.

Par contre, sur la figure VIII.9, nous notons que les points expérimentaux pour la gravure du PMMA s'éloignent très rapidement de la courbe simulée correspondant au cas d'une gravure sans modification du polymère, typiquement après environ 30 sec de gravure. Qui plus est, nous observons que les points expérimentaux ne décrivent pas une seule et même courbe mettant ainsi clairement en évidence une modification importante du polymère au cours de la gravure. Remarquons qu'en fin de gravure, les points expérimentaux s'écartent largement de la courbe initiale indiquant une altération très forte du polymère. En outre, dans cette zone, la gravure est beaucoup plus lente qu'auparavant comme le souligne le rapprochement entre les points expérimentaux pris à intervalles de temps réguliers.

Une étude de l'état de surface des deux résines précédentes a été effectuée après différents temps d'exposition au plasma par microscopie électronique à balayage. Les images obtenues sont présentées sur les photos VIII.10. Nous remarquons avant gravure que la surface des polymères semble totalement lisse. Aucune structure n'est observée. Pour le polymère MR-I9000, nous observons une faible rugosité de surface dès le début du traitement mais cette rugosité ne semble pas évoluer avec le temps ou seulement légèrement.

Par contre, la modification de surface est beaucoup plus prononcée dans le cas de la gravure du PMMA où nous constatons un développement très net d'une surface rugueuse. Cette rugosité se présente sous la forme d'îlots contigus et denses (de type chou-fleurs) qui peuvent atteindre une cinquantaine de nanomètres de large. Cette information suggère que cette résine peut difficilement être utilisée en tant que masque pour la gravure de motifs nanométriques dans les plasmas haute densité basse pression. Le même type d'observation est fait lors de la gravure des résines PTHP1 et MR-I8000 même si l'effet est beaucoup moins important pour ce dernier polymère.

Il paraît évident que le modèle de Cauchy où les paramètres optiques sont gardés constants est inadapté pour décrire les modifications des polymères PMMA et PTHP1 au cours du traitement par plasma. Comme nous venons de le mettre en évidence, les modifications du polymère sont morphologiques mais peuvent aussi être chimiques. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons effectué des analyses XPS de la surface des différents polymères après gravure de manière à prendre en compte ces nouveaux éléments dans l'élaboration d'un modèle ellipsométrique plus réaliste.



Photos VIII.10 : Images obtenues au MEB de la surface des polymères MR-I9000 et PMMA pour différentes temps de gravure en plasma de CHF_3 (1500 W, 150 V, 10 mTorr).

VIII.4.2.2. Modification chimique de la surface du polymère

L'analyse XPS permet d'obtenir des informations précieuses sur la composition chimique de la surface d'un matériau. Ce diagnostic a été utilisé pour l'analyse de deux polymères MR-I9000 et PMMA présentant des comportements différents face au plasma de gravure.

Avant gravure, nous observons deux pics caractéristiques des éléments oxygène et carbone présents dans les deux matériaux. La décomposition de chaque pic en différentes composantes a permis de retrouver les environnements chimiques propres aux deux résines. Les spectres correspondants sont donnés sur les figures VIII.11 et VIII.12.

Pour le pic du carbone C1s, nous détectons pour le polymère PMMA la présence des liaisons C-C (2 pics selon les seconds voisins), C-O et C=O. Pour MR-I9000, nous observons les composantes correspondant aux liaisons chimiques C-C (2 pics suivant que le carbone est engagé dans un groupement aromatique ou non), C-O et C=O. Une composante très faible aux énergies plus élevées témoigne de la présence d'un groupement aromatique pour MR-I9000.

Le pic d'oxygène O1s met en évidence deux environnements chimiques différents pour les deux polymères : C=O et C-O-C. L'effet non négligeable du second voisin de l'oxygène explique les variations des positions des différentes composantes pour un environnement en premiers voisins donné. En outre, chaque environnement représente 50 % de la contribution de l'oxygène O1s, ce qui est en accord avec les formules générales des deux polymères.

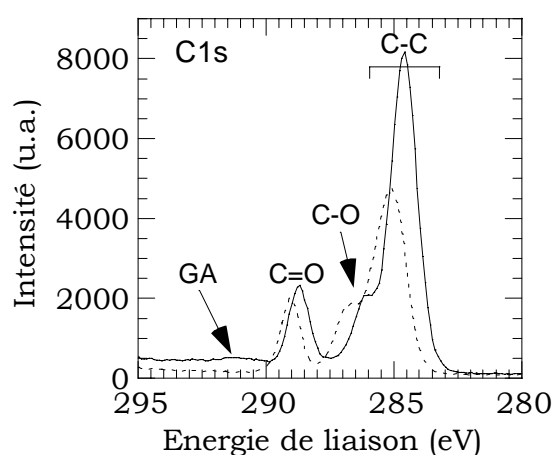


Figure VIII.11 : Spectres XPS C1s obtenus pour les polymères PMMA (----) et MR-I9000 avant gravure. GA : groupement aromatique.

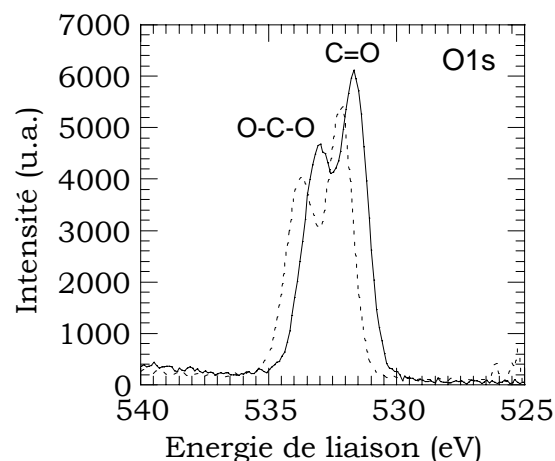


Figure VIII.12 : Spectres XPS O1s obtenus pour les polymères PMMA (----) et MR-I9000 avant gravure.

Après gravure (CHF_3 , 1 min), nous voyons apparaître sur le spectre XPS un troisième pic caractéristique de l'élément fluor. Ce pic peut avoir deux origines. La première serait une fluoration du polymère pendant la gravure, la seconde la présence d'un dépôt fluorocarboné à la surface du polymère, couche d'interaction entre le matériau et le plasma.

Cette modification de la surface est aussi visible à travers les modifications du spectre C1s après traitement plasma. Tout d'abord, il est important de prendre

certaines précautions quant à l'interprétation des spectres. En effet, habituellement, les matériaux étudiés ne contiennent pas de carbone tels que SiO_2 et Si. Le spectre de carbone représente alors la couche d'interface entre le matériau sous-jacent et le plasma. Nous comprenons donc que dans le cas de matériaux tels que MR-I9000 ou PMMA il est très difficile d'obtenir des informations sur cette couche superficielle puisque ces deux résines contiennent du carbone.

En outre, l'intensité d'un spectre obtenu par XPS dépend en premier lieu de la quantité de l'élément à la surface du matériau mais aussi de la surface émettrice. Si le matériau après traitement plasma présente une rugosité de surface importante (rugosité $\sim 1-5 \lambda$), cette surface est modifiée par rapport à un échantillon plan. Dans ce cas, l'épaisseur analysée n'est pas constante rendant impossible toute interprétation quantitative des données expérimentales. Nous mettons ainsi en évidence une des limites de la technique XPS.

Sur la figure VIII.13 sont représentés les spectres XPS du carbone avant et après gravure du MR-I9000 en plasma de CHF_3 . Le spectre après traitement a été normalisé à l'aire du spectre avant gravure. Nous observons, après gravure, les pics caractéristiques des espèces CF_x aux énergies de liaison élevées ainsi que des espèces C-CF_x et $\text{CF}_x\text{-C-O}$. Ces pics témoignent à la fois d'une fluoration du polymère et d'un dépôt de film fluorocarboné (CF_x) à la surface de la résine. En outre, nous n'observons pas de décalage du pic C-C vers les faibles énergies suggérant qu'il n'y a pas de graphitisation de la surface du polymère. D'ailleurs, une étude en fonction du temps de gravure n'a montré aucune modification importante de la contribution C1s, en particulier du pic C-C. Par conséquent, la diminution des vitesses de gravure du PMMA avec le temps ne peut être interprétée par une graphitisation progressive de la surface des résines.

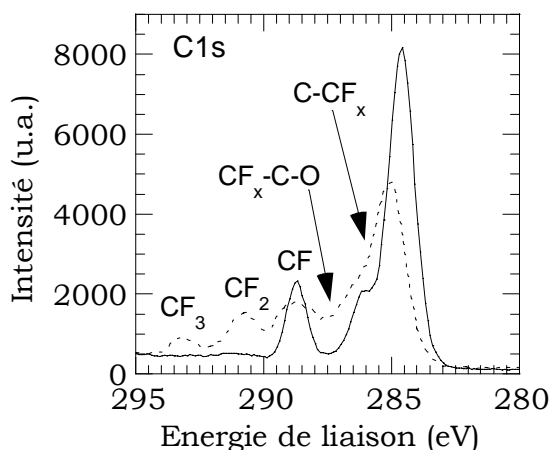


Figure VIII.13 : Spectres XPS du polymère MR-I9000 obtenus avant (trait plein) et après gravure (trait pointillé) en plasma de CHF_3 (1500 W, 10 mTorr, 170 eV, 190 msec).

Des analyses XPS angulaires ont été réalisées afin d'exalter les espèces présentes en surface. Aucune modification des spectres n'a été observée. Deux interprétations peuvent alors être proposées :

- L'épaisseur modifiée est trop faible ($< 10 \text{ \AA}$). Ainsi, la profondeur d'analyse est toujours beaucoup plus importante que l'épaisseur de la couche modifiée.
- L'épaisseur modifiée est supérieure à l'épaisseur moyenne analysée par XPS (90 % du signal provient d'une profondeur d'environ 100 \AA).

Il semble peu probable que la couche fluorée ne fasse moins de dix angströms. Une modification du polymère sur quelques dizaines de nanomètres semble plus réaliste.

Au vu de ces quelques résultats, nous pouvons envisager que le fluor détecté provient à la fois de la fluoration du polymère et d'un film (CF_x) à sa surface. Par contre, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer les différences entre les vitesses de gravure des résines à l'aide des analyses XPS.

VIII.4.2.3. Etude ellipsométrique

Nous avons utilisé les informations précédentes pour modéliser la résine en cours de gravure afin de suivre grâce à l'étude ellipsométrique en temps réel les modifications de surface du polymère.

1. Modèle utilisé

Pour rendre compte de la rugosité, nous utilisons le modèle Bruggemann-Effective Medium Approximation (EMA) [Petrik98] (figure VIII.14). Nous considérons que la rugosité est une couche de polymère avec 50 % de vide (e_1). Une couche (e_2) modélise la résine non affectée par le plasma. Afin de rendre compte de la modification de la composition en surface, à l'aide du formalisme de Cauchy, l'évolution de l'indice optique de la surface en fonction de la longueur d'onde est modélisée. Le modèle EMA est valable dans le cas présent car nous avons une rugosité de dimension inférieure à celle des longueurs d'onde utilisées.

Les différents paramètres du modèle sont ajustés pour un temps donné de traitement par plasma. Ensuite, les épaisseurs (e_1) et (e_2) varient pendant la simulation de la cinétique de gravure en gardant constants les autres paramètres.

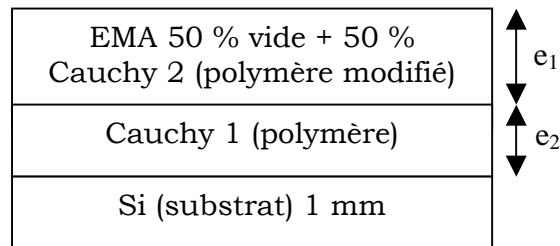


Figure VIII.14 : Modèle utilisé pour évaluer la rugosité des polymères.

2. Résultats

La figure VIII.15 représente les évolutions de la couche (e_1) modélisée précédemment pour les polymères PMMA, PThP1 MR-I8000 et MR-I9000. Dans le cas du PMMA et du PTHP1, l'épaisseur de la rugosité croît rapidement et atteint une valeur assez élevée de l'ordre de 60 nm pour PMMA. La courbe cinétique pour le polymère MR-I8000 montre que la rugosité est moins importante que celle du PMMA mais évolue rapidement avec le temps. La résine MR-I9000 est le polymère dont l'état de surface semble être le moins affecté par la gravure plasma.

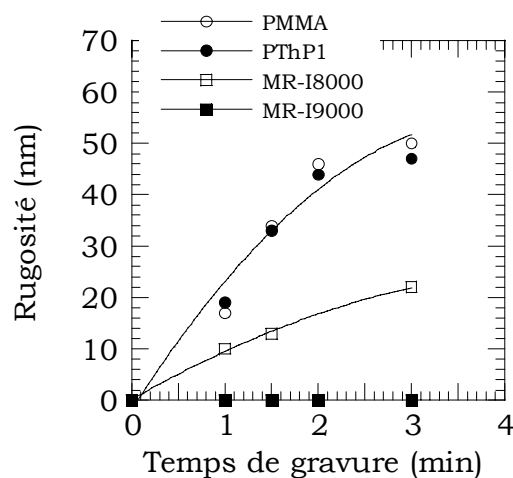


Figure VIII.15 : Evolution de la rugosité pour les différents polymères testés.

De plus, les deux résines CoPB-1 et CoPB-2 correspondant à deux dosages différents du polymère PTHP1 avec le polymère MR-I8000 ont été suivies par ellipsométrie pendant un plasma de gravure. La figure VII.16 montre la rugosité maximale atteinte en fonction du pourcentage de PTHP1 dans le copolymère. Nous constatons une loi linéaire indiquant que la rugosité de surface est proportionnelle à la teneur en PTHP1 dans le matériau. Nous pouvons relier cette évolution aux modifications globales du co-polymère. Cette tendance suit celles observées pour

l'indice optique ainsi que la température de transition vitreuse [Pfeiffer98]. En effet, en augmentant la teneur en PThP1, ces deux grandeurs diminuent linéairement étant donné que l'indice et la température de transition vitreuse sont plus élevés pour le polymère MR-I8000. Ce copolymère permet ainsi d'ajuster la température de transition vitreuse.

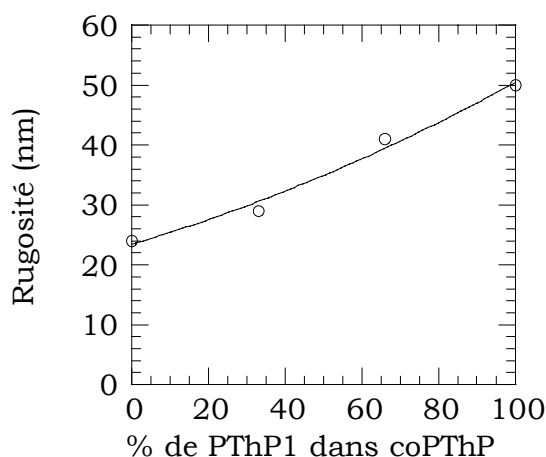


Figure VIII.16 : Evolution de la rugosité en fonction de la dose de PThP1 dans le copolymère coPThP (PThP1, MR-I8000).

VIII.4.2.4. Etude AFM

Les quatre polymères précédents ont été analysés par AFM afin de vérifier et comparer les valeurs de rugosité mesurées par ellipsométrie. Notons que les échantillons analysés par AFM sont identiques à ceux que nous avons utilisés pour les mesures effectuées par MEB et ellipsométrie.

Les figures VIII.17 et VIII.18 représentent les images obtenues par microscopie à force atomique en 3D de la surface des polymères PMMA et MR-I9000 avant et après une gravure plasma de trois minutes. Nous remarquons, comme pour les images de microscopie électronique à balayage, des surfaces relativement lisses avant gravure. Après trois minutes de traitement, la surface du polymère MR-I9000 n'est que très faiblement rugueuse alors que celle de PMMA présente des aspérités importantes.

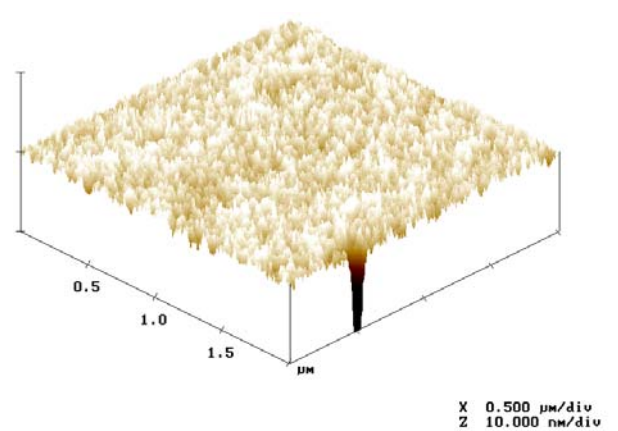
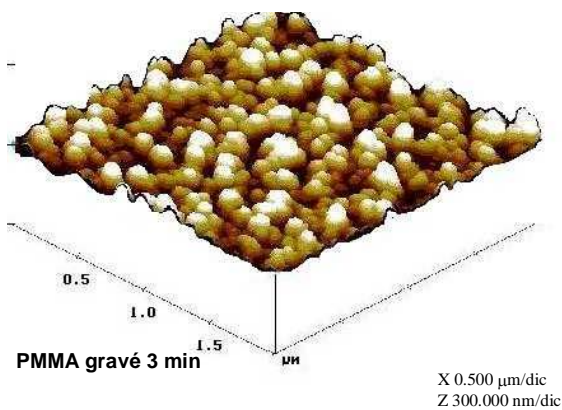
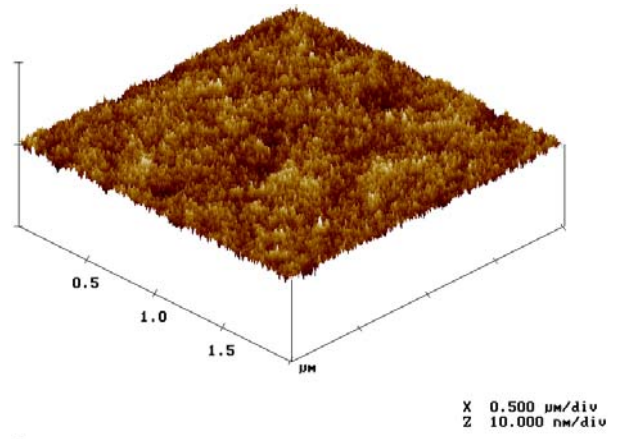
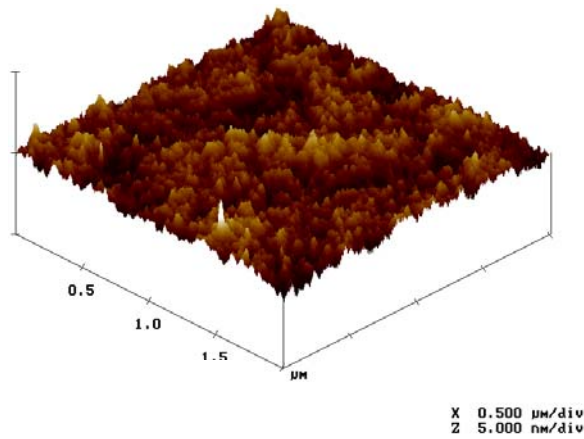


Figure VIII.17 : Analyse AFM du polymère PMMA avant et après gravure en plasma de CHF₃ (1500 W, 10 mTorr, 150 V, 3 min).

Figure VIII.18 : Analyse AFM du polymère MR-I9000 avant et après gravure en plasma de CHF₃ (1500 W, 10 mTorr, 150 V, 3 min).

A partir des mesures réalisées par AFM, nous avons pu déterminer la rugosité par l'intermédiaire de la grandeur R_{ms} définie par :

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} [f(x,y)]^2 \cdot dx dy}$$

qui donne l'écart quadratique moyen par rapport au plan moyen.

Les variations d'épaisseur pour les quatre résines précédemment étudiées sont représentées sur la figure VIII.19 en fonction du temps de gravure. Nous ne remarquons aucune évolution pour la résine MR-I9000 alors que les polymères PMMA et PTHP1 sont fortement altérés par le plasma. Nous voyons que les évolutions sont similaires à celles observées à partir des mesures ellipsométriques. En effet, en traçant la rugosité déterminée par ellipsométrie en fonction de R_{ms} (AFM), nous observons une relation linéaire passant par l'origine des axes (figure VIII.20). Ceci

indique que les deux mesures indépendantes de l'épaisseur sont sans nul doute corrélées. Cependant, nous notons que les valeurs sont plus importantes lorsqu'elles sont déterminées par le modèle ellipsométrique. Ces deux techniques donnent des informations sur la forme d'une surface géométrique et le volume qu'elle occupe dans l'espace pourvu qu'elle puisse être considérée quasi-périodique. R_{ms} est une mesure statistique de "l'extension en z" alors que le modèle ellipsométrique permet d'avoir accès à "l'extension totale en z" de la surface. C'est pourquoi la mesure par microscopie à force atomique sous-estime l'épaisseur de la couche rugueuse comparée à la détermination par ellipsométrie.

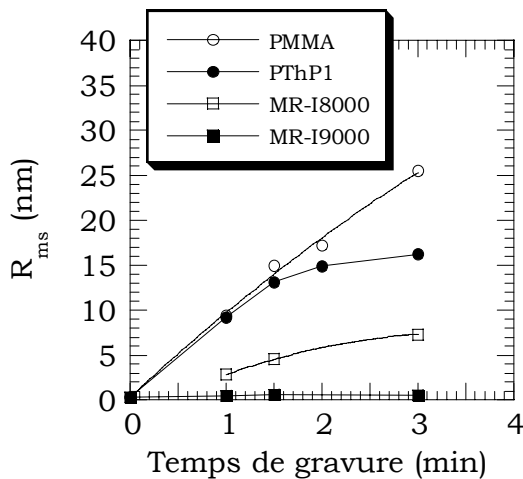


Figure VIII.19 : Rugosité R_{ms} déterminée par AFM pour quatre résines différentes en fonction du temps de gravure (CHF_3 , 1500 W, 10 mTorr, 150 V).

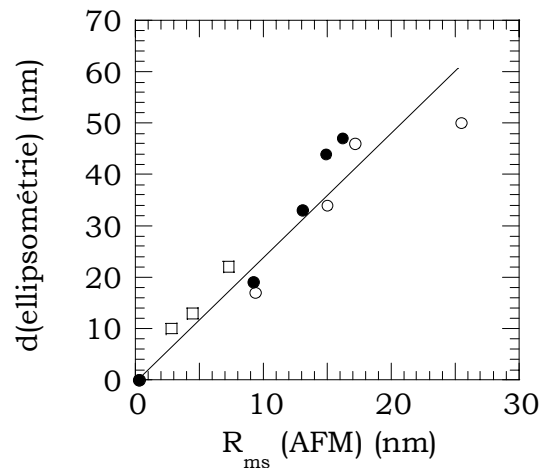


Figure VIII.20 : Epaisseur de la couche endommagée déterminée à partir du modèle ellipsométrique en fonction de R_{ms} obtenue par AFM (CHF_3 , 1500 W, 10 mTorr, 150 V). Légende similaire à la figure VIII.19.

Remarquons que la mesure et la quantification de la rugosité de surface ou latérale des masques ou des motifs gravés est un sujet d'actualité et un problème sérieux de lithographie et de gravure pour la réalisation de motifs nanométriques. Sur ce sujet, le laboratoire participe au projet IST Crispies dont l'un des principaux objectifs est la quantification de la rugosité des surfaces de résine. L'une des actions entreprises est notamment la mise au point d'une procédure d'acquisition et d'analyse des mesures par microscopie à force atomique qui permettent une description complète de la surface : rugosité et dimension fractale.

VIII.4.2.5. Conclusion

Nous avons vu que les différents polymères étudiés présentent des vitesses de gravure différentes lorsqu'ils sont gravés dans un plasma identique. En effet, PMMA

habituellement utilisé en impression présente la sélectivité la plus faible tandis que pour MR-I9000 elle atteint le double. Cette meilleure tenue au plasma de gravure s'explique en partie par la présence d'un groupement aromatique dans le cas du MR-I9000. Cependant, ce n'est pas la seule origine puisque des polymères possédant le même groupement se gravent plus rapidement.

Les études de dégradation de la surface des polymères pendant le traitement plasma ont montré que ce sont les résines dont les variations de la vitesse de gravure sont les plus importantes qui présentent une surface très endommagée. Ce comportement est incompatible avec un procédé de gravure de motifs nanométriques en utilisant ces résines comme masque.

VIII.4.3. Comportement des résines en fonction des différents paramètres du plasma

Afin d'étudier l'évolution des vitesses de gravure et de la sélectivité en fonction des différents paramètres du plasma, nous avons choisi le polymère MR-I9000 puisque c'est celui qui présente la meilleure sélectivité de gravure. En outre, cette résine ne subit pas d'altération pendant le traitement, ce qui facilite le dépouillement des données ellipsométriques.

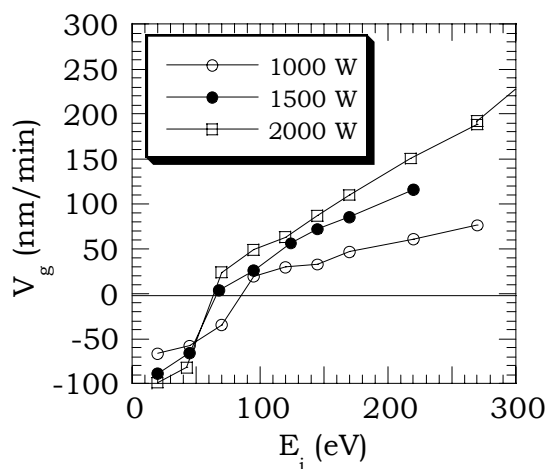


Figure VIII.21 : Vitesse de gravure du MR-I9000 en fonction de l'énergie des ions pour trois puissances sources (CHF_3 , 10 mTorr).

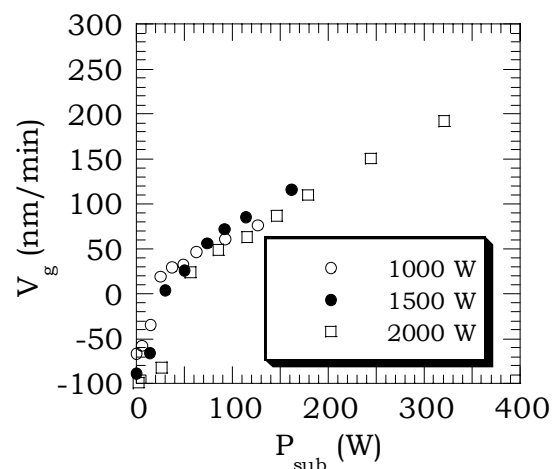


Figure VIII.22 : Vitesse de gravure du MR-I9000 en fonction de la puissance substrat pour trois puissances sources (CHF_3 , 10 mTorr).

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement en fonction de l'énergie des ions et de la puissance source appliquée. La figure VIII.21 représente les vitesses de gravure du MR-I9000 en fonction de ces deux paramètres pour des plasmas de CHF_3 . Tout d'abord, nous observons un régime de dépôt pour les faibles E_i qui dépend de la puissance source. La vitesse de dépôt à $E_i = 20$ eV est d'autant

plus importante que la puissance source est élevée. A partir d'un seuil E_{th} en énergie, la gravure du PDAP devient effective. Ensuite, la vitesse de gravure augmente linéairement avec l'énergie des ions et ce quelle que soit la puissance appliquée.

Une relation intéressante apparaît lorsque l'on trace les vitesses de gravure précédentes en fonction de la puissance substrat. En effet, nous obtenons une loi linéaire entre les deux grandeurs comme le montre la figure VIII.22. Cette relation unique indique que l'un des facteurs limitant la gravure du MR-I9000 est le flux énergétique apporté par les ions. Cependant, soulignons qu'en augmentant la puissance source, le flux d'ions augmente ainsi que la concentration en fluor atomique. Or la relation que nous venons d'établir paraît indépendante de la densité en espèces F dans le plasma.

Changer le gaz utilisé permet de mettre en évidence l'effet chimique du plasma ainsi que la complexité du mécanisme de gravure des résines. Les plasmas de CF_4 sont connus pour être moins polymérisant que les plasmas de CHF_3 et pour produire plus de fluor atomique (multiplié par 3 dans notre système HDP). Les vitesses de gravure en plasmas de CF_4 et CHF_3 sont représentées sur la figure VIII.23 en faisant varier l'énergie des ions. Nous observons des comportements qualitativement différents. En effet, pour un plasma de CF_4 , en premier lieu, la gravure a lieu quelle que soit l'énergie ; il n'y a pas de régime de dépôt comme dans un plasma de CHF_3 . En second lieu, la vitesse de gravure de MR-I9000 n'augmente pas linéairement avec l'énergie et est beaucoup plus importante en plasma riche en fluor. Rappelons que le flux d'ions est identique pour les deux plasmas. Ainsi, il existe une composante chimique indépendante du flux d'ions dans le mécanisme de gravure de la résine.

Les deux constatations précédentes indiquent que le mécanisme de gravure des polymères en plasmas fluorocarbonés est tout aussi complexe que celui du silicium ou bien de l'oxyde. Sa compréhension nécessiterait une étude complète comme celle effectuée pour ces deux matériaux.

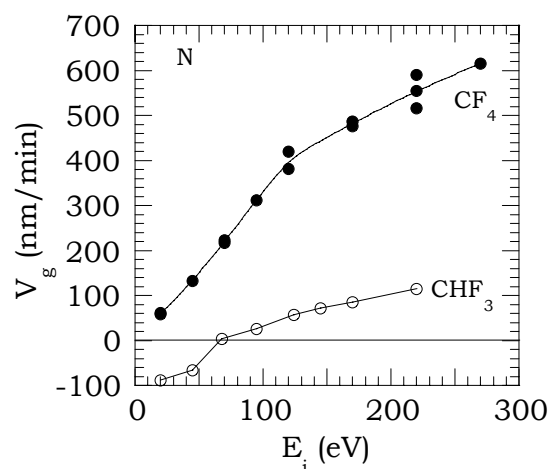
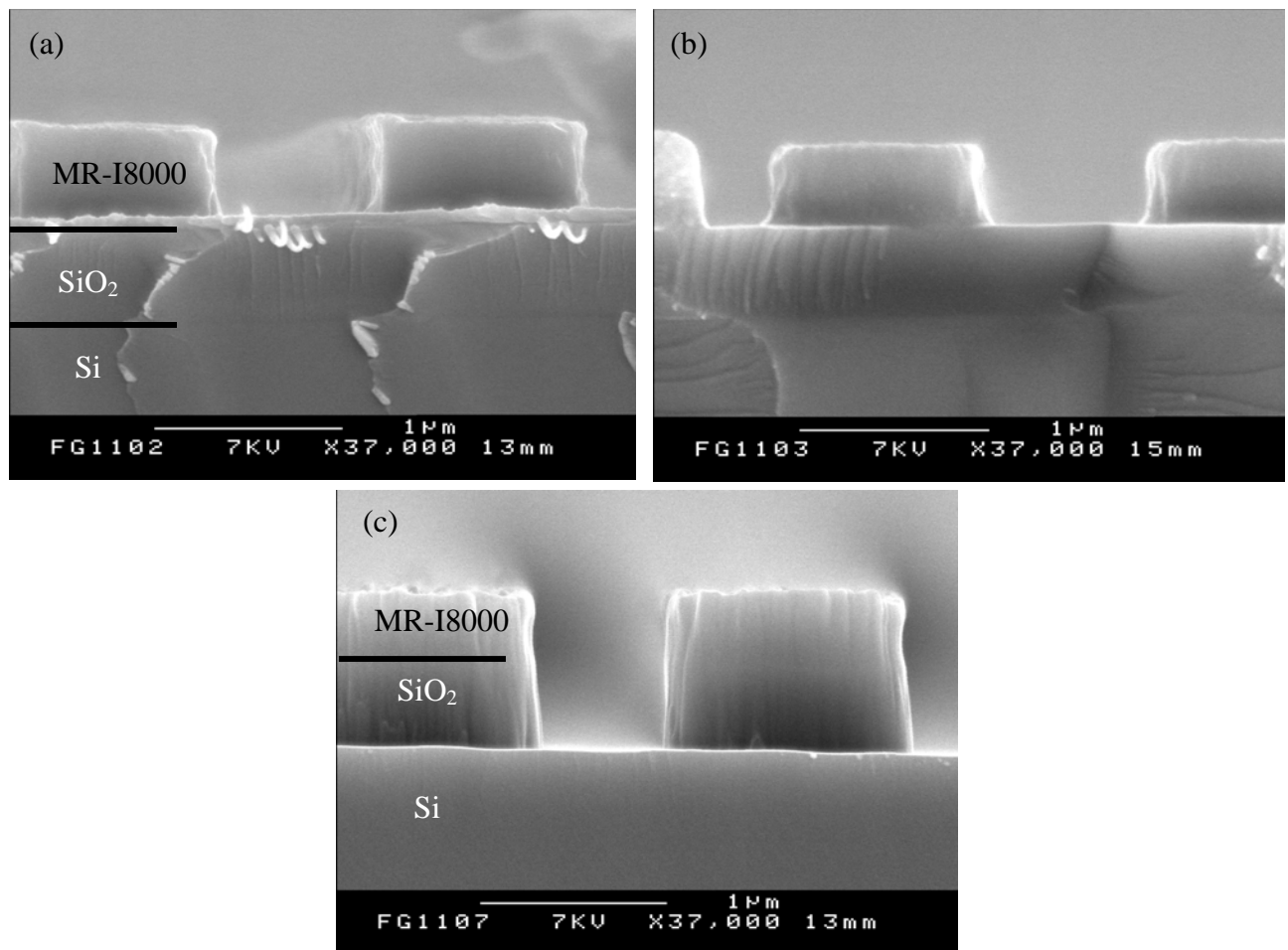


Figure VIII.23 : Vitesse de gravure du polymère MR-I9000 en fonction de l'énergie des ions pour deux gaz différents (1500 W, 10 mTorr).

VIII.5. Transfert de motifs

VIII.5.1. Transfert dans SiO_2 après impression

Le procédé d'impression a été simultanément réalisé et optimisé [Pfeiffer00]. L'impression est testée en utilisant des timbres de 2 cm². Le timbre est constitué de divers motifs dont des lignes de 400 nm de large. Des impressions réalisées sur MR-I8000 dans des conditions adéquates et optimales présentent une qualité semblable à celle du PMMA [Pfeiffer00]. Le transfert de motif dans l'oxyde est alors testé avec cette résine comme masque de gravure.



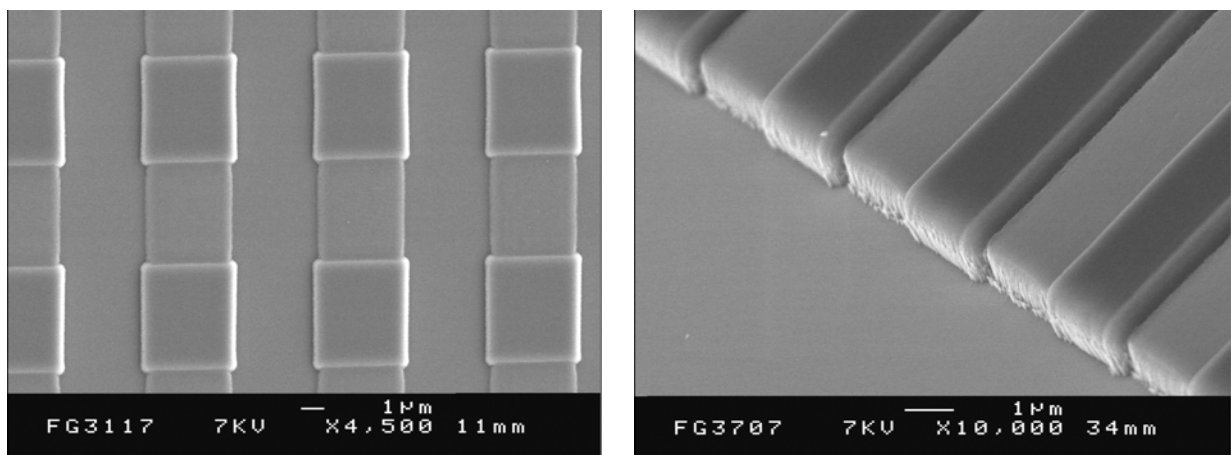
Figure__ : Profils de gravure dans l'oxyde de silicium en utilisant un masque de PPM (a) après impression de MR-I8000 sur SiO_2 , (b) après ouverture des lignes en oxygène, (c) après transfert de motif dans l'oxyde en utilisant un plasma de CHF_3 (1500 W, 170 eV, 10 mTorr).

Les résultats sont présentés sur la figure VIII.24. La figure VIII.24a montre la résine après le procédé d'impression. L'épaisseur de résine restante dans les régions compressées est typiquement de 60 nm. Comme nous l'avons mentionné auparavant, la gravure consiste en deux étapes : (i) retirer le résidu de résine au fond des motifs,

(ii) transférer le motif dans SiO_2 . Un plasma d'oxygène est réalisé afin de graver le polymère dans les lignes (figure VIII.24b). Nous n'observons pas de perte de cote latérale. Afin de transférer le motif dans l'oxyde, nous utilisons un plasma de mélange CHF_3/CH_4 plutôt que CHF_3 pur, à la fois pour diminuer la concentration en fluor dans le plasma et accroître le dépôt de polymère (CF_x) sur le masque de résine de manière à augmenter la sélectivité [Rolland99]. La figure VIII.24c montre un transfert de motif satisfaisant avec un profil anisotrope et une faible perte de cote latérale vis à vis du masque avant gravure.

VIII.5.2. Procédé lithographique à deux niveaux

L'optimisation du procédé d'impression a révélé que les motifs nanométriques et périodiques étaient facilement réalisés, mais que la définition de structures micrométriques adjacentes était limitée du fait des propriétés de viscosité des résines [Heidari99] [Peiffer00]. Par contre, la réalisation de motifs à l'échelle micrométrique par la lithographie UV conventionnelle ne pose pas de problèmes techniques. Par conséquent, il est possible de générer des structures nano et micro-métriques sur une seule couche en utilisant les deux techniques. Pour ce faire, un polymère à la fois photosensible et imprimable a été élaboré par MRT (Berlin) [Reuther01].



Figures VIII.26 : Photographies MEB réalisées après transfert dans l'oxyde de silicium du procédé à deux niveaux (CHF_3 , 1500 W, 150 V, 10 mTorr).

Le principe de réalisation du procédé à deux niveaux est le suivant. La première étape consiste à imprimer la résine avec le timbre utilisé précédemment dans l'étude. La seconde étape consiste à exposer l'échantillon aux rayons UV de manière à définir les motifs micrométriques. Ensuite, la résine est développée et nous obtenons des structures dans la résine à deux niveaux d'épaisseur en raison de la présence de polymère au fond des tranchées imprimées.

La dernière étape concerne le transfert de la structure dans l'oxyde de silicium. Deux choix sont alors possibles. Le premier consiste à éliminer le polymère au fond des motifs imprimés en plasma d'oxygène puis d'effectuer le transfert dans l'oxyde sous-jacent en plasma fluorocarboné. Une autre possibilité est de se servir de la différence d'épaisseur générée dans la résine pour transférer dans l'oxyde un motif à plusieurs niveaux comme nous l'illustrons sur la photographie VIII.26.

VIII.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons testé plusieurs résines susceptibles de servir pour la technique de lithographie par impression. Ces résines ont été élaborées et améliorées en collaboration avec des partenaires européens dans le cadre des contrats Nanotech et CHANIL.

Nous avons particulièrement porté notre attention sur la tenue au plasma de ces résines en terme de vitesse de gravure et de dégradation. Ainsi, nous avons montré que des résines habituellement utilisées en impression tel que PMMA subissent des modifications de surface importantes pendant le traitement et préjudiciables pour un procédé de gravure de motifs nanométriques.

Cette dégradation des résines au cours du traitement a fait l'objet de notre étude et nous avons ainsi mis en évidence par différents diagnostics (ellipsométrie et microscopie à force atomique) la rugosité de surface des différents polymères suivis.

Enfin, nous avons réalisé, après impression, la gravure de motifs dans l'oxyde de silicium en se servant du polymère pour l'impression comme masque de gravure.

x

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté sur l'étude de la gravure sélective de l'oxyde de silicium avec masque de silicium dans un réacteur haute densité ICP (Inductively Coupled Plasma) en plasmas de gaz fluorocarbonés. Cette étude repose sur l'optimisation du procédé de gravure profonde de SiO_2 en cherchant à atteindre à la fois une vitesse de gravure de l'oxyde et une sélectivité élevées. Parallèlement, une partie de ce travail a été focalisée sur la compréhension des mécanismes de gravure de ces deux matériaux en milieu fluorocarboné.

Les mesures des vitesses de gravure des deux matériaux et l'analyse des surfaces soumises au plasma sont couplées à l'étude de la phase gazeuse. L'effet de trois gaz fluorocarbonés (CF_4 , CHF_3 , C_2F_6) purs, ou mélangés à H_2 ou CH_4 , sur les vitesses de gravure a été étudié dans un premier temps. Ensuite, afin d'améliorer le procédé de gravure, l'influence du temps de résidence pour deux mélanges gazeux différents (C_2F_6 pur et avec 40 % de méthane) a été discutée.

Les concentrations des différents radicaux fluorocarbonés détectés (CF , CF_2 , CF_3 , CHF_2 , CH_3) ainsi que la densité en fluor atomique ont pu être estimées par spectrométrie de masse et spectroscopie d'émission optique. L'étude de l'évolution de la concentration de ces différentes espèces en fonction des paramètres expérimentaux (composition du gaz, temps de résidence) a permis d'appréhender la complexité des mécanismes. Le flux d'ions, paramètre essentiel dans la gravure de l'oxyde, a été évalué par sonde de Langmuir. Au cours de ces mesures, nous avons mis en évidence la présence d'instabilités rencontrées dans les plasmas de gaz électronégatifs, rendant impossible toute détermination des grandeurs caractéristiques du plasma par ce diagnostic du plasma. Ces oscillations sont dues à des passages successifs entre des décharges à couplage inductif et capacitif. Nous avons ainsi montré que l'ajout de méthane à C_2F_6 stabilisait la décharge et permettait, pour 40 % de CH_4 , une détermination convenable du flux d'ions par sonde de Langmuir. Toutefois, nous avons estimé le flux d'ions, pour les plasmas présentant des oscillations, à partir de la puissance délivrée au porte-substrat.

La caractérisation des surfaces par spectroscopie de photoélectrons a permis de décrire la physico-chimie de l'interaction plasma/surface. Nous avons ainsi confirmé que la gravure du silicium s'effectuait au travers d'une couche fluorocarbonée (CF_x) dont on peut estimer l'épaisseur et la composition, tandis qu'une telle couche est essentiellement absente sur le matériau SiO_2 .

Dans ce type de source plasma, la polarisation indépendante du porte-substrat est un atout majeur pour la compréhension des mécanismes de gravure de l'oxyde et du silicium. Nous observons trois régimes en fonction de l'énergie des ions pour la gravure de SiO_2 : (i) un régime de dépôt pour les faibles énergies, (ii) en augmentant

l'énergie, la gravure devient effective et un régime appelé régime de suppression du dépôt est atteint, puis, (iii) un régime de pulvérisation réactive au-delà d'un certain seuil. C'est ce dernier régime qui a retenu notre attention du fait des grandes vitesses de gravure et de ses faibles variations avec l'énergie dans ce régime.

Dans un premier temps, nous avons observé une diminution très faible de la vitesse de gravure de l'oxyde et une amélioration de la sélectivité en ajoutant du méthane ou de l'hydrogène au gaz fluorocarboné. En outre, nous montrons que réduire le temps de résidence permet d'augmenter à la fois la vitesse de gravure de l'oxyde et la sélectivité vis à vis du silicium. Le flux d'ions étant constant dans toutes les conditions explorées (composition du plasma et temps de résidence), nous en avons déduit que la gravure de l'oxyde dépendait aussi de la "chimie" du plasma. L'analyse conjointe de la décharge a permis de comprendre ce comportement de la vitesse d'attaque de SiO₂. Nous montrons qu'il est difficile de faire la part des choses entre le rôle de la composition ionique et l'influence des neutres radicalaires. En effet, ces deux modèles antagonistes donnent des résultats cohérents. D'une part, une relation linéaire entre rendement de gravure et rapport moyen F/C des ions a été établi suggérant que la nature de l'ion conditionne la vitesse d'attaque de SiO₂. De même, le rendement de gravure en fonction de la somme des concentrations en radicaux présente une allure qui s'apparente au modèle de gravure ionique réactive de type Mayer et Barker [Mayer].

Nous avons rappelé que la vitesse de gravure (V_g) du silicium dépendait à la fois de l'épaisseur de la couche (CF_x), couche bloquante limitant la diffusion du fluor vers le silicium, et du fluor atomique présent dans la décharge. La couche (CF_x) résultant d'une compétition dépôt/gravure a pu être reliée au rapport $[(C+H)/F]_{PLASMA}$ qui prend en compte les concentrations en radicaux présents dans la décharge. Un modèle prenant en compte à la fois la diffusion et la consommation du fluor à travers la couche (CF_x) a permis de rendre compte des vitesses de gravure du silicium. Ainsi, nous avons trouvé, pour des épaisseurs constantes, une relation de proportionnalité entre vitesse d'attaque du silicium et concentration en fluor atomique. Par ailleurs, une relation exponentielle entre V_g/C_F et l'épaisseur de la couche (CF_x) a été établie.

Nous avons présenté des résultats de gravure profonde de motifs dans SiO₂ et avons montré la nécessité d'utiliser des procédés très polymérisants pour atteindre des sélectivités proches de 20. En diminuant la distance échantillon/source (i.e. en augmentant le flux d'ions) et le temps de résidence, nous avons obtenu une gravure de 5 μ m dans l'oxyde relativement anisotrope, avec des vitesses de gravure avoisinant 400 nm/min et une sélectivité supérieure à 20.

Enfin, une dernière partie du travail a été consacrée à l'étude de la tenue au plasma de gravure de résines qui présentent les propriétés physiques requises pour la technique de lithographie par impression. Nous avons mis en évidence la dégradation

de certains polymères pendant le traitement. Par ailleurs, nous avons montré la faisabilité du transfert par plasma des motifs après impression.

x

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Aarts71] "Radiation from CH₄ and C₂H₄ produced by electron impact" J.F.M. Aarts, C.I.M. Beenakker, F.J. De Herr, *Physica* **53**, 32 (1971).
- [Abachev91] "Aperture effect in plasma etching of deep silicon trenches" M. K. Abachev, Y. P. Baryshev, V. F. Lukichev, A. A. Orlikovsky, and K. A. Valiev, *Vacuum* **42**, 129 (1991).
- [Agius90] "Surfaces interfaces et films minces" B. Agius, M. Froment et al., Bordas, Paris (1990).
- [Allen96] "Selective dry etching of oxide films for spacer applications in a high density plasma" L. R. Allen, V. Yu-Wang, M. Sato, *J. Vac. Sci. Technol.* **B14**(6), 3470 (1996).
- [Arnold91] "Charging of pattern features during plasma etching" J. C. Arnold and H. H. Sawin *J. Appl. Phys.* **70**, 5314 (1991).
- [Arnold94] "Simulation of surface topography evolution during plasma etching by the method of characteristics" J. C. Arnold, H. H. Sawin, M. Dalvie and S. Hamaguchi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**, 620 (1994).
- [Aspnes82] "Optical properties of thin films" D.E. Aspnes, *Thin Solid Films* **89**, 249 (1982).
- [Aumaille00] "Etude comparative des procédés de dépôt de couches minces par plasma d'organosiliciés : TEOS, HMDSO et HMDSN" K. Aumaille, thèse de doctorat de l'Université de Nantes, 4 mai 1998.
- [Azzam77] "Ellipsometry and polarized light" R.M. Azzam and N.M. Bashara, North-Holland Publ., Amsterdam (1977).
- [Baiocchi84] "Electron-impact ionisation and dissociative ionisation of the CD₃ and CD₂ free radicals" F.A. Baiocchi, R.C. Wetzel, R.S. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 771 (1984).
- [Bazylenko96] "Reactive ion etching of silica structures for integrated optics applications" M. V. Bazylenko, and M. Gross, *J. Vac. Sci. Technol.* **A14**, 2994 (1996).
- [Bechu96] "Conception et étude d'un réacteur micro-onde pour le traitement ou le dépôt de grandes surfaces" S. Bechu, thèse de doctorat de l'Université de Paris XI, 7 octobre 1996.
- [Bell94] "Investigation of selective SiO₂-to-Si etching in an inductively coupled high-density plasma using fluorocarbon gases" F. H. Bell, O. Joubert, G.S. Oehrlein, Y. Zhang, and D. Vender, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**, 3095 (1994).
- [Berglund64] "Photoemission of copper and silver: theory and experiment" C.N. Berglund and W.E. Spicer, *Physical Review A* **136**, 1030 (1964).

-
- [Berruyer98] “Dielectric etching for 0.18 μm technologies” P. Berruyer, F. Vinet, H. Feldis, R. Blanc; M. Lerme, Y. Morand, and T. Poiroux, *J. Vac. Sci. Technol.* **A16**(3), 1604 (1998).
- [Boeuf82] “A Monte Carlo analysis of an electron swarm in a non uniform field” J. P. Boeuf and E. Marode, *J. Phys.* **D 15**, 2169 (1982).
- [Briggs83] “Practical Surface analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy” D. Briggs and M. P. Seah, John Wiley and Sons Edition (1983).
- [Caughman91] « The effects of substrate bias on plasma parameters in an electron cyclotron resonance plasma reactor » J. B. O. Caughman and W. M. Holber, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**, 3113 (1991).
- [Cardinaud89] “Analyse XPS des surfaces de Si et SiO₂ exposées aux plasmas de CHF₃ et CHF₃-C₂F₆. Polymérisation et gravure » *Revue Phys. Appl.* **24**, 309 (1989).
- [Cardinaud90] “Mechanistic studies of the initial stages of etching of Si and SiO₂ in a CHF₃ plasma” *App. Surface Sci.* **45**, 109 (1990).
- [Chabert99] “Etude d’un plasma de SF₆ créé dans un réacteur hélicon : application à la gravure du carbure de silicium” P. Chabert, thèse de doctorat de l’Université Paris XI Orsay, 9 juillet 1999.
- [Chevolleau98] “Etude des mécanismes de gravure du silicium à basse température par un faisceau plasmas de SF₆ extrait d’une source d’ions à décharge micro-onde” T. Chevolleau, thèse de doctorat de l’Université de Nantes, 4 mai 1998.
- [Chinzei96] “SiO₂ etching employing inductively coupled plasma with hot inner wall” Y. Chinzei, T. Ichiki, R. Kurosaki, J. Kikushi, N. Ikegami, T. Fukasawa, H. Shindo, and Y. Horiike, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **35**, 2472 (1996).
- [Chinzei98] “Residence time effects on SiO₂/Si selective etching employing high density fluorocarbon plasma” Y. Chinzei, T. Ichiki, N. Ikegami, Y. Feurprier, H. Shindo, Y. Horiike, *J. Vac. Sci. Technol.* **B16**(3), 1043 (1998).
- [Choi00] “Ar addition effect on mechanism of fluorocarbon ion formation in CF₄/Ar inductively coupled plasma” C. J. Choi, O. S. Kwon, Y. S. Seol, Y. W. Kim, and I. H. Choi, *J. Vac. Sci. Technol.* **B18**(2), 811 (2000).
- [Chou97] “Sub-10 nm imprint lithography and applications” S.Y. Chou, P.R. Kraus, W. Zhang, L. Guo, L. Zhuang, *J. Vac. Sci. Technol.* **B15**, 2897 (1997).
- [Christoph98] “Electron interactions with C₂F₆” L.G. Christophourou and J.K. Olthoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. **27**, No. 1 (1998).
- [Coburn79] “Plasma Etching – A discussion of mechanisms” J. W. Coburn and H. F. Winters, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 391 (1979).

- [Coburn80] "Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: a method for correlating emission intensities to reactive particle density" J.W. Coburn, M. Chen, *J. Appl. Phys.* **51**, 3134 (1980).
- [Coburn89] "Conductance considerations in the reactive ion etching of high aspect ratio features" J. W. Coburn and H. F. Winters, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2730 (1989).
- [Dalton93] "Microtrench formation in polysilicon plasma etching over thin gate oxide" T. J. Dalton, J. C. Arnold, and H. H. Sawin, *J. Electroch. Soc.* **140**, 2395 (1993).
- [Den97] "Influence on selectivity SiO₂/Si etching of carbon atoms produced by CH₄ addition to a C₄F₈ permanent magnet electron cyclotron resonance etching plasma" S. Den, T. Kuno, M. Ito, M. Hori, T. Goto, P. O'Keeffe, Y. Hayashi, Y. Sakamoto, *J. Vac. Sci. Technol.* **A15**(6), 2880 (1997).
- [Ding93] "Etching rate characterization of SiO₂ and Si using ion energy flux and atomic fluorine density in a CF₄/O₂/Ar electron cyclotron resonance plasma" J. Ding, J-S. Jenq, G. Kim, H. Maynard, J. Hamers, N. Hershkowitz, J. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.* **A11**(4), 1283 (1993).
- [Doemling96] "Observation of inverse reactive ion etching lag for silicon dioxide etching in inductively coupled plasmas" M. F. Doemling, N. R. Rueger, and G. S. Oehrlein, *Appl. Phys. Lett.* **68**(1), 10 (1996).
- [Doh96a] "Effect of hydrogen addition to fluorocarbon gases (CF₄, C₄F₈) in selective SiO₂/Si etching by electron cyclotron resonance plasma" H.H. Doh, J.H. Kim, S.H. Lee, K.W. Whang, *J. Vac. Sci. Technol.* **A14**, 1088 (1996).
- [Doh96b] "Mechanism of selective SiO₂/Si etching with fluorocarbon gases (CF₄, C₄F₈) and hydrogen mixture in electron cyclotron resonance plasma etching system" H.H. Doh, J.H. Kim, S.H. Lee, K.W. Whang, *J. Vac. Sci. Technol.* **A14** (1996).
- [Economou88] "Effect of Potential on Ion Deflection and Shape Evolution of Trenches during Plasma-Assisted Etching" D. J. Economou and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 941 (1988).
- [Ephrath79] "Selective etching of silicon dioxide using reactive ion etching with CF₄-H₂" L. M. Ephrath, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1419 (1979).
- [Ephrath82] "Parameter and reactor dependence of selective oxide RIE in CF₄+H₂" L. M. Ephrath and E. J. Petrillo, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 2282 (1982).
- [Fukasawa94] "High rate and highly selective SiO₂ etching employing inductively coupled plasma" T. Fukasawa, A. Nakamura, H. Shindo, and Y. Horiike, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **33**, 2139 (1994).
- [Feurprier97] "Gravure du phosphore d'indium InP en plasma CH₄/H₂ pour les technologies micro-électroniques" Y. Feurprier, thèse de doctorat de l'Université de Nantes, 12 mars 1997.

-
- [Flamm89] "Introduction to Plasma Chemistry" D.L. Flamm, Plasma Etching An Introduction (Academic Press, San Diego) (1989).
- [Flender96] "RF harmonic suppression in Langmuir probe measurements in RF discharges" U. Flender, B.H. Nguyen Thi, K. Wiesemann, N.A. Khromov, N.B. Kolokolov, Plasma Sources Sci. Technol. **5**, 61 (1996).
- [Gaboriau00] "High density fluorocarbon plasma etching of new resists suitable for nano-imprint lithography" F. Gaboriau, M-C. Peignon, A. Barreau, G. Turban, Ch. Cardinaud, Microelectronic Engineering **53**, 501 (2000).
- [Gaboriau01] "Langmuir probe measurements in an Inductively Coupled Plasma: EEDF in ionisation fluorocarbon plasma used for selective etching of SiO₂" F. Gaboriau, M-C. Peignon, L. Rolland, G. Cartry, Ch. Cardinaud, G. Turban, Acceptée pour publication dans JVSTA (2001).
- [Godyak92] "Measurements of electron energy distribution in low pressure RF discharges" D.A. Godyak, R.B. Piejak, B.M. Alexandrovich, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 36 (1992).
- [Gogolides00] "Etching of SiO₂ and Si in fluorocarbon plasmas: a detailed surface model accounting for etching and deposition" E. Gogolides, P. Vauvert, G. Kokkoris, G. Turban, A. Boudouvis, J. Appl. Phys. **88**, 5570 (2000).
- [Gotoh95] "Analysis of polymer formation during SiO₂ microwave plasma etching" Y. Gotoh and T. Kure, Jpn. J. Phys. **34**, 2132 (1995).
- [Gottscho92] "Microscopic uniformity in plasma etching" R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen, D. J. Vitkavage, J. Vac. Sci. Technol. **B10**, 2133 (1992).
- [Gray93] D. C. Gray, I. Tepermeister, and H. H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. **B11**, 1294 (1993).
- [Gray94] "Redeposition kinetics in fluorocarbon plasma etching" D. C. Gray, V. Mohindra, and H. H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. **A12**, 354 (1994).
- [Gross89] "Modeling of sloped sidewalls formed by simultaneous etching and deposition", M. Gross, C. M. Horwitz, J. Vac. Sci. Technol. **B7**, 534 (1989).
- [Guinn96] "Optical emission diagnostics for contact etching in Applied Materials Centura HDP 5300 etcher" K. Guinn, K. Tokashiki, S.C. McNevin, and M. Cerullo, J. Vac. Sci. Technol. **A14**(3), 1137 (1996).
- [Hass73] "Plasma stability of electric discharges in molecular gases" R.A. Hass, Phys. Rev. **A8**, 1017 (1973).
- [Heidari99] "Large scale nanolithography using imprint lithography" B. Heidari, I. Maximov, E-L. Sarwe, L. Montelius, J. Vac. Sci. Technol. **B17**, 2961 (1999).
- [Heinecke75] R. A. Heinecke, Solid State Electron. **18**, 1146 (1975).
- [Hikosaka94] "Free radicals in an inductively coupled etching plasma" Y. Hikosaka, M.

- Nakamura, and H. Sugai, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2157 (1994).
- [Hollinger86] "Analyse chimique et caractérisation" G. Hollinger, Ed. E. Roth, C. Genty, Techniques de l'ingénieur **3**, 2625 (1986).
- [Hopwood93] "Langmuir probe measurements of a rf induction plasma" J. Hopwood, C.R. Guarnieri, S.J. Whitehair, J.J. Cuomo, J. Vac. Sci. Technol. **A11**, 152 (1993).
- [Horriike95] "High rate and highly selective SiO₂ etching employing inductively coupled plasma and discussion on reaction kinetics" Y. Horiike, K. Kubota, H. Shindo, T. Fukasawa, J. Vac. Sci. Technol. **A13**(3), 801 (1995).
- [Ingram90] S. G. Ingram, J. Appl. Phys. **70**, 5314 (1991).
- [Joubert94I] "Fluorocarbon high density plasma. V. Influence of aspect ratio on the etch rate of silicon dioxide in a electron cyclotron resonance plasma" O. Joubert, G. S. Oehrlein, Y. Zhang, J. Vac. Sci. Technol. **A12**(3), 658 (1994).
- [Joubert94II] "Fluorocarbon high density plasma. VI. Reactive ion etching lag model for contact hole silicon dioxide etching in an electron cyclotron resonance plasma" O. Joubert, G. S. Oehrlein, M. Surendra, J. Vac. Sci. Technol. **A12**(3), 665 (1994).
- [Joubert94III] "Reactive ion etching lag investigation of oxide etching in fluorocarbon electron cyclotron resonance plasmas", O. Joubert, P. Czuprinski, F.H. Bell; P. Berruyer, R. Blanc, J. Vac. Sci. Technol. **B15**, 629 (1997).
- [Joubert97] "Analyses of the chemical topography of silicon dioxide contact holes etched in a high density plasma source", O. Joubert, G. S. Oehrlein, M. Surendra, Y. Zhang, J. Vac. Sci. Technol. **A12**, 1957 (1994).
- [Karecki98] "Chemical dry etching of silicon nitride and silicon dioxide using CF₄/O₂/N₂ gas mixtures" B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, J. J. Beulens, and G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. **A14**, 2802 (1996).
- [Kastenmeier96] "Chemical dry etching of silicon nitride and silicon dioxide using CF₄/O₂/N₂ gas mixtures" B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, J. J. Beulens, and G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. **A14**, 2802 (1996).
- [Keller93] "Novel rf induction plasma processing techniques" J.H. Keller, J.C. Forster, M.S. Barnes, J. Vac. Sci. Technol. **A11**, 2493 (1993).
- [Kirmse94] "Fluorocarbon high density plasmas. VII. Study of the ion flux composition at the substrate in electron cyclotron resonance etching processes using fluorocarbon gases" K. H. R. Kirmse, A. E. Wendt, G.S. Oehrlein, Y. Zhang, J. Vac. Sci. Technol. **A12**, 1287 (1994).
- [Kirmse96] "SiO₂ to Si selectivity mechanisms in high density fluorocarbon plasma etching" K. H. R. Kirmse, A. E. Wendt, S. B. Dish, J. Z. Wu, I. C. Abraham, J. A. Meyer, R. A. Breun, and R. Claude Woods, J. Vac. Sci. Technol. **B14**(2), 710 (1996).

-
- [Kiss92] "CF and CF₂ actinometry in a CF₄/Ar plasma" L.D.B. Kiss, J.P. Nicolai, W.T. Conner, H.H. Sawin, J. Appl. Phys. **71** (1992).
- [Kortshagen94] "Spatial variation of the electron distribution function in a rf inductively coupled plasma: experimental and theoretical study" U. Kortshagen, I. Pukropski, M. Zethoff, J. Appl. Phys. **76**, 2048 (1994).
- [Kubota95] "Measurement of fluorocarbon radicals generated from C₄F₈/H₂ inductively coupled plasma: study on SiO₂ selective etching kinetics" K. Kubota, H. Matsumoto, S. Shingubara, Y. Horiike, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 2119 (1995).
- [Kurihara96] "Plasma characteristics observed through high-aspect-ratio holes in C₄F₈ plasma" K. Kurihara, and M. Sekine, Plasma Sources Sci. Technol. **5**, 121 (1996).
- [Langmuir24] "Studies of electric discharge in gases at low pressure" I. Langmuir, H. Mott-Smith, General Electric Rev. **25**, 449 (1924)
- [Lehman78] H. W. Lehmann and R. Widmer, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 319 (1978).
- [Lercel98] "Role of gas feed delivery and diluent on oxide etching in an inductively coupled plasma etch system" M.J. Lercel, D. Dang, N. Marmillion, and W. Mlynko, J. Vac. Sci. Technol. **A16**(3), 1459 (1998).
- [Li99] "Mass spectrometric measurements on inductively coupled plasmas: positive ions, radicals and end point detection" X. Li, M. Schaepkens, G. S. Oehrlein, R. E. Ellefson, L. C. Frees, N. Mueller, N. Korner, J. Vac. Sci. Technol. **A17**(5), 2438 (1999).
- [Lieberman94] "Principle of plasma discharges and materials processing" M.A. Lieberman, John Wiley and sons, New York (1994).
- [Lieberman99] "Instabilities in low-pressure inductive discharges with attaching gases" M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg and A.M. Marakhtanov, Appl. Phys. Lett. **75**, 3617 (1999).
- [Mabong96] S. Mabong, G. Maynard, K. Katsonis, Laser and Particle Beams 14, 575 (1996).
- [Mara97] "Effect of H₂ addition on surface reactions during CF₄/H₂ plasma etching of silicon and silicon dioxide etching" D. Marra and E. S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. **A15**(5), 2508 (1997).
- [Mark75] "Cross section for single and double ionisation of N₂ and O₂ molecules by electron impact from threshold up to 170 eV" T.D. Mark, J. Chem. Phys. **63**, 3731 (1975).
- [Mayer82] "Simulation of plasma-assisted etching processes by ion-beam techniques" T.M. Mayer, R.A. Barker, J. Vac. Sci. Technol. **21**, 757 (1982).

- [McNeil69] "Ionisation and dissociation of hexafluoroethane, and of 1,1,1-trifluoroethane and fluoroform, by electron impact" K.A.G. MacNeil and J.C.J. Thynne, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **2**, 1 (1969).
- [McNevin97] "Diagnosing SiO₂ contact etch slap with optical emission" S. C. McNevin, and M. Cerullo, *J. Vac. Sci. Technol.* **A15**(3), 659 (1997).
- [Metsi96] "Instabilities and multiple steady states of radio-frequency discharges in CF₄" E. Metsi, E. Gogolides and Andreas Boudouvis, *Phys. Rev.* **E54**, 782 (1996).
- [Miyata96] "Infrared diode laser absorption spectroscopy measurements of CF_x (X=1-3) radical densities in electron cyclotron resonance plasmas employing C₄F₈, C₂F₆, CF₄, and CHF₃ gases" K. Miyata, M. Hori, and T. Goto, *J. Vac. Sci. Technol.* **A14**(4), 2343 (1996).
- [Mogab78] "Plasma etching of Si and SiO₂ – The effect of oxygen additions to CF₄ plasmas" C. J. Mogab, A. C. Adams, and D. L. Flamm, *J. Appl. Phys.* **49**, 3796 (1978).
- [Nigham74] "Influence of negative-ion processes on steady-state properties and striations in molecular gas discharges" W.L. Nighan and G.G. Gladush, *Phys. Rev.* **A10**, 922 (1974).
- [Nojiri95] "Electron cyclotron resonance plasma etching of silicon dioxide for deep-submicron ultralarge scale integrations" K. Nojiri, E. Iguchi, *J. Vac. Sci. Technol.* **B13**(4), 1451 (1995).
- [Oehrlein87] "Silicon etching mechanisms in a CF₄/H₂ glow discharge" G. S. Oehrlein and H. L. Williams, *J. Appl. Phys.* **62**, 662 (1987).
- [Oehrlein89] "Silicon etching mechanisms" G. S. Oehrlein S.W. Robey, J.L. Lindstrom, K.K. Chan, M.A. Jaso, G.J. Scilla, *J. Electroch. Soc.* **136**, 2050 (1989).
- [Oehrlein94I] "Fluorocarbon high density plasmas. I. Fluorocarbon film deposition and etching using CF₄ and CHF₃" G. S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, and M. Haverlag, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**(2), 323 (1994).
- [Oehrlein94II] "Fluorocarbon high density plasmas. II. Silicon dioxide and silicon etching using CF₄ and CHF₃" G. S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**(2), 333 (1994).
- [Oehrlein96] "SiO₂ etching in High Density Plasmas: Differences with Low Density Plasmas" G. S. Oehrlein, *Plasma Processing of Semiconductors*, P.F. Williams editors, 73 (1996).
- [Oehrlein99] "Surface science issues in plasma etching" G. S. Oehrlein, M. F. Doemling, B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, N. R. Rueger, M. Schaepekens, T. E. F. M. Standaert, *J. Res. Develop. Vol.* **43**, 181 (1999).
- [Okada99] "Langmuir probe measurements in a low pressure inductively coupled plasma used for diamond deposition" K. Okada, S. Komatsu and S. Matsumoto, *J. Vac. Sci. Technol.* **A17**, 721 (1974).

-
- [Pasternak70] "Diffusion and Permeation of Oxygen, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Nitrogen Dioxide through Polytetrafluoroethylene" R. A. Pasternak, M. V. Christensen, and J. Heller, *Macromolecules* **4**, 366 (1970).
- [Pasternak71] "Diffusion and Solubility of Simple Gases through a Copolymer of Hexafluoropropylene and Tetrafluoroethylene" A. Pasternak, G. L. Burns, and J. Heller, *Macromolecules* **4**, 479 (1971).
- [Pastol89] "Caractérisation de plasmas de méthane. Application au dépôt de couches minces de carbone amorphe hydrogéné" A. Pastol, thèse de doctorat de l'Université de Nantes, 27 avril 1989.
- [Peignon96] "Contact etching process characterization by using angular X-Ray Photoelectron Spectroscopy technique" M-C. Peignon, F. Clenet, G. Turban, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1347 (1996).
- [Pfeiffer98] "Suitability of new polymer materials with adjustable glass temperature for nano-imprinting" K. Pfeiffer, G. Bleidissel, G. Gruetzner, H. Schulz, T. Hoffmann, H-C. Scheer, C.M. Sotomayor Torres and J. Ahopelto, *Microelectronic Engineering* --, -- (1998).
- [Pfeiffer00] "Novel linear and crosslinking polymers for nanoimprinting with high etch resistance" K. Pfeiffer, M. Fink, G. Bleidissel, G. Gruetzner, H. Schulz, T. Hoffmann, H-C. Scheer, C.M. Sotomayor Torres, F. Gaboriau, Ch. Cardinaud, *Microelectronic Engineering* **53**, 411 (2000).
- [Reichmanis97] "Resist design concepts for 193 nm lithography" E. Reichmanis, *J. Vac. Sci. Technol.* **B15**, 2528 (1997)
- [Reuther01] "Mix and match of nanoimprint and UV lithography" F. Reuther, K. Pfeiffer, G. Arhens, G. Gruetzner, H. Schulz, H-C. Scheer, F. Gaboriau, Ch. Cardinaud, *Nanotechnology: status , market and trends*, 15 (juin 2001).
- [Rolland99] "SiO₂/Si selectivity in high density CHF₃/CH₄ plasmas: role of the fluorocarbon layer" L. Rolland, M-C. Peignon, Ch. Cardinaud, G. Turban, *Microelectronic Engineering* **53**, 375 (2000).
- [Rolland00] "Etude du procédé de gravure sélective de l'oxyde de silicium en plasma dense de CHF₃/CH₄" L. Rolland, Thèse de doctorat Université de Nantes (2000).
- [Rueger97] "Role of the steady state fluorocarbon films in the etching of silicon dioxide using CHF₃ in an inductively coupled plasma reactor" N. R. Rueger, J. J. Beulens, M. Schaepkens, M. F. Doemling, J. M. Mirza, T. E. F. M. Standaert, and G. S. Oehrlein, *J. Vac. Sci. Technol.* **A15**(4), 1881 (1997).
- [Rueger99] "Selective etching of SiO₂ over polycrystalline silicon using CHF₃ in an inductively coupled plasma reactor" N. R. Rueger, M. F. Doemling, M. Schaepkens, J. J. Beulens, T. E. F. M. Standaert, and G. S. Oehrlein, *J. Vac. Sci. Technol.* **A17**(5), 2492 (1999).
- [Samukawa99] "Differences in radical generation due to chemical bonding of gas molecules in a high density fluorocarbon plasma" S. Samukawa, T. Mukai, *J. Vac. Sci. Technol.* **A17**, 2463 (1999).

- [Sato87] "Etched shape control of single-crystal silicon in reactive ion etching using chlorine" M. Sato, Y. Arita, J. Electrochem. Soc. **134**, 2856 (1987).
- [Schaepkens98I] "Influence of reactor wall conditions on etch processes in inductively coupled fluorocarbon plasma" M. Schaepkens, R. C. M. Bosch, T. E. F. M. Standaert, G. S. Oehrlein, J. M. Cook, J. Vac. Sci. Technol. **A16**(4), 2099 (1998).
- [Schaepkens98II] "Asymmetric microtrenching during inductively coupled plasma oxide etching in the presence of a weak magnetic field" M. Schaepkens and G. S. Oehrlein, Appl. Phys. Lett. **72**, 1293 (1998).
- [Schaepkens00] "Effects of radio frequency bias frequency and radio frequency bias pulsing on SiO₂ feature etching in inductively coupled fluorocarbon plasmas" M. Schaepkens and G. S. Oehrlein, J. M. Cook, J. Vac. Sci. Technol. **B18**(2), 856 (2000).
- [Scheer98] "Problems of the nanoimprinting technique for nanometer scale pattern definition" H-C. Scheer, H. Shulz, T. Hoffmann, C.M. Sotomayor Torres, J. Vac. Sci. Technol. **B16**, 3917 (1998).
- [Seah84] "Quantitative XPS: the calibration of spectrometer intensity-energy response functions" M. P. Seah and M.T. Anthony, Surface and Interface Analysis **6**, 230 (1984).
- [Shan94] "Effects of deposition and ion scattering on profile control in submicron oxide etch" H. Shan, B. K. Srinivasan, D. W. Jillie, J. S. Multani, W. J. Lo, J. Electrochem. Soc. **141**, 2904 (1994).
- [Shaqfeh89] "Simulation of reactive ion etching pattern transfer", E. S. G. Shaqfeh, C. W. Jurgensen, J. Appl. Phys. **66**, 4664 (1989).
- [Shibano93] "Etching yields of SiO₂ by low energy CF_x⁺ and F⁺ ions" T. Shibano, N. Fujiwara, M. Hirayama, H. Nagata, K. Demizu, Appl. Phys. Lett. **63**, 2336 (1993).
- [Shibata96] "Effect of O₂(a¹Δ_g) on plasma structures in oxygen radio frequency discharges", M. Shibata, N. Nakano, T. Makabe, J. Appl. Phys. **80**(11), 6142 (1996).
- [Schulz00] "New polymer materials for nanoimprinting" H. Shulz, H-C. Scheer, T. Hoffmann, C.M. Sotomayor Torres, K. Pfeiffer, G. Bleidissel, G. Gruetzner, F. Gaboriau, Ch. Cardinaud, M-C. Peignon, J. Ahopelto, B. Heidari, J. Vac. Sci. Technol. **B18**, 1861 (2000).
- [Singh99] "Mass spectrometric detection of reactive neutral species: beam to background ratio" H. Singh, J.W. Coburn and B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. **A17**, 2447 (1999).
- [Singh00] "Appearance potential mass spectrometry: discrimination of dissociative ionisation products" H. Singh, J.W. Coburn and B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. **A18**, 219 (2000).

-
- [Singh00a] "Measurements of the EEDF in molecular gases in a Inductively Coupled Plasma" H. Singh and B. Graves, *J. Appl. Phys.* **87**, 4098 (2000).
- [Smart] Smart probe instruction Manual, Scientific Systems Limited, Dublin, Ireland.
- [Spyrou83] S.M. Spyrou and L.G. Christophorou, *J. Chem. Phys.* **82**, 2620 (1985).
- [Steinfeld89] "Reactions of photogenerated free radicals at surfaces of electronic materials" J. Steinfeld, *Chem. Rev.* **89**, 1291 (1989).
- [Stoffels95] "Negative ions in radio-frequency oxygen plasma" E. Stoffels, W.W. Stoffels, D. Vender, M. Kando, G.M.W. Kroesen, F.J. de Hoog, *Phys. Rev.* **E51**(3), 2425 (1995).
- [Standaert98] "High density fluorocarbon etching of silicon in an inductively coupled plasma: Mechanism of etching through a thick steady state fluorocarbon layer" T. E. F. M. Standaert, M. Schaeapkens, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, J. M. Cook, *J. Vac. Sci. Technol.* **A16**(1), 239 (1998).
- [Steinbruchel85] "Mechanism of dry etching of silicon dioxide" Ch. Steinbruchel, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 180 (1985).
- [Steinbruchel89] "Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy" Ch. Steinbruchel, *Appl. Phys. Lett.* **55**(19), 1960 (1989).
- [Sugai92] "Appearance mass spectrometry of neutral radicals in radio-frequency plasmas" H. Sugai, H. Toyoda, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 1193 (1992).
- [Sugai95] "Diagnostics and control of radicals in an inductively couples etching reactor" H. Sugai, and K. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol.* **A13**(3), 887 (1995).
- [Takahashi96] "Fluorocarbon radicals and surface reactions in fluorocarbon high density etching plasma. II. H₂ addition to electron cyclotron resonance plasma employing CHF₃" K. Takahashi, M. Hori, and T. Goto, *J. Vac. Sci. Technol.* **A14**(4), 2011 (1996).
- [Tanuma91] "Calculations of electron inelastic mean free path" S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surface and interface analysis* **11**, 927 (1991).
- [Tarnovsky96] "Electron impact ionisation of CD_x (x = 1-4)" V. Tarnovsky, A. Levin, H. Deutsch and K. Becker, *J. Phys.* **B29**, 139 (1996).
- [Tompkins93] "A user's guide to ellipsometry" H.G. Tompkins, Academic Press, Boston (1993).
- [Tserepi97] "Kinetics of F atoms and fluorocarbon radicals studied by threshold ionisation mass spectrometry in a microwave CF₄ plasma" A. Tserepi, W.

- Schwarzenbach, J. Derouard and N. Sadeghi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A15**, 3120 (1997).
- [Tuszewski96] "An electronegative inductive discharge instability" M. Tuszewski, *J. Appl. Phys.* **79**, 8967 (1996).
- [Turban85] "A mass spectrometric diagnostic of C₂F₆ and CHF₃ plasmas during etching of SiO₂ and Si" G. Turban, B. Grolleau, P. Launay, P. Briaud, *Revue Phys. Appl.* **20**, 609 (1985).
- [Vitkavage91] D. J. Vitkavage, A. Kornblit, R. A. Nicholas, D. P. Favreau, and S. C. McNevin, 1991 Tegal Plasma Proceedings Symposium, San Francisco, 1991.
- [Wannier53] G.H. Wannier, *Phys. Rev.* **90**, 817 (1953).
- [Westerheim95] "Substrate bias effects in high-aspect-ratio SiO₂ contact etching using an inductively coupled plasma reactor", A. C. Westerheim, A. H. Labun, J. H. Dubash, J. C. Arnold, H. H. Sawin, V. Yu-Wang, *J. Vac. Sci. Technol.* **A13**(3), 853 (1995).
- [Winters83] "Surface processes in plasma-assisted etching environments" H. Winters, J. Coburn, J. Chuang, *J. Vac. Sci. Technol.* **B1**(2), 469 (1983).
- [Winters85] "Plasma-assisted etching mechanisms: the implication of reaction probability and halogen coverage" H. Winters and J. Coburn, *J. Vac. Sci. Technol.* **B3**(5), 1376 (1985).
- [Winters88I] "Phenomena produced by ion bombardment in plasma-assisted etching environments" H. Winters, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(3), 1997 (1988).
- [Winters88II] "Ion-induced etching of SiO₂: the influence of mixing and lattice damage" H. Winters, *J. Appl. Phys.* **64**(5), 2805 (1988).

Les plasmas fluorocarbonés sont utilisés pour la gravure sélective de l'oxyde de silicium en micro-électronique et plus récemment en optronique. Les sources plasma haute densité basse pression (réacteur ICP) permettent d'atteindre des vitesses de gravure élevées nécessaires pour les différentes applications industrielles, au détriment d'une sélectivité de gravure médiocre. Afin d'améliorer la sélectivité vis à vis du masque de silicium, l'hydrogène est habituellement ajouté au gaz fluorocarboné et plus récemment le méthane.

L'étude est principalement focalisée sur la compréhension des mécanismes d'interaction entre le plasma et les deux matériaux Si et SiO₂. Pour cela, nous avons effectué une analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse, sonde de Langmuir et spectroscopie d'émission optique. Les vitesses de gravure des deux matériaux ont été obtenues par ellipsométrie in-situ en temps réel. De plus, une analyse XPS quasi in-situ des surfaces gravées a été effectuée.

L'effet de l'additif (H₂ ou CH₄) au gaz fluorocarboné (CF₄, C₂F₆, CHF₃) ainsi que l'influence du temps de résidence ont été successivement étudiés. Nous montrons qu'en plasma très polymérisant (mélange C₂F₆/CH₄), diminuer le temps de résidence du gaz permet d'améliorer considérablement le procédé de gravure. En effet, nous observons alors une augmentation de la sélectivité et de la vitesse de gravure du SiO₂. En outre, nous apportons des éléments supplémentaires essentiels sur les mécanismes d'interaction entre les deux matériaux Si et SiO₂ et les plasmas fluorocarbonés. En effet, nous montrons que la gravure du Si dépend linéairement de la concentration en fluor atomique et de façon exponentielle avec l'épaisseur de la couche fluorocarbonée à la surface du matériau. Nous établissons aussi que cette épaisseur de la couche (CF_x) sur Si est liée au rapport (C+H)/F des différents radicaux du plasma, rapport qui tient compte de la compétition dépôt-gravure du film en cours de croissance. Nous montrons également que la nature chimique des ions joue un rôle important dans la gravure de SiO₂. Nous avons aussi étudié l'effet de la composition du mélange gazeux, du temps de résidence et de la distance source-échantillon sur le transfert de motifs dans SiO₂ en utilisant des masques de Si ou de résine dans le souci d'optimiser le procédé de gravure.

Study of SiO₂ etching in a dense fluorocarbon plasma for applications in nano- and micro-technology

Fluorocarbon plasmas are used for selective etching of silicon oxide in microelectronics and more recently in optronics. Low pressure high density plasma sources (ICP reactor) allow to reach high oxide etch rates required for the different industrial applications to the detriment of a low SiO₂/Si selectivity. In order to improve selectivity, hydrogen is usually mixed to fluorocarbon gases and more recently methane.

This study is mainly focused on the understanding of the interaction mechanisms between the plasma and both materials. For this, we performed plasma phase analyses by mass spectrometry, Langmuir probe and optical emission spectroscopy. The etching rates of the materials have been obtained by real time in-situ ellipsometry. Besides, the surface of SiO₂ and Si have been analysed by quasi in-situ X-ray photoelectron spectroscopy.

The effect of H₂ and CH₄ addition to different fluorocarbon gases (CF₄, C₂F₆, CHF₃) and the influence of the residence time have been studied successively. We show, in very polymerising plasmas, that decreasing the residence time allows to improve considerably the etching process. In fact, we observe an increase of both the selectivity and the oxide etch rate. Besides, new and essential elements are given for a better understanding of the etching mechanisms in fluorocarbon environments. Indeed, we show that the silicon etching depends linearly on the fluorine concentration and exponentially with the (CF_x) film thickness. We establish that this (CF_x) thickness on silicon is linked to the (C+H)/F ratio of the different plasma radicals, ratio taking into account the deposition-etching balance of the film in formation. Furthermore, we show that the chemical nature of the ions plays an important role in the oxide etching. We have also studied the transfer into SiO₂ using a Si mask varying different plasma parameters in order to optimise the etching process.

DISCIPLINE : Sciences des Matériaux

MOTS-CLES : Oxyde de silicium – silicium – gravure plasma – ICP – gaz fluorocarboné – spectrométrie de masse – sonde de Langmuir – XPS – ellipsométrie – gravure de motifs.

LABORATOIRE : Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces (LPCM), Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN) – CNRS – Université de Nantes