



**HAL**  
open science

# Effets de température dans les procédés de gravure plasma : Aspects fondamentaux et applications

Min Koo

► **To cite this version:**

Min Koo. Effets de température dans les procédés de gravure plasma : Aspects fondamentaux et applications. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00355029

**HAL Id: tel-00355029**

**<https://theses.hal.science/tel-00355029>**

Submitted on 21 Jan 2009

**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.

# **THÈSE**

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER**

Spécialité : Physique des Matériaux

par

KOO Min

## **Effets de température dans les procédés de gravure plasma Aspects fondamentaux et applications**

Date de soutenance : 22 décembre 2008

### Composition du jury

Mr Pierre RANSON  
Mr Yvan SÉGUI  
Mr Christophe CARDINAUD  
Mme Marceline BONVALOT  
Mr Jacques PELLETIER  
Mme Ana LACOSTE

Professeur  
Directeur de Recherche  
Directeur de Recherche  
Maître de Conférences  
Directeur de Recherche  
Professeur

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse



# Remerciements

Je tiens à remercier les membres du jury, Yvan Ségui, Directeur de Recherche, et Christophe Cardinaud, Directeur de Recherche, en tant que rapporteurs de mon travail de thèse, ainsi que Pierre Ranson, Professeur, et Marceline Bonvalot, Maître de Conférences, comme examinateur.

Je voudrais aussi exprimer ma gratitude envers Thierry Fournier, Ingénieur de Recherche, et tous les personnels de Nanofab, pour leur aide et leur disponibilité.

Je tiens également à remercier Didier Dutartre (STMicroelectronics) pour la réalisation de plaquettes en silicium dopé  $n^+ / p^+$ . Pour la même raison, je tiens à remercier Jean Michel Hartmann (LETI) pour des plaquettes de silicium épitaxiés  $n^+ / n$  et  $p^+ / p$ .

J'adresse des remerciements à Peter Oving (Bodycote-Techmeta) pour son aide et pour la mise à disposition de son équipement de dépôt magnétron avec lequel j'ai pu réaliser des dépôts de Cr.

Je tiens également à remercier Paul Chometon et Phillip Plaindoux pour leurs soutiens et la mise à disposition de leurs équipements, MEB et profilomètre.

J'adresse des remerciements très particuliers à Jacques Pelletier, Directeur de Recherche, responsable du CRPMN et Directeur de ma thèse, et Ana Lacoste, Professeur et co-directeur de thèse, qui m'ont soutenu sans compter par leur investissement personnel, et pour m'avoir fait comprendre nombre de problèmes théoriques et expérimentaux relatifs à mes travaux.

Mes remerciements vont aussi aux membres du CRPMN, particulièrement Alexandre Bès qui m'a beaucoup aidé pour mes séjours et études en France, et Stéphane Béchu, Guillaume Regnard, Huy Le Quoc, Marius Rayar, Brice Marty, Rémy Bazinette, Paul Bodart, Jérôme Medar, Louis Latrasse, Tran Tan Vinh, Jérôme Sirou, et Fabrice Fabiano, qui m'ont accompagné et beaucoup aidé durant mes études à Grenoble.

Pour terminer, je tiens également à remercier mes parents, ma sœur ainsi que ma petite amie.



# Table des matières

<b>1. Introduction</b>	<b>5</b>
<b>2. État de l'art / Effets de température / Modèle de gravure plasma</b>	<b>9</b>
2.1. Étude bibliographique des effets de température en gravure	9
2.1.1. <i>Procédés de gravure</i>	9
2.1.2. <i>Influence du dopage</i>	9
2.1.3. <i>Conséquences</i>	10
2.2. Modèle de gravure Petit-Pelletier	11
2.2.1. <i>Généralités sur la gravure sèche</i>	11
2.2.2. <i>Modèle de gravure spontanée</i>	14
2.2.3. <i>Modèle de gravure plasma</i>	22
2.2.4. <i>Généralisation du modèle de gravure Petit-Pelletier</i>	27
<b>3. Application du modèle de gravure : validations expérimentales</b>	<b>29</b>
3.1. Validations expérimentales du modèle (références bibliographiques)	29
3.1.1. <i>Gravure du silicium par le chlore moléculaire Cl<sub>2</sub></i>	29
3.1.2. <i>Transition gravure isotrope-gravure anisotrope</i>	30
3.1.3. <i>Cinétiques de gravure</i>	30
3.1.4. <i>Adsorption multi-couches</i>	32
3.2. Énergies d'activation thermique de la gravure en phase gazeuse	33
3.2.1. <i>Gravure du silicium par F<sub>2</sub></i>	33
3.2.2. <i>Gravure du silicium par XeF<sub>2</sub></i>	34
3.2.3. <i>Gravure du silicium par des atomes de F</i>	40
3.2.4. <i>Gravure du silicium par des atomes de Cl ou Br</i>	41
3.3. Énergies d'activation thermique de la gravure en phase plasma	42
3.3.1. <i>Gravure du Si en plasma de SF<sub>6</sub></i>	42
3.3.2. <i>Gravure du W en plasma de SF<sub>6</sub></i>	45
3.4. Application aux procédés de gravure	46
3.4.1. <i>Diminution du recouvrement</i>	46
3.4.2. <i>Adsorption concurrentielle</i>	47
3.4.3. <i>Effets stériques</i>	47
3.4.4. <i>Gravure cryogénique</i>	47
3.4.5. <i>Passivation latérale</i>	48
3.4.6. <i>Combinaison de procédés</i>	48
3.5. Conclusions sur le chapitre	49
<b>4. Influence de la température sur les produits de réaction du Si dans les plasmas à base de fluor</b>	<b>51</b>
4.1. Analyse des résultats expérimentaux antérieurs	51
4.1.1. <i>Problématique</i>	51
4.1.2. <i>Produits de réaction à température ambiante</i>	51
4.1.3. <i>Produits de réaction au-dessus de la température ambiante</i>	52
4.2. Études thermodynamiques	53
4.2.1. <i>Étude du système silicium / fluor</i>	53
4.2.2. <i>Étude de la stabilité du SF<sub>6</sub></i>	54
4.3. Discussion sur les mécanismes de gravure	56
4.3.1. <i>Cinétiques réactionnelles</i>	56
4.3.2. <i>Conséquences sur la transition gravure isotrope-gravure anisotrope</i>	57
4.4. Étude expérimentale de la cinétique de gravure (plate-forme OPTIMIST)	58

4.4.1. Réacteur de la plate-forme OPTIMIST	58
4.4.2. Résultats expérimentaux	59
4.5. Conclusions sur le chapitre	59
<b>5. Influence du dopage sur la gravure du silicium en plasma de SF<sub>6</sub></b>	<b>61</b>
5.1. Étude expérimentale	61
5.1.1. Dispositif expérimental (plate-forme IAP3)	61
5.1.2. Nature des substrats (dopage)	66
5.1.3. Techniques de préparation des échantillons et de caractérisation	68
5.2. Résultats expérimentaux	70
5.2.1. Substrats multi-couches n <sup>+</sup> /p <sup>+</sup> (plates-formes OPTIMIST et IAP3)	70
5.2.2. Substrats p <sup>+</sup> /p et n <sup>+</sup> /n (plate-forme IAP3)	73
5.3. Résultats et analyse	74
5.4. Conclusions sur le chapitre	76
<b>6. Influence de la température sur la gravure des polymères en plasma d'oxygène : ré-examen des résultats antérieurs</b>	<b>79</b>
6.1. Principales caractéristiques de la gravure des polymères en plasma d'oxygène	79
6.2. Énergies d'activation thermique	81
6.3. Étude expérimentale de la gravure des polymères en plasma d'oxygène	82
6.3.1. Cinétiques de gravure	82
6.3.2. Anisotropie de gravure	89
6.4. Conclusions sur le chapitre	92
<b>7. Effets de température dans les procédés de gravure anisotrope des polymères par passivation latérale contrôlée</b>	<b>93</b>
7.1. Étude bibliographique des effets de température en gravure par passivation latérale	93
7.1.1. Gravure des polymères en plasma SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> et CO/O <sub>2</sub> (bibliographie)	93
7.1.2. Modélisation de la passivation latérale	93
7.2. Gravure des polymères en plasma de CO/O <sub>2</sub>	94
7.2.1. Principe de la gravure des polymères en plasma de CO/O <sub>2</sub>	94
7.2.2. Comportement prévisionnel de la gravure	95
7.2.3. Étude expérimentale paramétrique	95
7.3. Gravure des polymères en plasma de SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	102
7.3.1. Principe de la gravure des polymères en plasma de SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	102
7.3.2. Étude expérimentale paramétrique	102
7.4. Conclusions sur le chapitre	109
<b>8. Application à la réalisation de filtres polymère pour microfiltration</b>	<b>109</b>
8.1. Intérêt pour la microfiltration	109
8.2. Procédé de fabrication	113
8.3. Avantages des filtres obtenus par perçage	114
8.4. Réalisation d'un filtre : faisabilité	114
<b>9. Conclusions et perspectives</b>	<b>119</b>
9.1. Conclusions	119
9.2. Perspectives	120
<b>Références</b>	<b>123</b>
<b>Annexe I. Adsorption des molécules</b>	<b>129</b>
<b>Annexe II. Modèle de gravure : cas général</b>	<b>131</b>
<b>Annexe III. Étude thermodynamique des systèmes Si/Cl, Si/Br et Si/I</b>	<b>133</b>





## 1. Introduction

Sans la gravure plasma, la fameuse loi de Moore, qui prédit l'évolution des dimensions critiques des circuits intégrés (doublement de la densité des transistors tous les 18 mois), serait depuis longtemps obsolète, et le degré d'intégration des puces serait loin de celui actuellement atteint en production de masse. Toutefois, les procédés de gravure utilisés aujourd'hui en microélectronique, déjà anciens, présentent des difficultés à faire face aux exigences croissantes liées à la diminution des dimensions des motifs, d'où la nécessité de développer de nouveaux procédés basés sur une meilleure connaissance de la physico-chimie des mécanismes réactionnels de gravure.

Depuis l'introduction au milieu des années 70 des technologies plasma pour effectuer la grande majorité des opérations de gravure en fabrication des circuits intégrés, de très nombreuses études ont été menées dans le but d'identifier le rôle respectif des nombreux paramètres plasma qui interviennent dans son interaction avec les surfaces : concentration des espèces réactives, flux de bombardement ionique, énergie de bombardement ionique, température, et, dans certains cas, flux et énergie des photons. Dans les premiers temps, l'étude paramétrique de la gravure plasma dans les décharges capacitatives n'a pas permis de dégager de tendances nettes en raison, d'une part, de la difficulté dans les décharges capacitatives de séparer les différents paramètres pertinents de l'interaction plasma-surface, et, d'autre part, de la très grande diversité des matériaux à graver (semi-conducteurs, diélectriques, métaux, polymères) et des gaz mis en œuvre.

Les premiers résultats exploitables sont issus d'études expérimentales systématiques effectuées sur des systèmes "modèle" (principalement, gravure du silicium en plasmas à base de fluor) et en utilisant des dispositifs permettant d'isoler une variable du procédé [1]. A ce titre, l'utilisation de réacteurs plasma dans lesquels production du plasma et polarisation du substrat pouvaient être réglés de façon indépendante a permis de grandes avancées scientifiques et technologiques. En particulier, les innombrables études expérimentales menées sur la gravure du silicium en plasma à base de fluor ( $\text{SF}_6$  et  $\text{CF}_4$ , principalement) ont conduit à de nombreuses tentatives de modélisation physico-chimique de la gravure du Si par le fluor. Toutefois, les modèles généralement proposés étaient incapables de rendre compte de façon simple des cinétiques de gravure et des transitions gravure isotrope-gravure anisotrope observées en fonctions des paramètres de gravure. Il a fallu attendre les années 1985-1986 et le modèle de gravure Petit-Pelletier [2-5] pour parvenir à une première description complète, cohérente, et généralisable de la gravure plasma. A ce jour, aucune donnée expérimentale n'a pu mettre ce modèle en défaut.

Le modèle Petit-Pelletier intègre de manière naturelle (non artificielle) l'ensemble des paramètres d'interaction plasma-surface intervenant en gravure plasma, c'est-à-dire, comme indiqués précédemment, la concentration en espèces chimiques réactives (généralement les espèces atomiques), le bombardement ionique (flux et énergie), et la température de surface, qui contrôle les cinétiques

réactionnelles spontanées (non induites par le bombardement ionique) sur les surfaces. Le rôle de chacun des paramètres de gravure est désormais mieux connu, mais de nombreuses questions restent encore à l'heure actuelle sans réponse, comme les effets de la température dans les procédés de gravure. En effet, bien que ce paramètre soit mis à profit pour améliorer la cinétique, l'anisotropie, ou la sélectivité de nombreux procédés, les mécanismes exacts à l'origine des performances atteintes sont souvent mal identifiés, voire mal ou pas du tout compris.

Dans ce contexte, mon travail de thèse a pour objectifs de faire le point expérimental et théorique sur les effets de température dans les procédés de gravure les plus étudiés dans lesquels ces effets ont été largement abordés, la gravure du silicium et la gravure des polymères.

Dans le cas du silicium, l'influence du type de dopage, n ou p, et du niveau de dopage semblent avoir des effets importants sur l'évolution de l'anisotropie de gravure en fonction de la température. Toutefois, l'origine des différences de comportement observées n'est, semble-t-il, toujours pas identifiée : position du niveau de Fermi en volume, nature chimique du dopant, ou encore modification du paramètre de maille.

Dans le cas de la gravure du polymère, certaines publications indiquent que la vitesse de gravure (verticale) diminue lorsque la température augmente, alors que la modélisation prédit au contraire une augmentation de la vitesse de gravure. Enfin, très peu d'études sont consacrées à l'évolution de la composition des produits de réaction en fonction de la température.

Un premier objectif de ce travail est donc d'essayer d'apporter des réponses théoriques et expérimentales aux questions précédentes afin d'en tirer des conséquences pour des procédés nouveaux. En dehors de ce volet très fondamental, un volet plus pratique concerne l'étude des effets de température dans des procédés de gravure classiques tels que les procédés de gravure anisotrope par passivation latérale. Dans ces procédés, la température du substrat est un paramètre ajustable, souvent très utile pour l'optimisation finale. Un second objectif de ce travail est donc d'étudier expérimentalement des procédés de gravure anisotrope des polymères dans les plasmas de mélanges à base d'oxygène. Enfin, le troisième objectif de mon travail est la réalisation de micro-filtres dans des films plastiques en utilisant un procédé de gravure par passivation latérale contrôlée.

Ce mémoire de thèse est organisé en neuf chapitres d'importance inégale.

Après le chapitre d'introduction, le second chapitre est un rappel de l'état de l'art sur les effets de température en gravure plasma. Il débute par une étude bibliographique des effets de température dans les procédés de gravure, principalement la gravure du silicium et la gravure des polymères. Un autre paramètre considéré est le dopage du silicium qui n'a fait l'objet que d'un nombre restreint d'études expérimentales. Une partie importante de ce second chapitre est ensuite consacrée à la description du modèle de gravure Petit-Pelletier avec un rappel des hypothèses et des conséquences sur les cinétiques de gravure en fonction des paramètres d'interaction plasma-surface et en particulier de la température.

La validation expérimentale du modèle Petit-Pelletier est abordée dans le troisième chapitre. Un développement est consacré aux méthodes de détermination des énergies d'activation thermique intervenant en gravure, soit en phase gazeuse non activée, soit en phase plasma, et à leur analyse critique. Ce chapitre se termine par ses conséquences en termes de procédés de gravure.

Le quatrième chapitre aborde la question de l'évolution de la nature des produits de réaction en fonction de la température lors de la gravure du silicium dans les plasmas à base d'halogène et les conséquences qui en découlent au niveau de certains procédés standard (cinétiques, anisotropie). En particulier, les résultats des études thermodynamiques sont comparés aux données expérimentales disponibles.

Les effets de température sur la gravure du silicium en fonction de la nature et du niveau de dopage sont abordés dans le cinquième chapitre. La difficulté de l'étude expérimentale entreprise réside essentiellement dans la méconnaissance de l'origine des effets observés : nature chimique des dopants, concentration des dopants, effets stériques, niveau de Fermi en volume ou en surface. Pour cette raison, la nécessité de séparer les différents facteurs pouvant intervenir a imposé l'élaboration de substrats spécifiques pour cette étude expérimentale. Les résultats obtenus dans les plasmas à base de fluor sont ensuite analysés et discutés.

Après la gravure du silicium, on aborde dans le chapitre six les effets de température sur la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène. En particulier, différents effets spécifiques et contradictoires ont souvent été observés et il a semblé nécessaire de réexaminer les résultats antérieurs obtenus sur les cinétiques de gravure. La conclusion est que les polymères, comme on le sait, peuvent subir des transformations importantes qui expliquent les effets observés en fonction des conditions expérimentales.

Le septième chapitre est consacré à la gravure anisotrope des polymères par passivation latérale contrôlée dans les plasmas à base d'oxygène. En effet, l'existence d'une composante de la gravure induite par les photons issus du plasma (photodésorption des produits de réaction) impose de recourir à des procédés de gravure anisotrope des polymères par passivation latérale contrôlée. Pour cette raison, ce chapitre comporte des études expérimentales dans les plasmas de mélanges  $O_2/CO$  et  $O_2/SO_2$  où le carbone et le soufre sont supposés agir comme agents passivants. Dans le cas des mélanges  $O_2/CO$ , l'impossibilité d'atteindre une passivation suffisante sont analysés et discutés. En revanche, le procédé  $O_2/SO_2$  permet d'obtenir des gravures anisotropes avec des facteurs de forme relativement élevés. Ce résultat a été ensuite appliqué à la réalisation de filtres dans des films plastiques disponibles dans le commerce dans le dernier chapitre avant la conclusion.

La conclusion rappelle les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et trace les nouvelles perspectives ouvertes au niveau des micro-nanotechnologies.



## 2. État de l'art sur les effets de température / Modèle de gravure plasma

### 2.1. Étude bibliographique des effets de température en gravure

#### 2.1.1. Procédés de gravure

De nombreux paramètres, incluant la concentration ou le flux des espèces réactives, le flux de bombardement ionique, l'énergie de bombardement ionique, et la température peuvent influencer fortement sur les mécanismes d'interaction plasma-surface. En particulier, la température joue généralement un rôle important sur la vitesse, l'anisotropie, et la sélectivité de gravure.

Dans le cas de la gravure du silicium par les gaz, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la cinétique de gravure en fonction de la température. En particulier, la gravure du silicium avec des gaz comme  $F_2$  ou  $XeF_2$  [1,6-9] montre des comportements extrêmement variés et des énergies d'activation très différentes, aussi bien positives que négatives suivant les gaz et les domaines de température considérés. Par exemple, l'étude de la dépendance de la température (de  $-17^\circ C$  à  $360^\circ C$ ) de la gravure du silicium avec  $XeF_2$  par Ibbotson et al. a montré que la vitesse de la gravure diminue jusqu'à 500 K, et puis remonte au delà. En outre, alors que le silicium est gravé rapidement dans toutes les conditions opératoires,  $SiO_2$  n'est pas gravé [8]. Certains de ces résultats, qui n'ont d'ailleurs toujours pas reçu à ce jour d'explication, seront discutés en Section 2.2.2.

Dans le cas de la gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor, le refroidissement des substrats à très basse température est utilisé, suite aux travaux de Tachi et al. [10,11] de manière universelle pour réaliser des gravures profondes anisotropes. De nombreuses études ont été effectuées sur la gravure dite cryogénique [10-26], concurrente du procédé Bosch [27].

Dans les résultats de Tachi et al. [10], où le plasma utilisé est  $SF_6$ , la vitesse de la gravure du silicium augmente avec la diminution de la température. En revanche, Konuma et al. [9], qui ont utilisé  $NF_3$  pour la gravure du silicium, ont obtenu des résultats opposés : la vitesse de gravure diminue lorsque la température décroît. De même, Bestwick et al. [10], qui ont gravé le silicium en plasma de  $SF_6$  à basse puissance, ont encore observé que la vitesse de la gravure diminue lorsque la température diminue. Comme c'est souvent le cas dans la gravure assistée par plasma, le nombre de paramètres différent dans ces études est tel qu'il est difficile de comprendre les raisons de ces différences. Il est à noter que les travaux de Tachi et al. [10] ont aussi montré une amélioration très importante de la sélectivité de gravure  $Si/SiO_2$  et  $Si/résine$  à très basse température (au dessous de 170 K).

#### 2.1.2. Influence du dopage

Il est bien établi que la vitesse de gravure du silicium dans les plasmas à base d'halogène augmente lorsqu'on passe du silicium de type-p fortement dopé ( $Si$  type- $p^+$ ) au silicium intrinsèque, puis au

silicium de type-n fortement dopé (Si type-n<sup>+</sup>) [28-38]. En revanche, pour l'interprétation des mécanismes mis en jeu, des hypothèses sont avancées, mais aucun modèle ne donne aujourd'hui vraiment satisfaction. Toutefois, un certain nombre de faits expérimentaux donnent des indices précieux sur les pistes à suivre. Ils sont résumés ci-dessous.

Ainsi, Winters et Haarer [35] ont démontré expérimentalement que, pour du silicium de type-n<sup>+</sup>, la vitesse de gravure augmente avec la concentration du dopage et diminue avec le bombardement des ions. Ce résultat montre bien que c'est bien la composante chimique de la gravure (gravure dite spontanée) plutôt que la composante physique de la gravure (gravure induite par le bombardement ionique) qui est concernée par le type et le niveau de dopage.

De leur côté, Mogab et Levinstein [30] ont montré que l'influence du dopage était faible ou inexistante lorsque les dopants n'étaient pas activés électriquement, c'est-à-dire lorsque les dopants ne sont pas en position de substitution des atomes de Si dans le réseau du silicium. Cela peut signifier que c'est soit la structure cristalline, soit la position du niveau de Fermi dans le volume du silicium qui influent sur la cinétique de gravure. Ils ont également montré que les grandes vitesses de gravure observées avec du silicium de type-n<sup>+</sup> sont obtenues indépendamment du fait que les atomes dopants sont de l'arsenic ou du phosphore. Baldi et Beardo [33] ont vérifié ces comportements.

Enfin, Walker et Ogryzlo [37] ont constaté, à partir des diagrammes d'Arrhenius, que les vitesses de gravure du silicium intrinsèque et dopé n<sup>+</sup> présentaient des énergies d'activation identiques, mais des facteurs pré-exponentiels très différents. Ce résultat semble indiquer que le mécanisme réactionnel de gravure est probablement le même dans les deux cas, mais que le nombre de dopants ou de porteurs influe fortement sur la cinétique de gravure.

Ces résultats ont donc conduit à penser que l'origine de l'effet du dopage pouvait dépendre de la structure électronique de la surface, i.e., du nombre des porteurs électroniques, de la position du niveau de Fermi, ou de la valeur du travail de sortie (différence entre le niveau de Fermi en surface et le niveau du vide). Certains ont suggéré un effet chimique. Quelques chercheurs ont proposé que si l'oxydation et l'halogénéation sont gouvernées par un processus similaire, l'influence du dopage sur la réaction de la gravure peut aussi être expliquée sur la base de la théorie Mott-Cabrera qui décrit l'oxydation [35].

### 2.1.3. Conséquences

La bibliographie relative aux effets de température et du dopage du silicium sur la vitesse de gravure dans les plasmas à base d'halogène montre la complexité des interactions conjuguées des paramètres d'interaction plasma-surface dans les mécanismes de gravure. Ces interactions ont été décrites vers le milieu des années 80 dans le modèle Petit-Pelletier [2-5]. Ce modèle de gravure plasma, qui fait appel à des notions de physique et de chimie relativement simples, a permis en particulier de rendre compte des cinétiques de gravure observées et des mécanismes de surface conduisant à la gravure anisotrope.

Il montre aussi comment la température intervient dans le contrôle des mécanismes de gravure plasma et de certains procédés comme les procédés cryogéniques. Ce modèle est toutefois muet sur la manière dont le couple dopage-température peut influencer sur les cinétiques de gravure, et en particulier sur la gravure chimique spontanée. Pour cela, il est intéressant de rappeler les hypothèses du modèle de gravure Petit-Pelletier, et les conséquences qu'il est possible d'en tirer au niveau de l'interprétation des mécanismes physico-chimiques de gravure.

## 2.2. Modèle de gravure Petit-Pelletier

### 2.2.1. Généralités sur la gravure sèche

**Introduction.** La difficulté d'une synthèse des divers modèles pour la gravure plasma réside dans le fait que chaque modèle ne traite généralement qu'un aspect particulier de la gravure. En fait, la gravure et en particulier la gravure plasma présentent généralement des résultats qui, selon les conditions expérimentales, peuvent apparaître contradictoires. Dans le but d'assembler le puzzle que constitue un procédé de gravure, il est donc nécessaire d'identifier clairement chacun de ses éléments et de les rassembler dans un modèle global. Pour cela, dans cette section, il est utile de rappeler les hypothèses et les principaux résultats du modèle de gravure développé par Brigitte Petit et Jacques Pelletier dans le cadre du travail de thèse de Brigitte Petit [39].

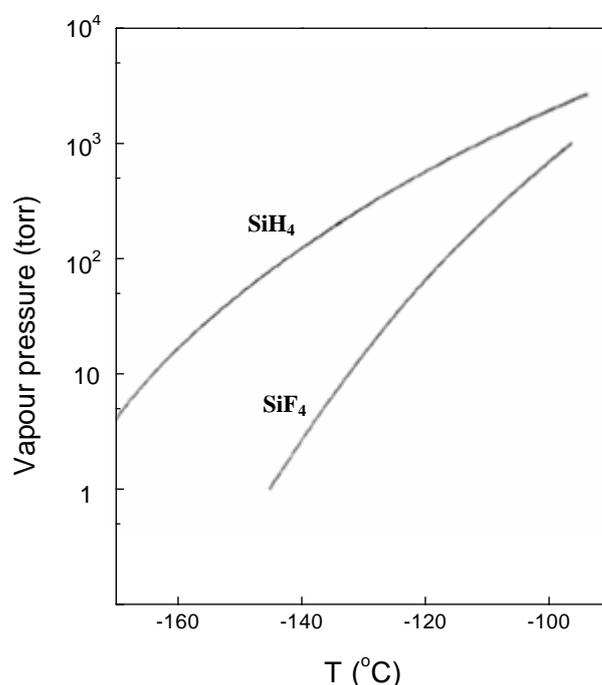
**Principe de la gravure sèche.** La gravure sèche, contrairement à la gravure humide en phase liquide, résulte de l'interaction entre une surface solide et une phase gazeuse, gaz ou plasma, contenant des espèces réactives (atomes, radicaux, ions) capables de réagir avec les atomes de la surface pour former des produits de réaction volatils. Naturellement, une condition nécessaire pour réaliser est l'existence d'au moins un produit de réaction volatil du matériau avec le gaz à la température de travail.

Ainsi, à température ambiante, il existe de très nombreux composés du carbone qui sont volatils tels que  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , ou  $\text{CF}_4$ . Il en est de même pour le silicium avec  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ , ou  $\text{SiBr}_4$ . Pour une opération de gravure sèche donnée, un critère de volatilité est que la pression de vapeur saturante du produit de réaction volatil soit au moins égal à une fraction significative de la pression de travail (gaz ou plasma).

A titre d'exemple, la Fig. 2.1 donne les valeurs de la pression de vapeur de  $\text{SiH}_4$  et de  $\text{SiF}_4$  en fonction de la température. On remarque, d'une part, que le silane  $\text{SiH}_4$  est plus volatil que le  $\text{SiF}_4$  (pression de vapeur saturante du  $\text{SiH}_4$  supérieure à celle du  $\text{SiF}_4$ ), et, d'autre part, que leur pression de vapeur saturante à  $-140\text{ }^\circ\text{C}$  est largement supérieure au torr ( $1\text{ torr} = 133\text{ pascals}$ ).

Mais, bien que  $\text{SiH}_4$  apparaisse comme le produit de réaction du silicium le plus volatil, on sait d'expérience que la vitesse de gravure du silicium en plasma d'hydrogène est dérisoire en comparaison de celle obtenue dans les plasmas de gaz fluoré ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_4$ ). Cela signifie que la volatilité

est une condition nécessaire, mais pas suffisante pour graver un matériau par voie sèche (gaz ou plasma).



**Figure 2.1.** Pression de vapeur saturante du silane (SiH<sub>4</sub>) et du tétra-fluorure de silicium (SiF<sub>4</sub>) en fonction de la température.

**Équilibre thermodynamique et cinétiques de réaction.** Si l'existence d'au moins un produit de réaction volatil est une condition incontournable de la gravure sèche, une seconde condition est la stabilité du produit de réaction à l'équilibre thermodynamique. En d'autres termes, les conditions opératoires de la gravure, pression et température, doivent être propices à la formation de composés volatils et non à leur dissociation.

Ainsi, l'étude thermodynamique du système silicium / hydrogène [40] montre que dans les conditions de gravure standard, à température ambiante, le seul produit de réaction volatil est l'hydrogène. Ainsi, en plasma d'hydrogène, où l'hydrogène moléculaire est dissocié, la réaction :



est totale. Bien entendu, l'état final stable du système ne dépend pas des conditions initiales, et donc, si l'on part de SiH<sub>4</sub>, on obtient, pour les mêmes conditions de température et de pression, la réaction totale :



résultat qui confirme la possibilité de déposer du silicium à partir de silane. Il est clair que si les produits de réaction volatils sont moins stables que les produits initiaux, la réaction ne peut pas se produire spontanément.

En revanche, l'étude thermodynamique du silicium avec les halogènes (X), fluor (F), chlore (Cl), brome (Br), et iode (I) montre que, pour tous les halogènes, dans les conditions opératoires habituelles de la gravure, la réaction est complète [40] :



et que le produit de réaction volatil stable est  $\text{SiX}_4$ .

Malgré ce résultat favorable à la gravure du silicium avec les halogènes, on observe que, dans certains cas, il n'y a pas gravure. C'est le cas en particulier dans le chlore  $\text{Cl}_2$  gazeux [41] ou dans les plasmas d'iode [42]. Autrement dit, si l'étude de l'équilibre thermodynamique permet de prévoir l'état final d'un système, elle ne permet pas de présager des cinétiques de réaction et donc des vitesses de gravure. Seule l'expérience est capable, en fait, de déterminer ces cinétiques.

En fait, la situation réelle peut s'avérer souvent plus complexe, car l'évolution du système vers l'état final stable donnée par la thermodynamique peut passer par des chemins différents selon les conditions initiales, et même, toujours pour des raisons de cinétiques, s'arrêter en chemin suivant des produits de réaction intermédiaires. Ce point fera l'objet d'une discussion au chapitre 3.

En résumé, pour qu'il y ait gravure, deux conditions nécessaires mais non suffisantes sont, d'une part, l'existence de produits de réactions volatils, et, d'autre part, une évolution vers un état final stable du système favorable à la réaction de gravure. Autrement dit, si l'étude de l'équilibre thermodynamique constitue un guide précieux pour prévoir l'évolution du système, elle ne renseigne en rien sur les cinétiques réactionnelles.

**Méthodologie.** L'objectif ici n'est pas de discuter dans le détail chacune des hypothèses et chacun des termes pris en compte dans le modèle Petit-Pelletier, mais plutôt de résumer les processus physico-chimiques à la base de ce modèle et d'en tirer les principales conclusions en vue de leur exploitation dans le cadre de mon travail. Ce modèle, basé sur le bilan des espèces chimiques, est construit en s'appuyant sur un système modèle, celui de la gravure du silicium, et plus particulièrement de la surface (100) du silicium, dans les gaz et les plasmas de gaz halogénés. Dans un premier temps, seule la gravure spontanée, purement chimique, c'est-à-dire en l'absence de bombardement, sera considérée. Dans un second temps, on prendra en compte la gravure assistée par le bombardement ionique. Enfin, en conclusion, on expliquera pourquoi le modèle de gravure du silicium monocristallin peut être étendu à l'ensemble des systèmes chimiques et à des substrats de toute nature.

### 2.2.2. Modèle de gravure spontanée

**Les mécanismes fondamentaux : adsorption et désorption.** Les mécanismes réactionnels qui interviennent au cours de la gravure sèche ont lieu à l'interface entre le solide et la phase gazeuse, dans la phase adsorbée. Ces mécanismes, au nombre de deux, sont d'une part, l'adsorption, et, d'autre part, la formation et désorption des produits de réaction volatils. Dans le cas des systèmes Si/X, ces deux étapes sont parfaitement résumées dans la Réaction (2.3), à savoir :

- 1) chimisorption des adatoms d'halogène à la surface du silicium
- 2) désorption des atomes d'halogène sous forme de produits de réaction  $\text{SiX}_4$ .

Manifestement, le taux de la gravure spontanée est contrôlé à la fois par la cinétique d'adsorption et la cinétique de désorption.

En régime permanent, le flux  $v$  des halogènes adsorbés sur le silicium doit nécessairement être égal au flux  $\rho$  des halogènes présents dans les produits de réaction désorbés, soit :

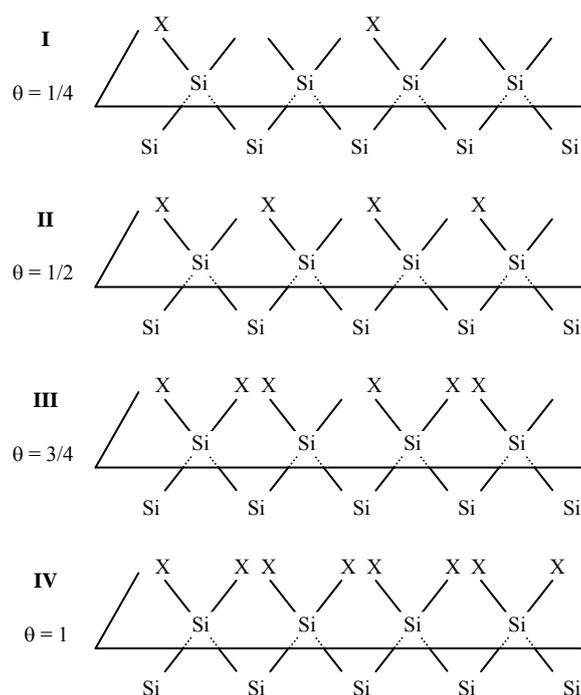
$$v(\theta) = \rho(\theta) \quad (2.4)$$

où  $\theta$  est le taux de recouvrement de la surface de silicium en adatoms d'halogène. Comme  $v(\theta)$  est une fonction décroissante et  $\rho(\theta)$  une fonction croissante du recouvrement  $\theta$  de la surface de silicium,  $\theta$  est donc parfaitement fixé. Néanmoins, la détermination exacte des expressions des flux d'atomes d'halogène adsorbés et d'atomes d'halogène désorbés sous forme de produit de réaction requiert une parfaite connaissance, outre celle du produit de réaction, des mécanismes d'adsorption et de désorption. Aussi, dans les paragraphes suivants, nous nous intéressons d'abord à l'arrangement des adatoms d'halogène à la surface du silicium, puis aux mécanismes d'adsorption des atomes et des molécules, et enfin aux mécanismes réactionnels de formation et désorption des produits de réaction.

**Interactions entre adatoms proches voisins sur le Si(100).** De manière générale, les processus d'adsorption et de désorption sont fortement influencés par les interactions latérales pouvant exister entre adatoms en positions de proches voisins. Dans le cas de l'adsorption (chimisorption) des atomes d'halogène sur le silicium, l'existence de fortes interactions répulsives entre adatoms en positions de proches voisins (énergie d'interaction  $\varepsilon > kT$ , où  $T$  est la température de la surface) conduit à l'établissement, lorsque le recouvrement augmente, d'un mécanisme séquentiel d'adsorption schématisé sur la Fig. 2.2. Jusqu'au recouvrement  $\theta = 1/4$ , les adatoms évitent de se positionner sur des sites d'adsorption appartenant à deux atomes de Si en position de proches voisins (couche SiX, Si, SiX, Si, SiX, Si ...). Au-dessus de  $\theta = 1/4$ , cela n'est plus possible et les adatoms se positionnent sur des sites d'adsorption n'appartenant pas au même atome de silicium et cela, jusqu'à former, pour  $\theta = 1/2$ , une couche complète SiX. Au-delà de  $\theta = 1/2$ , le même scénario se déroule jusqu'à  $\theta = 1$ , avec

formation d'une couche SiX, SiX<sub>2</sub>, SiX, SiX<sub>2</sub>, SiX ... pour  $\theta = 3/4$ , puis d'une couche complète SiX<sub>2</sub> pour  $\theta = 1$ .

L'existence de **fortes interactions répulsives** (énergie d'interaction  $\varepsilon > kT$ , où T est la température de la surface) **entre adatoms** d'halogène en positions de proches voisins constitue la **première hypothèse** du modèle de gravure Petit-Pelletier. La **diffusion des adatoms en surface**, qui permet l'établissement sur la surface de l'ordre instauré par les interactions répulsives constitue la **seconde hypothèse** de ce modèle. Ces deux hypothèses entraînent d'importantes conséquences sur les mécanismes d'adsorption et de désorption, ainsi que sur leurs cinétiques.



**Figure 2.2.** Mécanisme séquentiel d'adsorption en fonction du recouvrement  $\theta$  en adatoms d'halogène X sur la surface (100) du silicium. Chacun des atomes de silicium de la surface possède deux liaisons disponibles pour l'adsorption et deux liaisons arrière avec deux atomes de la première sous-couche.

La densité des atomes de silicium sur la surface est  $6,86 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

**Adsorption dissociative des molécules.** Considérons un cas simple, par exemple celui de l'adsorption du chlore gazeux Cl<sub>2</sub> (X = Cl) sur le Si(100). De manière générale, en dehors de la physisorption, de la condensation, ou de la polymérisation, la chimisorption d'une molécule réactive est dissociative, ce qui est le cas du Cl<sub>2</sub> sur le silicium. Toutefois, pour que l'adsorption (chimisorption) dissociative d'une molécule diatomique telle que Cl<sub>2</sub> puisse s'effectuer, il est nécessaire que le Cl<sub>2</sub> trouve deux sites d'adsorption vides en position de proches voisins. Si l'on se réfère au schéma de la Fig. 2.2, on constate qu'au-delà du recouvrement  $\theta = 1/2$ , il n'est plus possible de trouver deux sites d'adsorption vides en positions de proches voisins, et l'adsorption des molécules sur le Si(100) est achevée.

Si l'on souhaite aller au-delà de ce recouvrement, une première solution est de créer du désordre dans la phase adsorbée, par exemple en portant la surface à une température plus élevée (gravure par faisceau laser), de telle sorte que l'énergie thermique  $kT$  soit de l'ordre de grandeur de l'énergie  $\varepsilon$  d'interaction répulsive entre proches voisins. Alors, l'arrangement des adatoms en surface devient désordonné, et l'adsorption peut se poursuivre jusqu'à saturation. La seconde solution consiste à créer un plasma de chlore dans lequel les atomes de chlore sont obtenus à partir de la dissociation des molécules.

**Adsorption des atomes.** Au contraire de l'adsorption moléculaire, l'adsorption des atomes est relativement simple. La seule condition requise est l'existence de sites d'adsorption vides. Une conséquence est que l'adsorption peut se poursuivre jusqu'au recouvrement total de la surface, c'est-à-dire jusqu'à  $\theta=1$  dans le cas du chlore sur le Si(100).

Le cas du fluor est beaucoup plus complexe puisque l'adsorption du fluor peut se poursuivre au delà de la première couche. En effet, le fluor peut facilement pénétrer dans le réseau cristallin du silicium et s'adsorber sur les couches sous-jacentes. Contrairement au cas du chlore, dont l'adsorption est de type monocouche, l'adsorption du fluor sur le silicium est dite de type multicouche.

**Cinétiques d'adsorption des atomes.** Dans le cas d'une adsorption de type monocouche, chaque fois qu'un atome arrive sur la surface, ou bien le site d'adsorption situé à son point d'impact est déjà occupé et l'atome n'est pas adsorbé, ou bien le site d'adsorption est vide et sa probabilité d'adsorption est égale au coefficient  $c_0$  de collage ( $0 < c_0 < 1$ ). Le flux d'atomes adsorbés est donc égal au produit du flux aléatoire  $\phi_X$  des atomes X frappant la surface et de la probabilité totale d'adsorption. Cette dernière est elle-même le produit du coefficient de collage  $c_0$  et de la fraction  $(1 - \theta)$  des sites d'adsorption encore vides. Dans le cas d'une adsorption de type monocouche, le flux adsorbé  $v(\theta)$  a donc pour expression :

$$v(\theta) = \phi_X c_0 (1 - \theta) = c_0 (1 - \theta) n_X \langle v_X \rangle / 4, \quad (2.5)$$

où  $\langle v_X \rangle$  est la vitesse moyenne des atomes X et  $n_X$  leur concentration. Si l'on exprime  $\langle v_X \rangle$  en fonction de la masse  $m_X$  des atomes et de leur température  $T_X$  (distribution maxwellienne), l'Équ. (2.5) devient :

$$v(\theta) = n_X \left( \frac{kT_X}{2\pi m_X} \right)^{1/2} c_0 (1 - \theta). \quad (2.6)$$

On obtient une expression similaire en fonction de la pression partielle  $p_X$  des atomes d'halogène :

$$v(\theta) = \frac{c_0}{(2\pi m_X kT_X)^{1/2}} p (1 - \theta), \quad (2.7)$$

ou encore :

$$v(\theta) = \kappa p_x (1 - \theta), \quad (2.8)$$

où  $\kappa$  est la constante d'adsorption. Le flux adsorbé  $v(\theta)$ , proportionnel à la pression  $p_x$ , est bien une fonction décroissante du recouvrement.

Dans le cas plus général d'une adsorption de type multicouche où le nombre maximum de couches d'adsorption est  $s$ , l'expression du flux adsorbé (Équ. 2.8) devient :

$$v(\theta) = \kappa p_x \left( \frac{s - \theta}{s} \right). \quad (2.9)$$

Dans la mesure où  $s$  est très grand devant  $\theta$  ( $s \gg \theta$ ), le flux adsorbé se réduit à :

$$v(\theta) = \kappa p_x. \quad (2.10)$$

Le flux adsorbé est alors indépendant du taux  $\theta$  de recouvrement. C'est le cas des systèmes, comme le système Si / F, où  $s$  peut être considéré comme très grand ( $s$  tend vers l'infini).

**Cinétiques d'adsorption des molécules.** Le calcul des cinétiques d'adsorption des molécules est, de manière générale, beaucoup plus complexe que pour les atomes. En effet, le mécanisme de chimisorption dissociative (cf. Annexe I) s'effectue en deux temps :

- 1) adsorption de la molécule dans un état physisorbé (ou précurseur)
- 2) passage de l'état précurseur physisorbé à l'état chimisorbé par chimisorption dissociative de la molécule.

La probabilité de chimisorption est donc le produit de deux probabilités indépendantes qui sont, d'une part la probabilité  $\theta_{00}$  de trouver deux sites d'adsorption disponibles en positions de proches voisins, et, d'autre part, la probabilité  $\mathcal{P}$  de passer de l'état physisorbé à l'état chimisorbé (Annexe I) :

$$\mathcal{P} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{B + A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (2.11)$$

$E_a$  représente la différence d'énergie entre la barrière d'énergie ( $E_a + E_p$ ) pour le passage de l'état physisorbé à l'état chimisorbé et l'énergie d'adsorption  $E_p$  de la molécule dans l'état physisorbé. Les coefficients  $A$  et  $B$  dépendent des fonctions de partition de la molécule dans les états adsorbés et gazeux.

Dans le cas d'un flux  $\phi_{X_2}$  de molécules  $X_2$  arrivant sur la surface, le flux  $v(\theta)$  d'adatoms  $X$  adsorbés s'écrit alors :

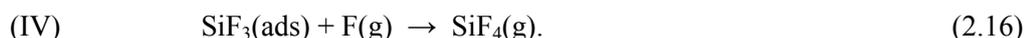
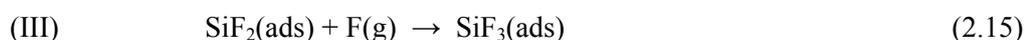
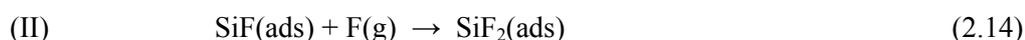
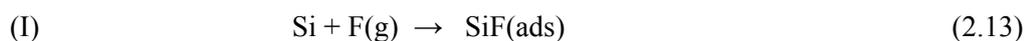
$$v(\theta) = \phi_{X_2} c_0 \mathcal{P} \theta_{00}. \quad (2.12)$$

On constate donc que la situation est beaucoup plus complexe avec les molécules qu'avec les atomes. En outre, selon le type de molécule ou de radical, le coefficient de collage peut varier fortement d'une molécule à l'autre, alors que pour tous les atomes réactifs, un coefficient de collage unité ( $c_0 = 1$ ) peut être considéré comme pertinent.

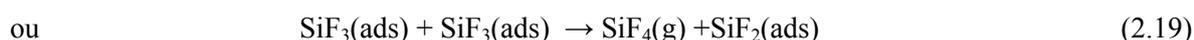
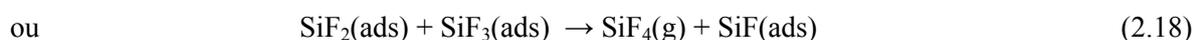
**Mécanismes de désorption des produits de réaction (cas du système Si/F).** Compte tenu de l'énergie d'adsorption très élevée des atomes d'halogène sur le silicium (de l'ordre de 7 eV pour les liaisons Si-F), il est clair que ceux-ci ne pourront désorber que sous forme de produits de réaction avec le silicium. Ainsi, lors de la gravure du silicium, l'identification des mécanismes responsables de la formation de  $\text{SiF}_4$ , et de sa désorption, est essentielle pour le calcul des cinétiques de désorption.

Deux mécanismes peuvent être invoqués :

1) un premier mécanisme de type Eley-Rideal, avec fluorurations successives du silicium, proposé par Flamm et al. [43]. Ce mécanisme en quatre étapes comporte trois étapes d'adsorption, suivies de la formation de  $\text{SiF}_4$  par réaction instantanée avec un atome de fluor provenant de la phase gazeuse :



2) un second mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, avec réaction bi-moléculaire de surface entre espèces adsorbées  $\text{SiF}_2$  (ou  $\text{SiF}_3$ ), proposé par Chuang [44]. Ce mécanisme de désorption associative, via des états précurseurs, n'est autre que le processus inverse de l'adsorption dissociative :



Le premier mécanisme proposé, de type Eley-Rideal, n'est pas un processus qui requiert une activation thermique (processus indépendant de la température de surface). Autrement dit, tous les procédés de gravure cryogénique, basés sur le ralentissement des cinétiques chimiques à basse température, ne sauraient exister. En outre, pour des raisons d'encombrement, la formation de  $\text{SiF}_4$ , molécule tétraédrique de grande dimension, ne peut être formée à la surface même du silicium. En fait, l'analyse approfondie [5,45] de l'ensemble des résultats expérimentaux disponibles (XPS, cinétiques, transition

gravure isotrope / gravure anisotrope ...) plaide largement en faveur du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood de désorption associative des produits de réaction (par exemple,  $\text{SiF}_4$  ou  $\text{SiCl}_4$ ).

**Cinétique de désorption.** Sachant que  $\text{SiX}_4$  est le produit de réaction de la gravure du silicium avec les halogènes, et avec l'hypothèse de la désorption associative de  $\text{SiX}_4$ , selon un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, il est désormais possible de calculer le flux de désorption  $\rho(\theta)$  des atomes d'halogène X sous forme de produits de réaction et la vitesse de gravure du silicium qui lui est proportionnelle.

Il est évident que deux groupes  $\text{SiX}_2$  adsorbés ne peuvent réagir selon la réaction (2.17) que s'ils sont en positions de proches voisins. Or, pour trouver deux groupes  $\text{SiX}_2$  proches voisins, il faut, comme le montre la Fig. 2.2 que le recouvrement en adatoms X soit supérieur à un recouvrement seuil  $\theta_c = 3/4$ . Au delà, le nombre de paires  $\text{SiX}_2$ - $\text{SiX}_2$ , et donc le taux de recouvrement  $\theta_{\text{SiX}_2-\text{SiX}_2}$ , augmentent linéairement avec le taux de recouvrement  $\theta$  en adatoms X (cf. Fig. 2.3). En conséquence, le flux d'adatoms X désorbés a pour expression finale :

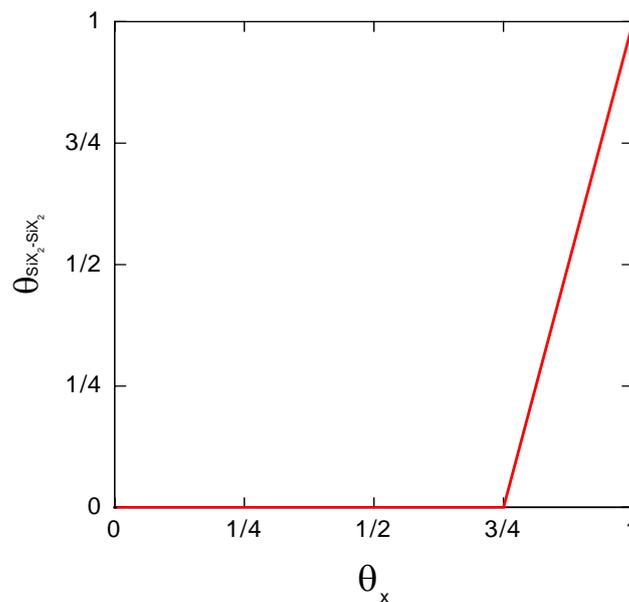
$$\theta < \theta_c, \quad \rho(\theta) = 0 \quad (2.20)$$

$$\theta > \theta_c, \quad \rho(\theta) = \frac{\sigma_0(\theta - \theta_c)}{\tau}, \quad (2.21)$$

où  $\tau$  est le temps d'adsorption des adatoms X avant formation de  $\text{SiX}_4$  par réaction entre deux groupes  $\text{SiX}_2$  en positions de proches voisins et  $\sigma_0$  est la densité de sites d'adsorption dans la monocouche. Si R est l'énergie d'activation de cette réaction, le temps d'adsorption prend la forme finale :

$$\tau = \tau_0 \exp (R / kT) \quad (2.22)$$

où  $\tau_0$  est un terme pré-exponentiel et T la température de la surface.



**Figure 2.3.** Taux de recouvrement  $\theta_{\text{SiX}_2-\text{SiX}_2}$  en paires  $\text{SiX}_2-\text{SiX}_2$  en fonction du taux de recouvrement  $\theta$  du silicium en adatoms X.

**Résumé du modèle de gravure spontanée.** En l'absence de bombardement ionique, le modèle peut être résumé de manière simple. Il est basé sur trois hypothèses :

- 1) existence de fortes interactions répulsives entre atomes d'halogène adsorbés en positions de proches voisins
- 2) diffusion en surface des espèces adsorbées (hypothèse nécessaire pour l'établissement de l'ordre dû aux interactions répulsives)
- 3) cinétique d'adsorption de type monocouche pour les systèmes silicium/chlore et silicium/brome, et multicouches pour le système silicium/fluor.

Compte-tenu de ces hypothèses, les étapes d'adsorption et de désorption sont caractérisées par les points suivants :

- a) le mécanisme d'adsorption des halogènes sur la surface du silicium est un mécanisme séquentiel
- b) au delà d'un taux de recouvrement donné, l'adsorption moléculaire des halogènes est bloquée par l'adsorption préalable des atomes d'halogène sur le silicium
- c)  $\text{SiX}_4$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) est le produit de réaction final stable du silicium avec les halogènes à température ambiante
- d)  $\text{SiX}_4$  est produit par désorption associative de deux espèces  $\text{SiX}_2$  (ou  $\text{SiX}_3$ ) adsorbées en positions de proches voisins.

**Cinétique de gravure spontanée.** Connaissant les expressions des cinétiques d'adsorption  $v(\theta)$  et de désorption  $\rho(\theta)$ , il est possible désormais de calculer la cinétique de gravure. Pour cela, il suffit d'écrire que le flux d'atomes adsorbés sur la surface du substrat est proportionnel, en régime permanent, au flux d'atomes désorbés sous forme de produits de réaction [2-5]. Si  $\rho(\theta)$  est le flux d'atomes d'halogène X désorbés sous forme de produit de réaction  $\text{SiX}_4$ , le flux d'atomes de silicium correspondant est égal à  $\rho(\theta) / 4$ . En écrivant l'égalité de ce flux avec celui déduit de la vitesse de gravure  $V_{\text{Si}}$  du silicium :

$$n_{\text{Si}} V_{\text{Si}} = \rho(\theta) / 4 \quad (2.23)$$

on obtient la vitesse de gravure du silicium :

$$V_{\text{Si}} = \rho(\theta) / 4 n_{\text{Si}} , \quad (2.24)$$

où  $n_{\text{Si}}$  est la densité des atomes de Si dans le silicium massif.

La vitesse de gravure se calcule donc en deux étapes : 1) calcul du taux de recouvrement à partir de l'Équ. (2.4), puis : 2) report de  $\theta$  dans  $\rho(\theta)$  ou  $v(\theta)$ . Appliquons la méthode au cas de la gravure du silicium par du fluor atomique. Compte tenu des Équs. (2.10) et (2.21), l'Équ. (2.4) s'écrit :

$$s \gg \theta , \quad \kappa p_{\text{F}} = \frac{\sigma_0}{\tau} (\theta - \theta_c) . \quad (2.25)$$

On en déduit que le taux de recouvrement :

$$s \gg \theta , \quad \theta - \theta_c = \frac{\tau \kappa p_{\text{F}}}{\sigma_0} \quad (2.26)$$

varie linéairement avec la pression de fluor atomique  $p_{\text{F}}$ . La vitesse de gravure  $V_{\text{Si}}$  du silicium vaut alors :

$$s \gg \theta , \quad V_{\text{Si}} \propto \rho(\theta) = v(\theta) = \kappa p_{\text{F}} \quad (2.27)$$

La vitesse de gravure du Si par le fluor atomique, indépendante du recouvrement, est proportionnelle à la seule pression de fluor atomique. Ce résultat a été vérifié expérimentalement pour une gamme de pression de fluor atomique s'étalant sur trois décades [46]. En fait, ce résultat s'explique simplement en supposant que, **en régime permanent**, tout atome de fluor arrivant sur la surface du silicium est adsorbé puis désorbé sous forme de  $\text{SiF}_4$ . En revanche, dans le cas d'une adsorption de type monocouche (cas, par exemple, du système silicium/chlore), l'expression de la vitesse de gravure est plus complexe (cf. Annexe II).

### 2.2.3. Modèle de gravure plasma

**Rôle du bombardement ionique en gravure par plasma.** Sauf exception, la vitesse de gravure obtenue en phase plasma est très supérieure à celle obtenue dans un milieu gazeux non activé. Parmi les mécanismes responsables de cette différence, il y a bien sûr la dissociation des molécules dans le plasma qui permet, comme on l'a vu précédemment, par adsorption des atomes issus de la dissociation des molécules, d'atteindre des taux de recouvrement accrus, proches de la saturation dans le cas d'une adsorption de type monocouche. Il y a aussi l'ionisation du gaz qui permet le bombardement des surfaces par les ions positifs présents dans le plasma.

Les effets mécaniques du bombardement ont pour effet principal d'activer considérablement la gravure par l'accélération de la formation et de la désorption des produits de réaction. Si l'on admet que le bombardement ionique ne modifie pas le nombre de sites d'adsorption, son seul effet est de provoquer (ou induire) la désorption des produits de réaction : il appauvrit ainsi en espèces réactives la phase adsorbée et réduit par conséquent le taux  $\theta$  de recouvrement. Il en résulte un accroissement de la fraction de sites d'adsorption vides et donc de la cinétique d'adsorption des espèces atomiques. En conséquence, on aboutit à un effet indirect de l'effet du bombardement ionique sur l'adsorption provoqué par l'accroissement de la cinétique de désorption. On voit bien là comment adsorption et désorption sont liées l'une à l'autre à travers le taux de recouvrement  $\theta$  (Équ. 2.4).

**Mécanismes de désorption induite.** La nature et l'importance des effets essentiellement mécaniques induits sur une surface par le bombardement des ions dépendent de leur énergie. Dans le domaine des basses énergies (à partir de la dizaine d'eV), seuls des déplacements d'atomes de la surface ou d'espèces adsorbées peuvent avoir lieu. Au delà, à plus haute énergie (à partir de la centaine d'eV), des cascades de collisions sont produites pouvant engendrer de la pulvérisation, mais cette pulvérisation, due à un bombardement ionique sous incidence normale, reste négligeable devant la désorption induite.

A basse énergie, lors de la gravure du silicium par les atomes X d'halogène, le bombardement ionique rend possible le déplacement en surface des espèces adsorbées  $\text{SiX}_x$ . Ainsi, des groupes  $\text{SiX}_x$  qui n'étaient pas en positions de proches voisins, peuvent franchir la barrière à la diffusion séparant deux sites d'adsorption, réagir selon les Réactions (2.17) à (2.19) et désorber sous forme de produit de réaction  $\text{SiX}_4$ . Le bombardement ionique a pour effet de détruire, autour de son point d'impact, **l'ordre à courte distance** instauré par les interactions répulsives entre adatoms X. Il peut en outre précipiter la réaction de deux espèces  $\text{SiX}_x$  adsorbées en positions de proches voisins pour former  $\text{SiX}_4$ , produit de réaction stable donné par l'équilibre thermodynamique (produit de désorption prépondérant [3]).

**Cinétique de désorption induite.** Aux basses énergies de bombardement ionique, la pulvérisation est négligeable, et la cinétique de gravure induite peut se réduire à la seule cinétique de désorption des produits volatils. Si la densité de courant d'ions est telle que chaque impact est un événement isolé, on

peut supposer que la surface retourne rapidement (en  $10^{-12}$  s) à l'équilibre entre deux collisions. Entre deux impacts (de 1 s à quelques  $10^{-2}$  s suivant la densité de courant ionique), la désorption spontanée se poursuit telle qu'elle a été calculée dans le modèle de gravure spontanée.

Pour le calcul de la cinétique de désorption induite, on peut supposer que le flux de produits de réaction volatils désorbés est proportionnel à la densité de courant d'ions bombardant la surface. De même, on peut supposer que le flux d'espèces réactives désorbées dans les produits de réaction est proportionnel à la densité de ces espèces réactives adsorbées sur la surface. En termes de collisions, le flux de désorption induit est donc proportionnel au produit de la densité de courant  $j$  par la densité  $\sigma$  d'atomes réactifs  $X$  adsorbés. Le flux d'atomes réactifs  $X$  désorbés sous forme de produits de réaction s'écrit :

$$\eta j \sigma = \eta j \sigma_0 \theta. \quad (2.28)$$

où  $\sigma_0$  est la densité de sites d'adsorption dans la monocouche, et  $\eta$ , constante de réaction ionique, est un coefficient analogue à une section efficace (à un facteur près égal à la charge élémentaire), qui dépend en particulier de la masse et de l'énergie des ions, et qui inclut la stœchiométrie des produits de réaction.

**Résumé du modèle de gravure plasma.** Par rapport au modèle de gravure spontanée, le modèle de gravure plasma doit tenir compte, d'une part, de la dissociation des molécules en espèces atomiques réactives, et, d'autre part, du bombardement ionique des surfaces. Le modèle de gravure spontanée reste valide, mais il doit être complété de la façon suivante :

- a) en gravure plasma, l'adsorption des espèces atomiques est généralement le mécanisme d'adsorption prépondérant par rapport à l'adsorption des molécules
- b) un impact ionique crée sur la surface un désordre dynamique local et transitoire
- c) après un impact ionique, la surface retourne très rapidement à l'équilibre (en  $10^{-12}$  s), de telle sorte que la désorption spontanée entre deux impacts (de 1 s à quelques  $10^{-2}$  s entre deux impacts au même point) se poursuit normalement
- d) le bombardement ionique détruit l'ordre à courte distance instauré par les interactions répulsives entre adatoms en positions de proches voisins
- e) sous bombardement ionique de basse énergie, le produit de réaction principal reste le produit de réaction stable donné par l'équilibre thermodynamique (par exemple,  $\text{SiX}_4$ )
- f) le bombardement ionique accélère les cinétiques de réaction-désorption des produits de réactions volatils (par exemple, désorption associative de  $\text{SiX}_4$ )
- g) la désorption des produits de réaction induite par le bombardement ionique, qui s'ajoute à la désorption spontanée, provoque **la diminution du taux de recouvrement en espèces réactives.**

**Cinétique de gravure plasma.** Par rapport au modèle de gravure spontanée, le seul changement concerne l'expression du flux d'espèces réactives désorbées  $\rho(\theta)$ , puisque, au flux d'espèces réactives désorbées sous forme spontanée (qui reste inchangé), il faut ajouter le flux d'espèces désorbées sous forme induite par le bombardement ionique. L'expression du flux d'espèces adsorbées  $v(\theta)$  reste inchangé. Toutefois, on peut rencontrer deux cas de figure suivant la valeur du recouvrement  $\theta$  par rapport au recouvrement seuil  $\theta_c$  de gravure spontanée :

1) si  $\theta < \theta_c$ , il n'y a pas gravure spontanée et seul subsiste le terme de gravure induite

$$\theta < \theta_c, \quad \rho(\theta) = \eta j \sigma_0 \theta \quad (2.29)$$

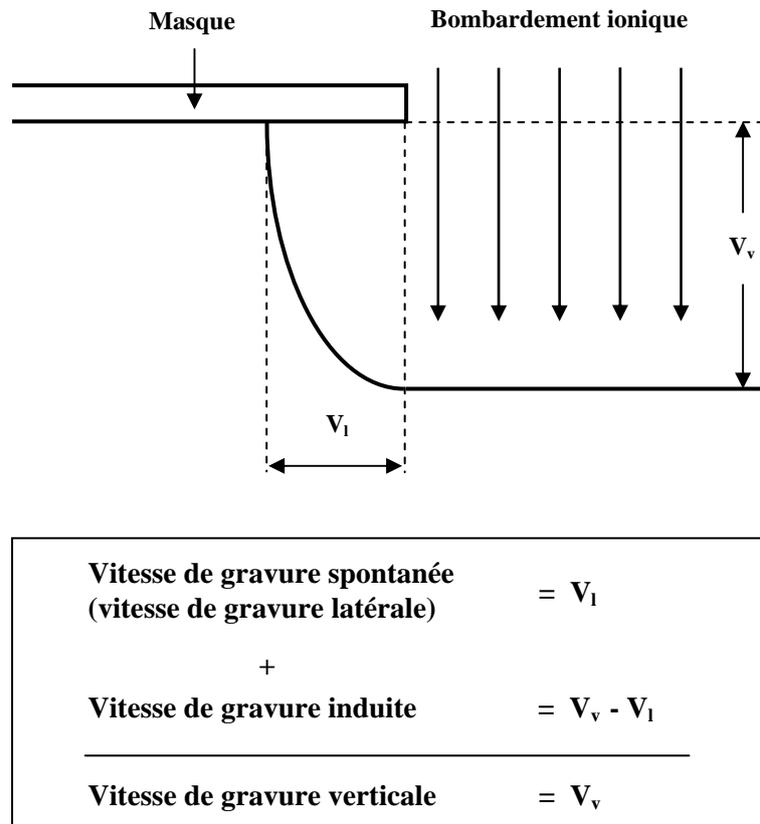
2) si  $\theta > \theta_c$ , la gravure spontanée est présente et les deux termes de gravure spontanée et induite coexistent :

$$\theta > \theta_c, \quad \rho(\theta) = \eta j \sigma_0 \theta + \frac{\sigma_0(\theta - \theta_c)}{\tau} \quad (2.30)$$

Comme pour la vitesse de gravure spontanée, la vitesse de gravure plasma se calcule donc en deux étapes : 1) calcul du taux de recouvrement à partir de l'Équ. (2.4), puis : 2) report de  $\theta$  dans  $\rho(\theta)$  ou  $v(\theta)$ .

Dans le cas de la gravure du silicium dans un plasma à base de fluor, la vitesse de gravure du Si par le fluor atomique présent dans le plasma est, dans les deux cas de figure ci-dessus, comme pour la gravure spontanée, indépendante du recouvrement et proportionnelle à la seule pression de fluor atomique (Équ. 2.27). En particulier, la vitesse de gravure ne dépend pas du flux ou de l'énergie de bombardement ionique.

**Modèle de diffusion.** En réalité, un cas pratique de gravure par plasma comporte des parties qui sont soumises au bombardement ionique, c'est-à-dire les fonds de gravure (et le masque), et d'autres qui ne subissent pas de bombardement ionique, c'est-à-dire les parois latérales protégées par le masque (Fig. 2.4). Il s'établit alors sur la surface des gradients de densité d'adatoms qui engendrent nécessairement des flux de diffusion d'adatoms sur la surface (cf. hypothèse de diffusion des espèces adsorbées sur les surfaces).



**Figure 2.4.** Exemple de gravure plasma effectuée pendant l'unité de temps (par exemple, la minute). Le fond de gravure est soumis au bombardement ionique alors que les parois latérales sont protégées par le masque. Définition des différentes vitesses de gravure et leurs relations.

Il en résulte qu'un modèle complet de gravure plasma est nécessairement un **modèle de diffusion** dans lequel l'adsorption des atomes réactifs (ou espèces réactives) et la désorption des produits de réaction sont contrôlées par la diffusion des espèces réactives en surface. En régime permanent, à une dimension, l'équation de diffusion s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) + v - \rho, \quad (2.31)$$

où  $D$  est la constante de diffusion,  $x$  une coordonnée de la surface à graver, et où  $v$  et  $\rho$  ont les expressions définies précédemment. Dans le cas général, cette équation ne peut être résolue que par voie numérique [47].

Il est toutefois possible de simplifier considérablement le problème si l'on pose les deux hypothèses suivantes :

- 1) l'épaisseur gravée est petite devant les dimensions du motif
- 2) la longueur de diffusion des adatoms sur la surface est grande devant l'épaisseur gravée.

Avec ces deux hypothèses, on peut considérer, d'une part, que le taux de recouvrement  $\theta$  est uniforme sur toute la surface, et, d'autre part, que la valeur de  $\theta$  est celle déterminée sur le fond de gravure (voir Fig. 2.4). Il est important de noter que, en début de gravure, ces deux hypothèses sont toujours vérifiées.

Avec les hypothèses précédentes, et en supposant le plasma uniforme, le terme de diffusion disparaît et l'équation (2.31) devient :

$$\theta < \theta_c, \quad \kappa p \frac{s - \theta}{s} = \eta j \sigma_0 \theta \quad (2.32)$$

induit

$$\theta > \theta_c, \quad \kappa p \frac{s - \theta}{s} = \eta j \sigma_0 \theta + \frac{\sigma_0}{\tau} (\theta - \theta_c) \quad (2.33)$$

induit      spontané

On vérifie facilement, pour chacune de ces équations, qu'un accroissement du bombardement ionique produit bien une diminution du taux de recouvrement et, par conséquent, un accroissement corrélatif de la cinétique d'adsorption. Les calculs complets des différents termes de vitesse de gravure sont présentés en Annexe II.

**Définition de l'anisotropie.** Dans le cas le plus général, on observe (voir Fig. 2.4) une vitesse de gravure latérale  $V_l$  sous le masque due uniquement à la gravure spontanée, et une vitesse de gravure verticale  $V_v$  qui est l'addition de la gravure induite et de la gravure spontanée. L'anisotropie  $A$ , définie par

$$A = 1 - \frac{V_l}{V_v}, \quad (2.34)$$

représente une mesure directe de leur vitesse relative. Si la vitesse latérale est nulle, l'anisotropie de gravure est parfaite et est égale à l'unité ( $A = 1$ ). Si  $A < 1$ , la vitesse de gravure latérale (ou spontanée) est non nulle.

**Calcul de l'anisotropie.** Si l'on suppose que l'épaisseur à graver est petite devant les dimensions du motif et la longueur de diffusion des adatoms en surface (hypothèse de recouvrement uniforme), la vitesse de gravure spontanée est la même sur le fond de gravure et sous le masque. La vitesse de gravure induite est alors égale à la différence entre les vitesses de gravure verticale  $V_v$  et latérale  $V_l$  (voir Fig. 2.4). Dans ce cas, l'expression de l'anisotropie peut se calculer de façon simple à partir des Éqs. (2.32) et (2.33) : sur les parois, la gravure ne peut être que spontanée ( $j = 0$ ) ; sur le fond du motif, la gravure résulte d'une part spontanée, égale à la précédente, et d'une part induite, toujours présente ( $j \neq 0$ ). L'anisotropie peut alors s'écrire :

$$A = 1 - \frac{\rho(j=0)}{\rho(j \neq 0)} \quad (2.35)$$

Suivant la valeur de  $\theta$ , l'anisotropie prend les valeurs :

$$\theta < \theta_c, \quad A = 1 \quad (2.36)$$

$$\theta > \theta_c, \quad A = \frac{1}{1 + \frac{1}{\eta j \tau} \left(1 - \frac{\theta_c}{\theta}\right)} \quad (2.37)$$

L'équation (2.37) montre clairement que la condition d'obtention de l'anisotropie unité est bien  $\theta = \theta_c$ . Cette condition s'obtient à partir de l'équation (2.32) ou (2.33) en faisant  $\theta = \theta_c$ , soit :

$$j_c = \frac{\kappa p \left(1 - \frac{\theta_c}{s}\right)}{\eta \sigma_0 \theta_c} \quad (2.38)$$

L'examen de l'équation (2.38) montre une relation entre la pression des espèces neutres réactives et le courant critique  $j_c$ . Autrement dit, quand on désire accroître la pression partielle d'atomes réactifs pour augmenter la vitesse de gravure, il faut augmenter la densité de courant d'une manière proportionnelle si l'on désire maintenir une anisotropie unité. L'anisotropie est donc contrôlée par la densité de courant de bombardement ionique.

#### 2.2.4. Généralisation du modèle de gravure Petit-Pelletier

Le modèle de diffusion pour la gravure plasma présenté ici rend compte de la quasi-totalité des phénomènes et des comportements observés en gravure plasma. En particulier, l'existence d'une transition gravure isotrope/gravure anisotrope a été démontrée expérimentalement à de nombreuses reprises (cf. Chapitre 3). De plus, l'évolution des vitesses de gravure en fonction des différents paramètres plasma (pression, densité de courant, énergie des ions) est parfaitement corroborée par l'expérience.

Le modèle présenté à partir de l'exemple de la gravure de la face (100) du silicium monocristallin peut s'appliquer en fait à la gravure de matériaux poly-cristallins (Si-poly, W) ou amorphes (SiO<sub>2</sub>, polymères), puisque l'ordre à grande distance n'influe en aucune manière sur l'adsorption ou la désorption. L'ordre à courte distance (proches voisins, impacts ioniques) pris en considération dans le modèle peut, à lui seul, rendre compte des processus d'adsorption et de désorption. En fait, la nature de l'ordre à grande distance de la surface à traiter ne modifie pas les mécanismes mis en jeu dans la gravure et le modèle peut être aisément généralisé à tout système plasma-surface.



### 3. Application du modèle de gravure : validations expérimentales

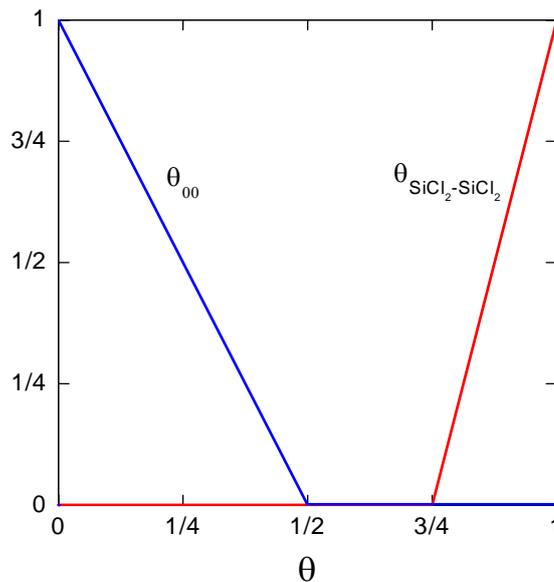
Ce chapitre a parmi ses objectifs, d'une part, de valider le modèle de gravure Petit-Pelletier à partir de données expérimentales objectives, et, d'autre part, de montrer comment ce modèle permet de fournir des explications simples à des résultats expérimentaux souvent anciens. En particulier, il permettra d'identifier à quel mécanisme réactionnel de surface il est possible d'attribuer les énergies d'activation thermique mesurées dans différents cas de gravure.

#### 3.1. Validations expérimentales du modèle (références bibliographiques)

##### 3.1.1. Gravure du silicium par le chlore moléculaire $Cl_2$

Dans le chapitre 2, l'étude thermodynamique du système Si/ $Cl_2$  avait montré que  $SiCl_4$  est le produit de réaction final stable du système à température ambiante. Malgré cela, il a été constaté que la cinétique de gravure du Si dans le chlore moléculaire  $Cl_2$  est nulle à température ambiante [41].

Pour expliquer ce résultat, il suffit de se reporter à la Fig. 2.2 qui montre le mécanisme séquentiel d'adsorption des adatoms de Cl à la surface du silicium dû aux interactions répulsives fortes entre adatoms en positions de proches voisins. En effet, l'adsorption du chlore moléculaire  $Cl_2$ , qui requiert deux sites d'adsorption disponibles en positions de proches voisins, sature au recouvrement  $\theta = 1/2$ . Par contre, la formation de  $SiCl_4$  par réaction de surface entre deux groupes  $SiCl_2$  en positions de proches voisins, ne peut avoir lieu qu'au-delà du recouvrement  $\theta = 3/4$ . Autrement dit, les domaines d'adsorption et de désorption sont disjoints, d'où une cinétique de gravure nulle à température ambiante. La Fig. 3.1 donne l'évolution du recouvrement  $\theta_{00}$  en paires de sites disponibles et du recouvrement  $\theta_{SiCl_2-SiCl_2}$  en paires  $SiCl_2-SiCl_2$  en fonction du recouvrement  $\theta$  en adatoms de chlore.

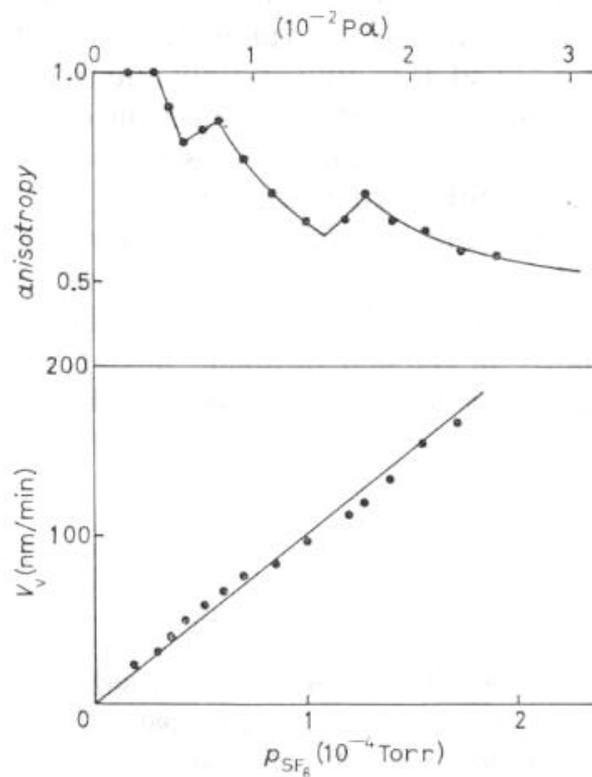


**Figure 3.1.** Évolution du recouvrement  $\theta_{00}$  en paires de sites disponibles et du recouvrement  $\theta_{SiCl_2-SiCl_2}$  en paires  $SiCl_2-SiCl_2$  en fonction du recouvrement  $\theta$  en adatoms de chlore.

### 3.1.2. Transition gravure isotrope-gravure anisotrope

La transition gravure isotrope-gravure anisotrope est observée lorsque, pour une concentration d'espèces réactives donnée dans un plasma, le bombardement ionique est suffisant pour induire une désorption de produits de réaction telle que le recouvrement descende au dessous de la valeur critique  $\theta_c$ , recouvrement seuil requis pour les réactions spontanées.

De telles transitions ont été étudiées principalement lors d'études paramétriques de la gravure du Si (Fig. 3.2) en plasma de  $\text{SF}_6$  [3,4,48-50] effectuées dans différentes conditions, dans différents réacteurs, et par différents auteurs. Cette transition a été aussi observée lors de la gravure du tungstène en plasma de  $\text{SF}_6$  [51].



**Figure 3.2.** Vitesse et anisotropie de gravure du Si en fonction de la concentration en atomes de fluor dans le plasma (référence [49]).

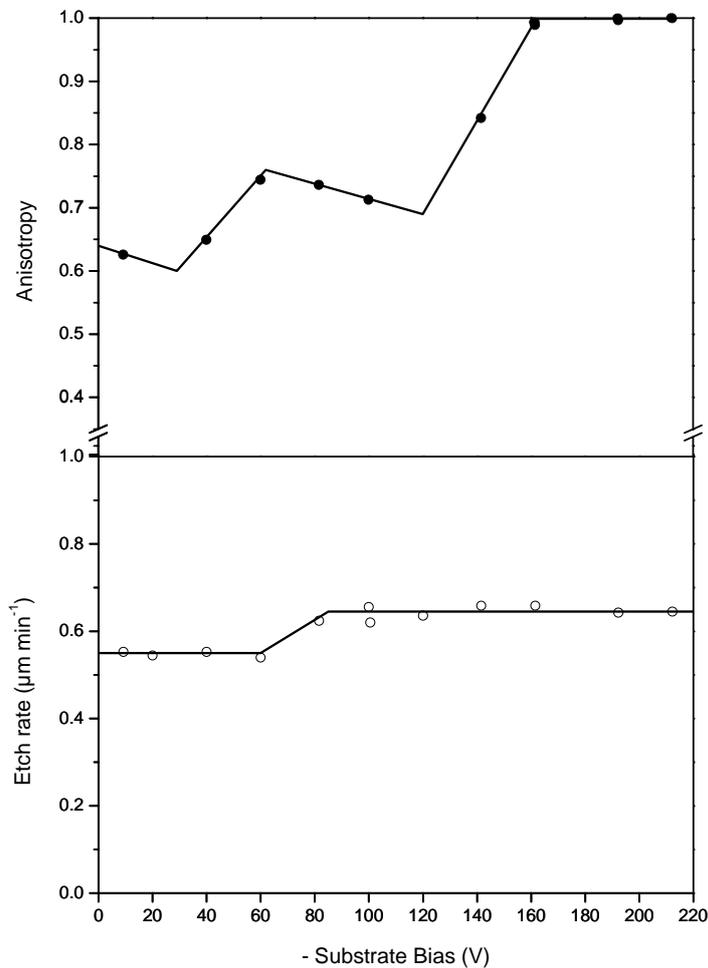
### 3.1.3. Cinétiques de gravure

De manière générale, on observe deux types de cinétiques de gravure, à savoir des cinétiques très rapides liées au fait que l'on se trouve dans le cas d'une adsorption multi-couches ( $s \rightarrow \infty$ ), et des cinétiques beaucoup plus lentes, liées à la saturation de l'adsorption dans le cas d'une adsorption à caractère monocouche.

Dans le premier cas, la vitesse de gravure est proportionnelle à la seule concentration d'atomes réactifs dans le plasma, et donc indépendante des autres paramètres de gravure (flux de bombardement ionique,

énergie de bombardement ionique, température). Ainsi, la vitesse de gravure du Si en plasma de  $\text{SF}_6$  est proportionnelle (voir Fig. 3.2) à la concentration d'atomes de fluor dans le plasma [3,4,48,49], et indépendante du courant de bombardement ionique [4] ou de l'énergie des ions [50] comme le montre la Fig. 3.3. En effet, le léger saut de vitesse de gravure du Si observé sur cette figure entre - 60 et - 80 V de polarisation peut être attribué à la dissociation, près de la surface, du produit de réaction de gravure  $\text{SiF}_4$  par les électrons secondaires émis par le bombardement ionique.

Dans le cas d'une adsorption de type monocouche, cas par exemple de la gravure du tungstène en plasma de  $\text{SF}_6$ , la vitesse de gravure sature lorsque la concentration d'atomes de fluor augmente dans le plasma [51], les autres paramètres étant maintenus constants. Dans ce cas (cf. équation II.7, Annexe II), la vitesse de gravure dépend de l'ensemble des paramètres de gravure, c'est-à-dire, flux et énergie de bombardement ionique, concentration d'atomes réactifs, et température de surface.

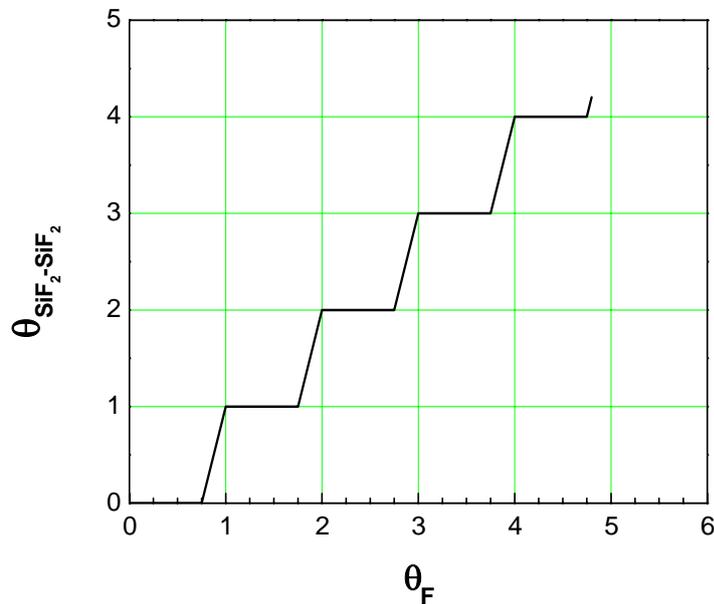


**Figure 3.3.** Vitesse et anisotropie de gravure du Si en fonction de l'énergie de bombardement ionique (à partir de la référence [50]).

En dehors de la gravure du silicium et du tungstène, le modèle de gravure plasma a pu aussi être validé dans un cas beaucoup plus complexe, celui de la gravure du  $\text{SiO}_2$  en plasma de  $\text{SF}_6$ . La modélisation de la gravure du  $\text{SiO}_2$  suppose en effet un mécanisme en deux étapes, qui nécessite d'effectuer un double bilan sur l'oxygène et le fluor [52]. Le modèle permet de rendre compte de manière très fine des résultats obtenus lors l'étude paramétrique expérimentale [52].

### 3.1.4. Adsorption multicouches

La section précédente a montré que la connaissance de la nature de l'adsorption, monocouche ou multicouches, est primordiale pour la prévision des cinétiques de gravure d'un système donné. Une autre manifestation du caractère monocouche ou multicouches de l'adsorption se traduit dans l'évolution de l'anisotropie lorsque le recouvrement passe d'une unité à la suivante, c'est-à-dire lorsque l'adsorption passe d'une couche à la sous-couche suivante. En effet, lorsque le recouvrement augmente, on observe, comme indiqué sur les Figs. 3.2 et 3.3, une variation en marches d'escalier de l'anisotropie. Ce résultat ne peut être expliqué qu'en faisant l'hypothèse [49] que le recouvrement  $\theta_{\text{SiF}_2-\text{SiF}_2}$  en paire de couches  $\text{SiF}_2\text{-SiF}_2$  évolue sur chaque sous-couche de la même manière que sur la première couche (cf. Fig. 2.3). Lorsque le recouvrement  $\theta$  augmente au-delà de la première couche ( $\theta = 1$ ), on aboutit alors à une variation du recouvrement  $\theta_{\text{SiF}_2-\text{SiF}_2}$  en marche d'escalier tel qu'indiqué sur la Fig. 3.4, d'où la variation d'anisotropie observée.



**Figure 3.4.** Evolution du taux de recouvrement  $\theta_{\text{SiF}_2-\text{SiF}_2}$  en paires  $\text{SiF}_2\text{-SiF}_2$  lorsque le recouvrement  $\theta$  en fluor augmente au-delà de la première couche (référence [49]).

Ces résultats expérimentaux, obtenus lors d'études indépendantes, démontrent que, malgré le bombardement ionique, il subsiste sur la surface un ordre à courte distance bien réel. Le maintien de

cet ordre à courte distance résulte probablement de la reconstruction de la surface entre deux impacts ioniques successifs, sachant que l'intervalle de temps entre deux impacts ioniques à un même point ( $10^{-1}$  à  $10^{-3}$  s) est très grand devant la durée d'un impact et son amortissement ( $10^{-12}$  s). Ces résultats expérimentaux ne valident pas les résultats des simulations ab initio de la gravure montrant des surfaces extrêmement dégradées après bombardement [53,54].

### 3.2. Énergies d'activation thermique de la gravure en phase gazeuse

L'objectif dans cette section est de montrer comment le modèle de gravure Petit-Pelletier peut être validé à partir des nombreuses études expérimentales de la gravure du Si en fonction de la température effectuées, d'une part, en phase gazeuse, et, d'autre part, en phase plasma. En effet, en gravure sèche, il faut distinguer les gravures effectuées en présence de bombardement ionique de celles effectuées dans une phase gazeuse (gaz, post-décharge ou plasma différé) exempte d'ions.

Dans le cas de la gravure en phase gazeuse, la réaction entre les espèces réactives et la surface des matériaux est une réaction isotrope, avec une vitesse de gravure latérale égale à la vitesse de gravure verticale. Donc, il suffit d'étudier la vitesse de gravure pleine plaque, c'est-à-dire sans masque. En outre, en l'absence de bombardement ionique, l'application du modèle de gravure est obtenue en écrivant  $j = 0$  dans les équations de bilan.

Au contraire, dans le cas d'une gravure en phase plasma, c'est-à-dire en présence de bombardement ionique, il est nécessaire d'effectuer la gravure de motifs en présence d'un masque afin de pouvoir séparer gravure spontanée et gravure induite.

Dans la suite, nous examinerons donc successivement les résultats relatifs à la gravure du silicium dans différents gaz, puis en gravure plasma. Alors que les résultats relatifs à la gravure plasma ont été déjà publiés, les interprétations des résultats obtenus dans les gaz,  $F_2$ ,  $XeF_2$ , F, Cl ou Br, sont entièrement originales.

#### 3.2.1. Gravure du silicium par $F_2$

La réaction du fluor avec les surfaces de silicium a été largement étudiée, en raison du fait que le fluor atomique F est considéré comme l'espèce dominante dans la gravure du silicium. Aussi, la plupart de ces études ont été réalisées avec des atomes de fluor. Toutefois, quelques rares études ont été consacrées à la gravure du silicium avec le fluor moléculaire  $F_2$ . Les différents auteurs ont tracé la courbe d'Arrhénius de la cinétique de gravure :

$$\log V_{Si} = f(1 / kT) \quad (3.1)$$

dont la pente, dans le cas d'une droite, fournit l'énergie d'activation.

J. A. Mucha et al. [6] ont réexaminé l'énergie d'activation du fluor moléculaire  $F_2$  avec le silicium dans la gamme de température entre 337 K et 460 K. Ils ont obtenu une **énergie d'activation positive**

de 0,397 eV, valeur à comparer avec les résultats de Kuriakose et Margrave [55] et de Chen et al. [56], dont les énergies d'activation sont respectivement de 0,52 eV et 0,35 eV. Cette dernière valeur est en bon accord avec celle de Chen et al. [56].

Si l'on se réfère au modèle de gravure spontanée de la gravure du silicium par le fluor ( $s \rightarrow \infty$ ), et en l'absence de bombardement ionique ( $j = 0$ ), le bilan d'équilibre du fluor à la surface du silicium est obtenu à partir des équations (2.12) et (2.21), soit :

$$\phi_{F_2} c_0 \mathcal{P} = \frac{\sigma_0 (\theta - \theta_c)}{\tau} = \rho(\theta) \quad (3.2)$$

où  $c_0$  est une constante ( $0 < c_0 < 1$ ) et où la probabilité  $\theta_{00}$  de trouver des sites vides 0-0 en positions de proches voisins tend vers l'unité ( $\theta_{00} = 1$ ). Sachant que la vitesse de gravure du silicium  $V_{Si}$  est proportionnelle à  $\rho(\theta)$  et que le flux de fluor moléculaire  $\phi_{F_2} c_0 = \kappa p_{F_2}$ , on obtient, compte tenu de l'équation (2.11) :

$$V_{Si} \propto \kappa p_{F_2} \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{B + A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}. \quad (3.3)$$

Si le terme exponentiel  $A \exp(-E_a / kT)$  est grand devant B, on vérifie facilement, à partir de l'équation (3.3), que la vitesse de gravure n'est pas activée thermiquement. Par contre, si le terme exponentiel  $A \exp(-E_a / kT)$  est petit devant B, l'équation (3.3) s'écrit alors :

$$V_{Si} \propto \kappa p_{F_2} \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{B}. \quad (3.4)$$

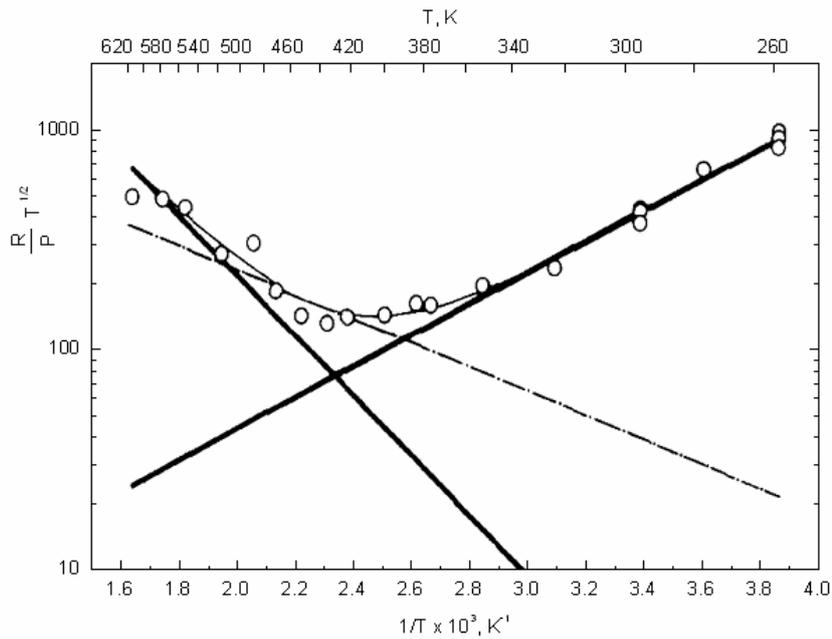
La vitesse de gravure suit dans ce cas une loi de type Arrhénius, dont la pente fournit une énergie d'activation  $E_a$  définie en Annexe I, qui peut être positive ou négative. Dans le cas de la gravure du silicium par  $F_2$ , l'énergie d'activation  $E_a$  mesurée est positive [6,55,56].

### 3.2.2. Gravure du silicium par $XeF_2$

A l'origine, le gaz  $XeF_2$  (difluorure de xénon) a été beaucoup utilisé pour l'étude du mécanisme de réaction entre le silicium et le fluor sous l'hypothèse que  $XeF_2$  opérait comme le fluor atomique. Néanmoins, Ibbotson et al. [8] ont montré, par la méthode d'Arrhenius, la différence entre les vitesses de gravure du gaz  $XeF_2$  et du fluor atomique en phase gazeuse en fonction de la température. La réaction de l'atome fluor avec le silicium a montré un comportement de type Arrhenius sur toute la

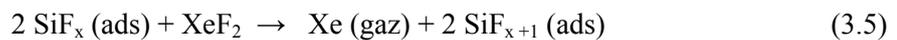
gamme de températures, alors que  $\text{XeF}_2$  grave le silicium avec une vitesse qui diminue exponentiellement avec l'augmentation de la température dans un premier temps, passe par une valeur minimale autour de 440 K ( $\sim 160^\circ\text{C}$ ), puis augmente exponentiellement (Fig. 3.5).

La valeur de l'énergie d'activation [8] de la réaction entre le silicium et le fluor atomique est + 2,5 kcal/mole (+ 0,11 eV). Pour la réaction entre le silicium et  $\text{XeF}_2$ , l'énergie d'activation est de - 3,2 kcal/mole (- 0,14 eV) en dessous de 340 K, et de + 6,0 kcal/mole (+ 0,26 eV) au-dessus de 440 K. On constate que la gravure du silicium par  $\text{XeF}_2$  apparaît beaucoup plus complexe que la gravure par  $\text{F}_2$  ou F.



**Figure 3.5.** Vitesse de gravure du silicium  $\text{Si}(100)$  par  $\text{XeF}_2$  en fonction de la température (référence [8])

Afin d'essayer de donner une explication plausible à ces résultats, il peut être utile d'appliquer la démarche utilisée pour  $\text{F}_2$ . Il faut pour cela supposer la molécule  $\text{XeF}_2$  puisse se chimisorber de manière dissociative sur le silicium selon une réaction du type :



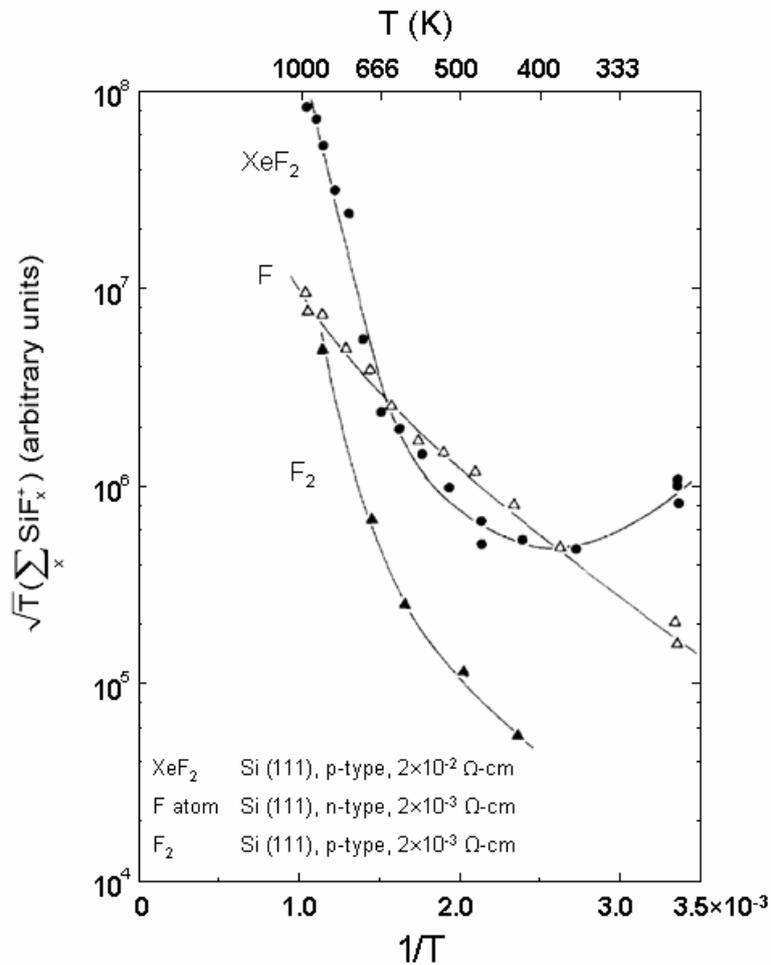
Dans ce cas, comme pour  $\text{F}_2$ , la vitesse de gravure du silicium par  $\text{XeF}_2$  s'écrit :

$$V_{\text{Si}} \propto \kappa p_{\text{XeF}_2} \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{B + A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (3.6)$$

Si le terme exponentiel  $A \exp(-E_a / kT)$  est grand devant B, on vérifie facilement, à partir de l'équation (3.3), que la vitesse de gravure n'est pas activée thermiquement. Si le terme exponentiel  $A \exp(-E_a / kT)$  est petit devant B, l'équation (3.6) s'écrit alors :

$$V_{Si} \propto \kappa p_{XeF_2} \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{B} \quad (3.7)$$

La vitesse de gravure suit dans ce cas une loi de type Arrhénius, dont la pente fournit à nouveau l'énergie d'activation  $E_a$  définie en Annexe I.



**Figure 3.6.** Courbes d'Arrhénius pour la gravure du silicium Si(111) par XeF<sub>2</sub>, F et F<sub>2</sub> en fonction de la température (référence [1]). En ordonnée, les flux des espèces mesurées par spectrométrie de masse sont proportionnels à la vitesse de gravure.

Or, la Fig. 3.5 montre qu'avec XeF<sub>2</sub>, on se trouve en présence de deux énergies d'activation, l'une négative, correspondant à la droite de pente positive, et l'autre, positive, correspondant à la droite de pente négative.

Afin d'expliquer ce résultat, en apparence contradictoire avec le modèle de gravure, il est instructif de comparer les résultats expérimentaux de Ibbotson et al. [8] avec ceux de Winters et al. [1] résumés sur la Fig. 3.6, mais obtenus avec les flux de gaz de 3 à 4 ordres de grandeur supérieurs. L'accord qualitatif entre les deux données concernant  $\text{XeF}_2$  est remarquablement bon, et on observe bien deux pentes, et donc deux énergies d'activation pour  $\text{XeF}_2$ .

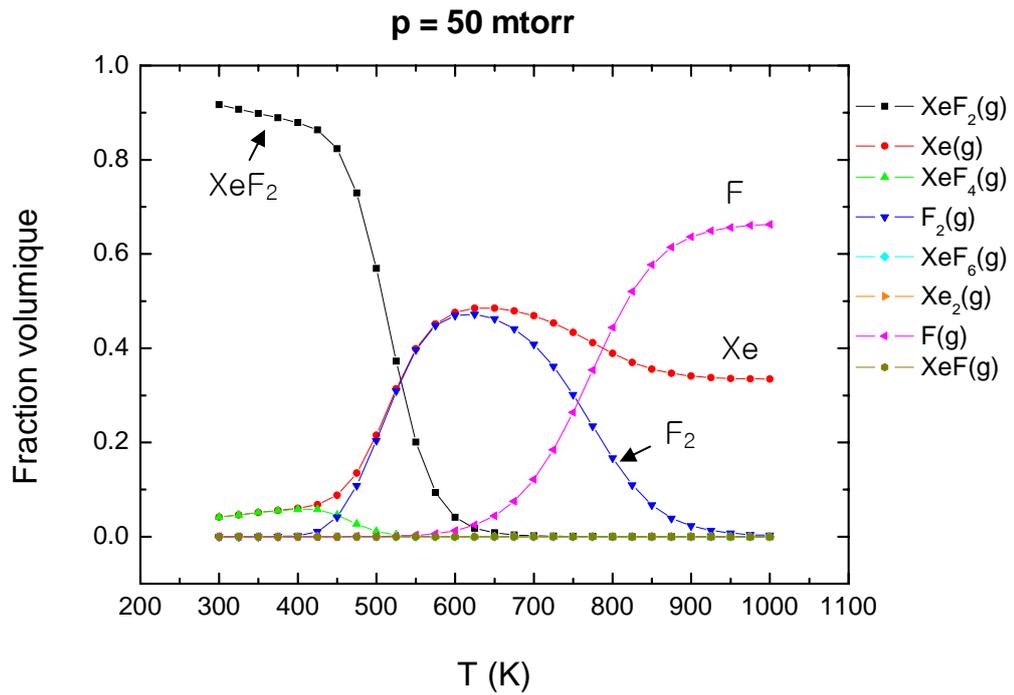
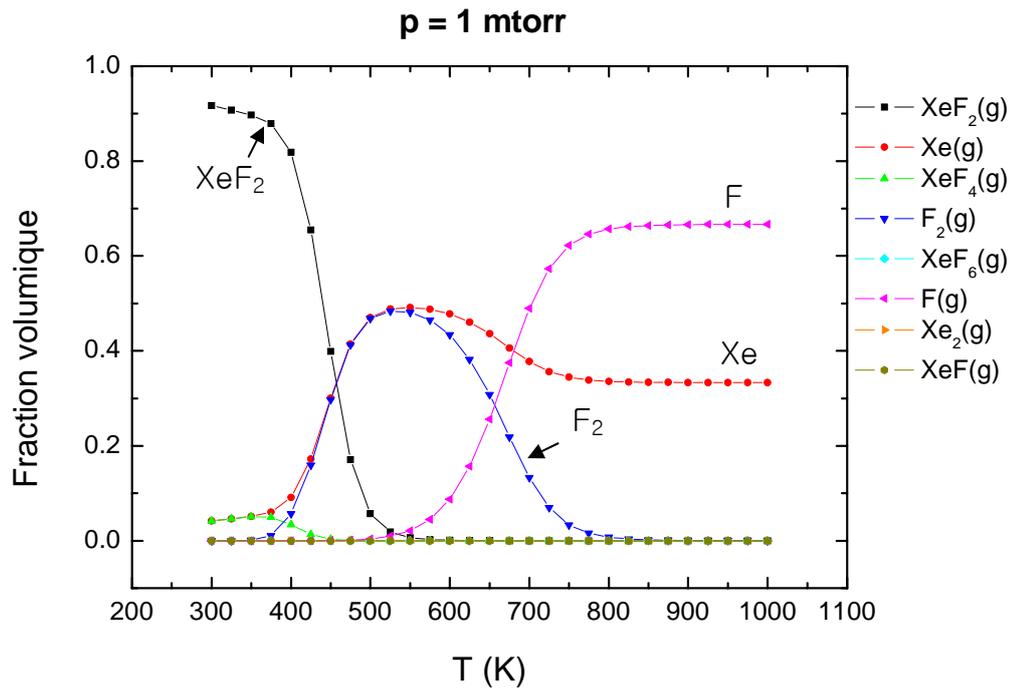
Les résultats relatifs au fluor moléculaire  $\text{F}_2$ , qui sont reportés en même temps sur la Fig. 3.6, montre une variation de vitesse de gravure très similaire à celle de  $\text{XeF}_2$  dans le domaine de température au-delà de 650 K. Ce résultat suggère très fortement l'hypothèse que, à partir d'une certaine température, le  $\text{XeF}_2$  se dissocie selon la réaction :

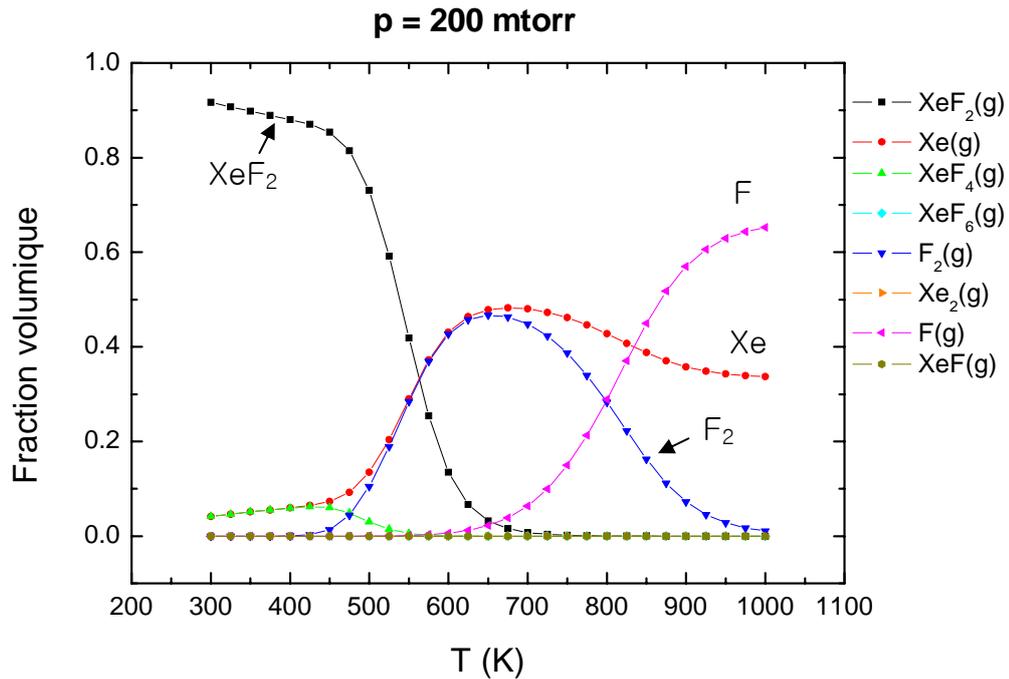


et que la pente d'Arrhénius négative (énergie d'activation positive) observée correspond à celle du fluor moléculaire  $\text{F}_2$  provenant de la dissociation de  $\text{XeF}_2$ .

Autrement dit, l'**énergie d'activation  $E_a$  positive** correspond à l'**énergie d'activation de  $\text{F}_2$** , tandis que l'**énergie d'activation  $E_a$  négative est celle de  $\text{XeF}_2$** . Le décalage de vitesse de gravure entre  $\text{F}_2$  et  $\text{XeF}_2$  sur la Fig. 3.6 peut s'expliquer soit par une erreur systématique de calibration, soit par la différence de dopage du silicium. En effet, comme on a pu le constater dans le cas de la gravure du silicium par le brome atomique Br [37], la pente d'Arrhénius n'est pas modifiée par le dopage du silicium (même énergie d'activation), mais modifie de manière significative le terme pré-exponentiel, d'où le décalage de vitesse de gravure du silicium à une même température.

Toutefois, pour rendre crédible l'hypothèse de la dissociation de  $\text{XeF}_2$ , il est nécessaire de la valider par une étude thermodynamique de la stabilité de  $\text{XeF}_2$  en fonction de la température, et ce, pour les différentes pressions de travail utilisées. Les résultats de l'étude [40] sont résumés sur la Fig. 3.7 qui montre l'évolution des pourcentages de concentrations volumiques des gaz issus de la dissociation de  $\text{XeF}_2$  en fonction de la température pour 1,50 et 200 mtorr. Comme attendu, la diminution de pression favorise légèrement la dissociation (décalage de la dissociation vers les basses températures), mais on observe que la dissociation de  $\text{XeF}_2$  en Xe et  $\text{F}_2$  se produit entre 350 K et 600 K, domaine de température qui correspond au domaine de transition de la pente négative vers la pente positive du  $\text{XeF}_2$  (Figs. 3.5 et 3.6). On note aussi que la dissociation de  $\text{F}_2$  se produit dès 600 K.





**Figure 3.7.** Calcul thermodynamique de la dissociation de  $\text{XeF}_2$  en fonction de la température [40].

Un dernier fait expérimental à élucider est l'effet du dopage sur la vitesse de gravure du silicium par  $\text{XeF}_2$  rapporté par Winters et Haarer [35]. En effet, dans l'équation (3.7), qui régit la vitesse de gravure du silicium, n'interviennent que l'énergie d'activation pour l'adsorption  $E_a$ , et les termes pré-exponentiels A et B. Pour expliquer la variation de vitesse de gravure avec le dopage, celui-ci doit donc nécessairement influencer sur l'énergie d'activation  $E_a$  et/ou sur les termes A et B. Or, Winters et Haarer montrent que la probabilité de réaction (et donc, d'après l'équation (3.7), la probabilité de chimisorption) diminue puis tend vers un équilibre lorsque la fluence de  $\text{XeF}_2$  sur la surface du silicium augmente, la probabilité de réaction à l'équilibre étant deux à trois fois plus grande pour le silicium dopé n que pour le silicium dopé p. Il est clair que cet équilibre de la probabilité de réaction est très certainement corrélé à l'équilibre du recouvrement en fluor à la surface du silicium, et que cette probabilité de réaction diminue avec l'augmentation du recouvrement. Comme le recouvrement en fluor sur le silicium dopé  $n^+$  est plus faible que le recouvrement sur le silicium dopé  $p^+$  [57], la vitesse de gravure est plus rapide sur le Si dopé  $n^+$  que sur le Si dopé  $p^+$ .

Autrement dit, le rôle du dopage est indirect : comme le Si dopé  $n^+$  a une plus grande réactivité que le Si dopé  $p^+$ , le recouvrement sur le Si dopé  $n^+$  est plus faible que le recouvrement sur le Si dopé  $p^+$  (cf. équation 3.2), et donc la probabilité de réaction de  $\text{XeF}_2$  (en fait la probabilité de chimisorption) est plus élevée avec le Si dopé  $n^+$  qu'avec le Si dopé  $p^+$ . Reste à savoir si c'est l'énergie d'activation  $E_a$  ou les termes pré-exponentiel A et B qui sont affectés par le dopage. Seule une étude expérimentale peut trancher dans l'état actuel des données existantes.

### 3.2.3. Gravure du silicium par des atomes de F

Toutes les études expérimentales de la gravure du silicium par le fluor atomique en fonction de la température montrent une légère activation thermique de l'ordre de 0,11 eV : 0,108 eV pour Flamm et al. [43], et 0,11 eV pour Ibbotson et al. [8]. Or, d'après l'équation (2.27), la vitesse de gravure du silicium **en régime permanent** :

$$V_{\text{Si}} \propto \kappa p_{\text{F}} \quad (3.9)$$

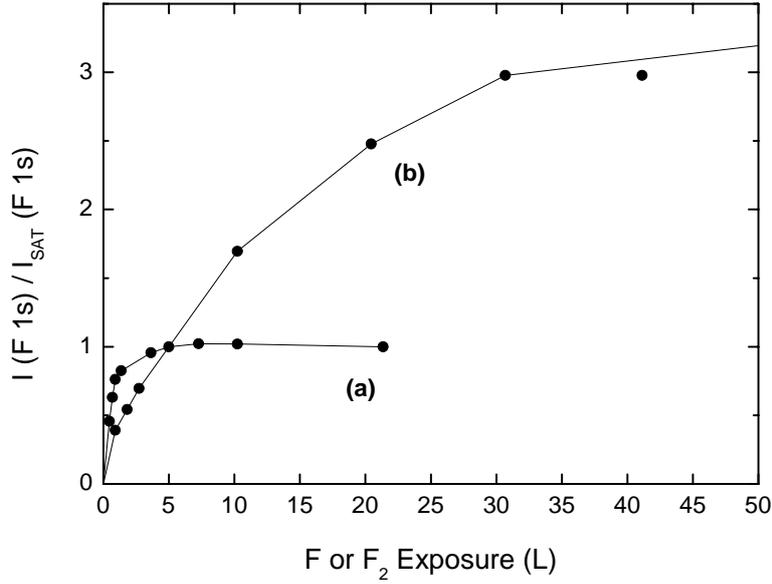
est, a priori, indépendante de la température, résultat en désaccord avec les résultats expérimentaux.

Une explication de l'activation observée expérimentalement peut être fournie par des études expérimentales [58] qui ont montré que l'état d'équilibre entre l'adsorption du fluor atomique puis sa diffusion en volume et la désorption du fluor sous forme de produit de réaction était très lente à s'établir (plusieurs dizaines d'heures à température ambiante). Autrement dit, la vitesse de gravure mesurée lors d'une expérience de courte durée (devant la durée nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre, et donc le régime permanent) ne suit pas la loi de proportionnalité décrite par l'équation (3.9). A l'instant  $t$ , la vitesse de gravure est en fait décrite par l'équation (2.21) :

$$V_{\text{Si}} \propto \rho(\theta) = \frac{\sigma_0 (\theta - \theta_c)}{\tau}, \quad (3.10)$$

où  $\theta = \theta(t, T)$  est une fonction du temps  $t$  et de la température puisque la diffusion en volume et les réactions de surfaces sont deux mécanismes activés thermiquement. Il est donc logique que la vitesse de gravure soit une fonction croissante du temps et soit activée thermiquement.

A ce stade des discussions, on peut légitimement se poser la question d'un mécanisme similaire dans le cas de la gravure du silicium par  $\text{F}_2$  ou  $\text{XeF}_2$ , ou encore en plasma. En fait, en plasma, les différents mécanismes cités précédemment sont induits (activés) par le bombardement ionique, de telle sorte que l'équilibre est très rapidement atteint (la profondeur de gravure est proportionnelle au temps). Dans le cas de la gravure par  $\text{F}_2$  ou  $\text{XeF}_2$ , la chimisorption dissociative de deux atomes de fluor en positions de proches voisins libère localement de l'ordre de  $2 \times 7 = 14$  eV (7 eV pour chaque atome de fluor), de telle sorte que la réaction de formation et désorption de  $\text{SiF}_4$  doit être quasi-instantanée. Dans le cas de la chimisorption des atomes de fluor, la chimisorption d'un atome de fluor ne libère localement que 7 eV, valeur insuffisante, semble-t-il, pour provoquer une réaction instantanée. Autrement dit, avec  $\text{F}_2$  ou  $\text{XeF}_2$ , d'une part, le régime permanent sera atteint très rapidement, et, d'autre part, le recouvrement à l'équilibre sera beaucoup plus faible qu'avec le fluor atomique. Ces résultats ont pu être vérifiés (Fig. 3.8) en suivant l'évolution temporelle du fluor en surface par spectroscopie de photoélectrons X [59].



**Figure 3.8.** Évolution du recouvrement de fluor sur le silicium en fonction de l'exposition (en langmuir) (a) au fluor moléculaire  $F_2$  et (b) au fluor atomique  $F$ . La mesure du recouvrement est effectuée par spectroscopie de photoélectrons X [59]. Le langmuir (L) est une unité pratique d'exposition correspondant au produit de la pression du gaz par le temps d'exposition :  $1 L = 10^{-6} \text{ torr} \times \text{s}$ .

### 3.2.4. Gravure du silicium par des atomes de Cl ou Br

L'adsorption du chlore atomique Cl et du brome Br sur le silicium étant de type monocouche, les cinétiques de gravure du Si par Cl ou Br calculées à partir du modèle en l'absence de bombardement ionique ( $s = 1, j = 0$ ) sont données par l'équation (II.3) de l'annexe II, soit :

$$V_{\text{Si}} \propto \rho(\theta) = \frac{\kappa p \frac{\sigma_0}{\tau} (1 - \theta_c)}{\kappa p + \frac{\sigma_0}{\tau}}, \quad (3.11)$$

Cette équation (3.11) se simplifie dans les deux cas suivants : 1) le terme de flux incident  $\kappa p_X$  est faible devant  $\sigma_0 / \tau$  et, dans ce cas, la vitesse de gravure n'est pas activée (on retrouve l'expression 3.9, car on a alors  $\theta \ll 1$ ) ; 2) le flux incident  $\kappa p_X$  est grand devant  $\sigma_0 / \tau$  (dans ce cas,  $\theta$  tend vers l'unité), et la vitesse de gravure, limitée par la formation et la désorption de  $\text{SiX}_4$ , est alors activée thermiquement :

$$V_{\text{Si}} \propto \rho(\theta) = \frac{\sigma_0}{\tau} (1 - \theta_c), \quad (3.12)$$

puisque

$$\tau = \tau_0 \exp(R / kT). \quad (2.22)$$

Dans ce cas, l'énergie d'activation  $R$  de la gravure est l'énergie d'activation de la réaction entre deux groupes  $\text{SiX}_2$  en positions de proches voisins.

Sur le plan expérimental, Ogryzlo et al. [60] ont mesuré la vitesse de gravure des atomes de chlore sur le silicium dopé  $n$ , en plasma différé, pour comparer les cinétiques et les effets de dopage dans les décharges. Les valeurs de l'énergie d'activation sont comprises entre 4,1 et 4,7 kcal/mole (soit entre 0,18 et 0,20 eV) pour tous les niveaux de dopage et orientations cristallographiques. Par conséquent, l'effet de dopage se manifeste uniquement dans le terme pré-exponentiel de l'expression d'Arrhenius.

Récemment, l'usage de la chimie du brome pour la gravure du silicium a soulevé un intérêt considérable en raison de la très faible vitesse de gravure spontanée du silicium et une vitesse de gravure quasi-nulle du  $\text{SiO}_2$  dans les plasmas de brome exempts de carbone. Toutefois, très peu d'études pour l'activité sur la surface ont été signalées pour ce système. La vitesse gravure de polysilicium intrinsèque et dopé  $n^+$  par le brome atomique  $\text{Br}$  a été mesurée dans une expérience de Walker et al [37]. On obtient des énergies d'activation de 62 et 69 kJ/mole (0,65 eV et 0,72 eV) pour la gravure du silicium polycristallin intrinsèque et dopé  $n^+$  par le brome atomique  $\text{Br}$ , valeurs considérablement plus élevées que celles obtenues avec le chlore atomique  $\text{Cl}$ .

### 3.3. Énergies d'activation thermique de la gravure en phase plasma

#### 3.3.1. Gravure du Si en plasma de $\text{SF}_6$

En gravure plasma, en présence de bombardement ionique, la vitesse de gravure verticale est la somme d'une composante spontanée, purement chimique, et d'une composante induite par le bombardement ionique, qui n'est pas activée thermiquement (voir Fig. 2.4), d'où la difficulté de mesurer des énergies d'activation réactionnelles en gravure pleine plaque. Il faut donc pouvoir séparer gravure spontanée et gravure induite pour remonter à l'énergie d'activation réactionnelle, et donc utiliser des motifs masqués. Toutefois, si on trace un diagramme une courbe d'Arrhénius de la vitesse de gravure latérale, on n'obtient pas une droite (cf. référence [51]). Le retour au modèle de gravure s'impose.

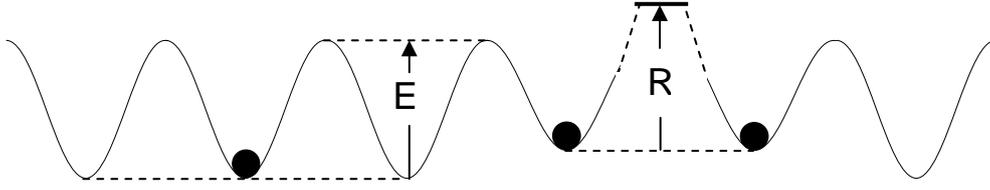
Les seuls paramètres de l'équation (2.31) qui évoluent de façon significative avec la température sont le coefficient de diffusion  $D$  et la durée de vie  $\tau$  du fluor avant désorption spontanée sous forme de produit de réaction  $\text{SiX}_4$ . Si  $E$  est la barrière de diffusion d'une espèce chimisorbée (Fig. 3.9), le coefficient de diffusion  $D$  se met sous la forme :

$$D = D_0 \exp(-E / kT), \quad (3.13)$$

où  $D_0$  est un terme pré-exponentiel. De même, si  $R$  est l'énergie d'activation de la réaction de désorption associative entre deux  $\text{SiX}_2$  proches voisins (Fig. 3.9),  $\tau$  peut alors se mettre sous la forme :

$$\tau = \tau_0 \exp(R / kT), \quad (3.14)$$

$\tau_0$  étant une constante pré-exponentielle.



**Figure 3.9.** Schéma montrant les différentes énergies d'activation mises en jeu dans le modèle de diffusion de gravure plasma.

Si l'on suppose dans un premier temps que la longueur de diffusion est grande devant la profondeur à graver (nous verrons les ordres de grandeur plus loin), le rapport de la vitesse latérale  $V_l$  et de la vitesse verticale  $V_v$  peut être calculé d'après les équations (2.33) et (2.35), et a comme expression :

$$\frac{V_l}{V_v} = \frac{\kappa p - \eta j \sigma_0 \theta_c}{\kappa p (1 + \eta j \tau)}, \quad (3.15)$$

soit encore :

$$\frac{V_l}{V_v} = \alpha \left(1 + \beta \exp \frac{R}{kT}\right)^{-1}, \quad (3.16)$$

où les termes  $\alpha$  et  $\beta$  :

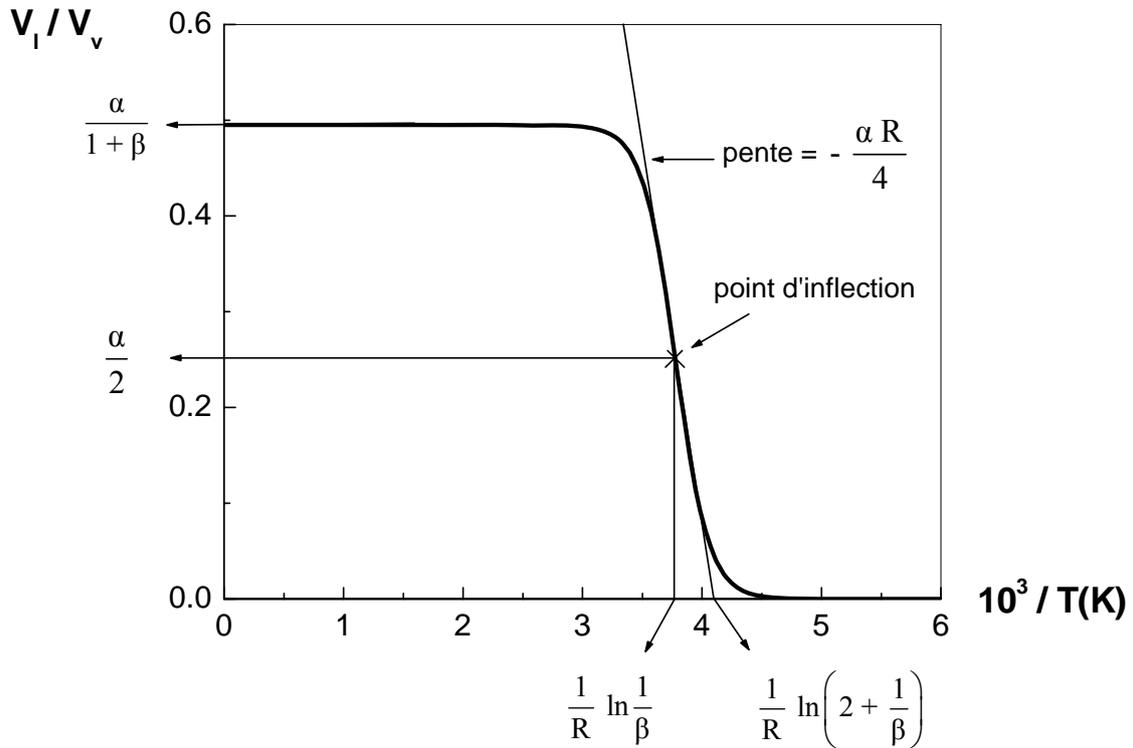
$$\alpha = \frac{\kappa p - \eta j \sigma_0 \theta_c}{\kappa p} \quad (3.17)$$

$$\beta = \eta j \tau_0 \quad (3.18)$$

sont des termes indépendants de la température, qui sont essentiellement fonction des paramètres plasma. Comme  $A = 1 - V_l / V_v$ , les équations (3.16) et (3.17) montrent que l'on dispose de 3 moyens pour améliorer l'anisotropie :

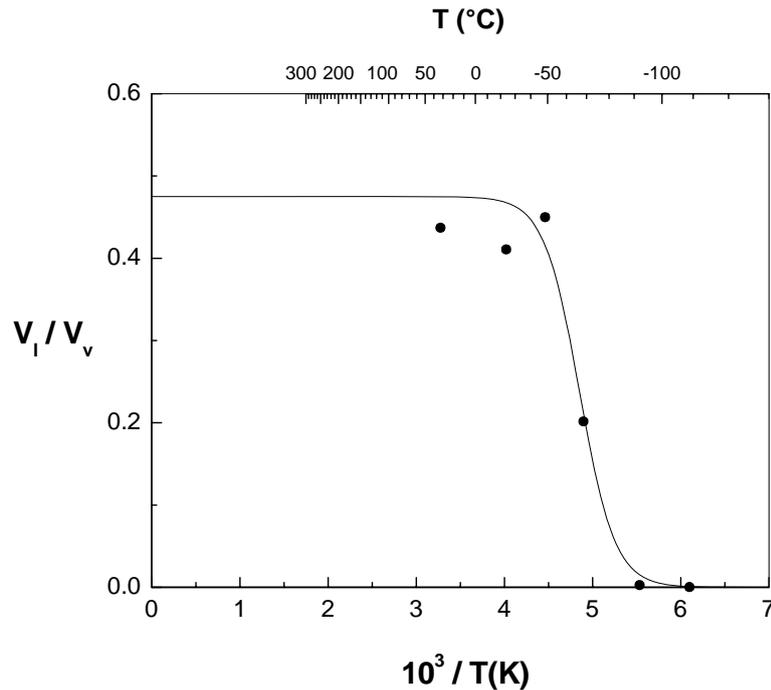
- i) augmenter  $\tau$  en abaissant la température
- ii) augmenter  $\eta$  en accroissant l'énergie du bombardement ionique
- iii) augmenter la densité de courant  $j$  de bombardement ionique.

Comme prévu par les équations (3.15) et (3.16), la vitesse de gravure latérale s'annule à basse température (il y a gel de la désorption spontanée), alors qu'elle atteint une valeur constante à haute température. L'étude de la formule (3.16) en fonction de la température  $T$  fournit le plus de renseignement lorsque  $V_l / V_v$  est tracée en fonction de  $1 / kT$  (Fig. 3.10). Elle donne en particulier accès aux paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $R$ .



**Figure 3.10.** Courbe théorique  $V_1/V_v$  en fonction de  $1/T$  permettant de déterminer  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $R$ .

L'effet de la température de la gravure du silicium en plasma de  $\text{SF}_6$  a été étudié pour la première fois par Tachi et al. [10]. La vitesse de gravure verticale  $V_v$  est indépendante de la température. L'évolution expérimentale du rapport  $V_1/V_v$  est indiquée sur la Fig. 3.11. L'application de la méthode aux résultats expérimentaux de la référence [10] donne 0,475 pour  $\alpha$ ,  $3 \times 10^{-11}$  pour  $\beta$ , et 5000 K pour  $R/k$ , soit 0,43 eV pour l'énergie d'activation  $R$ .

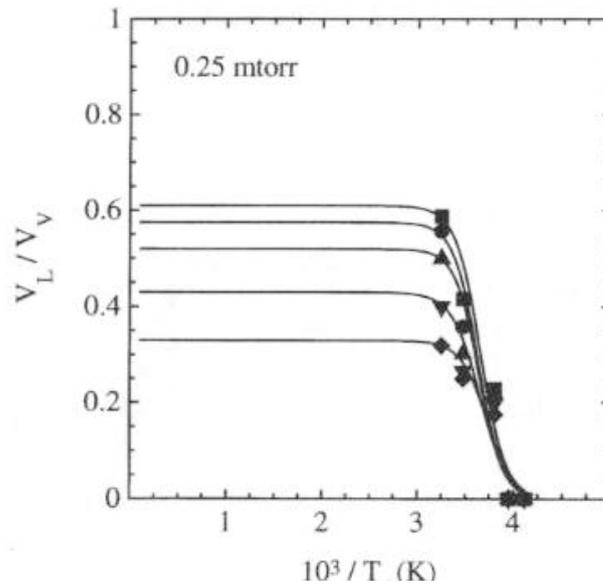


**Figure 3.11.** Rapport  $V_l / V_v$  de la vitesse latérale sur la vitesse verticale du silicium en plasma de  $SF_6$  déduit de la référence [10].

### 3.3.2. Gravure du W en plasma de $SF_6$

Bounasri et al. [61] ont expliqué l'influence de la température du substrat dans la gravure du tungstène en plasma de  $SF_6$  en s'appuyant sur le modèle de gravure Petit-Pelletier. Pour conserver un modèle simple, les effets de la passivation sur les parois latérales ont dû être exclus. En raison de la passivation par contamination par l'oxygène dans le réacteur (couche passivante de type  $WO_xF_y$ ) issue des parois en silice, il a fallu opérer à basse pression ( $< 0,5$  mtorr) où la contamination par l'oxygène peut être négligée. Pour confirmer la validité et l'intérêt de l'approche, ils ont tracé la variation de  $V_l / V_v$  en fonction de  $1 / T$  (Fig. 3.12) pour différentes valeurs de largeur de trait (dimension des motifs). L'énergie d'activation  $R$  retenue pour la désorption associative de  $WF_6$  a pour valeur  $R = 0,65 \pm 0,03$  eV.

En effet, en fonction de la largeur du trait (de  $0,2$  à  $1,0 \mu m$ ), les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  déduits des profils de gravure ne sont pas constants, mais convergent vers des valeurs bien définies lorsque la largeur de trait augmente. Clairement, ces résultats démontrent l'existence d'effets bi-dimensionnels dans la gravure constants, et la nécessité de se placer dans les hypothèses du modèle de gravure (largeur des motifs et longueur de diffusion en surface grandes devant l'épaisseur gravée) pour les éviter.



**Figure 3.13.** Rapport  $V_L / V_V$  de la vitesse latérale sur la vitesse verticale du tungstène W en plasma de  $\text{SF}_6$  pour les largeurs de trait variées: ( $\blacklozenge$ ) 0,2  $\mu\text{m}$ , ( $\blacktriangledown$ ) 0,4  $\mu\text{m}$ , ( $\blacktriangle$ ) 0,6  $\mu\text{m}$ , ( $\bullet$ ) 0,8  $\mu\text{m}$ , et ( $\blacksquare$ ) 1,0  $\mu\text{m}$  (référence [61]).

### 3.4. Application aux procédés de gravure

Dans l'industrie des semi-conducteurs et micro-nanotechnologies, le contrôle précis des cotes est de plus en plus important pour le transfert de motifs. En particulier, la gravure parfaitement anisotrope est nécessaire, tout en maintenant des cinétiques de gravure élevées et une grande sélectivité. Mais il est difficile d'obtenir de grandes vitesses de gravure et avec des sélectivités élevées dans les plasmas haute densité. Le contrôle des paramètres de gravure est donc fondamental pour obtenir des profils anisotropes tout en maintenant vitesse et sélectivité.

Les principales réactions chimiques en gravure plasma sont la gravure spontanée, purement chimique, et la gravure induite par le bombardement ionique. Cette-dernière intervient sur le fond du motif soumis au bombardement ionique normal à la surface. Les ions incidents renforcent les réactions entre espèces adsorbées sur le fond du motif. La gravure chimique, elle, se déroule entre espèces chimisorbées de la surface, sur le flanc et le fond de gravure. La gravure parfaitement anisotrope exige donc, soit la **suppression de la réaction spontanée**, soit la mise en œuvre de moyens capables de **compenser ou empêcher la gravure spontanée**. Les méthodes pour aboutir à cela sont énumérées ci-dessous. Elles sont pour la plupart le résultat du modèle de gravure développé au Chapitre 2.

#### 3.4.1. Diminution du recouvrement

Ce premier procédé est celui qui fait appel à l'abaissement par le bombardement ionique du recouvrement  $\theta$  au dessous du recouvrement seuil  $\theta_c$  des réactions spontanées. En dessous de ce seuil, la vitesse de gravure latérale s'annule et on obtient une anisotropie parfaite ( $A = 1$ ). Malheureusement,

qui dit faible recouvrement, dit faible vitesse de gravure, d'où la nécessité, au niveau industriel, de mettre en œuvre des procédés rapides nécessitant des recouvrements élevés.

#### 3.4.2. Adsorption concurrentielle

L'adsorption concurrentielle est utilisée pour éviter que des espèces adsorbées puissent se placer en positions de proches voisins pour réagir et former des produits de réaction volatils. Ainsi, en gravure du silicium en plasma de SF<sub>6</sub>, l'ajout d'oxygène dans le plasma permet aux adatoms d'oxygène à la surface du silicium de s'intercaler entre les adatoms de fluor. Si le recouvrement en oxygène sur la surface est suffisant, il n'est alors plus possible de trouver deux groupes SiF<sub>2</sub> en positions de proches voisins sur la surface et la gravure spontanée est bloquée. Seule subsiste la gravure induite par le bombardement ionique dont la vitesse est proportionnelle à la densité d'adatoms de fluor à la surface du silicium.

Un inconvénient de la technique est que, à température ambiante et au-delà, la quantité d'oxygène nécessaire sur la surface pour bloquer la gravure spontanée est très élevée et que la vitesse de gravure devient pratiquement égale à celle du SiO<sub>2</sub>, qui présente, contrairement au silicium, une adsorption de type monocouche pour le fluor. Il en résulte une vitesse de gravure très lente du Si et une sélectivité de gravure avec le SiO<sub>2</sub> de l'ordre de l'unité ( $V_{\text{Si}} / V_{\text{SiO}_2} \approx 1$ ).

#### 3.4.3. Effets stériques

Il existe de nombreux effets stériques en gravure plasma. Le cas le plus spectaculaire est donné par la gravure du silicium par le Br<sub>2</sub> ou HBr. En effet, le diamètre de l'atome de brome Br est plus grand que celui du chlore Cl ou du fluor F. Cet encombrement (effet stérique) fait qu'il n'est pas possible de placer sur la surface deux groupes SiBr<sub>2</sub> en positions de proches voisins. Il n'est donc pas possible de produire SiBr<sub>4</sub> de manière spontanée. Seule subsiste la vitesse de gravure induite, proportionnelle à la densité d'adatoms de Br à la surface du silicium. Comme, en outre, la vitesse de gravure du SiO<sub>2</sub> par le brome Br est nulle (cf. référence [40]), on obtient ainsi une gravure du Si parfaitement anisotrope, avec une sélectivité de gravure très grande vis-à-vis de SiO<sub>2</sub>.

#### 3.4.4. Gravure cryogénique

Comme, de manière générale, la gravure spontanée, purement chimique, est activée thermiquement, il suffit de refroidir très efficacement la surface pour que la gravure par réaction chimique soit "gelée", et devienne négligeable devant la vitesse de gravure induite (qui n'est pas activée thermiquement). Si la pression de vapeur saturante des produits de réaction est suffisante, la gravure induite se poursuit et on obtient alors une gravure parfaitement anisotrope [10].

### 3.4.5. Passivation latérale

Le principe des procédés de gravure anisotrope par passivation latérale est de protéger les parois latérales des motifs par dépôt d'une couche capable de bloquer ou contrebalancer la gravure latérale spontanée. Il y a de très nombreuses manières de réaliser cette passivation latérale, comme par exemple : i) pulvérisation du masque (résine, masque dur diélectrique ou métallique) ; ii) dépôt d'une couche avec une vitesse de dépôt supérieure à sa vitesse de gravure spontanée ; iii) dépôt polymérisant, etc ... Les procédés utilisés peuvent être continus, comme la majorité des procédés de gravure, ou séquentiels, comme le procédé Bosch (alternance d'étapes de dépôt et de gravure).

A titre d'exemple, le procédé Bosch fait appel à un plasma de  $\text{SF}_6$  pour graver le silicium, et un plasma de gaz fluorocarboné ( $\text{C}_4\text{F}_8$ ) pour la passivation des flancs de gravure et l'amélioration de la sélectivité. Toutefois, cette alternance d'étapes de gravure et de dépôt génère une forte rugosité des flancs de gravure.

Toutefois, un inconvénient des procédés par passivation latérale est que, très souvent, il reste sur les flancs de gravure des résidus très difficile à éliminer.

### 3.4.6. Combinaison de procédés

Naturellement, il est possible, dans certains cas, de combiner plusieurs des procédés énumérés précédemment, de manière à obtenir des gravures anisotropes, soit avec de plus grandes vitesses de gravure, soit avec de meilleures sélectivités.

A titre d'exemple, on peut citer les procédés de gravure profonde combinant l'adsorption concurrentielle, la passivation latérale, et la gravure cryogénique. C'est le cas en particulier de la gravure du silicium dans les plasmas  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  à très basse température. L'ajout d'oxygène permet de stopper la gravure spontanée par adsorption concurrentielle et par formation sur les parois latérales d'une couche  $\text{SiO}_2$ . La gravure cryogénique renforce encore le procédé par le gel des réactions chimiques de surface entre espèces en positions de proches voisins.

Un autre exemple est la gravure du silicium polycristallin avec masque  $\text{SiO}_2$  en plasma de  $\text{HBr}$  [62] ou en plasma de mélange  $\text{HBr}/\text{O}_2$  [63]. Outre les effets stériques liés au brome, l'oxygène permet l'adsorption concurrentielle de l'oxygène et la formation sur les flancs de gravure d'une couche passivante de type  $\text{SiO}_2$ .

### 3.5. Conclusions sur le chapitre

Ce chapitre avait pour objectif principal la validation du modèle de gravure plasma à partir des résultats expérimentaux issus de la littérature.

La première partie montre que le modèle permet d'expliquer les principaux résultats expérimentaux obtenus en gravure à température ambiante, comme l'absence de gravure du silicium dans le chlore moléculaire, les cinétiques de gravure plasma dans les systèmes de type monocouche ou multi-couches, ou la transition gravure isotrope-gravure anisotrope.

Dans la seconde partie, le modèle a, pour la première fois, été appliqué à l'étude de la gravure du silicium dans les gaz en fonction de la température. Il permet de montrer que l'activation thermique de la gravure trouve son origine dans des mécanismes différents d'un gaz à un autre. Il a permis aussi, à partir de l'examen des résultats de la littérature et de l'étude thermodynamique de la stabilité de  $\text{XeF}_2$ , d'expliquer le comportement atypique de la gravure du silicium par le  $\text{XeF}_2$  en fonction de la température.

La troisième partie montre comment le modèle de gravure plasma a permis de remonter à la gravure spontanée et d'en déterminer l'énergie d'activation dans deux cas, celui de la gravure du silicium et celui de la gravure du tungstène en plasma de  $\text{SF}_6$ .

Enfin, dans la dernière partie, le modèle de gravure permet d'expliquer de façon simple les mécanismes intervenant dans les principaux procédés de gravure anisotrope utilisés en microélectronique et dans les micro-nanotechnologies. En particulier, la température joue un rôle important dans de nombreux procédés de gravure, et en particulier dans les procédés par passivation latérale, dont les mécanismes sont souvent très mal connus.



## 4. Influence de la température sur les produits de réaction du Si dans les plasmas à base de fluor

### 4.1. Analyse des résultats expérimentaux antérieurs

#### 4.1.1. Problématique

Une donnée fondamentale dans l'étude et la modélisation des mécanismes de gravure est la nature des produits de réaction volatils désorbés conduisant à la gravure. Bien entendu, la nature de ces produits de réaction, et en particulier leur stœchiométrie, peut fortement évoluer lorsque la température augmente, et les mécanismes de gravure peuvent s'en trouver profondément modifiés. Dans ce cas, il est évident que les principales caractéristiques de la gravure, cinétique et transition gravure isotrope-gravure anisotrope, peuvent être complètement bouleversées.

Pour cela, il est important de procéder à une analyse des résultats de la température en vue d'en tirer des enseignements, et principalement en termes de cinétique de gravure et d'anisotropie de gravure. Dans le cas de la gravure du silicium par le fluor, une question importante est de savoir quelle est la stœchiométrie exacte des produits  $\text{Si}_x\text{F}_y$  de la gravure en fonction des conditions expérimentales, gaz ou plasma, concentration ou flux d'espèces réactives, température, bombardement ionique.

#### 4.1.2. Produits de réaction à température ambiante

Il est admis que le produit de réaction majoritaire de la gravure du silicium par le fluor à basse température est  $\text{SiF}_4$ . Ce résultat a été confirmé expérimentalement par de nombreux auteurs [4,23-26,58,64,65] et sous de nombreuses conditions opératoires ( $\text{XeF}_2$ , F, plasma de  $\text{SF}_6$ ). Toutefois, d'autres produits de réaction minoritaires ont pu être identifiés par spectrométrie de masse comme le  $\text{Si}_2\text{F}_6$  [1,64,65], le  $\text{Si}_3\text{F}_8$  [1,64], et le  $\text{SiF}_2$  dans certaines conditions de gravure plasma [4].

Malgré les nombreuses difficultés d'interprétation des résultats de spectrométrie de masse, il est désormais admis que  $\text{SiF}_4$  et  $\text{Si}_2\text{F}_6$  sont les principaux produits de réaction de la gravure du silicium dans les gaz. En plasma, l'identification des produits de réaction par spectrométrie de masse est encore plus difficile en raison des collisions inélastiques dans le volume du plasma. En outre, la présence du bombardement ionique peut modifier la distribution des produits de réaction.

Aussi, pour éviter les réactions de dissociation et de recombinaisons dans le volume du plasma, Petit et Pelletier ont analysé par spectrométrie de masse les produits de réaction transmis à travers une grille de silicium [4] soumise à un bombardement ionique d'une centaine d'eV dans un plasma de  $\text{SF}_6$ . Une fois séparée la contribution des espèces  $\text{SiF}_x$  et des espèces  $\text{COF}_x$  aux pics 47 et 66 ( $x = 1$  et  $2$ ), les auteurs ont pu vérifier que, lorsque le recouvrement de fluor à la surface du silicium devient inférieur au recouvrement critique ( $\theta < \theta_c$ ),  $\text{SiF}_2$  apparaît comme un produit de réaction important. Si  $\text{SiF}_4$  reste le produit de réaction majoritaire,  $\text{SiF}_2$  peut contribuer jusqu'à 15% des produits de réaction [4]. Les

mesures de Winters and Plumb [64] et les conclusions de Sebel et al. [66] sur la production significative de  $\text{SiF}_2$  en présence de bombardement ionique vont dans le même sens.

En dehors de l'identification des produits de réaction, quelques faits expérimentaux sur la distribution des produits de réaction à température ambiante sont particulièrement intéressants. Ainsi, Houle [65] a constaté que, lors de la gravure du silicium par  $\text{XeF}_2$ , il désorbait plus de  $\text{SiF}_4$  du silicium dopé n que du silicium dopé p, et corrélativement, qu'il désorbait plus de  $\text{Si}_2\text{F}_6$  du silicium dopé p que du silicium dopé n. Dans le même temps, Yaroff et McFeely [57] constataient que, lors de la gravure du silicium par  $\text{XeF}_2$ , les échantillons dopés  $n^+$  présentaient une couche  $\text{SiF}_x$  (ou un recouvrement  $\theta$ ) légèrement plus mince (plus faible) que les échantillons faiblement dopés, tandis que les échantillons dopés  $p^+$  présentaient une couche  $\text{SiF}_x$  (un recouvrement  $\theta$ ) beaucoup plus épaisse (beaucoup plus important). Un autre résultat intéressant [1] est que le pourcentage de  $\text{Si}_2\text{F}_6$  désorbé est plus important lors de la gravure de Si par le fluor atomique F que par  $\text{XeF}_2$ .

#### 4.1.3. Produits de réaction au-dessus de la température ambiante

Plusieurs études ont démontré que la concentration du  $\text{SiF}_x$  adsorbé sur la surface lors de la gravure est considérablement modifiée lorsque la température du substrat augmente. Dans ces études [1,57,67], à  $T = 300 \text{ K}$ , la phase (couche) adsorbée  $\text{SiF}_x$  consiste en un mélange d'espèces adsorbées  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ , et  $\text{SiF}$ . Lorsque la température augmente, la quantité d'espèces  $\text{SiF}_3$  dans la couche diminue, alors que celles de  $\text{SiF}$  et  $\text{SiF}_2$  augmentent. Au-delà d'une température de l'ordre de  $600 \text{ K}$ , la couche se compose essentiellement de  $\text{SiF}$  [58,68].

La caractérisation des espèces désorbées en cours de gravure par Winters et al. [1,64] indiquait qu'il y a aussi un changement des produits de réaction de gravure en fonction de température du substrat. Ils ont montré pour la première fois par spectrométrie de masse que, lorsque la température augmente, les contributions aux produits de réaction de  $\text{Si}_2\text{F}_6$ , puis de  $\text{SiF}_4$  diminuent, tandis que la désorption de  $\text{SiF}_2$  croît à partir de  $600 \text{ K}$ .  $\text{SiF}_2$  devient alors le produit de réaction principal au-dessus de  $600 \text{ K}$ . En résumé, si  $\text{SiF}_4$  est le produit de réaction majoritaire aux températures  $T < 600 \text{ K}$ ,  $\text{SiF}_2$  devient le produit de réaction majoritaire aux températures  $T > 600 \text{ K}$ .

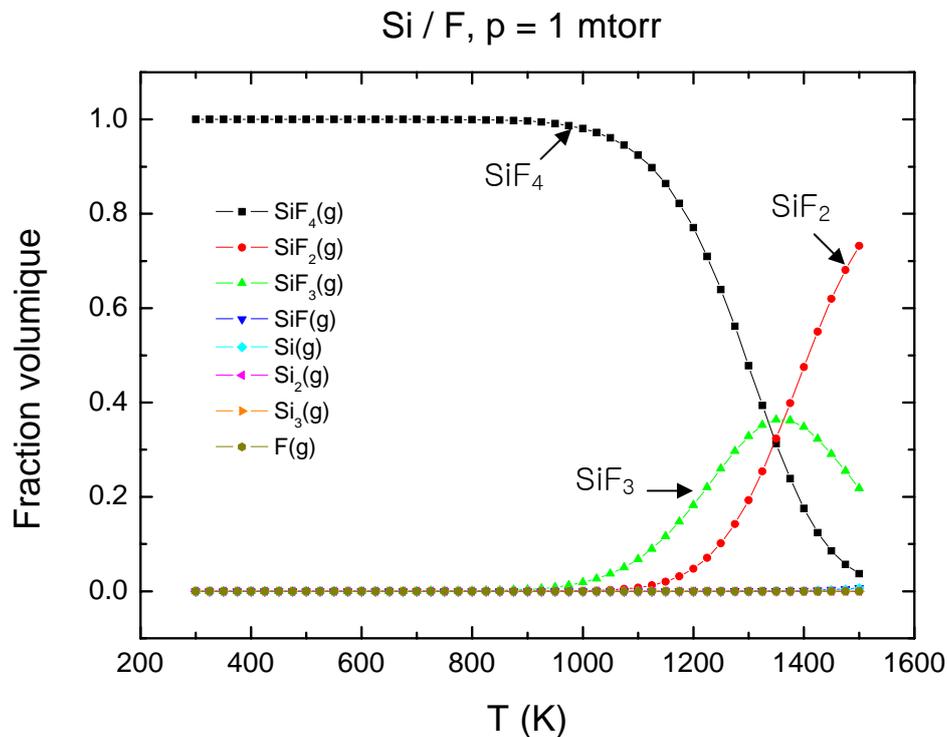
Engstrom et al. [58], qui ont abouti à des résultats identiques, ont pu vérifier expérimentalement que la désorption thermique de  $\text{SiF}_2$  était achevée à  $800 \text{ K}$  et que l'énergie d'adsorption (correspondant à l'énergie d'activation de la désorption) du  $\text{SiF}_2$  était de  $59 \text{ kcal/mole}$  ( $2,56 \text{ eV}$ ).

## 4.2. Études thermodynamiques

## 4.2.1. Étude du système silicium / fluor

Toutes les études précédentes ont montré la complexité apparente des différentes situations dans lesquelles ont été effectuées les études de gravure du silicium par les gaz et les plasmas à base de fluor. Mais aucune des études citées ne mentionne de résultats relatifs à l'étude thermodynamique du système silicium/fluor. En effet, comme mentionné dans le Chapitre 2, la connaissance de l'état final d'un système donné peut donner des indications très utiles, en particulier sur les produits de réaction finaux ou sur les possibles produits de réaction intermédiaires vers l'état d'équilibre.

Pour cette étude [40], nous nous sommes placés à basse pression (pression totale de 1 mtorr) et nous avons tracé la fraction volumique des produits de réaction volatils présents dans la banque de données de Thermodata en fonction de la température. Les résultats sont présentés sur la Fig. 4.1



**Figure 4.1.** Fraction volumique des produits de réaction volatils du système silicium/fluor en fonction de la température. La pression totale est fixée à 1 mtorr (1 torr = 133 Pa).

On peut voir sur la Fig. 4.1 que, jusqu'à 1000 K, l'état final stable du système est  $\text{SiF}_4$ . Au-delà de 1000 K,  $\text{SiF}_3$ , puis  $\text{SiF}_2$  apparaissent comme les principaux produits stables aux côtés de  $\text{SiF}_4$ . Ce résultat montre clairement que, dans la quasi-totalité des domaines opératoires explorés expérimentalement,  $\text{SiF}_4$  est bien le produit final auquel on doit arriver. Clairement, les produits de

réaction tels que  $\text{SiF}_2$  ou  $\text{Si}_2\text{F}_6$  ne constituent que des produits de réaction intermédiaires qui apparaissent en raison de cinétiques réactionnelles favorables.

Une première remarque relative à la Fig. 4.1 concerne l'absence de  $\text{Si}_2\text{F}_6$  et  $\text{Si}_3\text{F}_8$  dans les produits de réaction potentiels. En fait, c'est le manque de données qui explique son absence des calculs [40]. Par contre, quelques estimations permettent de penser que sa présence est bien effective et qu'il serait en concurrence avec  $\text{SiF}_3$ . Pour les résultats, cela ne change pas grand chose, si ce n'est qu'un  $\text{Si}_2\text{F}_6$  arriverait en substitution de deux  $\text{SiF}_3$ .

Il faut aussi noter que les résultats relatifs au chlore, au brome, et à l'iode sont qualitativement similaires aux résultats de la Fig. 4.1 relatifs au système Si/F. Ces résultats sont présentés en Annexe III.

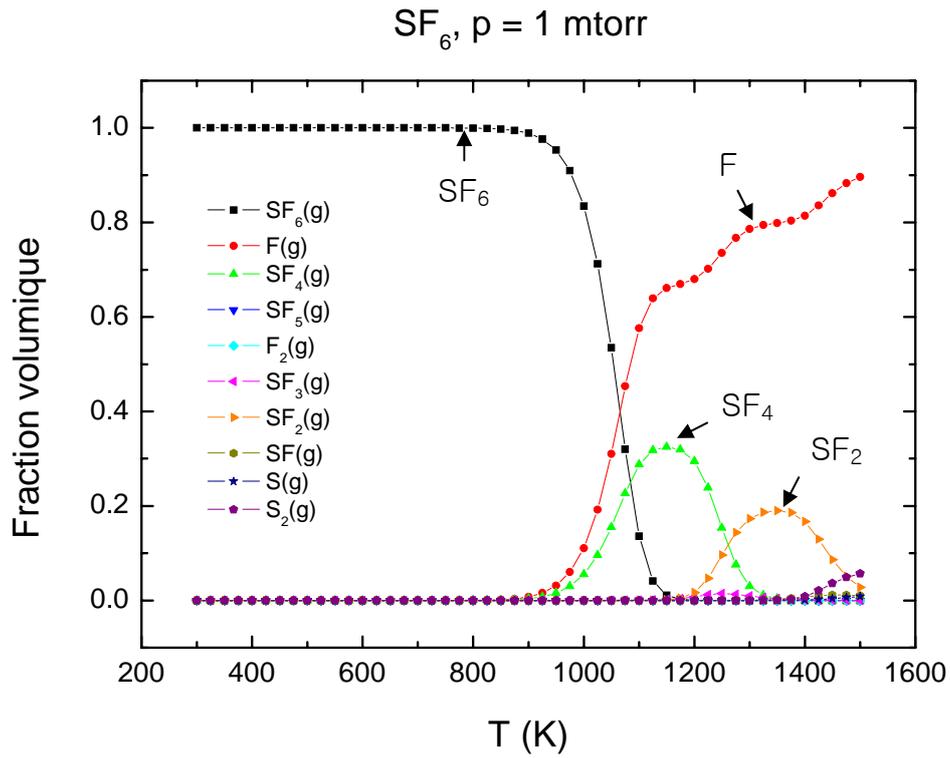
#### 4.2.2. Étude de la stabilité du $\text{SF}_6$

Une conséquence de la modification de la stœchiométrie des produits de réaction lors de la gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor est l'accroissement probable de la cinétique de gravure. En effet, si le flux de fluor atomique F absorbé sur le silicium est supposé constant, indépendant de la température du substrat, le nombre d'atomes de Si désorbés sous forme de produits de réaction  $\text{SiF}_x$  varie en  $1/x$ . Autrement dit, la vitesse de gravure du silicium doit doubler lorsqu'on passe de  $\text{SiF}_4$  à  $\text{SiF}_2$ .

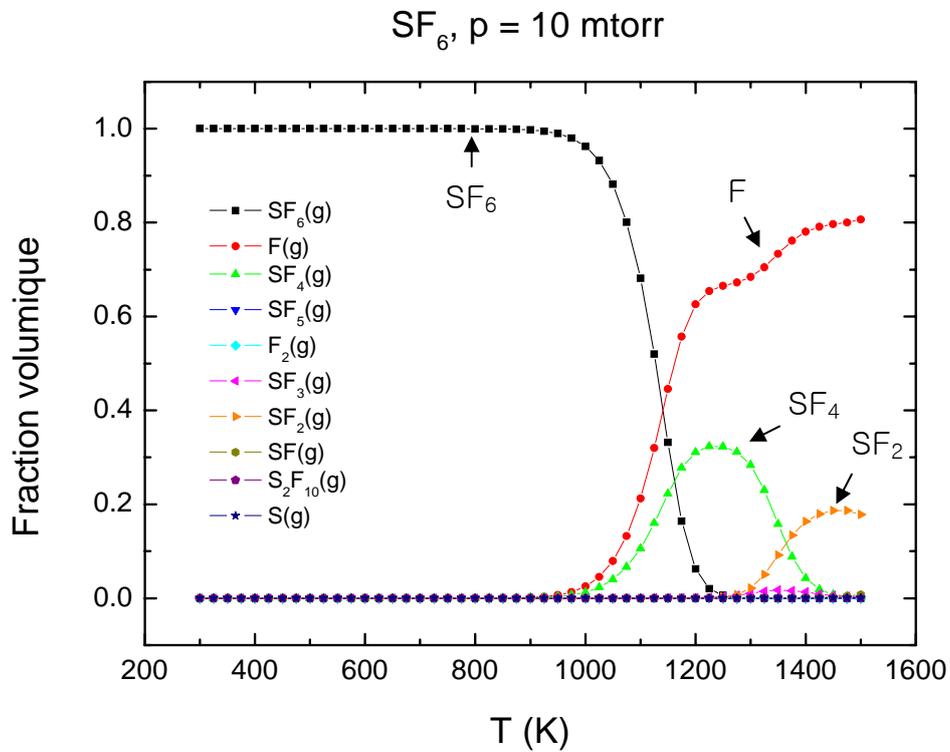
Une condition pour vérifier cela, par exemple en plasma de  $\text{SF}_6$ , est que le flux de fluor atomique fourni par le plasma reste inchangé. Il est donc utile de vérifier au préalable la stabilité de  $\text{SF}_6$  dans le domaine de température accessible expérimentalement. Les résultats [40] sont présentés sur les Figs. 4.2 et 4.3 qui montrent l'évolution en fonction de la température de la fraction volumique des produits de réaction volatils présents dans la banque de données de ThermoData. Les calculs sont effectués pour des pressions totales de 1 mtorr (Fig. 4.2) et 10 mtorr (Fig. 4.3). Ces valeurs encadrent les conditions opératoires retenues pour les expériences effectuées sur la plate-forme OPTIMIST à l'Institut des Matériaux de Nantes.

Comme on pouvait s'y attendre, les deux figures montrent des variations similaires, mais décalées vers les plus hautes températures lorsque la pression augmente. Ainsi, à 1 mtorr,  $\text{SF}_6$  commence à se décomposer en fluor atomique F et  $\text{SF}_4$  vers 900 K à 1 mtorr et 975 K à 10 mtorr. Au-delà de 1200 K, on trouve ensuite  $\text{SF}_2$  dans les produits de décomposition.

Ces résultats montrent que la stabilité de  $\text{SF}_6$  est excellente jusqu'à 900 K environ et que, la dissociation thermique de  $\text{SF}_6$  ne s'ajoutera à la dissociation du plasma.



**Figure 4.2.** Fraction volumique des produits de décomposition de  $\text{SF}_6$  en fonction de la température. La pression totale est fixée à 1 mtorr (1 torr = 133 Pa).



**Figure 4.3.** Fraction volumique des produits de décomposition de  $\text{SF}_6$  en fonction de la température. La pression totale est fixée à 10 mtorr (1 torr = 133 Pa).

### 4.3. Discussion sur les mécanismes de gravure

#### 4.3.1. Cinétiques réactionnelles

L'étude thermodynamique du système Si/F nous a montré que l'état final stable était  $\text{SiF}_4$  jusqu'à 1000 K. Autrement dit,  $\text{Si}_2\text{F}_6$  et  $\text{SiF}_2$  ne peuvent être considéré que comme des produits de réactions intermédiaires vers l'état final stable du système. Pour arriver à des produits intermédiaires distincts, il faut forcément emprunter des chemins réactionnels différents. Aussi, pour fournir une explication globale à l'ensemble des résultats expérimentaux observés, il est indispensable de trouver le dénominateur commun qui régit les mécanismes de surface conduisant aux différents produits de réaction.

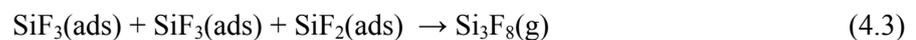
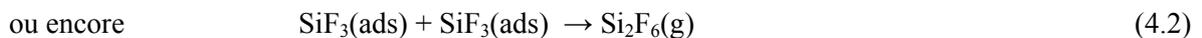
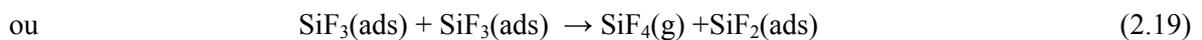
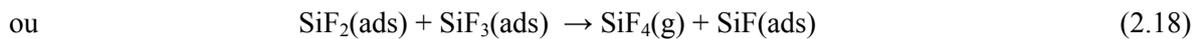
Pour proposer un élément de réponse, il faut se rappeler que, à flux de fluor  $\nu$  adsorbé constant, le recouvrement  $\theta$  diminue lorsque le flux désorbé augmente, comme par exemple sous l'effet du bombardement ionique. Dans le cas de la gravure du silicium activée uniquement thermiquement, le taux de recouvrement s'écrit de manière générale (équations 2.25, 3.4, 3.6, ou 3.10) :

$$\theta - \theta_c = \nu \tau / \sigma_0 . \quad (4.1)$$

L'équation 4.1 montre que, à flux adsorbé  $\nu$  constant, le taux de recouvrement varie en fonction de la cinétique réactionnelle de gravure définie par le temps  $\tau$ . Ainsi, plus le temps de réaction  $\tau$  est petit, ou plus la vitesse de réaction est grande, plus le taux de recouvrement  $\theta$  sera faible.

On peut tenir un raisonnement identique pour la gravure induite par le bombardement ionique : plus le bombardement ionique est intense, plus la désorption induite des produits de réaction est rapide, et plus faible sera le recouvrement. Autrement dit, le dénominateur commun à l'ensemble des résultats expérimentaux cités sur la gravure du silicium est le taux  $\theta$  de recouvrement.

Si le taux de recouvrement est important, on trouve dans la phase adsorbée, des densités importantes d'espèces  $\text{SiF}_3$  et  $\text{SiF}_2$ . Si ces espèces sont en positions de proches voisins, elles peuvent réagir entre elles (mécanisme réactionnel de Langmuir-Hinshelwood) pour former  $\text{SiF}_4$  et  $\text{Si}_2\text{F}_6$  (et  $\text{Si}_3\text{F}_8$ ) selon les réactions :



Bien entendu, comme  $\text{Si}_2\text{F}_6$  (ou  $\text{Si}_3\text{F}_8$ ) est un produit intermédiaire a priori instable, le produit de réaction prépondérant est  $\text{SiF}_4$ .

Si le recouvrement diminue, on ne peut plus trouver sur la surface deux groupes  $\text{SiF}_3$  en positions de proches voisins, et  $\text{SiF}_4$  reste alors le seul produit de réaction à température ambiante. Si on diminue encore le recouvrement (par exemple, par activation thermique ou bombardement ionique), il n'est plus possible de trouver deux  $\text{SiF}_2$  en positions de proches voisins. Dans ce cas, la seule voie de réaction spontanée est la désorption de  $\text{SiF}_2$  par activation thermique (à partir de 600 K). De même, en plasma, lorsque le taux de recouvrement diminue, la désorption de  $\text{SiF}_2$  induite par le bombardement ionique augmente de façon significative [4].

En résumé, à température ambiante, à fort recouvrement, les produits de réaction sont  $\text{SiF}_4$  et  $\text{Si}_2\text{F}_6$ . A plus faible recouvrement,  $\text{SiF}_4$  reste le seul produit de réaction. Sous bombardement ionique, ou à température élevée, c'est-à-dire à recouvrement encore plus faible,  $\text{SiF}_2$  devient à son tour un produit de réaction important. Dès lors, l'ensemble des faits expérimentaux présentés en Sections 4.1.2 et 4.1.3 s'expliquent de façon simple.

Ainsi, si la cinétique réactionnelle est plus grande avec le silicium dopé  $n^+$  qu'avec le silicium dopé  $p^+$  (temps de réaction  $\tau$  plus petit pour le silicium dopé  $n^+$  que pour le silicium dopé  $p^+$ ), le recouvrement en fluor sera plus faible sur le silicium dopé  $n^+$  que sur le silicium dopé  $p^+$ , et il est dans ce cas tout à fait normal que l'on observe plus de  $\text{Si}_2\text{F}_6$  (et moins de  $\text{SiF}_4$ ) désorbé avec le silicium dopé  $p^+$  qu'avec le silicium dopé  $n^+$ .

Un autre résultat cité est le pourcentage plus important de  $\text{Si}_2\text{F}_6$  désorbé lors de la gravure de Si par le fluor atomique F que par  $\text{XeF}_2$ . Pour interpréter ce résultat, il faut supposer [58] que la cinétique réactionnelle est plus rapide avec  $\text{XeF}_2$  qu'avec F. En effet, avec cette hypothèse, le taux de recouvrement du silicium en fluor est plus élevé (équation 4.1) dans le cas de la gravure par le fluor atomique, d'où un pourcentage de  $\text{Si}_2\text{F}_6$  plus important. Une autre conséquence de cette différence de cinétique réactionnelle est que l'état d'équilibre (et donc l'état stationnaire) est atteint très rapidement avec  $\text{XeF}_2$  (et  $\text{F}_2$ ), et il est extrêmement long à atteindre avec le fluor atomique F [58]. La raison avancée au Chapitre 3 est l'activation des cinétiques réactionnelles par le fait que l'adsorption dissociative de  $\text{XeF}_2$  (et  $\text{F}_2$ ) dépose de l'ordre de  $2 \times 7$  eV en un point donné de la surface, contre 7 eV seulement pour l'adsorption du fluor atomique F.

#### 4.3.2. Conséquences sur la transition gravure isotrope-gravure anisotrope

Les conséquences de ces résultats et des hypothèses faites pour les expliquer sur la transition gravure isotrope-gravure anisotrope sont relativement simples. En effet, lorsque, à température ambiante, on se trouve au recouvrement critique  $\theta_c$ , on est en présence d'une couche  $-\text{SiF}_2-\text{SiF}-\text{SiF}_2-\text{SiF}-$  très bien ordonnée en raison des interactions répulsives entre adatoms de fluor en positions de proches voisins.

Dans cette situation,  $\text{SiF}_4$  ne peut être formé, et a fortiori  $\text{Si}_2\text{F}_6$ . Si on augmente la température de la surface du silicium, deux modifications peuvent intervenir :

- 1) désorption directe de  $\text{SiF}_2$  (lorsqu'on approche 600 K). Dans ce cas, la transition disparaît complètement ;
- 2) création de désordre à la surface du silicium, lorsque  $kT$  devient du même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction répulsive entre adatoms de fluor. Dans ce cas, la transition gravure isotrope-gravure anisotrope, abrupte à température ambiante, va devenir de plus en plus douce avec l'élévation de température.

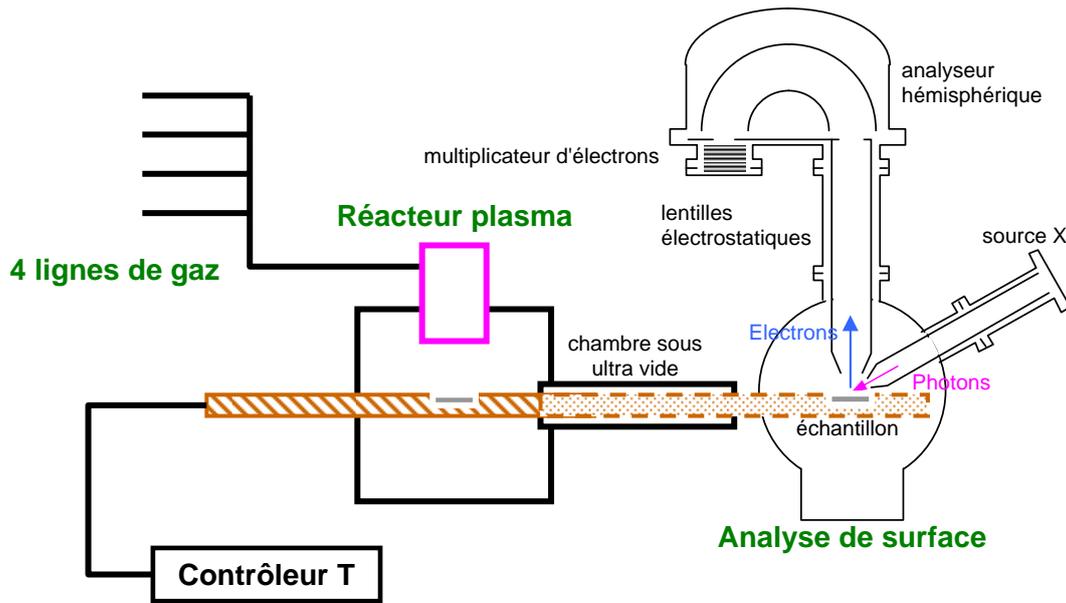
Si l'on considère ces deux possibilités, alors qu'il est envisageable d'évaluer la cinétique de désorption de  $\text{SiF}_2$  à partir de son énergie d'adsorption (2,56 eV), la méconnaissance de l'énergie d'interaction répulsive entre adatoms de fluor en positions de proches voisins ne permet pas d'évaluer la température de transition ordre-désordre correspondante. En outre, cette transition a toutes les chances d'être masquée par la désorption de  $\text{SiF}_2$  (modification 1).

#### 4.4. Étude expérimentale de la cinétique de gravure (plate-forme OPTIMIST)

##### 4.4.1. Réacteur de la plate-forme OPTIMIST

Alors que la transition gravure isotrope-gravure anisotrope en fonction de la température semble très difficile à étudier, l'évolution de la vitesse de gravure avec la température devrait être plus facile à mettre en évidence en plasma de  $\text{SF}_6$ . En effet, à température ambiante, le produit de réaction prépondérant étant  $\text{SiF}_4$ , le passage au produit de réaction  $\text{SiF}_2$  à plus haute température devrait se traduire par un doublement de la vitesse de gravure (transition de 500 à 700 K). Au delà de 700 K (400°C), il est possible que l'on puisse observer la désorption de  $\text{SiF}_2$ , et à nouveau un doublement de la vitesse de gravure.

Cette étude a été menée sur la plate-forme OPTIMIST de l'Institut des Matériaux de Nantes, qui dispose d'un réacteur dédié à l'exploration des mécanismes d'interaction plasma-surface dans un domaine de température pouvant aller de - 200 à + 1000°C. Le dispositif complet est schématisé sur la Fig. 4.4. Il comporte un système d'introduction par sas avec canne de transfert. Le porte-substrat à l'extrémité de la canne de transfert peut être réglé en température par circulation d'azote et résistance électrique. Le réacteur plasma est de type inductif et peut opérer dans une gamme de pression pouvant aller du mtorr à la centaine de mtorr. Les densités atteintes sont de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$



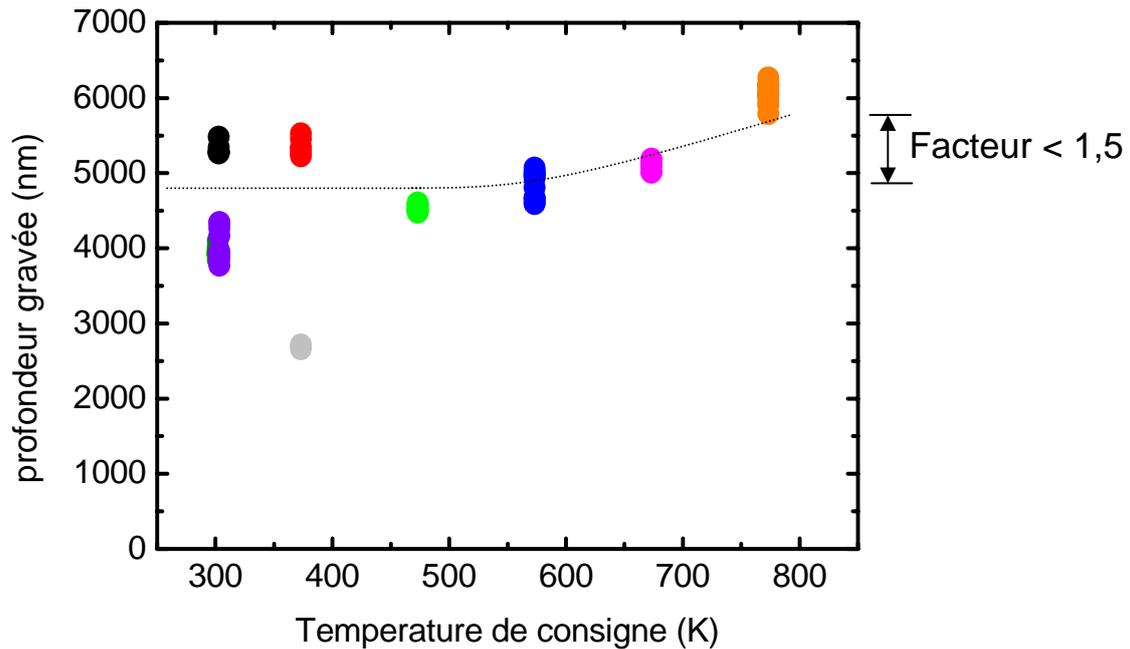
**Figure 4.4.** Représentation schématique de l'installation de la plate-forme OPTIMIST (courtoisie du Groupe Plasma de l'IMN).

#### 4.4.2. Résultats expérimentaux

La Fig. 4.5 montre que la vitesse de gravure, d'abord constante près de la température ambiante, croît ensuite régulièrement. Les conditions opératoires sur la plate-forme OPTIMIST ont été les suivantes

- ✚ Puissance RF pour la production du plasma fixée à 500 W
- ✚ Pression de  $\text{SF}_6$  : 3,1 Pa (23 mtorr)
- ✚ Autopolarisation RF fixée à - 30 V (5 - 16 W de puissance RF)
- ✚ Gamme de température explorée : de 30 à 500°C
- ✚ Durée de gravure : 2 min.

L'accroissement de vitesse de gravure est inférieure à un facteur 1,5 à 800 K, alors que, à partir des estimations tirées de l'évolution expérimentale des produits de réaction issue de la littérature, on pouvait s'attendre au moins à un facteur 2 (passage de  $\text{SiF}_4$  à  $\text{SiF}_2$ ). Par contre, l'étude thermodynamique du système Si / F (voir Fig. 4.1) montre que, en fait,  $\text{SiF}_4$  est stable jusqu'à près de 1000 K, et que  $\text{SiF}_3$  n'apparaît qu'à partir de 900 K et  $\text{SiF}_2$  à partir de 1050 K. Par conséquent, l'augmentation de vitesse de gravure ne pourra doubler qu'au delà de 1000 K, c'est-à-dire au-dessus du domaine de température exploré.



**Figure 4.5.** La vitesse de gravure en fonction de la température sur la plate-forme OPTIMIST (courtoisie du Groupe Plasma de l'IMN). La durée de gravure est 2 min.

#### 4.5. Conclusions sur le chapitre

A partir de l'analyse des résultats antérieurs et des résultats de ce chapitre, on peut déduire que les principes gouvernant la distribution des produits de réaction du Si dans les gaz et les plasmas à base de fluor sont les suivants :

- A basse température, les produits de réaction sont issus des réactions bi-moléculaires entre espèces adsorbées en positions de proches voisins (Langmuir - Hinshelwood)
- A haute température, les produits de réaction sont issus de la désorption thermique des espèces moléculaires adsorbées ( $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ )
- L'étude thermodynamique du système Si / F (état final) permet de préciser la stabilité des différents produits de réactions volatils  $\text{SiF}_x$
- A faible recouvrement, il y a formation préférentielle de  $\text{SiF}_4$  (réactions bi-moléculaires entre espèces  $\text{SiF}_2$  adsorbées en positions de proches voisins)
- A fort recouvrement, possibilité de produits de réaction intermédiaires  $\text{Si}_2\text{F}_6$  ou  $\text{Si}_3\text{F}_8$  (réactions bi-moléculaires ou tri-moléculaires entre espèces  $\text{SiF}_3$  et  $\text{SiF}_2$  adsorbées en positions de proches voisins).

On en déduit que la température et le recouvrement en fluor sont les deux principaux paramètres qui déterminent la distribution des produits de réaction.

## 5. Influence du dopage sur la gravure du silicium en plasma de SF<sub>6</sub>

### 5.1. Étude expérimentale

Ce chapitre a pour objectif de déterminer expérimentalement l'influence du dopage sur la gravure du silicium en plasma de SF<sub>6</sub> en fonction de la température. Pour cela, nous effectuerons une étude paramétrique de la gravure avec des échantillons de silicium dopés n<sup>+</sup> ou p<sup>+</sup>. Les résultats seront ensuite discutés à la lumière du modèle de gravure.

#### 5.1.1. Dispositif expérimental (plate-forme IAP3)

**Les premiers plasmas DECR (Distributed Electron Cyclotron Resonance).** Le principe de distribution appliqué à des sources de plasma généré par micro-ondes à la RCE (Résonance Cyclotronique Electronique) a été appliqué pour la première fois avec succès en 1985 [69], en distribuant la puissance micro-onde à l'aide d'applicateurs filaires, ou antennes, disposés le long de barres d'aimants à polarités alternées destinées au confinement magnétique multipolaire du plasma dans un réacteur cylindrique. Dans ces conditions, si la structure magnétique est capable de fournir les conditions de couplage RCE :

$$B_0 = 2 \pi m_e f_0 / e, \quad (5.1)$$

correspondant à une fréquence  $f_0$  des micro-ondes égale à la fréquence de giration  $\omega_{ce}/2\pi$  des électrons (de masse  $m_e$  et de charge  $-e$ ) dans un champ magnétique statique d'amplitude  $B_0$ , il est alors très facile de générer par RCE des plasmas à basse pression, dans la gamme du mtorr ou du dixième de pascal. A la fréquence  $f_0 = 2,45$  GHz, où  $B_0$  vaut 875 gauss (87,5 mTesla), valeur facilement accessible avec des aimants permanents, des densités de l'ordre de  $10^{11}$  cm<sup>-3</sup> ont ainsi pu être obtenues [69]. Ces plasmas ont été utilisés pendant une dizaine d'années pour des études expérimentales sur les traitements de surface, et plus particulièrement pour des études paramétriques de nettoyage des surfaces, de gravure, de dépôt PACVD, et d'épithaxie [70].

Pourtant, très vite, ces premiers réacteurs ont montré des inconvénients et des limitations dans leur conception même, comme l'apparition de phénomènes parasites de pulvérisation à l'une des extrémités de chaque barre d'aimants, la difficulté de générer des plasmas uniformes sur de grandes longueur, et la limitation de la densité du plasma à la densité critique.

**Principe des plasmas multi-dipolaires.** Afin de contourner les limitations des plasmas DECR, la solution adoptée pour les plasmas multi-dipolaires consiste à étendre le concept de distribution en passant d'un réseau unidimensionnel de sources DECR linéaires à un réseau bidimensionnel de sources plasma RCE élémentaires localisées. De cette manière, des sources plasma de grandes

dimensions, de l'ordre du mètre carré, peuvent être réalisées sans aucune limitation. Cet objectif peut être atteint avec les plasmas multi-dipolaires [71] dont les principes de base sont donnés ci-dessous :

1) des plasmas uniformes à basse pression sont produits à partir d'un réseau de sources élémentaires et indépendantes de plasma excité à la RCE ;

2) la mise en œuvre de ce concept requiert la distribution de la puissance micro-onde sur des sources de plasma élémentaires disposées sur un réseau. Ces sources peuvent être alimentées en micro-ondes, soit à partir d'un nombre égal de générateurs micro-onde pilotés indépendamment, soit à partir d'un nombre égal de circuits micro-onde indépendants après division de la puissance délivrée par un générateur unique de forte puissance ;

3) au niveau d'une source élémentaire isolée, le plasma est produit par des électrons rapides piégés dans le champ d'un dipôle magnétique, par exemple celui d'un aimant permanent (dipôle magnétique), agissant comme une structure magnétron, et accélérés à la RCE par les micro-ondes dans la zone de couplage de  $B_0$  donnée par l'équation (5.1).

Les plasmas multi-dipolaires ainsi obtenus [71], qui ne présentent plus les limitations des plasmas DECR, ont des performances en termes de densité plasma ( $10^{11}$  à  $10^{12}$   $cm^{-3}$ ) et d'uniformité qui leur permettent de rivaliser avec les technologies plus traditionnelles (décharges capacitatives et inductives). L'étude expérimentale de la gravure du silicium dopé présentée dans ce chapitre, et les études de gravure des polymères des Chapitres 6 et 7 ont été effectuées dans le dispositif décrit ci-dessous, qui installé sur la plate-forme IAP3 (plate-forme internationale des procédés plasma avancés).

**Dispositif expérimental.** L'équipement de gravure plasma utilisé pour réaliser nos études paramétriques de gravure est présenté sur les Figs. 5.1 et 5.2. Il comporte un réacteur cylindrique et tous les systèmes périphériques nécessaires au fonctionnement de l'installation.

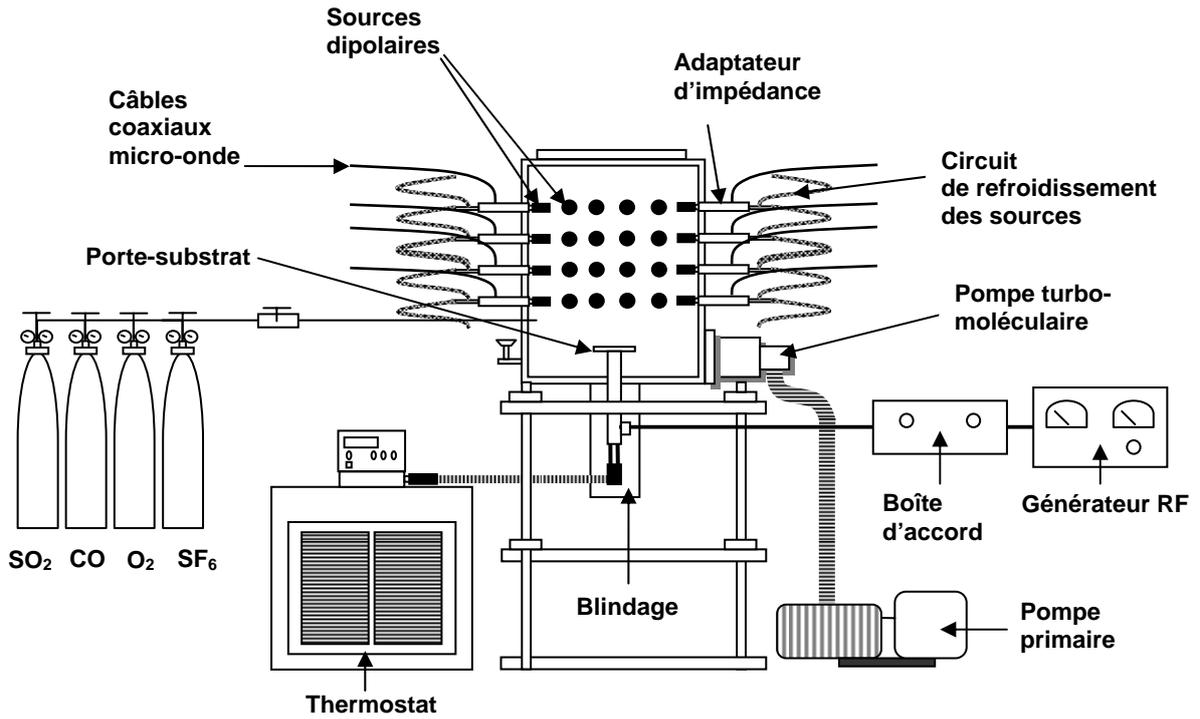


Figure 5.1. Équipement de gravure plasma.

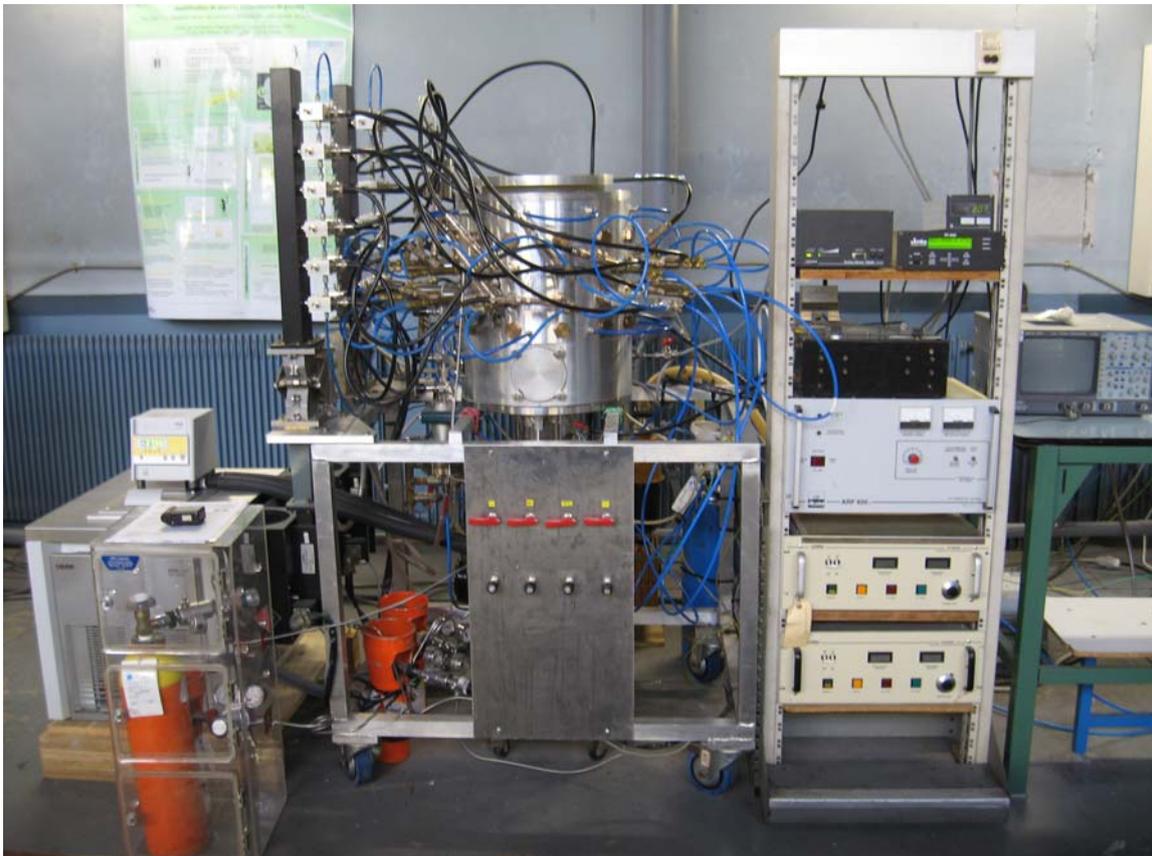
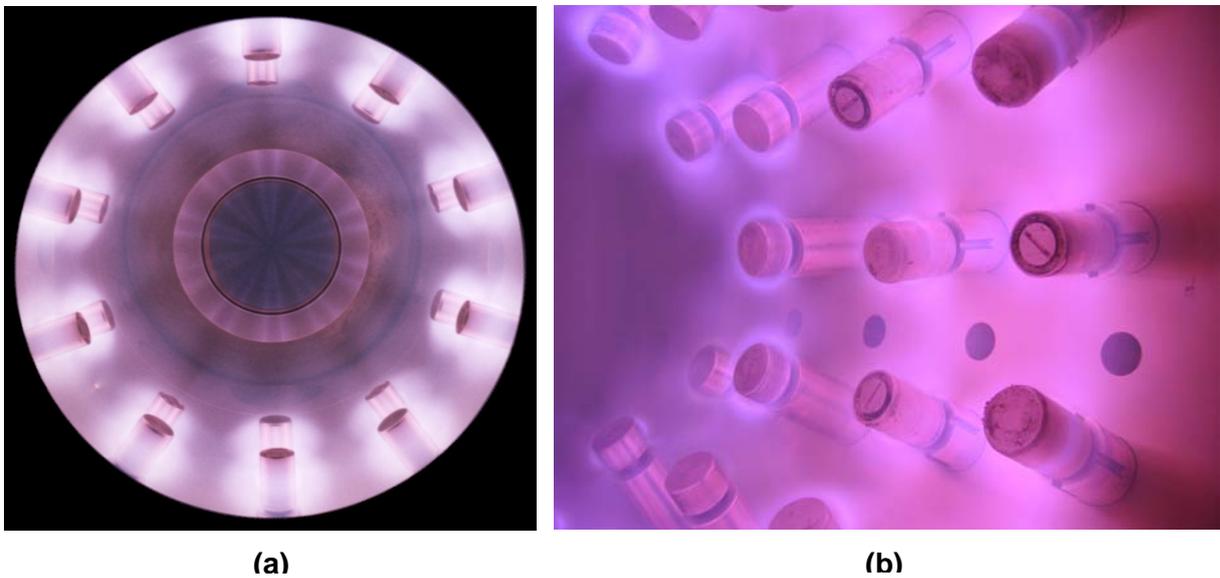


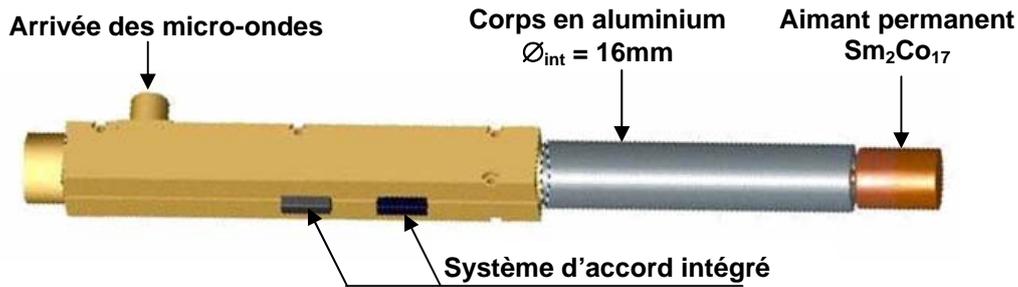
Figure 5.2. Photographie de l'équipement de gravure plasma.

L'enceinte à vide dans laquelle le plasma est produit est un cylindre métallique de diamètre intérieur 350 mm et de hauteur 520 mm. Un maximum de 48 applicateurs micro-onde peut être installé à sa périphérie. Chaque applicateur pouvant recevoir jusqu'à 200 W de puissance micro-onde, la puissance maximale qui peut être installée est de 9600 W. La Fig. 5.3 montrent des photographies d'un réacteur cylindrique à la périphérie duquel sont installées 20 sources élémentaires dipolaires (2 anneaux de 10 sources), et du réacteur utilisé pour notre étude, autour duquel on peut installer jusqu'à 48 sources (4 anneaux de 12 sources). En fait, seuls  $2 \times 12 = 24$  applicateurs seront installés sur le réacteur pour ces études de gravure. Suivant le cas, la puissance micro-onde totale délivrée aux applicateurs sera de 800 à 2000 W (2 générateurs de 1000 W).



**Figure 5.3.** Photographies d'un plasma d'argon produit dans un réacteur cylindrique à la périphérie duquel les sources élémentaires dipolaires sont distribuées :  
a) 20 sources ; b) 48 sources. La pression d'argon est de 1 mtorr.

La Fig. 5.4 montre le schéma d'une source élémentaire dipolaire du type de celles installées à la périphérie du réacteur de gravure. Ces sources comportent une structure coaxiale d'amenée des micro-ondes à l'extrémité de laquelle est installé un aimant cylindrique en samarium-cobalt à aimantation axiale. Le passage sous vide est disposé dans la partie du corps en aluminium sur laquelle vient s'écraser un joint torique pour l'étanchéité externe. La partie à la pression atmosphérique comporte un système d'adaptation d'impédance, l'arrivée des micro-ondes, et le refroidissement par circuit aller-retour sur l'extrémité opposée à l'aimant.



*Figure 5.4. Schéma d'une source élémentaire dipolaire.*

Les 24 applicateurs sont alimentés en micro-ondes à la fréquence de 2,45 GHz à partir de 2 générateurs micro-ondes de type magnétron de 1000 W chacun (puissance maximale). La puissance est ensuite répartie sur douze voies indépendantes à l'aide d'un diviseur de puissance utilisant un guide d'ondes rectangulaire [72]. Chaque ligne coaxiale d'amenée des micro-ondes vers l'applicateur comprend [73] un circulateur et sa charge adaptée en vue d'assurer l'indépendance de chaque ligne. Lors du montage des sources dipolaires sur le réacteur, le sens d'aimantation des aimants est alterné et l'accord de toutes les sources est effectué après chaque changement important de condition opératoire (par exemple, domaine de pression, gaz rare ou gaz électro-négatif).

En outre, pour contrôler l'énergie des ions produits dans le plasma par auto-polarisation du porte-substrat, un générateur RF (13,56 MHz, 600 W maximum) et sa boîte d'accord sont appliqués au porte-substrat. Pour éviter des interférences entre RF et les appareillages, un blindage est installé autour de la connexion sur le porte-substrat.

Un groupe de pompage composé d'une pompe primaire de 33 m<sup>3</sup>/h et une pompe turbo moléculaire de 300 l/s de vitesse de pompage maintiennent une pression limite de l'ordre de 10<sup>-6</sup> torr. La pression de travail est mesurée grâce à une jauge capacitive (Baratron) pouvant opérer dans une gamme allant de 1 à 10<sup>-4</sup> torr, et une jauge combinée Pirani (de 1 à 10<sup>-3</sup> torr) / Penning (de 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-7</sup> torr) pouvant opérer dans une gamme allant de 1 à 10<sup>-7</sup> torr, avec une précision de mesure de 10 % sur la plus grande sensibilité. Les gaz sont introduits à l'aide d'une micro-fuite manuelle et ajustés en pression partielle.

Pour refroidir le porte-substrat et contrôler la température, on utilise une circulation de fluide dont la température est régulée par un cryo-thermostat (LAUDA Proline RP 890) capable d'opérer dans la gamme de - 90°C à + 200°C. Pour la gravure basse température, le cryo-thermostat est rempli d'un fluide thermostatique qui peut fonctionner de - 85°C à + 30°C. Pour un bon contact thermique entre échantillons et porte-substrat, on utilise, suivant le cas, de la laque d'argent ou de l'huile de pompe turbo-moléculaire (huile Fomblin, par exemple).

Une sonde de Langmuir est aussi utilisée pour caractériser le plasma et surtout mesurer le potentiel plasma  $V_p$ . La sonde utilisée est une sonde cylindrique en tungstène (diamètre 0,5 mm et longueur 5 mm). L'énergie de bombardement des ions est alors donnée par l'équation (5.2) suivante :

$$W^+ = e (V_p - V_0), \quad (5.2)$$

où  $V_0$  est la tension d'auto-polarisation induite par la tension RF appliquée au porte-substrat.

### 5.1.2. Nature des substrats de silicium dopés

Pour vérifier l'influence du dopage, deux types de substrats silicium ont été préparés. Sur les premiers, des couches alternées  $n^+$  et  $p^+$  ont été déposées par épitaxie. Sur les seconds, une seule couche dopée  $n^+$  ou  $p^+$  a été épitaxiée sur des plaquettes de silicium faiblement dopées, respectivement  $n$  ou  $p$ .

**Substrats multi-couches  $n^+/p^+$ .** La difficulté de réalisation de ce type d'échantillon réside dans l'obtention de transitions de dopage abruptes d'une couche à la suivante. Pour cela, il est nécessaire de déposer ces couches par épitaxie basse température. Pour y parvenir, la solution mise en œuvre consiste à effectuer un dépôt épitaxié de silicium en continu à partir d'un mélange SiH<sub>4</sub>/PH<sub>3</sub> (silane/phosphine) et d'incorporer du bore à partir de diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) pour chaque couche de type  $p^+$ . On obtient ainsi des substrats multi-couches comportant un fond continu de dopage  $n^+$  au phosphore, avec des alternances de couches  $p^+$  correspondant à l'introduction du diborane.

Ces substrats ont été réalisés par Didier Dutartre (STMicroelectronics) sur des plaquettes de 200 mm Si(100) faiblement dopées  $n$ . L'évolution de la concentration des dopants au sein des couches successives est représentée sur la Fig. 5.5. On observe bien un fond continu de dopage  $n^+$  au phosphore, avec une concentration de l'ordre de  $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Lorsque le bore est introduit en cours de dépôt, on obtient un dopage  $p^+$  avec des concentrations de bore de l'ordre de  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour le B<sub>11</sub> et presque autant pour le B<sub>10</sub>, soit un dopage bore de l'ordre de  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . On vérifie aussi sur la Fig. 5.5 que les transitions de dopage sont particulièrement abruptes, ce qui correspond à la spécification souhaitée. Enfin, l'épaisseur de chaque couche est de 0,2  $\mu\text{m}$ , ce qui fait une épaisseur totale de 1,8  $\mu\text{m}$  pour la couche épitaxiée.

Les substrats obtenus sont donc des multi-couches  $n^+/p^+$  élaborés par épitaxie, dont les dopants sont a priori électriquement actifs. Dans cette hypothèse, la position du niveau de Fermi par rapport au niveau du vide doit varier de façon significative d'une couche à la suivante. Aussi, si on observe des variations importantes de vitesse de gravure latérale au passage d'une couche à la suivante lors de la gravure du silicium en plasma de SF<sub>6</sub>, il sera normal de vouloir relier la variation de vitesse de gravure observée avec la position du niveau de Fermi en volume.

Un inconvénient de ces substrats multi-couches est que les couches p<sup>+</sup> ainsi obtenues contiennent à la fois des dopants n et p (bore et phosphore), d'où l'intérêt, pour séparer les paramètres, de substrats à un seul type de dopants, phosphore ou bore.

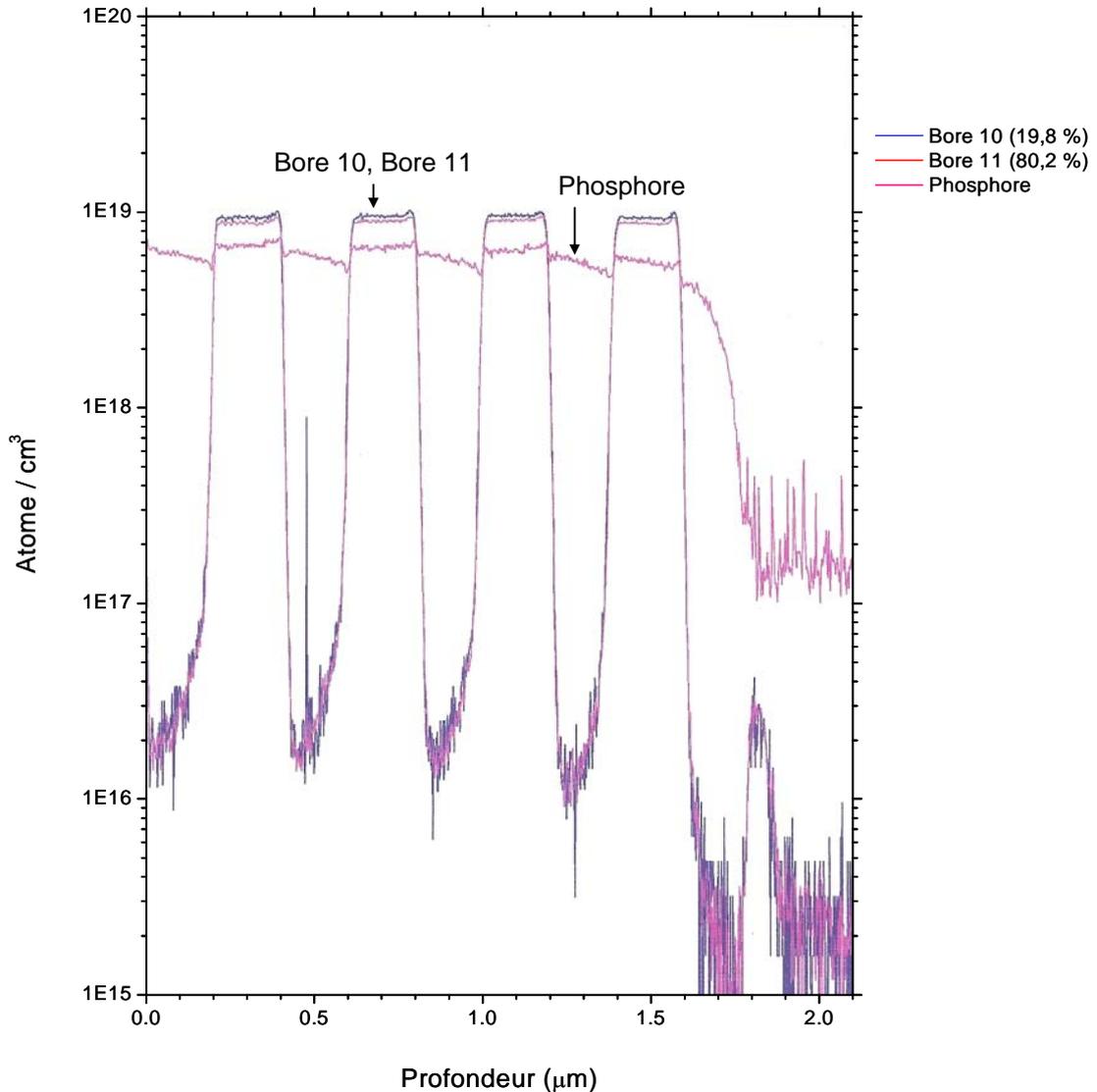


Figure 5.5. Évolution en fonction de la profondeur de la concentration des dopants P (phosphore) et B (bore 10 et bore 11) dans les multi-couches déposées par épitaxie.

**Substrats mono-couche n<sup>+</sup>/ n ou p<sup>+</sup>/ p.** Afin de séparer paramètres chimiques et électriques, cette deuxième série d'échantillons comporte donc une couche unique dopée n<sup>+</sup> ou p<sup>+</sup> déposée par épitaxie sur un substrat faiblement dopé de même nature, respectivement n ou p. On obtient ainsi des substrats n<sup>+</sup>/ n ou p<sup>+</sup>/ p avec des dopants identiques (phosphore ou bore). Afin d'obtenir des profils abrupts, les couches n<sup>+</sup> et p<sup>+</sup> doivent être déposées à basse température à partir de mélanges SiH<sub>4</sub>/ PH<sub>3</sub> et SiH<sub>4</sub>/ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Ces substrats ont été réalisés par Jean-Michel Hartmann (CEA-LETI) sur des plaquettes de 200 mm Si(100) faiblement dopées phosphore (3-6 ohm × cm) ou bore (1-50 ohm × cm) par épitaxie à 650°C [74]. Dans les deux cas, l'épaisseur déposée est de 0,55 µm et les concentrations de dopants s'élèvent à  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

### 5.1.3. Techniques de préparation des échantillons et de caractérisation de la gravure

**Préparation des échantillons.** Sur les échantillons Si dopés, il est nécessaire de réaliser des masques durs (métalliques) permettant de mesurer, sur des profils de gravure, le rapport des vitesses latérale et verticale  $V_l / V_v$ , indispensable à l'étude des effets des dopants sur la gravure en fonction de la température (cf. Chapitre 3).

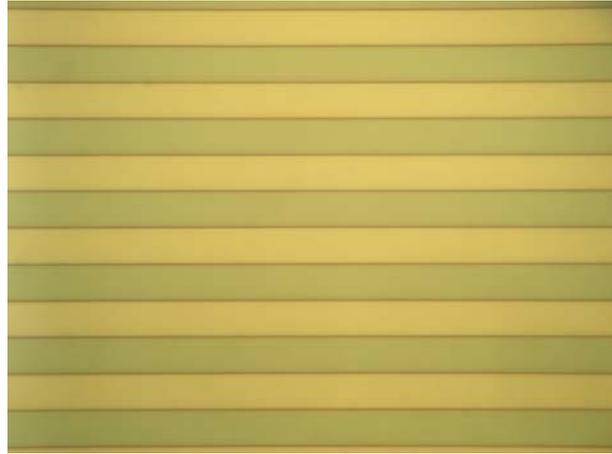
Des masques en aluminium, souvent utilisés en plasma de SF<sub>6</sub>, ont été élaborés sur les substrats **multi-couches n<sup>+</sup>/ p<sup>+</sup>** par le CEA-LETI. L'épaisseur du masque d'aluminium est de 500 nm. Les motifs réalisés sont des lignes de 3 µm de largeur espacées de 3 µm (pas de 6 µm).

Pour les **substrats n<sup>+</sup>/ n et p<sup>+</sup>/ p**, on a élaboré des masques de chrome (le chrome peut aussi être utilisé comme masque dur en plasma de SF<sub>6</sub>) en trois étapes :

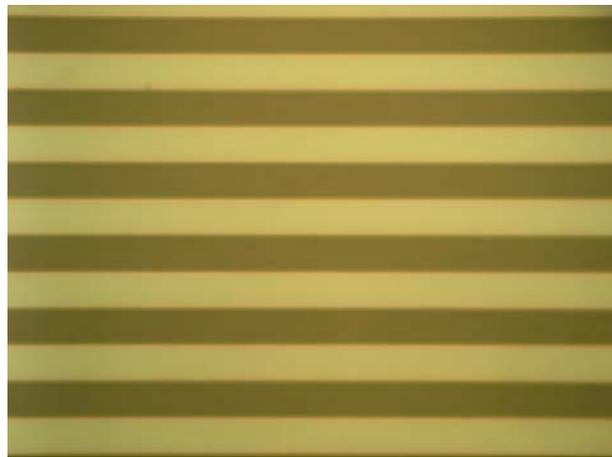
1) dépôt d'une couche de chrome de 135 nm par pulvérisation magnétron DC (équipement Techmeta-Bodycote disponible sur la plate-forme IAP3) d'une cible de Cr (argon 1 mtorr, courant de pulvérisation 0,5 A, tension 450 V, vitesse de dépôt 0,32 nm / s) ;

2) étape lithographique pour le transfert de motifs. Cette étape a été effectuée sur la plate-forme Nanofab de l'Institut Louis Néel. Les motifs sont des lignes de 10 µm espacées de 10 µm (pas de 20 µm). L'étape de lithographie a été effectuée avec une résine positive S 1805 (Shipley) selon les paramètres suivants : i) nettoyage acétone, puis alcool ; ii) étalement de la résine à 4000 tr/min pendant 30 s pour une épaisseur de 0,5 µm ; iii) recuit à 115°C pendant 1 min ; iv) insolation UV de 15 mJ / cm<sup>2</sup> ; v) développement avec un développeur MF319 ou un mélange "microposit developer" : eau dé-ionisée (1:1) pendant 1 min.

3) gravure du masque de chrome avec le solvant liquide "Cr etch 18". La vitesse de gravure du chrome est de 81 nm/min. Le motif est obtenu facilement. Les photos (Fig. 5.6) réalisées au microscope optique ont permis de vérifier que la taille des lignes est bien conservée.



(a)



(b)

**Figure 5.6.** Photographies au microscope optique montrant la comparaison des motifs (a) avant et (b) après gravure du Cr par le solvant liquide.

**Techniques de caractérisation de la gravure.** Les principales techniques de caractérisation de la gravure utilisée au cours de ce travail de thèse sont des techniques de routine. Ce sont essentiellement :

- ✚ Le profilomètre mécanique qui permet de mesurer une marche après une opération de gravure. Le profilomètre mécanique est l'outil de base qui permet de mesurer la vitesse de gravure verticale d'un matériau. En effet, les mesures d'épaisseur de gravure au MEB (microscope électronique à balayage) peuvent donner des valeurs erronées (calibration, défauts de perspective, aberrations).
- ✚ La microscopie optique qui permet d'évaluer l'état macroscopique de la surface avant et après gravure ;

✚ La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie des surfaces à partir des électrons secondaires émis par un faisceau électronique incident qui balaye la surface. Dans notre cas, elle permet en particulier de photographier les profils de gravure, et surtout, d'estimer le rapport entre vitesse verticale et vitesse latérale sous un masque. En effet, si la microscopie électronique à balayage pose des problèmes pour mesurer la valeur absolue des dimensions de motif, c'est une technique qui permet d'évaluer de manière simple le rapport de deux longueurs, par exemple la gravure latérale et la gravure verticale d'un motif. Bien entendu, pour éviter les erreurs de parallaxe, il est important d'effectuer les mesures sur une section droite du profil.

## 5.2. Résultats expérimentaux

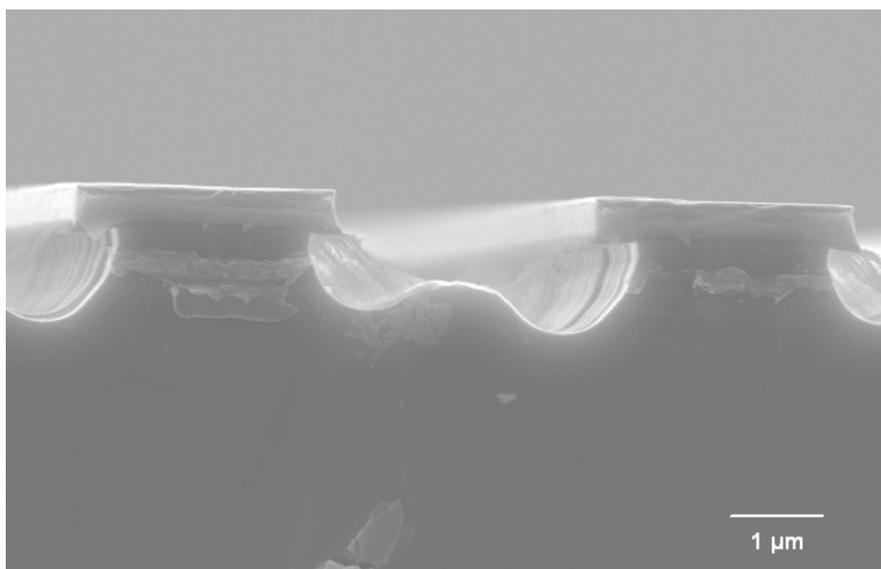
### 5.2.1. Substrats multi-couches n<sup>+</sup>/p<sup>+</sup> (plates-formes OPTIMIST et IAP3)

L'étude expérimentale de la gravure latérale du silicium en plasma de SF<sub>6</sub> en fonction du dopage a été menée dans un premier temps sur la plate-forme OPTIMIST, puis, pour confirmation des résultats, sur la plate-forme IAP3.

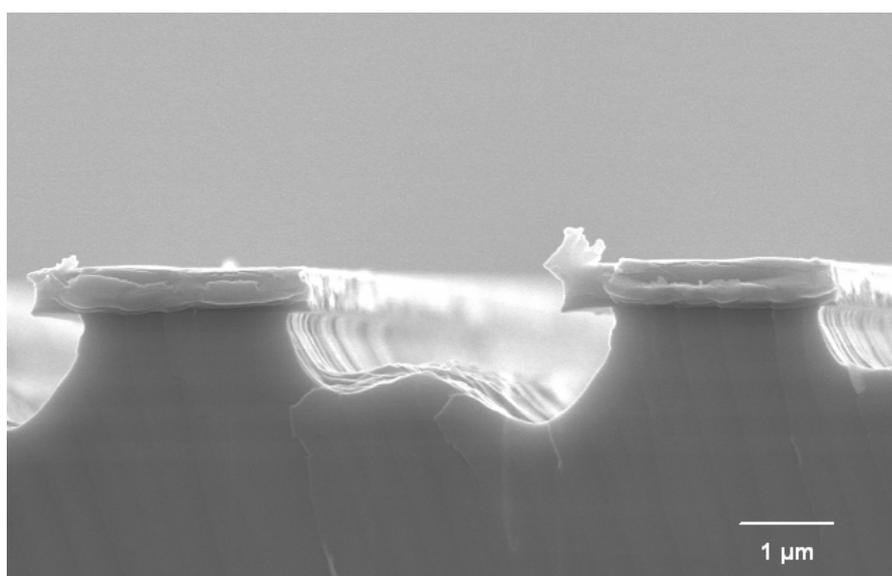
Les conditions opératoires sur la plate-forme OPTIMIST ont été les suivantes :

- ✚ Puissance RF pour la production du plasma fixée à 500 W
- ✚ Pression de SF<sub>6</sub> : 5 mtorr
- ✚ Autopolarisation RF fixée à - 30 V (8 W de puissance RF)
- ✚ Gamme de température explorée : de - 120 à + 120°C
- ✚ Durée de gravure : 5 min.

L'examen des profils de gravure au MEB ont montré que, dans toute la gamme de température explorée, il n'apparaissait strictement aucune différence de gravure latérale entre les couches dopées n<sup>+</sup> et les couches dopées p<sup>+</sup>. Un exemple de profil est présenté sur la Fig. 5.7 où l'on devine à peine le passage d'une couche à la suivante.



(a)



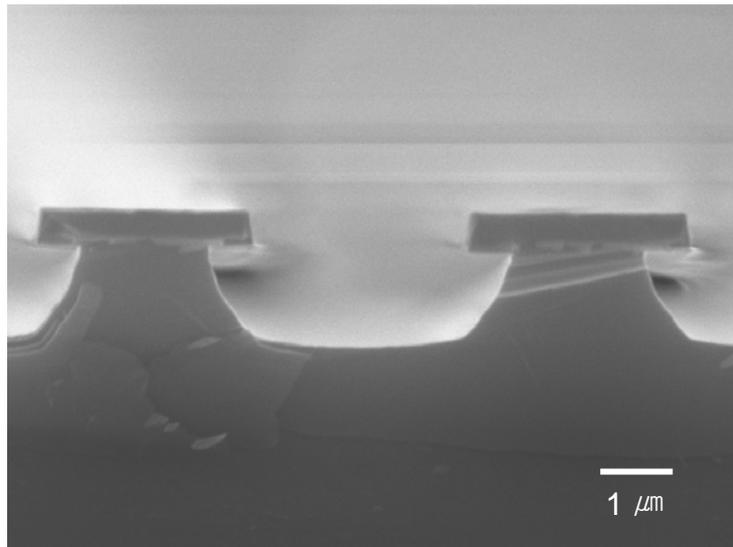
(b)

**Figure 5.7.** Photographies au MEB des profils de gravure de multi-couches n<sup>+</sup>/p<sup>+</sup> obtenus sur la plate-forme OPTIMIST à deux températures distinctes : (a) + 120 °C et (b) - 120 °C.

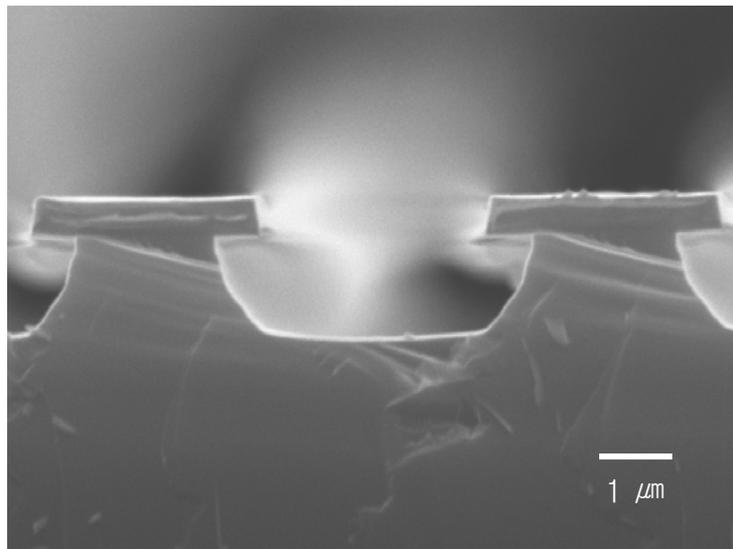
Devant ce résultat inattendu, il a été décidé de le vérifier sur le réacteur micro-onde multi-dipolaire décrit précédemment. Les conditions opératoires sur la plate-forme IAP3 ont été les suivantes :

- ✚ Puissance micro-onde pour la production du plasma fixée à 1000 W
- ✚ Pression de SF<sub>6</sub> : 3 mtorr
- ✚ Autopolarisation RF fixée à - 30 V (10 W de puissance RF)
- ✚ Gamme de température explorée : de - 83,7 à + 30°C
- ✚ Durée de gravure : 3 min.

L'examen au MEB des profils de gravure obtenus montre des résultats identiques, à savoir l'absence de vitesse de gravure latérale différentielle entre couches n<sup>+</sup> et couches p<sup>+</sup> (cf. Fig. 5.8). La confirmation des résultats obtenus sur deux réacteurs différents montre que ce ne sont pas les conditions opératoires qui en sont à l'origine. A l'évidence, le résultat obtenu provient de la nature même du substrat, dont toutes les couches présentent des concentrations de phosphore importantes. Aussi, afin de séparer effets chimiques et effets électriques, des échantillons n<sup>+</sup>/n et p<sup>+</sup>/p ont été préparés pour une nouvelle étude paramétrique.



(a)

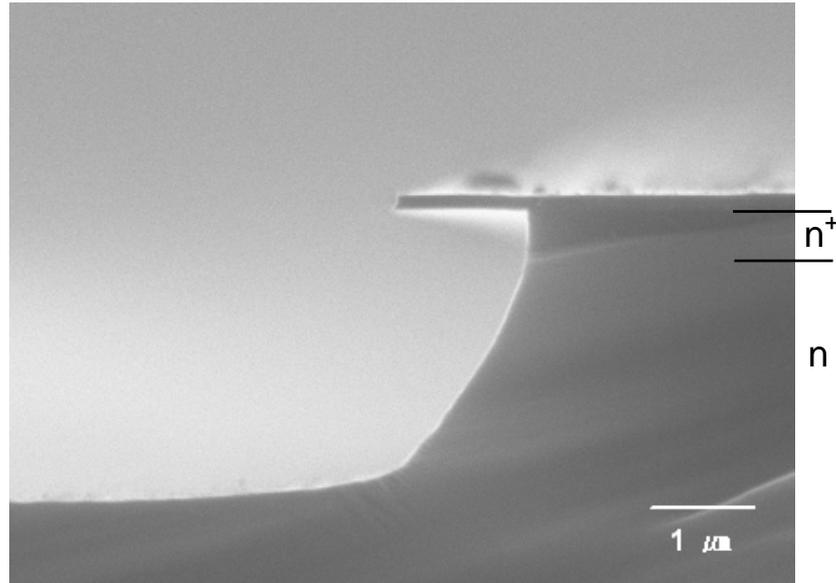


(b)

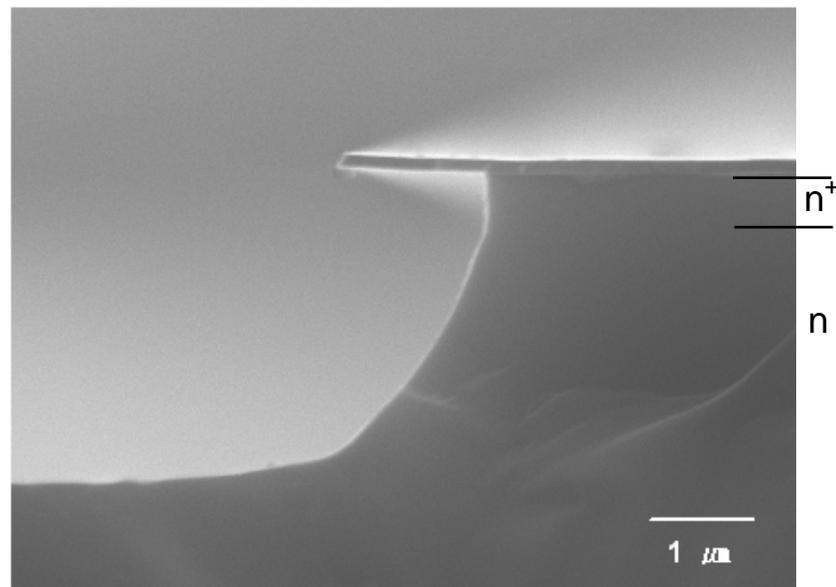
**Figure 5.8.** Photographies au MEB des profils de gravure de multi-couches n<sup>+</sup>/p<sup>+</sup> obtenus sur la plate-forme IAP3 à deux températures distinctes : (a) + 30 °C et (b) - 83,7 °C.

5.2.2. Substrats p<sup>+</sup>/p et n<sup>+</sup>/n (plate-forme IAP3)

Cette nouvelle étude paramétrique a été effectuée sur la plate-forme IAP3 avec les mêmes conditions opératoires que précédemment. Cette fois, on observe bien les tendances citées dans la littérature, à savoir une différence nette de vitesse de gravure latérale entre des couches n<sup>+</sup> et p<sup>+</sup>. On observe, d'une part, qu'il n'y a qu'une faible différence de vitesse de gravure latérale entre le silicium dopé n<sup>+</sup> et le silicium faiblement dopé n (cf. Fig. 5.9), et, d'autre part, que la différence est importante entre le silicium dopé p<sup>+</sup> et le silicium faiblement dopé p (cf. Fig. 5.10).

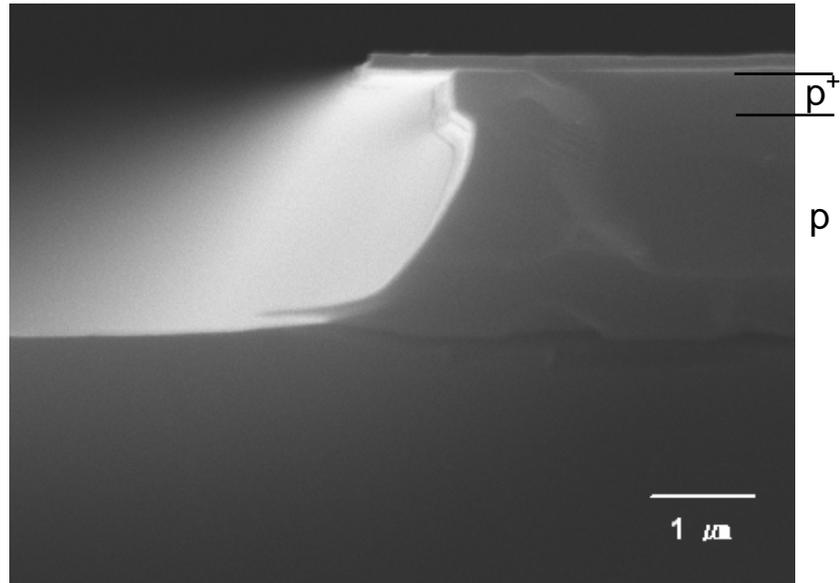


(a)

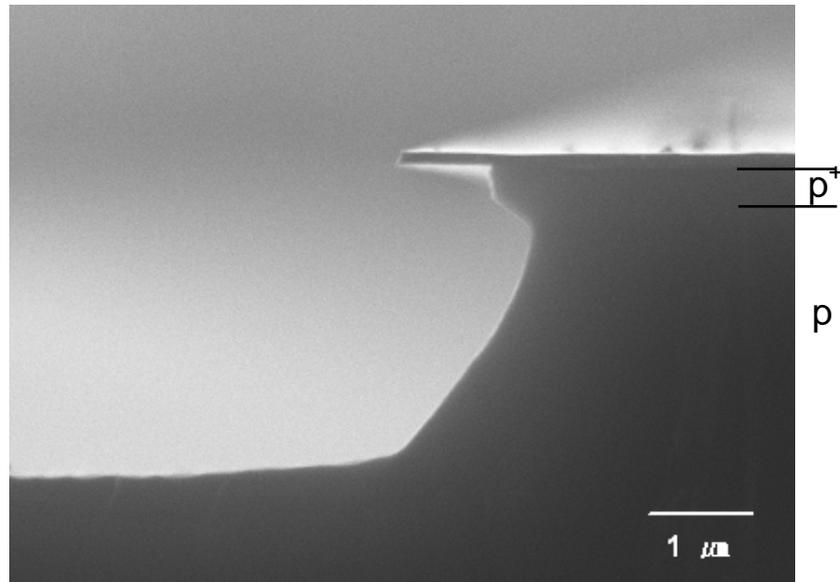


(b)

**Figure 5.9.** Photographies au MEB des profils de gravure de couches n<sup>+</sup>/n obtenus sur la plate-forme IAP3 à deux températures distinctes : (a) + 30 °C et (b) - 83,7 °C.



(a)



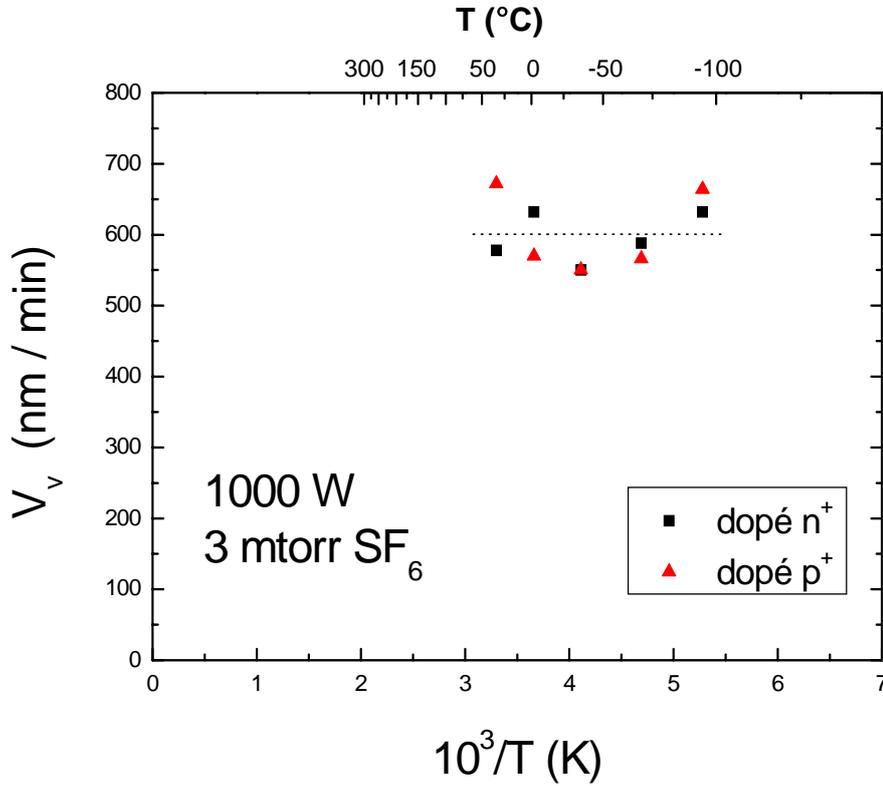
(b)

**Figure 5.10.** Photographies au MEB des profils de gravure de couches p<sup>+</sup>/p obtenus sur la plate-forme IAP3 à deux températures distinctes : (a) + 30 °C et (b) – 83,7 °C.

### 5.3. Résultats et analyse

Les résultats qualitatifs obtenus sur les substrats n<sup>+</sup>/n et p<sup>+</sup>/p sont conformes aux résultats attendus, c'est-à-dire une plus grande cinétique réactionnelle avec le Si dopé n<sup>+</sup> qu'avec le Si dopé p<sup>+</sup>. En supposant le taux de recouvrement en fluor constant (hypothèse du modèle de gravure) sur le fond et les flancs de gravure (cf. Chapitre 2), une différence de vitesse de gravure latérale doit nécessairement apparaître lorsqu'on passe d'une couche n<sup>+</sup> à une couche p<sup>+</sup>.

En revanche, la vitesse de gravure verticale  $V_v$  du silicium doit être indépendante de la température et du dopage (équation 2.27). Pour cela, il est intéressant de tracer l'évolution de la vitesse de gravure verticale du silicium en plasma de SF<sub>6</sub> en fonction de la température et pour tous les dopages (Fig. 5.11). On vérifie bien, aux erreurs expérimentales près, que la vitesse de gravure verticale est, à conditions opératoires constantes pour le plasma, indépendante de la température et du dopage.



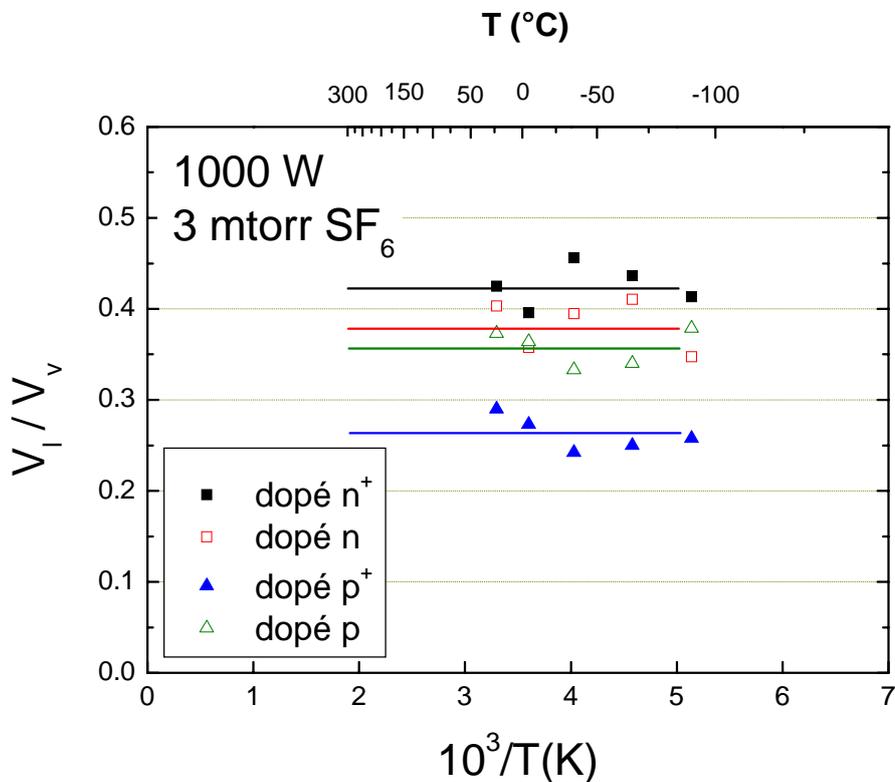
**Figure. 5. 11.** Évolution de la vitesse de gravure verticale du silicium en plasma de SF<sub>6</sub> en fonction de l'inverse de la température et pour différents dopages.

Comme indiqué au Chapitre 3, en gravure plasma, l'exploitation des mesures expérimentales des vitesses de gravure en fonction de la température requiert de tracer le rapport  $V_l / V_v$  des vitesses de gravure latérale et verticale en fonction de  $1 / T$ . Les résultats sont présentés sur la Fig. 5.12. On constate que, dans le domaine de température exploré, le rapport  $V_l / V_v$  est à peu près constant en fonction de la température, aux incertitudes de mesure près ( $\pm 5 \%$ ). Par contre, on vérifie, une fois encore, que le dopage du silicium a une influence significative sur la valeur de  $V_l / V_v$ . Si on se rapporte à la Fig. 3.10 du Chapitre 3, cette valeur de  $V_l / V_v$  a pour expression :

$$V_l / V_v = \alpha / (1 + \beta), \quad (5.3)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont donnés par les équations (3.17) et (3.18). La valeur de  $\alpha$  ne dépend que des conditions opératoires du plasma, tandis que celle de  $\beta = \eta j \tau_0$  ne dépend que du bombardement ionique sur le fond de gravure et du terme pré-exponentiel du temps de réaction  $\tau$ .

Ainsi, comme pour la gravure du silicium par le chlore [60] ou le brome [37], le terme pré-exponentiel de l'activation thermique est lui aussi modifié dans le cas de la gravure par le fluor. Le fait d'être limité vers les basses températures nous empêche de vérifier si l'énergie d'activation  $R$  varie ou non en fonction du dopage.



**Figure. 5. 12.** Rapport  $V_l / V_v$  de la vitesse latérale sur la vitesse de gravure verticale du silicium en plasma de  $SF_6$  en fonction de l'inverse de la température et pour différents dopages.

La synthèse de l'ensemble des résultats connus nous incite à penser que, entre les effets électriques et les effets chimiques, ce sont probablement les effets chimiques qui sont responsables de la différence des cinétiques réactionnelles entre le Si dopé  $n$  et le Si dopé  $p$ . En effet, comme l'énergie d'activation  $R$  ne semble pas dépendre ou très peu du dopage (au moins dans le cas de la gravure du Si par le chlore ou le brome) malgré une variation importante du niveau de Fermi en volume, les indices actuels sont en faveur du facteur chimique. Toutefois, le fait que, lorsqu'on remplace le phosphore par l'arsenic pour le dopage  $n$  du Si, il n'y a pas de modification significative de la réactivité chimique [30], laisse encore la question ouverte sur ce sujet.

#### 5.4. Conclusions sur le chapitre

Ce chapitre consacré à l'étude expérimentale de l'influence du dopage et de la température sur les cinétiques réactionnelles de surface a permis d'aboutir à des conclusions partielles, mais laisse entier la question des mécanismes mis en jeu. Ainsi, pour les substrats multi-couches  $n^+ / p^+$ ,

- $V_1$  est indépendante du type et du taux de dopage et donc de la position du niveau de Fermi en volume
- La présence d'un dopage constant en phosphore suggère un effet chimique prépondérant du phosphore.

Pour les substrats mono-couche  $n^+ / n$  et  $p^+ / p$ ,

- Ce type de substrat permet la séparation des effets chimiques (nature des dopants) et électriques (type et taux de dopage)
- $V_1$  dépend du type et du taux de dopage
- Le terme pré-exponentiel  $\tau_0$  est fonction du type et du taux de dopage, ce qui indique un possible effet chimique

Toutefois, comme il n'a pas pu expérimentalement descendre suffisamment bas en température, il n'a pas été possible de vérifier que l'énergie d'activation  $R$  ne dépend pas du dopage, comme c'est le cas dans les plasmas de chlore ou de brome.



## 6. Influence de la température sur la gravure des polymères en plasma d'oxygène : ré-examen des résultats antérieurs

### 6.1. Principales caractéristiques de la gravure des polymères en plasma d'oxygène

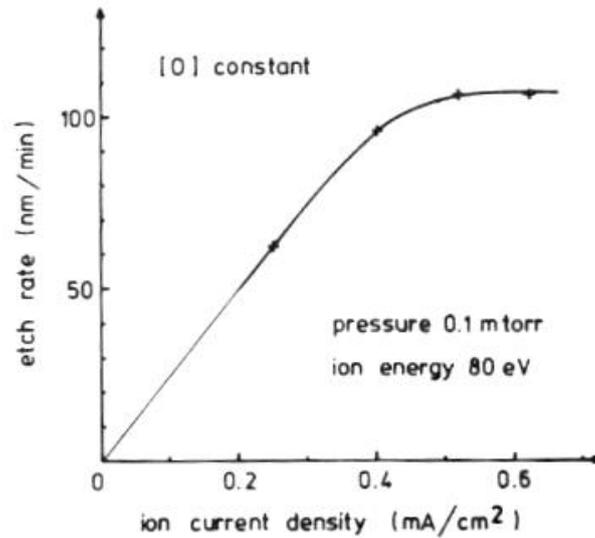
**Généralités.** Une chaîne de polymère est constituée d'un squelette carboné le long duquel sont greffés principalement, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote ou des halogènes. Il est évident que l'étape limitante de la combustion (ou de la gravure) des polymères en plasma d'oxygène est la formation de composés volatils entre le carbone et l'oxygène car, premièrement, le carbone est le seul élément chimique du polymère qui n'est pas intrinsèquement volatil ; et deuxièmement, ce sont les liaisons carbone-carbone qui assurent la stabilité des chaînes polymères. Par conséquent, nous pouvons supposer que l'oxydation rapide des éléments chimiques volatils et des groupements (H, OH ...) greffés le long de la chaîne du polymère est suivie, après leur élimination, par l'attaque, plus lente, du squelette carboné du polymère.

**Produits de réaction.** Les principaux produits de réaction de la gravure des polymères en plasma d'oxygène identifiés par spectrométrie de masse sont  $H_2O$ ,  $CO$  et  $CO_2$  [75,76]. A température ambiante (300 K), dans la gamme de pression d'une décharge d'oxygène classique, le seul produit de réaction stable du carbone avec l'oxygène est  $CO_2$ , comme l'a montré l'étude de l'équilibre thermodynamique du système carbone / oxygène [40]. Toutefois, à basse pression,  $CO$  ne devient un produit de réaction important de la gravure du carbone [77,78] qu'au dessus de 400 K (130°C). Ainsi, même si  $CO$  est un produit de réaction formé dans des conditions hors équilibre thermodynamique, e.g. sous bombardement ionique ou sous flux de photons UV,  $CO_2$  peut être considéré comme le seul produit de réaction spontané de la gravure chimique du carbone en plasma d'oxygène à température ambiante.

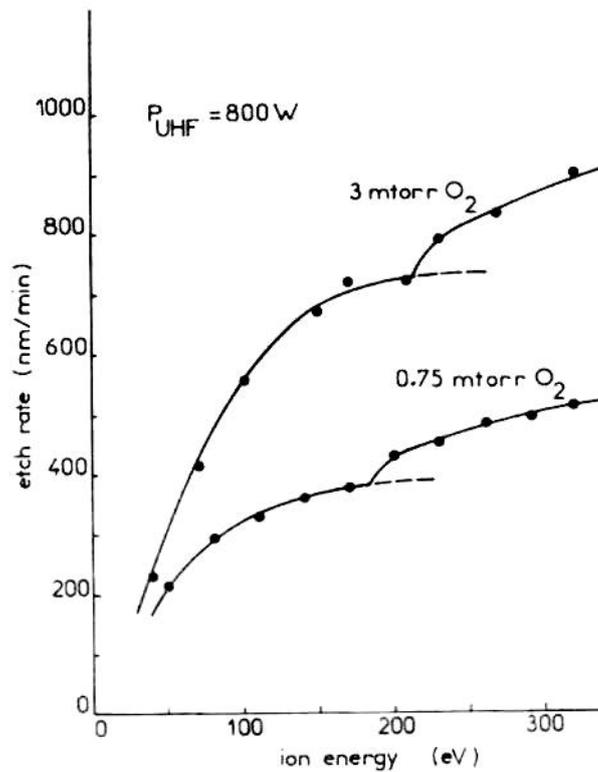
**Cinétique de gravure.** L'évolution de la vitesse de gravure des polymères en fonction de l'un quelconque des paramètres d'interaction plasma-surface (concentration en oxygène atomique, courant de bombardement ionique, énergie des ions) montre une variation d'abord proportionnelle avec le paramètre considéré, suivie d'une saturation [79]. A titre d'exemple, la Fig. 6.1 montre l'évolution de la vitesse de gravure d'une résine photosensible en fonction de la densité de courant de bombardement ionique, à énergie d'ions et concentration en oxygène atomique constantes [80]. Ce comportement est caractéristique des systèmes où l'adsorption des atomes est de type monocouche. Les cinétiques de gravure peuvent alors être calculées en faisant  $s = 1$  dans les équations (II.2) et (II.3)

En ce qui concerne l'évolution de la vitesse de gravure en fonction de l'énergie des ions [81], à concentration en oxygène atomique et densité de courant de bombardements ioniques constants (Fig. 6.2), elle comporte bien une variation linéaire suivie d'une saturation, mais présente surtout une variation en marche d'escalier de la vitesse de gravure, une fois la saturation atteinte. En fait, ce

comportement, mis en évidence pour la première fois par Heidenreich et al. [82] en plasma d'oxygène, a été aussi mis à nouveau en évidence, par exemple dans la gravure des polymères en plasma de  $N_2O$  [80], ou de  $SF_6$  [83].



**Figure. 6. 1.** Évolution de la vitesse de gravure d'une résine photosensible en plasma d'oxygène en fonction de la densité de courant de bombardement ionique à énergie de bombardement ionique et concentration d'oxygène atomique constant (référence [80]).



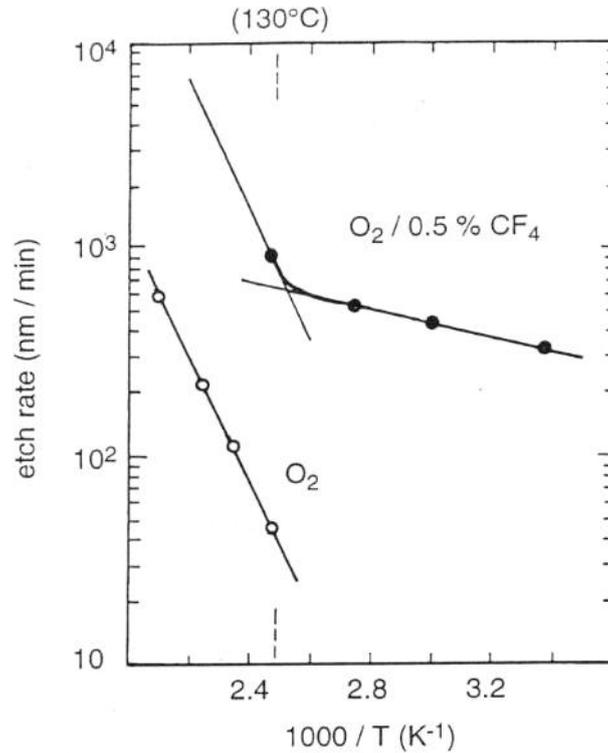
**Figure. 6. 2.** Évolution de la vitesse de gravure d'une résine photosensible en plasma d'oxygène en fonction de l'énergie de bombardement ionique et de la pression du plasma concentration d'oxygène atomique constantes (référence [81]).

**Anisotropie de gravure.** Diverses études paramétriques ont montré la difficulté d'obtenir une anisotropie de gravure parfaite en plasma d'oxygène, même sous des conditions du plasma extrêmes de très faible recouvrement [83]. La gravure latérale résiduelle observée, qui est pratiquement indépendante de la température, a été principalement attribuée à la désorption de CO induite par les photons de la surface polymère. Suivant cette hypothèse, parce que la formation du CO adsorbé est simplement le résultat de l'adsorption de l'oxygène sur les chaînes polymères, la désorption de CO induite par les photons peut donc se produire même à très faible concentration d'oxygène dans le plasma : il n'existe donc pas de seuil de recouvrement en oxygène pour la désorption de CO induite par les photons [83]. Cette hypothèse de gravure induite a été confirmée ensuite par des études ciblées sur cet aspect [84,85].

Ce comportement démontre la difficulté de la réalisation des profils anisotropes parfaits. Il est clair que le seul moyen d'obtenir l'anisotropie parfaite est d'éviter la désorption de CO par les photons via la passivation des flancs [78]. Dans les plasmas de l'oxygène pur et en l'absence de re-déposition des matériaux du masque, la passivation des flancs avec H<sub>2</sub>O, un grand produit de réaction du polymère, peut être obtenue à -100 °C, comme démontré théoriquement et expérimentalement [78,79].

## 6.2. Énergies d'activation thermique

En l'absence de bombardement ionique, c'est-à-dire en plasma différé, différents auteurs ont étudié l'activation thermique de la gravure des polymères par les atomes d'oxygène [92-95]. Les valeurs d'énergie d'activation thermique déduites des courbes d'Arrhénius, généralement obtenues au-dessus de 130°C, se situent autour de 0,5 eV. Toutefois, au dessous de 130°C, l'énergie d'activation tombe à une valeur de l'ordre de 0,07 eV [77] comme indiqué sur la Fig. 6.3. Cette différence d'énergie d'activation a été attribuée à l'apparition de CO comme produit de réaction au delà de 130°C [78].

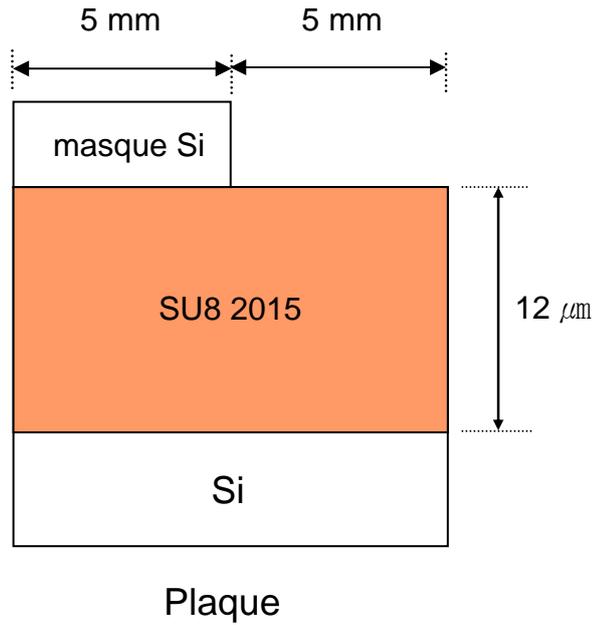


**Figure 6. 3.** Évolution de la vitesse de gravure du polyimide dans les plasmas à base d'oxygène en fonction de l'inverse de la température (référence [77]).

### 6.3. Étude expérimentale de la gravure des polymères en plasma d'oxygène

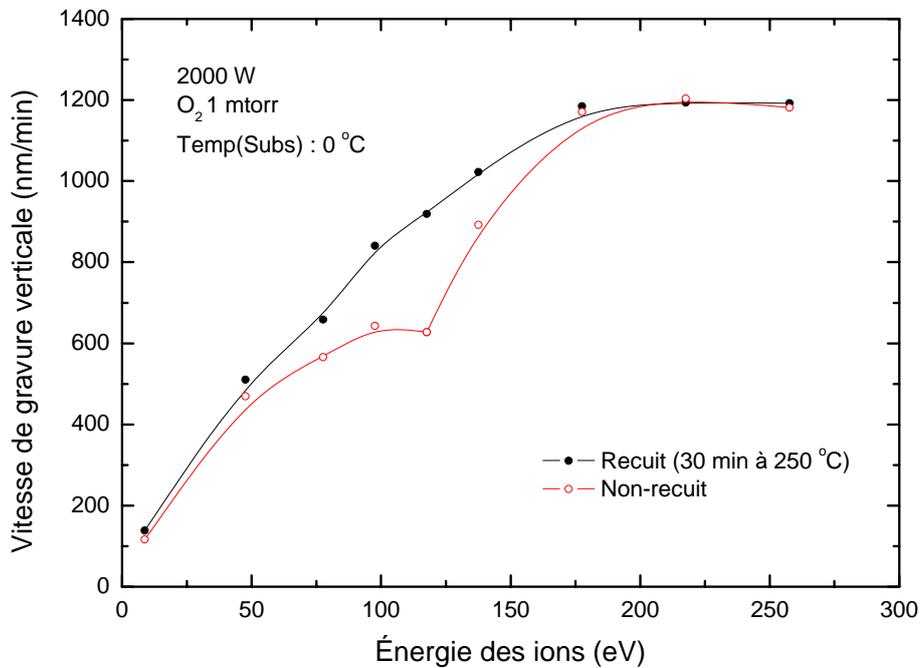
#### 6.3.1. Cinétiques de gravure

Pour essayer de comprendre les résultats antérieurs, une étude paramétrique de la vitesse de gravure d'un polymère (SU8 2015, MICROCHEM) déposé en forte épaisseur (12  $\mu\text{m}$ ), toujours dans les mêmes conditions (La pression d'oxygène 1 mtorr et la puissance micro-onde du plasma 800 et 2000 W), a été effectuée en fonction de l'énergie, à différentes températures, et avec ou sans recuit. Il faut noter que la température est maintenue constante grâce au contact thermique assuré entre substrat et porte-substrat. L'échantillon pour la vitesse de gravure verticale du polymère est schématisé sur la Fig. 6.4.



**Figure. 6. 4.** Schéma d'échantillon pour la vitesse de gravure verticale du polymère

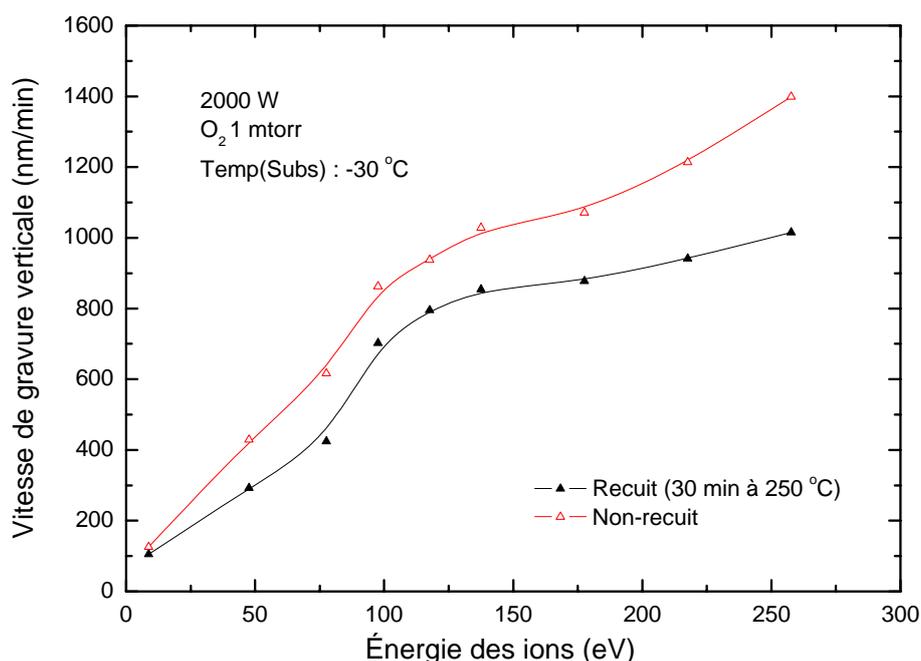
La Fig. 6.5 montre l'évolution de la vitesse de gravure verticale en fonction de l'énergie pour une résine non-recuite à 0°C. On observe dans ce cas la variation en marche d'escalier déjà observée par de nombreux auteurs. Comme suggéré par l'étude bibliographique précédente, il est clair que, sous l'effet du bombardement, la résine est probablement transformée, d'où cet accident dans la vitesse de gravure.



**Figure. 6. 5.** Évolution de la vitesse de gravure du polymère avec (30 min à 250°C) ou sans recuit en plasma d'oxygène en fonction de l'énergie de bombardement ionique à température constante (0°C). La pression d'oxygène est 1 mtorr et la puissance micro-onde du plasma 2000 W.

Pour stabiliser la résine, on l'a soumise à un recuit de 250°C pendant 30 minutes. Cette fois, on n'observe plus d'accident dans la variation de vitesse de gravure (Fig. 6.5).

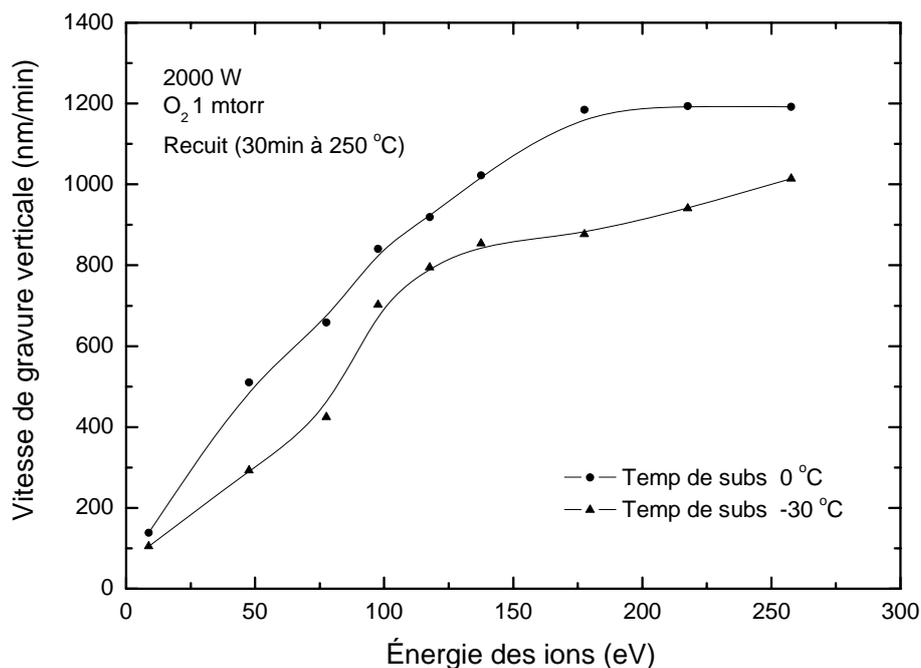
Dans une seconde comparaison (Fig. 6.6), la gravure est effectuée à -30°C sur une résine non recuite et une résine recuite. Cette fois, on n'observe plus d'accident dans les deux cas, mais la vitesse de gravure recuite est plus lente que pour la résine non recuite. Cette comparaison montre bien, en tout cas, le rôle important des propriétés visco-élastiques de la résine dans son comportement en gravure [86-88].



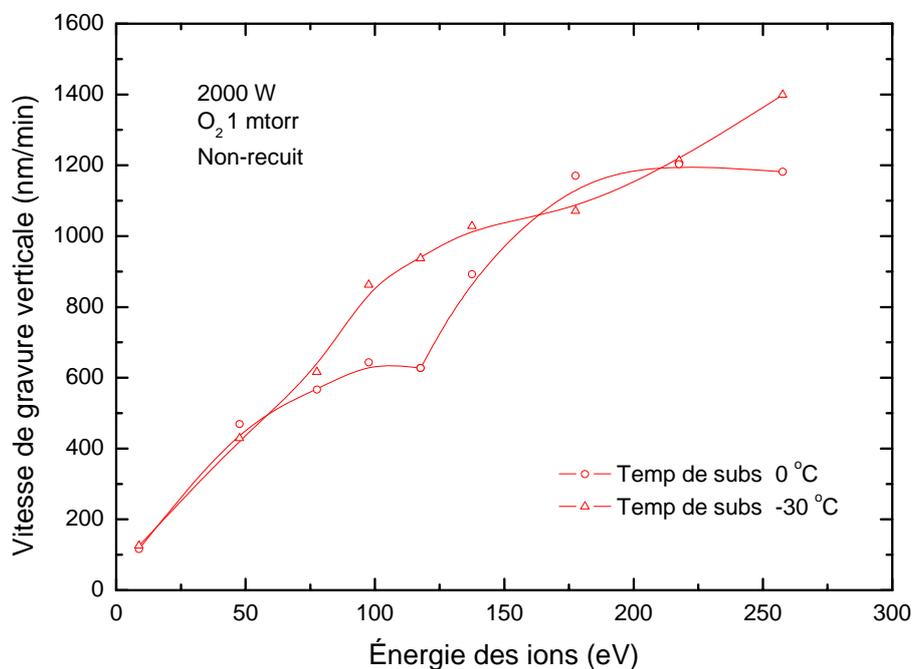
**Figure. 6. 6.** Évolution de la vitesse de gravure du polymère avec (30 min à 250°C) ou sans recuit en plasma d'oxygène en fonction de l'énergie de bombardement ionique à température constante (- 30°C). La pression d'oxygène est 1 mtorr et la puissance micro-onde du plasma 2000 W.

Sur les Figs. 6.7 et 6.8, on a rassemblé les résultats suivant que les résines ont été recuites ou non recuites (Fig. 6.8). Pour les résines recuites (Fig. 6.7), la vitesse de gravure augmente lorsque la température augmente, alors que pour les résines non recuites (Fig. 6.8), la tendance s'inverse plutôt, bien que moins nette dans nos conditions opératoires.

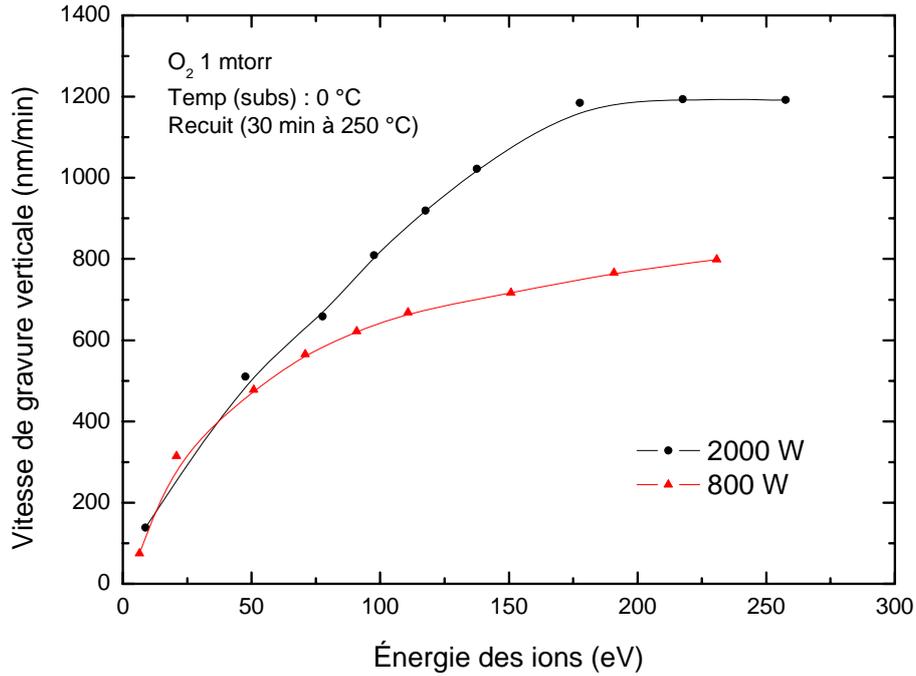
La Fig. 6.9 montre l'évolution des vitesses de gravure à 0°C de résines recuites en fonction de l'énergie. Cette évolution est typique d'un système où l'adsorption est de type monocouche avec une vitesse de gravure qui sature à des paliers de vitesse de gravure dont la valeur croît avec le courant de bombardement ionique, donc avec la puissance micro-onde.



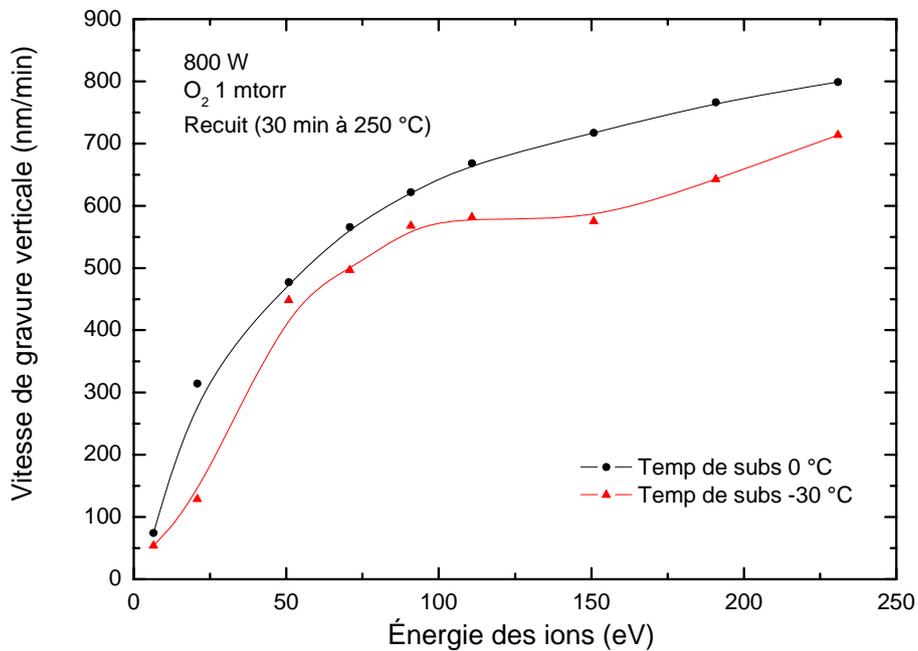
**Figure. 6. 7.** Évolution de la vitesse de gravure du polymère recuit (30 min à 250°C) en plasma d'oxygène en fonction de l'énergie de bombardement ionique aux différentes températures (0°C et -30°C). La pression d'oxygène est 1 mtorr et la puissance micro-onde du plasma 2000 W.



**Figure. 6. 8.** Évolution de la vitesse de gravure du polymère non recuit en plasma d'oxygène en fonction de l'énergie de bombardement ionique aux différentes températures (0°C et -30°C). La pression d'oxygène est 1 mtorr et la puissance micro-onde du plasma 2000 W.

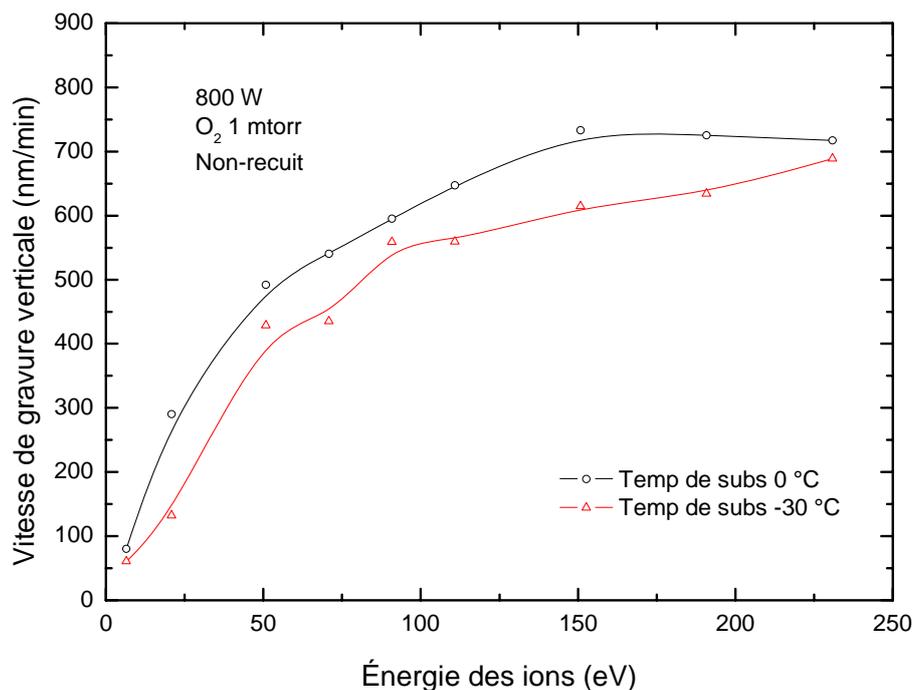


**Figure. 6. 9.** Évolution de la vitesse de gravure du polymère recuit (30 min à 250°C) en plasma d'oxygène en fonction de l'énergie de bombardement ionique à 0°C et différentes puissances micro-onde (2000 W et 800 W). La pression d'oxygène est 1 mtorr.

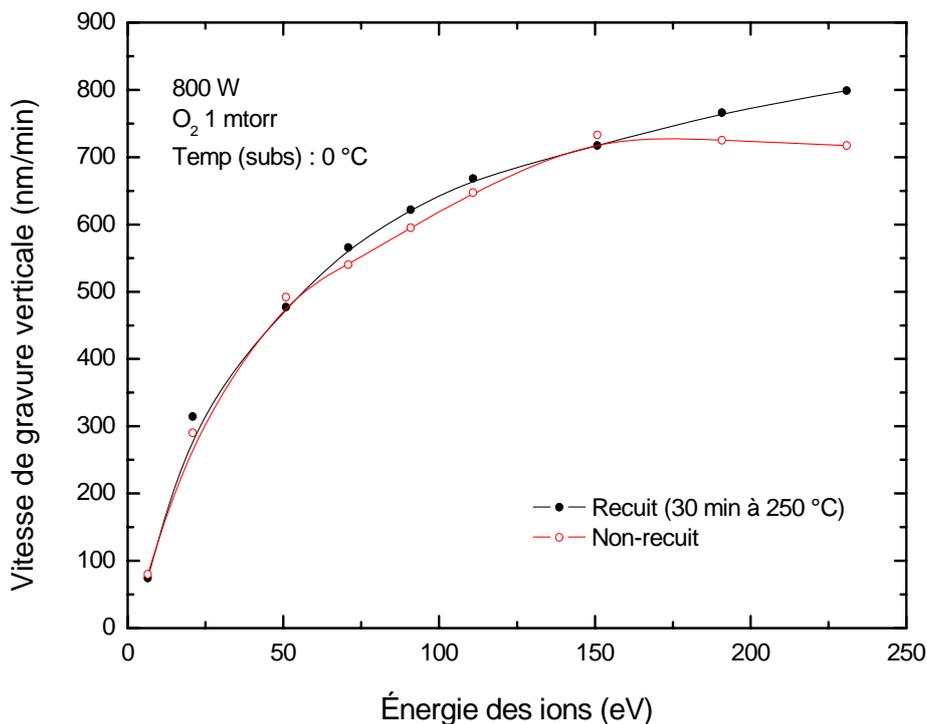


**Figure. 6. 10.** Évolution de la vitesse de gravure du polymère recuit (30 min à 250°C) en plasma d'oxygène en fonction de l'énergie de bombardement ionique aux différentes températures (0°C et -30°C). La pression d'oxygène est 1 mtorr et la puissance micro-onde du plasma 800 W.

La Fig. 6.10 montre la vitesse de gravure du polymère recuit en fonction de l'énergie de bombardement ionique pour deux températures. Il y a bien, comme à 2000 W, (Fig. 6.7), une augmentation nette de la vitesse avec la température. Pour un polymère non recuit (Fig. 6.11) à 800 W, il n'y a pas de diminution de vitesse comme observée à 2000 W (Fig. 6.8) lorsque la température augmente.

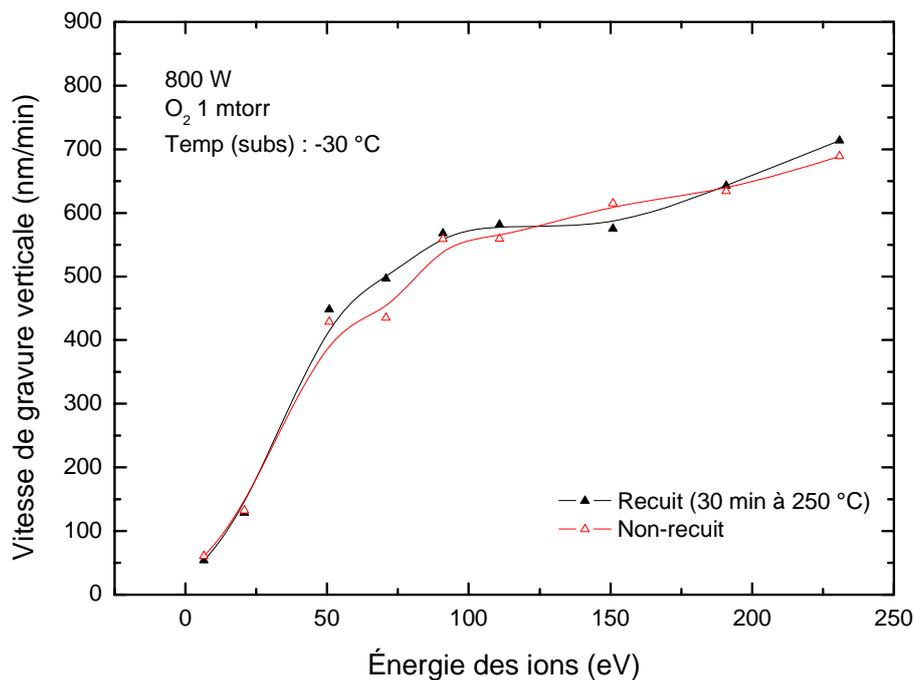


**Figure. 6. 11.** Évolution de la vitesse de gravure du polymère non recuit en plasma d'oxygène en fonction de l'énergie de bombardement ionique aux différentes températures (0°C et -30°C). La pression d'oxygène est 1 mtorr et la puissance micro-onde du plasma 800 W.



**Figure. 6. 12.** Évolution de la vitesse de gravure du polymère avec (30 min à 250°C) ou sans recuit en plasma d'oxygène en fonction de l'énergie de bombardement ionique à température constante (0°C). La pression d'oxygène est 1 mtorr et la puissance micro-onde du plasma 800 W.

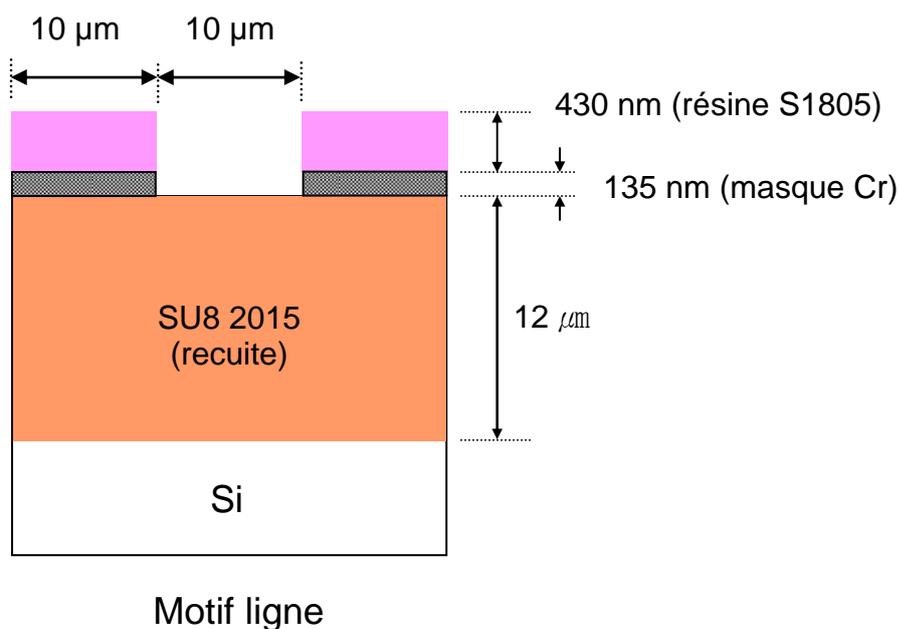
La Fig. 6.12 montre les vitesses de gravure d'un polymère recuit et non recuit en fonction de l'énergie de bombardement ionique à 0°C. On constate que la marche observée à 2000 W (Fig. 6.6) est presque complètement escamotée. Le fait que la marche de vitesse soit très atténuée montre le rôle de l'intensité du bombardement ionique dans l'apparition de celle-ci dans les résines non stabilisées. En revanche, on constate qu'à - 30°C, sous faible bombardement ionique, il n'y a plus de différence entre polymère recuit et non-recuit (Fig. 6.13). Ce résultat montre le rôle important de la température et du bombardement dans le comportement des polymères en gravure plasma.



**Figure. 6. 13.** Évolution de la vitesse de gravure du polymère avec (30 min à 250°C) ou sans recuit en plasma d'oxygène en fonction de l'énergie de bombardement ionique à température constante (- 30°C). La pression d'oxygène est 1 mtorr et la puissance micro-onde du plasma 800 W.

### 6.3.2. Anisotropie de gravure

Pour l'étude de l'anisotropie de gravure, il est préférable de tracer, comme dans le cas du silicium, le rapport  $V_l / V_v$  des vitesses latérale et verticale en fonction de l'inverse de la température sur des motifs avec masques (Chapitre 5.1.3). L'échantillon est schématisé sur la Fig. 6.14.

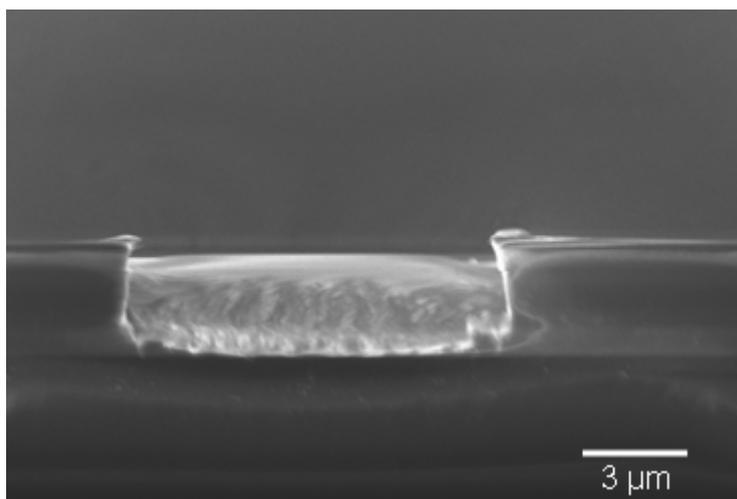


**Figure. 6. 14.** Schéma d'échantillon pour la vitesse de gravure verticale du polymère

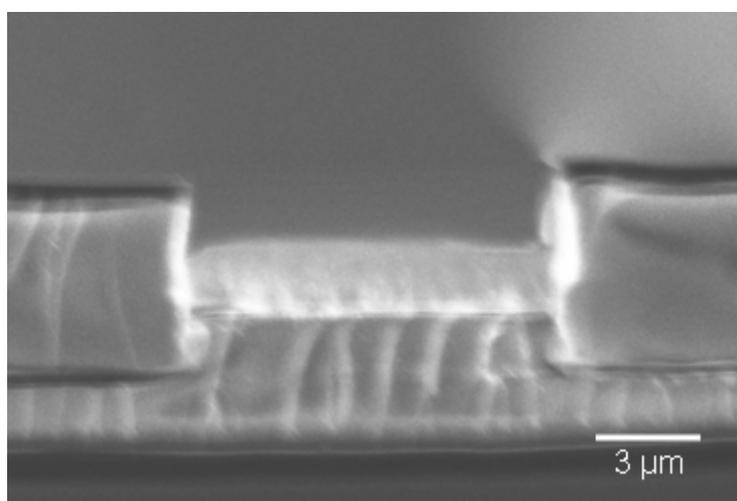
Sur la Fig. 6.15, on peut constater les profils de gravure du polymère recuit (30 min à 250°C) en plasma d'oxygène  $O_2$  en fonction de l'inverse de la température : (a) 0°C ; (b) - 30°C. La pression d'oxygène est 1 mtorr et la puissance micro-onde du plasma 800 W. L'auto-polarisation RF est - 30 V (30 W).

On vérifie ainsi, sur la Fig. 6.16, que, comme indiqué dans la littérature, on ne peut atteindre une anisotropie parfaite, l'écart par rapport à l'anisotropie parfaite étant dû à la gravure assistée par photons UV. Un indice supplémentaire en faveur de cette hypothèse est que la gravure juste sous le masque de Cr est quasi-nulle (masque opaque aux photons), alors que, dans les études antérieures avec masque  $SiO_2$ , la gravure latérale était maximale sous le masque.

Enfin, bien que la courbe soit incomplète (Fig. 6.16), la détermination par ajustement de l'énergie d'activation  $R$  de la gravure spontanée (vitesse latérale) dans le domaine des températures accessibles expérimentalement (+ 30 à - 83°C), conduit à une valeur de l'ordre de  $R = + 0, 19$  eV, en désaccord avec les valeurs de la littérature.

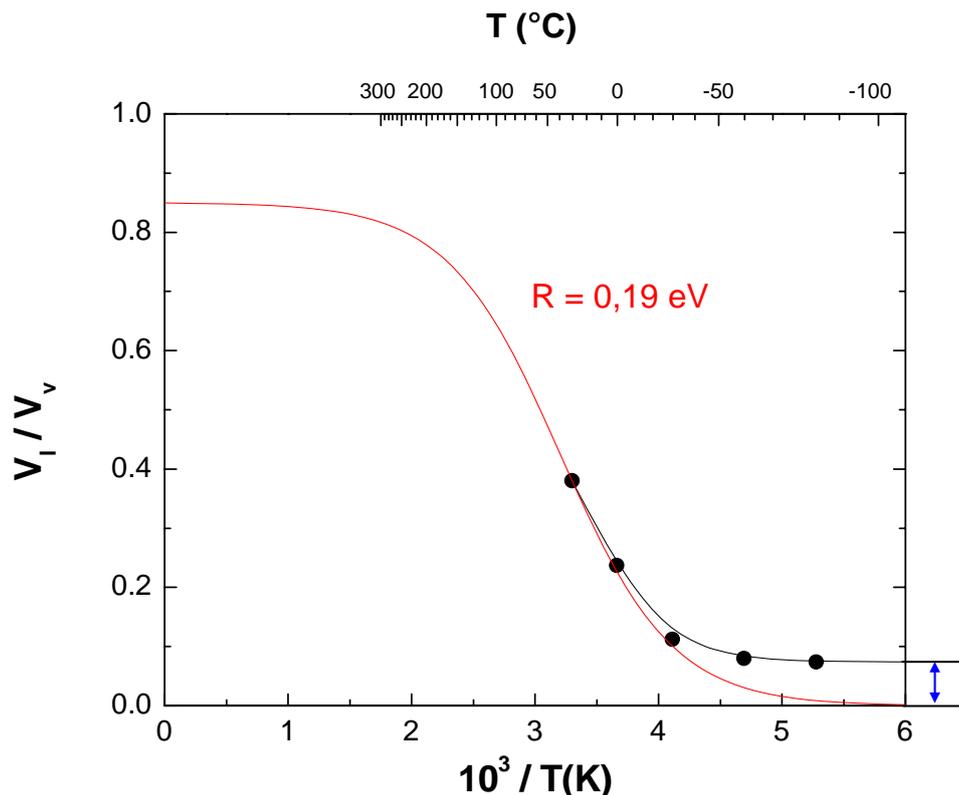


(a)



(b)

**Figure 6.15.** Profils de gravure du polymère recuit (30 min à 250°C) en plasma d'oxygène  $O_2$  en fonction de l'inverse de la température : (a) 0°C ; (b) - 30°C. La pression d'oxygène est 1 mtorr et la puissance micro-onde du plasma 800 W. L'auto-polarisation RF est - 30 V (30 W).



**Figure. 6. 16.** Rapport  $V_l / V_v$  de la vitesse latérale sur la vitesse de gravure verticale du polymère recuit (30 min à 250°C) en plasma d'oxygène  $O_2$  en fonction de l'inverse de la température. La pression d'oxygène est 1 mtorr et la puissance micro-onde du plasma 800 W. L'auto-polarisation RF est - 30 V (30 W).

#### 6.4. Conclusions sur le chapitre

L'étude expérimentale de la gravure des polymères recuits et non recuits en plasma d'oxygène a montré que, suivant les conditions opératoires, la vitesse de gravure des polymères non recuits présentaient ou non des accidents importants (variation en marche d'escalier), accidents dus très probablement à une transformation du polymère. L'étude paramétrique a en outre mis en évidence que le bombardement ionique et la température sont les paramètres influençant la transformation des polymères, ce qui confirme les résultats des études antérieures (rôle des propriétés visco-élastiques des polymères).

L'étude de l'évolution de l'anisotropie de gravure en fonction de la température a aussi mis en évidence qu'une isotropie résiduelle subsiste à basse température, due vraisemblablement aux photons UV. En conséquence, l'obtention d'une anisotropie de gravure unité nécessite de recourir à une gravure avec passivation latérale contrôlée. Cette étude fait l'objet du prochain chapitre.

## 7. Effets de température dans les procédés de gravure anisotrope des polymères par passivation latérale contrôlée

Récemment, on observe un renouveau croissant vers les polymères pour le transfert de motifs en lithographie haute définition, pour leur faible absorption optique [89] et la facilité de fabrication de dispositifs complexes [90]. Pourtant, diverses études paramétriques ont montré la difficulté d'obtenir une anisotropie de gravure parfaite, même sous les conditions du plasma extrêmes (voir chapitre 6.1.2). Afin d'éviter la gravure latérale sous le masque, une solution possible est de procéder par passivation des flancs au cours du processus plasma. L'introduction d'un gaz de passivation favorise le développement d'une mince couche protectrice sur les flancs afin de supprimer la gravure chimique spontanée par l'oxygène et empêcher ainsi son élargissement excessif. Ce Chapitre 7 comporte donc une étude des effets de température dans les procédés de gravure anisotrope des polymères par passivation latérale contrôlée.

### 7.1. Étude bibliographique des effets de température en gravure par passivation latérale

#### 7.1.1. Gravure des polymères en plasma $SO_2/O_2$ et $CO/O_2$ (bibliographie)

Rahmanian et al [91], ont mis au point un procédé de gravure anisotrope, avec facteur de forme élevé (18:1) avec le polymère perfluorocyclobutyl (PFCB) avec des tranchées aussi étroites que 800 nm en utilisant la gravure par  $CO/O_2$  dans un plasma à couplage inductif (ICP). L'anisotropie est atteinte par la passivation des flancs du carbone à + 10°C. Toutefois, cette largeur de tranchée de 800 nm a été obtenue avec un masque d'aluminium avec des motifs de 250 nm de large. Autrement dit, un élargissement latéral de 550 nm est apparu au cours du procédé de gravure.

Dans l'étude de Pons et al. [92], les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant le  $SO_2 / O_2$ , chimie où le plasma dissocie  $SO_2$  de façon à produire du soufre S qui provoque la passivation des parois latérales du polymère par dépôt de soufre libre et / ou formation de liaisons C-S.

Ohkuni et al. [93] ont étudié des mélanges à base d'oxygène  $O_2$  en y ajoutant  $N_2$ , He,  $CHF_3$ ,  $Cl_2$ , HBr et  $SO_2$  pour la gravure de matériaux organiques en plasma ICP. Il est démontré que le contrôle précis de la dimension critique (CD) et une bonne sélectivité peuvent être obtenus à partir de la chimie du gaz  $SO_2$ .

Huang et al. [94] ont obtenu un facteur de forme de 18:1 et une sélectivité 2,5:1 dans le plasma  $SO_2 / O_2$ . Ha et al. [95] ont comparé les réactions entre les plasmas  $O_2 / N_2$ ,  $O_2 / CO$  et  $O_2 / SO_2$ . Ils ont montré que, à la température de - 10°C, le plasma  $O_2 / SO_2$  donne des bons profils.

#### 7.1.2. Modélisation de la passivation latérale

La modélisation de la gravure latérale est difficile car elle résulte de l'équilibre entre la formation de la couche de passivation et son élimination par réaction spontanée. Il faut donc connaître les cinétiques

de dépôt ou de formation de la couche de passivation et de sa gravure spontanée durant le processus de gravure. Cela implique donc de connaître parfaitement le mécanisme de formation de cette couche de passivation et des mécanismes de gravure ou d'élimination de cette couche. Ici, l'objectif, moins ambitieux, est d'essayer de voir comment évaluer expérimentalement le pouvoir de passivation d'une chimie donnée.

## 7.2. Gravure des polymères en plasma de CO / O<sub>2</sub>

### 7.2.1. Principe de la gravure des polymères en plasma de CO / O<sub>2</sub>

Le carbone étant un élément entrant dans la composition de tout polymère, réaliser une couche de passivation en carbone permet d'éviter tout problème de contamination. Lors de la gravure d'un polymère en oxygène, les produits de réaction majoritaires sont les suivants : H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et CO [96]. En se basant sur les graphiques montrant l'évolution de la pression de vapeur en fonction de la température, le tableau suivant peut être obtenu :

Élément	Température pour une pression de vapeur de 0,1 Pa (pression du plasma)
H <sub>2</sub> O	173 K (- 100°C)
CO	36 K (- 237°C)
CO <sub>2</sub>	109 K (- 164°C)

**Tableau I.** Température pour une pression de vapeur de 0,1 Pa.

Calculées à partir de l'équation d'Antoine. Les coefficients ont été récupérés sur internet :

CO : <http://www.clarkson.edu/~wilcox/extut.htm>

CO<sub>2</sub> : <http://chemengineer.about.com/library/weekly/aa071497.htm>

Les moyens à mettre en œuvre pour des températures aussi basses étant coûteux et peu commodes, nous nous sommes appuyés sur une autre méthode. En effet, en utilisant un mélange de gaz CO / O<sub>2</sub>, on introduit une proportion de carbone significative dans le plasma. Une couche de carbone peut alors se déposer sur le substrat et bloquer la cinétique de gravure spontanée par l'oxygène si la vitesse de dépôt du carbone est plus rapide que sa gravure spontanée avec l'oxygène atomique O. Le bombardement ionique empêchant la formation de la couche de carbone sur le fond de gravure (gravure induite), seuls les flancs se retrouvent donc couverts de carbone. On peut alors espérer obtenir une gravure anisotrope avec passivation latérale contrôlée avec des facteurs de forme élevés. Le principe de cette gravure est schématisé sur la Fig. 7.1.

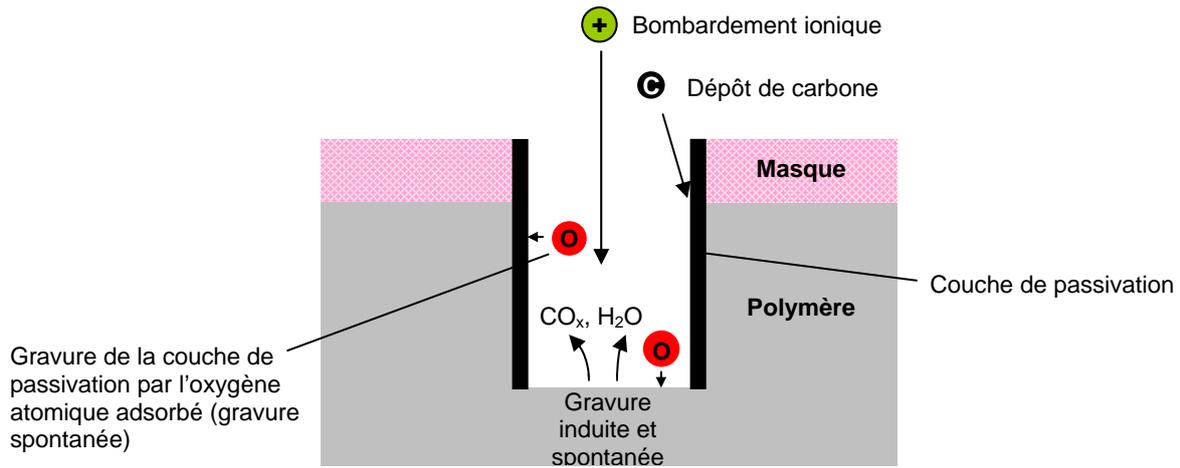


Figure 7.1. Schéma de principe de la gravure en plasma de mélange CO / O<sub>2</sub>.

### 7.2.2. Comportement prévisionnel de la gravure

Le dépôt de carbone à partir de CO selon la réaction :

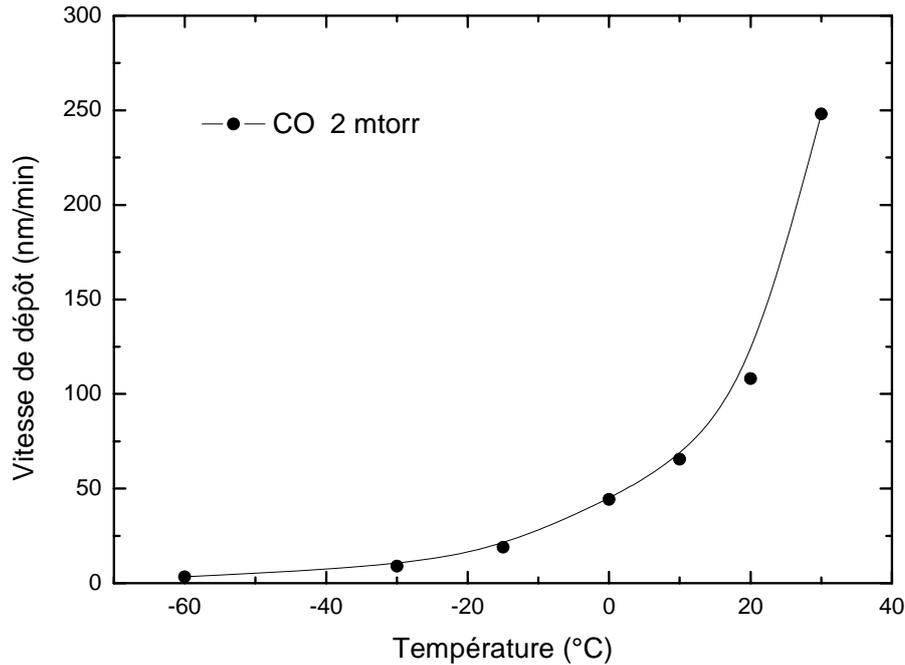


est connue universellement sous le nom de réaction de Boudouard. L'étude thermodynamique de cette réaction montre que, dans nos conditions opératoires [40], la réaction est complète et donne un dépôt de carbone et CO<sub>2</sub> comme produit de réaction gazeux. Autrement dit, les chances sont bonnes de pouvoir réaliser des gravures anisotropes par passivation latérale de carbone. L'étude expérimentale confirmera ou infirmera cet espoir.

### 7.2.3. Étude expérimentale paramétrique

La première chose à vérifier est la possibilité de réaliser un dépôt de carbone à partir d'un plasma de CO, sous bombardement ionique aussi faible que possible pour se rapprocher des conditions de dépôt sur les parois latérales. Pour ces raisons, le dépôt est réalisé pleine plaque, sur résine, au potentiel flottant, et nous avons mesuré la vitesse de dépôt à partir de marches. Le résultat est présenté sur la Fig. 7.2. Alors qu'on pensait obtenir une vitesse de dépôt à peu près constante (à conditions opératoires du plasma constantes), on observe que la vitesse de dépôt croît lorsque la température augmente.

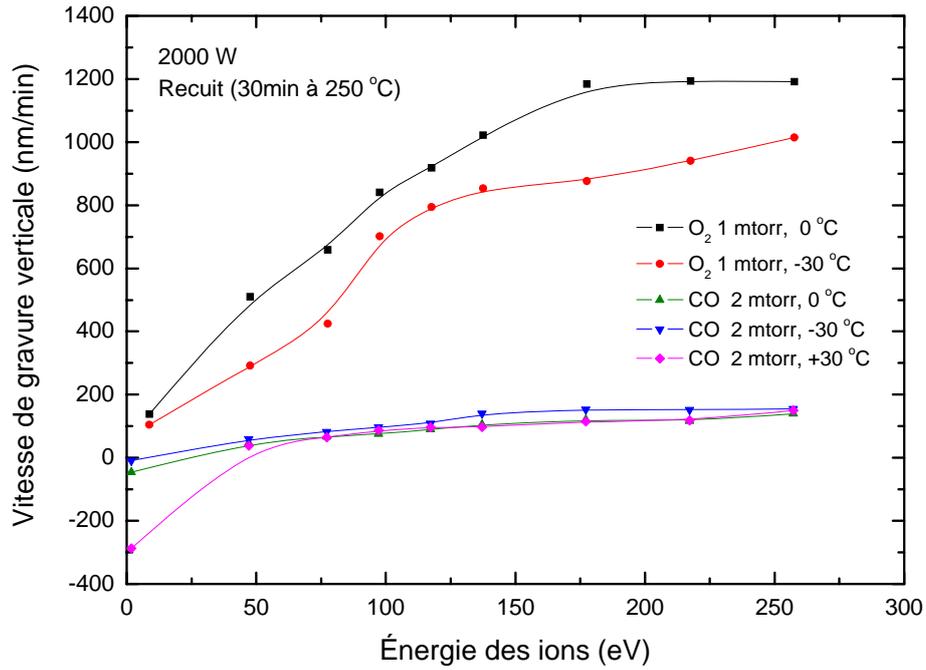
Ce résultat montre une fois encore, que même si l'étude thermodynamique montre que la réaction est possible, elle ne nous renseigne en rien sur les cinétiques. En l'occurrence, la cinétique de dépôt diminue fortement lorsque la température décroît. Autrement dit, il est nécessaire de réaliser une étude paramétrique complète de ce procédé de passivation pour le valider.



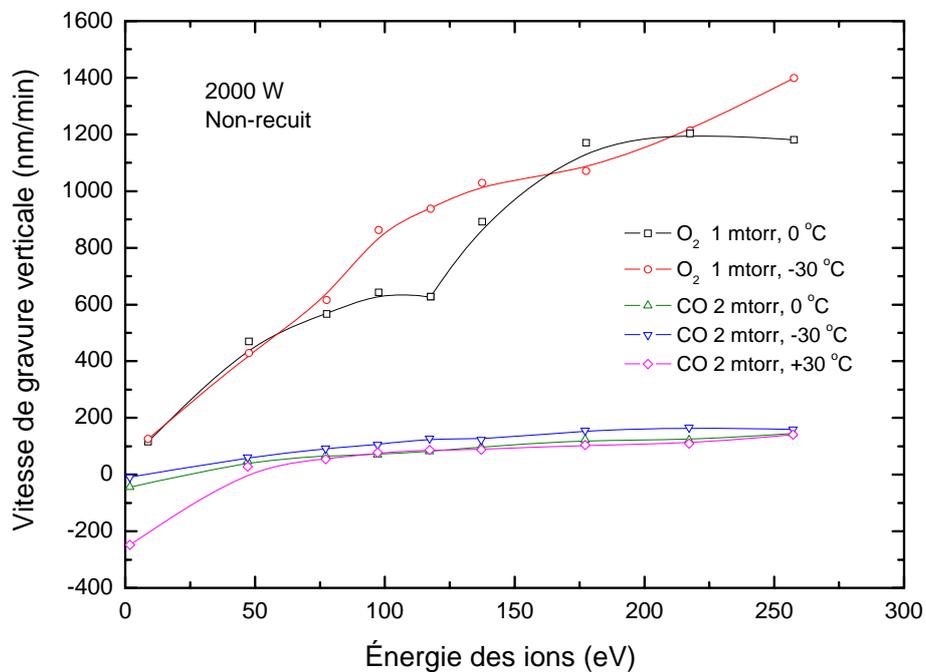
**Figure 7.2.** Vitesse de dépôt du carbone à partir d'un plasma de CO à 2 mtorr au potentiel flottant en fonction de la température.

Pour l'étude paramétrique de la gravure, et vérifier le potentiel de passivation du gaz, les vitesses de gravure en plasma d'oxygène  $O_2$  et de CO seront comparées à quantité d'oxygène constante dans le réacteur. Pour cette raison, la pression des plasmas de CO est fixée à 2 mtorr et celle d' $O_2$  à 1 mtorr. La puissance micro-onde est fixée à 2000 W, avec une température du substrat entre -30 et 30°C. Les échantillons sont préparés comme sur la Fig 6.4.

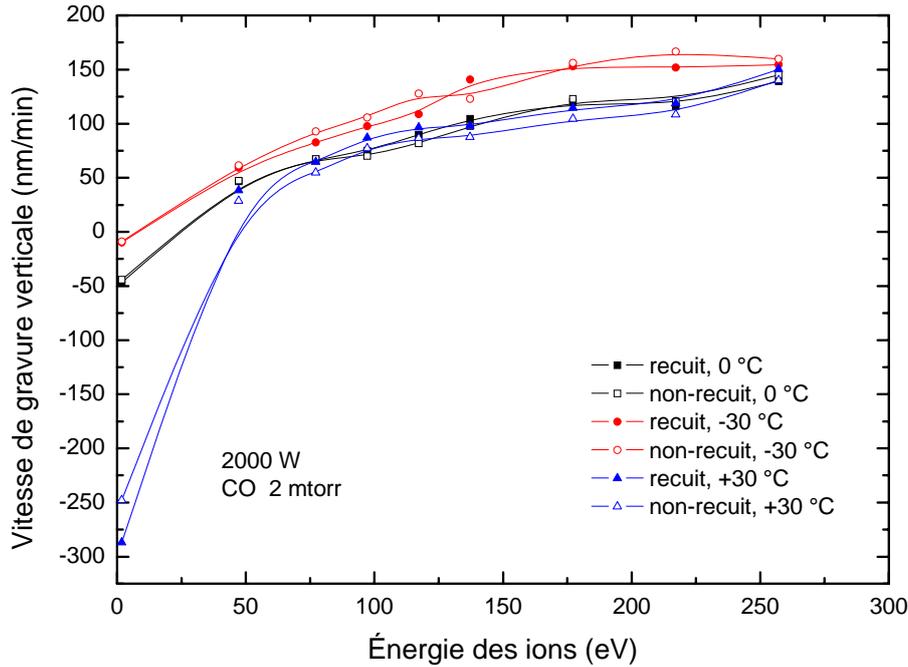
Les Figs. 7.3 et 7.4 montrent les résultats obtenus en comparaison avec un polymère recuit et un polymère non recuit. On constate, bien évidemment que la vitesse de gravure du polymère par CO est fortement réduite par rapport à celle en plasma d'oxygène. Les vitesses de gravure négative correspondent, bien sûr, à du dépôt. On remarque aussi, qu'au-delà de 50 eV d'énergie de bombardement, les vitesses de gravure en plasma de CO deviennent presque égales (à énergie donnée). A noter, enfin, que les vitesses de gravure sont les mêmes formes en plasma de CO pour le polymère recuit et non recuit. Toutefois, si l'on fait un zoom sur les vitesses de gravure obtenues en CO, on constate (Fig. 7.5) qu'elles sont presque identiques, à température donnée, pour les polymères recuit et non recuit.



**Figure 7.3.** Vitesse de gravure du polymère recuit (30 minutes à 250°C) en fonction de l'énergie de bombardement ionique en plasma de CO et O<sub>2</sub>. La température est maintenue à - 30, 0 et 30°C.



**Figure 7.4.** Vitesse de gravure du polymère non recuit en fonction de l'énergie de bombardement ionique en plasma de CO et O<sub>2</sub>. La température est maintenue à - 30, 0 et 30°C.

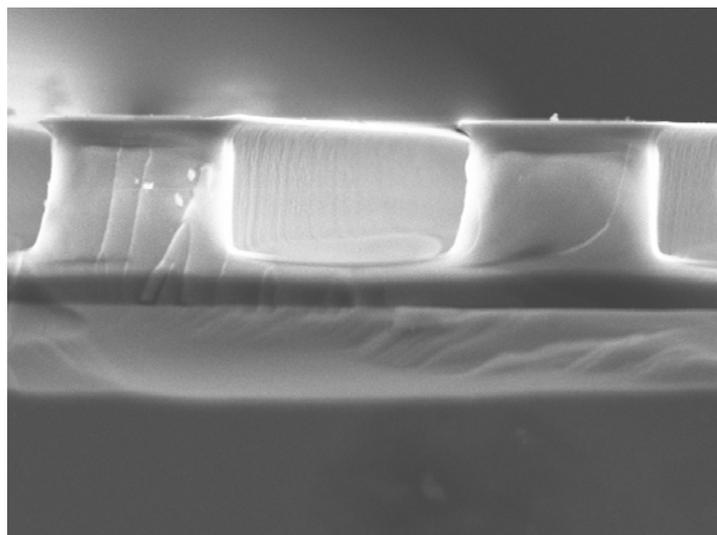


**Figure 7.5.** Comparaison des vitesses de gravure des polymères recuit et non recuit en fonction de l'énergie de bombardement ionique en plasma de CO et O<sub>2</sub>. La température est maintenue à - 30, 0 et 30°C.

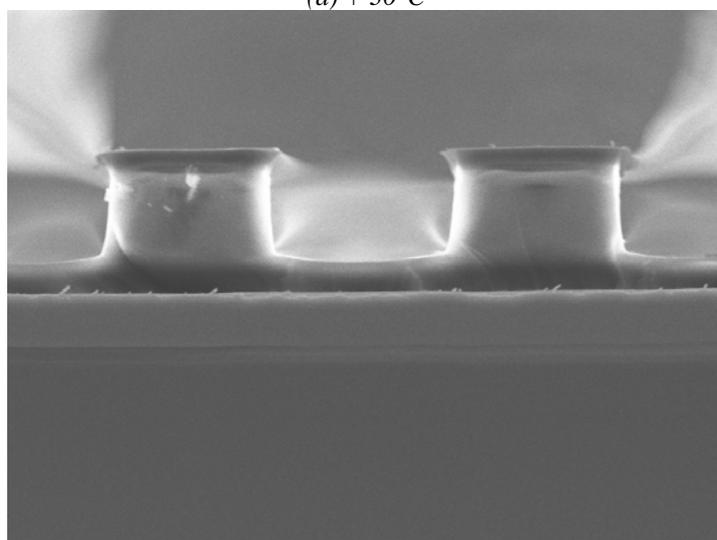
La Fig. 7.6 montre trois profils de gravure obtenus dans un polymère recuit avec un plasma de mélange CO / O<sub>2</sub> (2,4:0,6) à une puissance micro-onde de 2000 W pendant 10 minutes. La pression totale du gaz est 3 mtorr et l'auto-polarisation RF a été choisie égale à - 100 V (70 W). De manière générale, il y a, pour toutes les conditions opératoires, une surgravure importante sous le masque.

Pour comparer avec les profils de gravure montrés dans la Fig. 7.6, le rapport de la composition du gaz est modifié. La Fig. 7.7 montre trois profils de gravure obtenus dans un polymère recuit avec un plasma de mélange CO / O<sub>2</sub> (2,7:0,3) aux mêmes conditions que précédemment (puissance micro-onde de 2000 W, auto-polarisation RF de - 100 V (65 W), pression totale de 3 mtorr et temps de 10 min.). On observe que les profils de gravure sont plus anisotropes que sur la Fig 7.6. Toutefois, il y a aussi une très légère surgravure.

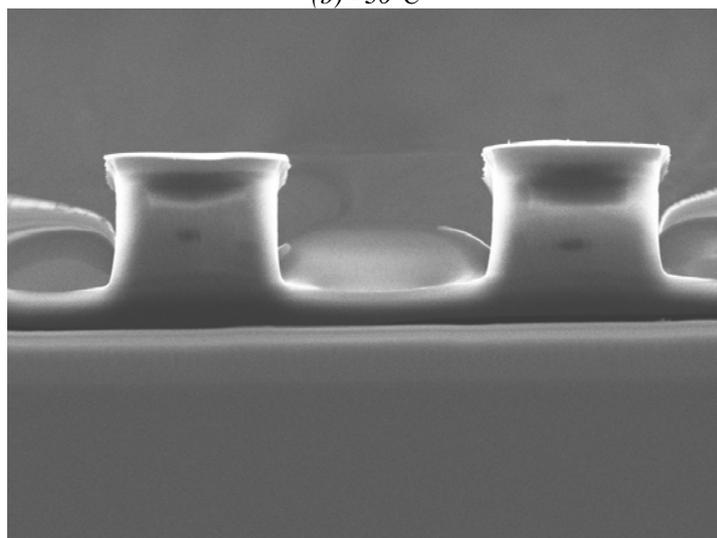
En conclusion, quand on diminue la température, la vitesse de dépôt de carbone diminue et ne permet plus de compenser la vitesse de gravure spontanée du carbone par l'oxygène. Il n'est donc pas possible de graver de façon anisotrope les polymères en mélanges CO / O<sub>2</sub> dans nos conditions opératoires.



(a) + 30°C

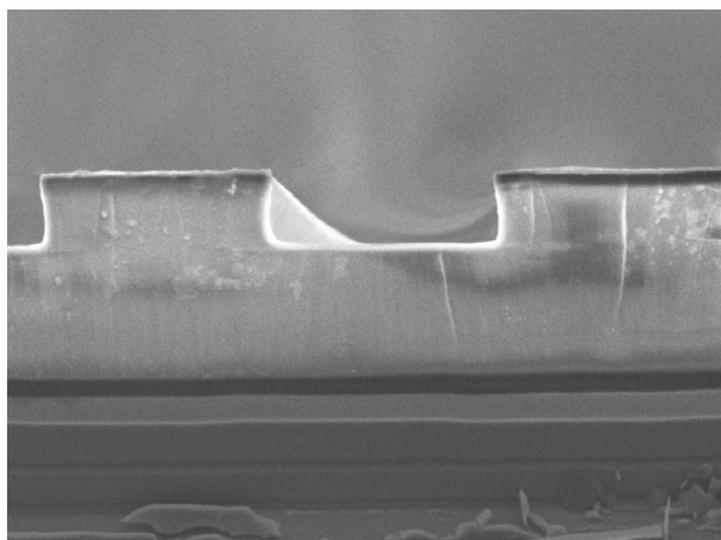


(b) - 30°C

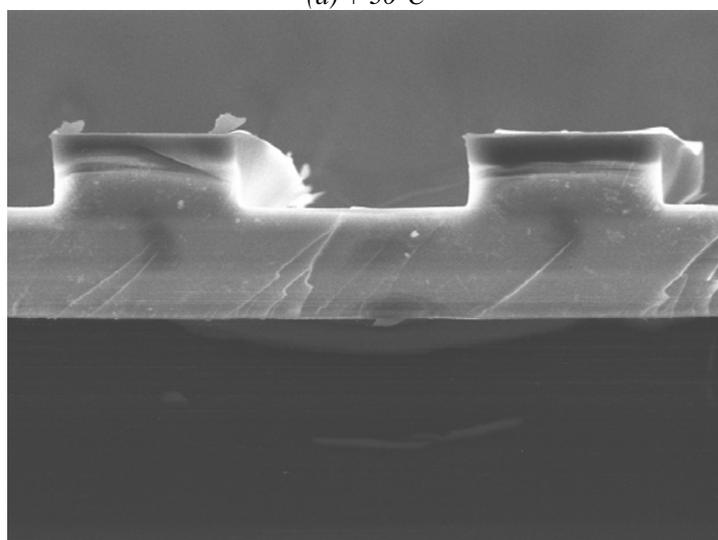


(c) - 60°C

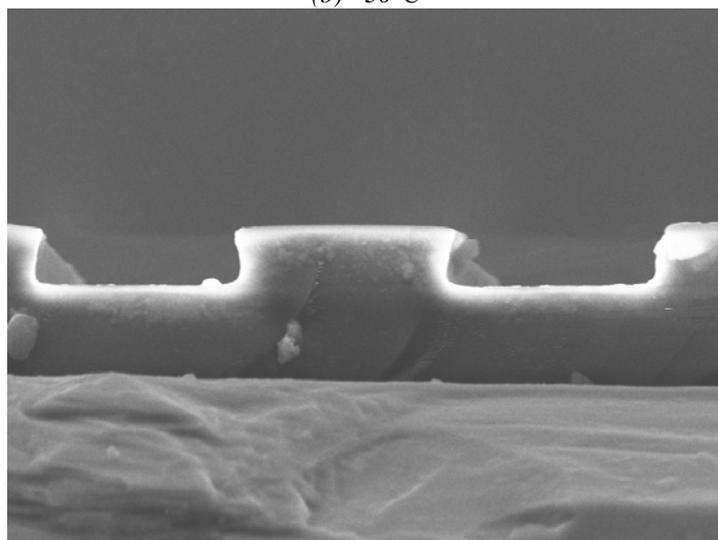
**Figure 7.6.** Profils de gravure de polymères obtenus en plasma de mélange CO / O<sub>2</sub> (2,4 : 0,6) pendant 10 min. à 2000 W de puissance micro-onde et - 100 V d'auto-polarisation RF en fonction de la température : (a) + 30°C ; (b) - 30°C ; (c) - 60°C. La pression totale du gaz est 3 mtorr et la largeur de trait est 10 μm.



(a) + 30°C



(b) - 30°C

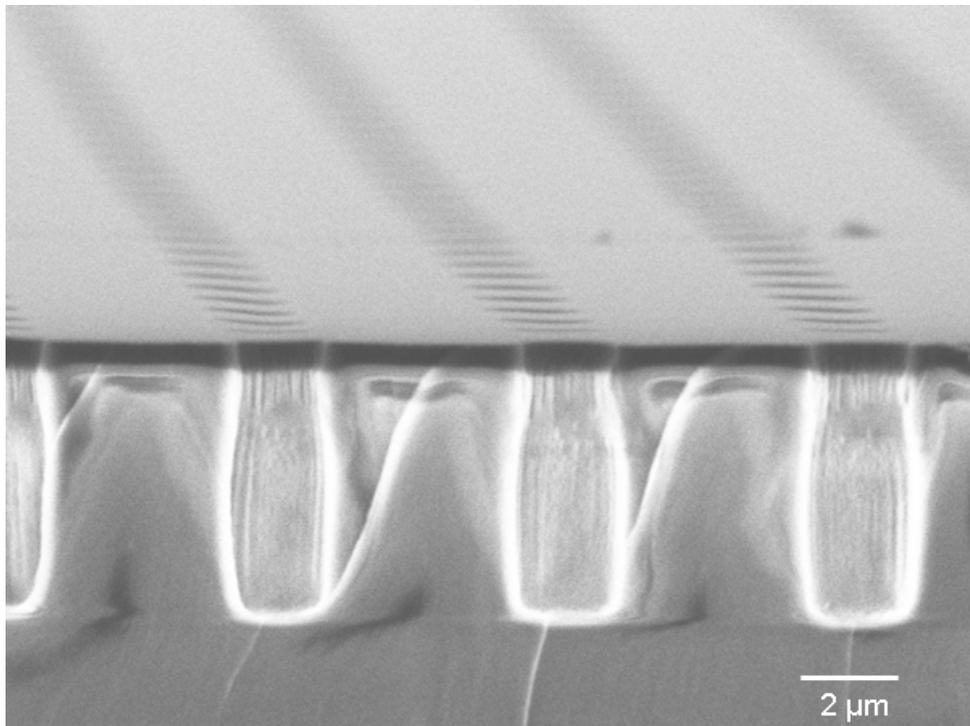


(c) - 60°C

**Figure 7.7.** Profils de gravure de polymères obtenus en plasma de mélange CO / O<sub>2</sub> (2,7 : 0,3) pendant 10 min. à 2000 W de puissance micro-onde et - 100 V d'auto-polarisation RF en fonction de la température : (a) + 30°C ; (b) - 30°C ; (c) - 60°C. La pression totale du gaz est 3 mtorr et la largeur de trait est 10 μm.

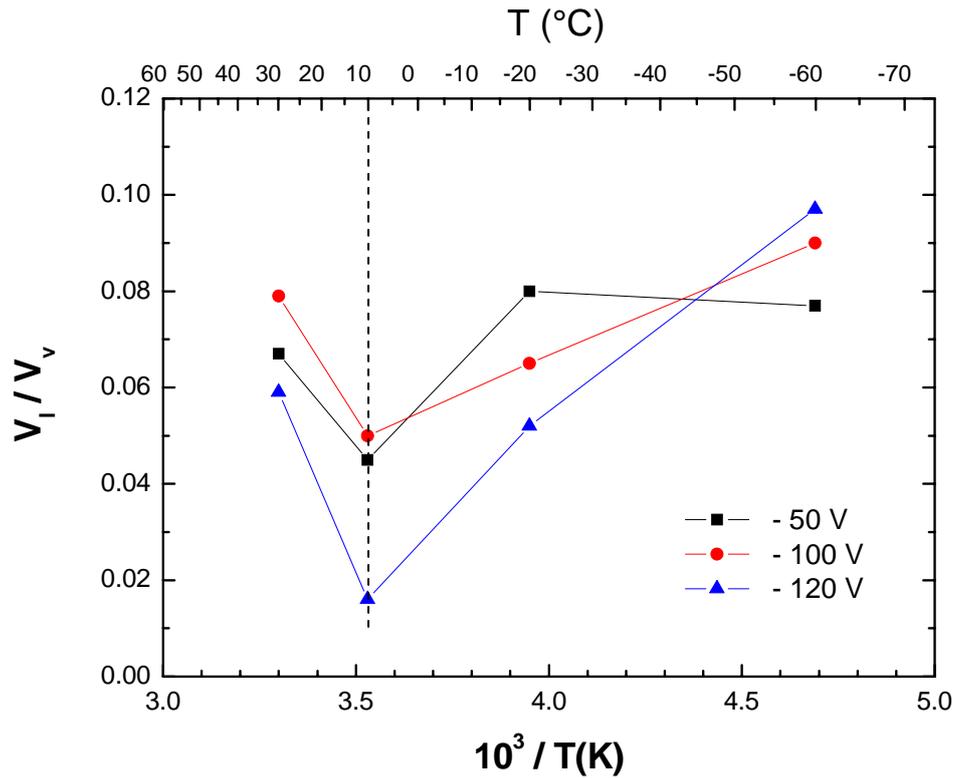
Les profils typiques de gravure obtenus pour des motifs ronds dans les plasmas de mélange CO / O<sub>2</sub> (2,4:0,6) sont représentés sur la Fig. 7.8. La puissance micro-onde est 2000 W et l'auto-polarisation est - 120 V et la température du substrat + 10°C. On peut observer un profil en carafe. En effet, Fuard et al. [97] ont expliqué que la couche de passivation est formée dans des conditions où le plasma induit la graphitisation. Si on a un déficit de passivation, le profil prend un profil en carafe.

Les rapports  $V_l / V_v$  en fonction de la température obtenu pour des motifs ronds dans les plasmas de mélange CO / O<sub>2</sub> (2,4:0,6) sont représentés sur la Fig. 7.9. On peut constater que c'est à +10°C que la vitesse latérale (ou l'anisotropie) est minimum. Ce résultat est similaire à celui de la référence [91] obtenu pour une température + 10°C et des flux de gaz 25 sccm de CO et 5 sccm de O<sub>2</sub>. De manière générale, il y a, pour toutes les conditions opératoires, une surgravure importante sous le masque.



**Figure 7.8.** Profil typique de gravure obtenu lors de la gravure des polymères en plasma de mélange CO / O<sub>2</sub> (2,4:0,6).

L'auto-polarisation est - 120 V et la température du substrat + 10°C.  
La puissance micro-onde est 2000 W. La vitesse de gravure est 205 nm/min.



**Figure 7.9.** Rapport  $V_l / V_v$  des vitesses de gravure latérale et verticale obtenues en mélange  $CO / O_2$  (2,4:0,6) en fonction de la température pour différentes énergies de bombardement ionique. La puissance micro-onde est 2000 W et la pression totale du gaz est 3 mtorr.

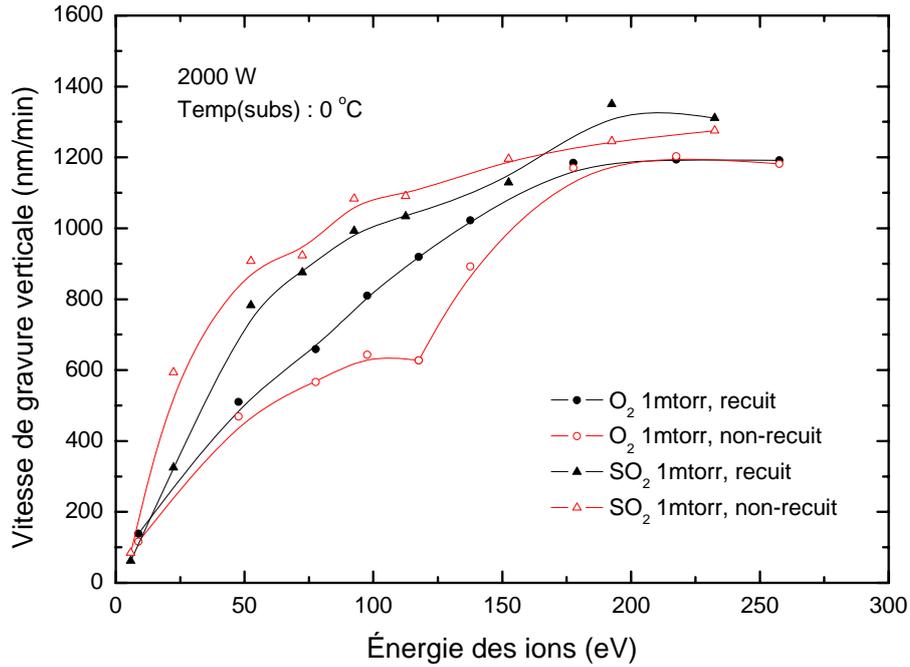
### 7.3. Gravure des polymères en plasma de $SO_2/O_2$

#### 7.3.1. Principe de la gravure des polymères en plasma de $SO_2 / O_2$

Le principe de la gravure des polymères en plasma de mélange  $SO_2 / O_2$  repose sur la passivation latérale des flancs de gravure par le soufre [92]. L'intérêt du soufre est qu'il ne reste pas sur les surfaces. Il est éliminé, soit par évaporation, soit par hydrolyse dans l'atmosphère. Un inconvénient en microélectronique est qu'il peut apporter de la corrosion aux circuits.

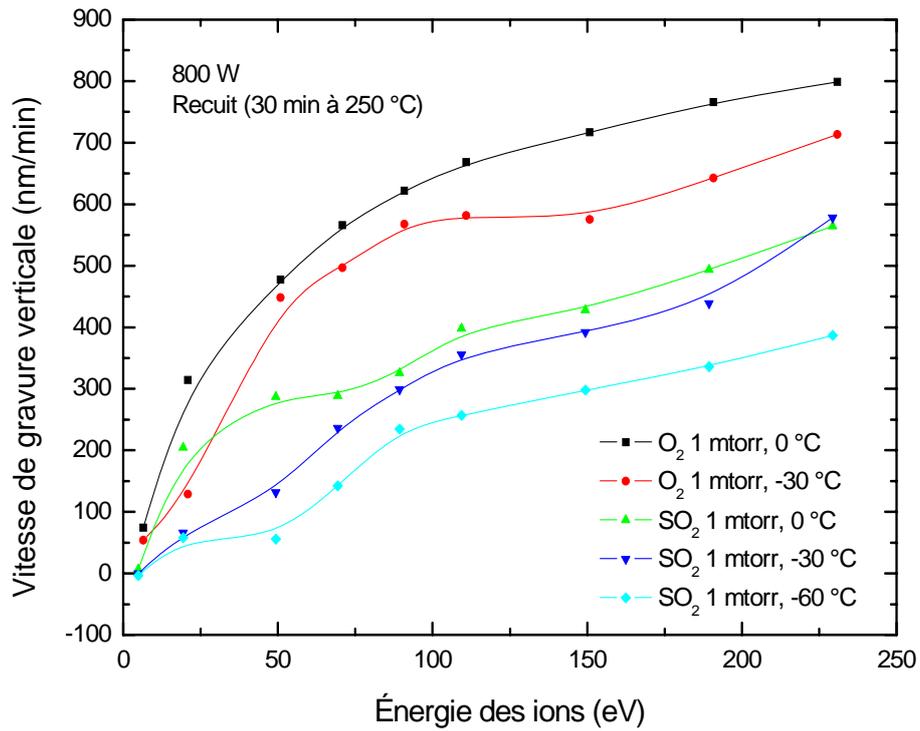
#### 7.3.2. Étude expérimentale paramétrique

L'objectif ici n'est pas de reprendre les études antérieures [92-95], mais plutôt de les compléter par quelques résultats expérimentaux nouveaux. La pression de  $SO_2$  et  $O_2$  est maintenue à 1 mtorr et la puissance micro-onde fixée à 800 ou 2000 W. La température du substrat est de -60, -30, et 0°C.

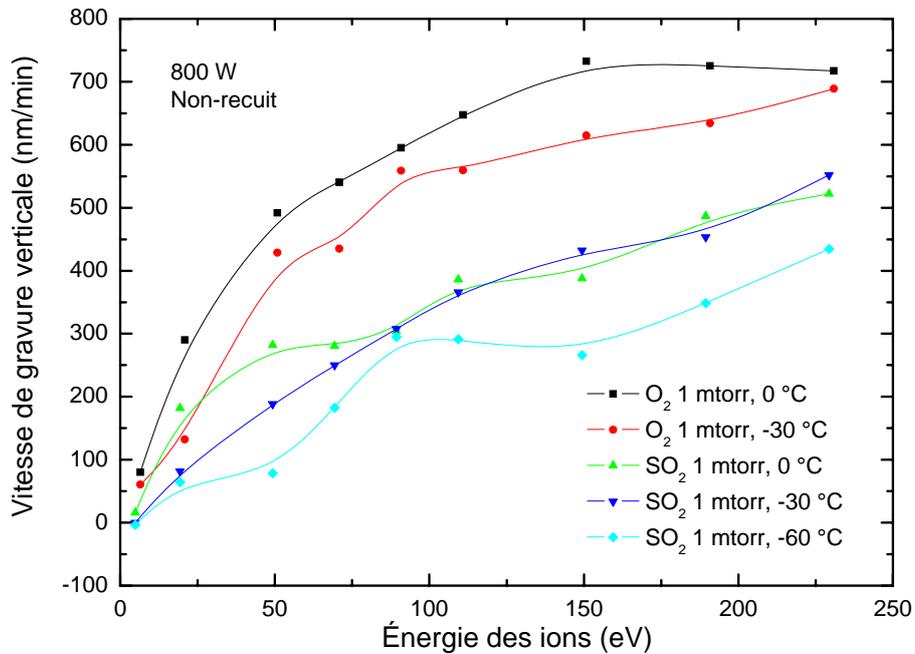


**Figure 7.8.** Comparaison des vitesses de gravure des polymères recuit et non recuit en fonction de l'énergie de bombardement ionique en plasma de SO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. La température est fixée à 0°C et la puissance micro-onde à 2000 W.

La Fig. 7.8 montre les vitesses de gravure obtenues à 0°C et avec une puissance micro-onde de 2000 W sur des polymères recuits et non recuits. On observe, contrairement à notre attente, des vitesses de gravure en SO<sub>2</sub> supérieures à celles obtenues en O<sub>2</sub>. Cela signifie que, sous forte intensité de bombardement ionique, le soufre participe de façon active à la gravure verticale (CS<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S sont des produits de réaction probables).



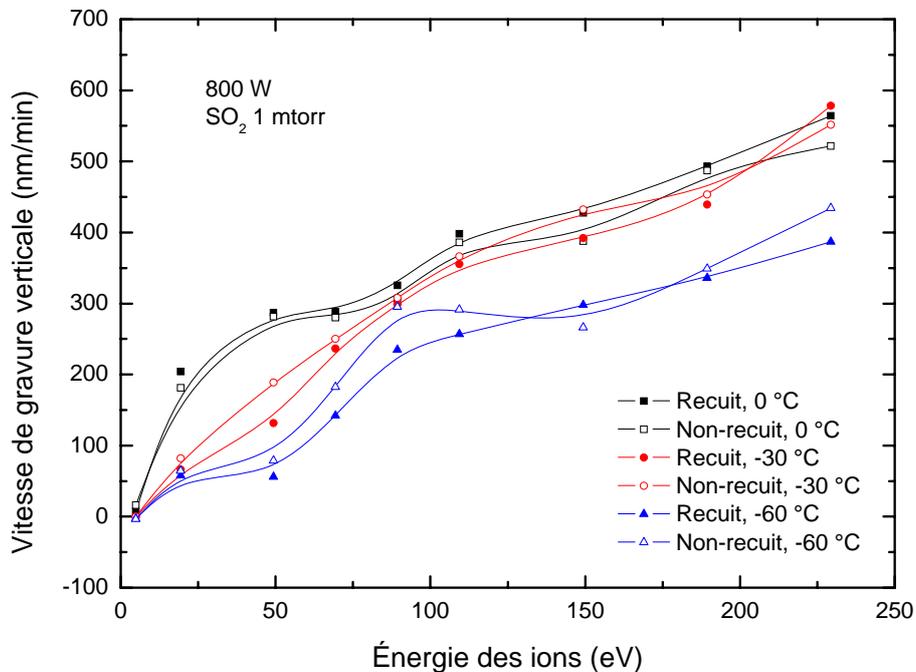
**Figure 7.9.** Comparaison des vitesses de gravure de polymères recuits en fonction de l'énergie de bombardement ionique en plasma de SO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. La température est maintenue à - 60, - 30 et 0°C et la puissance micro-onde à 800 W.



**Figure 7.10.** Comparaison des vitesses de gravure de polymères non recuits en fonction de l'énergie de bombardement ionique en plasma de SO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. La température est maintenue à - 60, - 30 et 0°C et la puissance micro-onde à 800 W.

Les vitesses de gravure des polymères recuits et non recuits en plasma d'O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> à 800 W de puissance micro-onde sont représentées sur les Figs. 7.9 et 7.10 en fonction de l'énergie de bombardement ionique à différentes températures. On observe cette fois que la vitesse de gravure du polymère en plasma de SO<sub>2</sub> est nettement inférieure à la vitesse de gravure en plasma d'oxygène et qu'elle diminue de manière significative lorsque la température diminue. Il est évident que ce ralentissement de vitesse de gravure en plasma de SO<sub>2</sub> est le signe d'une forte passivation de la gravure.

La Fig. 7.11 montre l'évolution de la vitesse de gravure en plasma de SO<sub>2</sub> à 800 W de puissance micro-onde en fonction de l'énergie de bombardement ionique pour des polymères recuits et non recuits. On remarque que la vitesse de gravure décroît lorsque la température décroît, indice d'une passivation supérieure à plus basse température.



**Figure 7.11.** Comparaison des vitesses de gravure en plasma de SO<sub>2</sub> de polymères recuits et non recuits en fonction de l'énergie de bombardement ionique et pour des températures de -60, -30 et 0°C. La puissance micro-onde est fixée à 800 W.

Enfin, la Fig. 7.12 montre trois profils de gravure obtenus dans un polymère recuit avec un plasma de mélange SO<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> (1,8:1,2) à une puissance micro-onde de 800 W pendant 10 minutes. L'auto-polarisation RF a été choisie égale à -100 V. On observe que les profils de gravure sont très anisotropes (seule la gravure à +30°C présente une très légère surgravure), mais on peut noter la présence de nombreux résidus en fond de gravure, indice d'une forte passivation. Une augmentation de l'énergie de bombardement ionique est indispensable pour éliminer ces résidus.

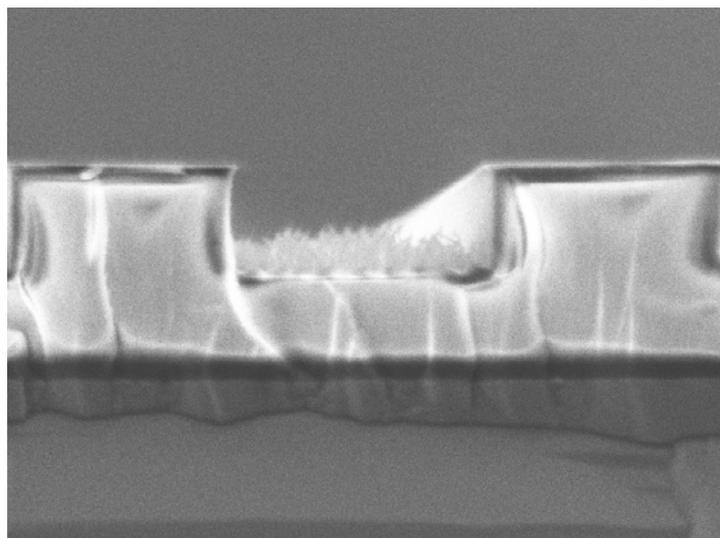
Pour comparer avec les profils de gravure montrés dans la Fig. 7.12, le rapport de la composition du gaz est modifié. La Fig. 7.13 montre trois profils de gravure obtenus dans un polymère recuit avec un plasma de mélange  $\text{SO}_2 / \text{O}_2$  (2,4:0,6) aux mêmes conditions que précédemment (puissance micro-onde de 800 W, énergie de bombardement ionique de 100 eV, et temps de 10 min.). Toutefois, on peut vérifier que les profils sont moins anisotropes que ceux de la Fig. 7. 12.

En conclusion, on peut dire que le procédé de gravure des polymères en plasma de mélange  $\text{SO}_2 / \text{O}_2$  est réellement anisotrope, et ce à une température négative, certes, mais proche de la température ambiante. En conséquence, ce procédé doit pouvoir être facilement mis en œuvre pour la réalisation de micro-filtres dans des films plastiques du commerce.

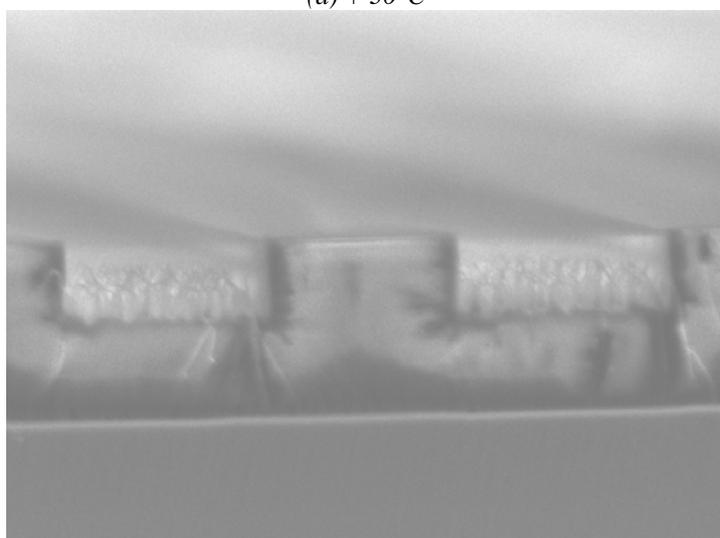
#### 7.4. Conclusions sur le chapitre

Dans la gravure en plasma  $\text{CO} / \text{O}_2$ , la passivation latérale est produite par dépôt de carbone à partir de CO. Toutefois, à cause de la diminution de la cinétique de dépôt à basse température, on peut constater une perte de cote pour toutes les conditions de gravure. Le minimum de perte de cote est obtenue pour + 10 °C, valeur en accord avec les résultats antérieurs de la littérature [91].

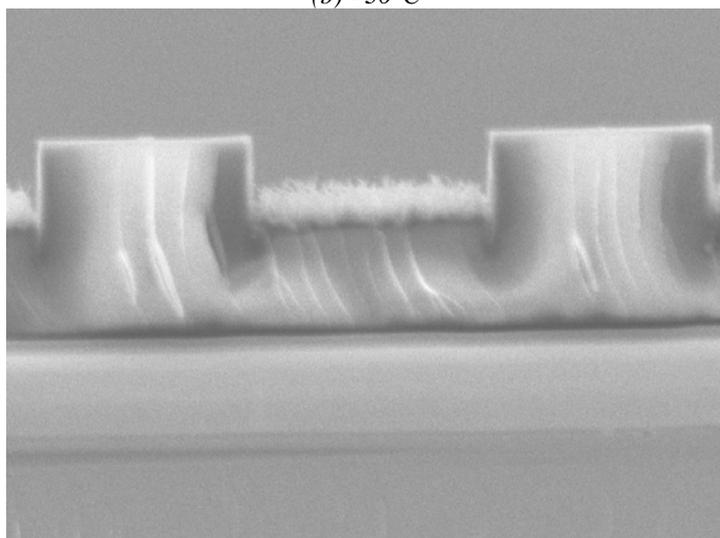
Dans la gravure en plasma  $\text{SO}_2 / \text{O}_2$ , la passivation latérale est produite par dépôt de soufre à partir de  $\text{SO}_2$ . Grâce à l'augmentation de la passivation à basse température, on peut alors obtenir une gravure anisotrope parfaite avec respect des cotes. C'est ce procédé qui sera utilisé dans le Chapitre 8 pour démontrer la faisabilité de la réalisation de filtres.



(a) + 30°C

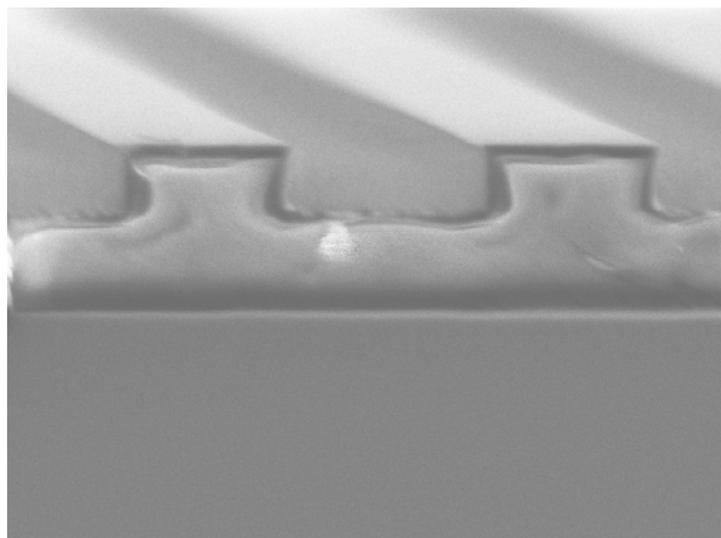


(b) - 30°C

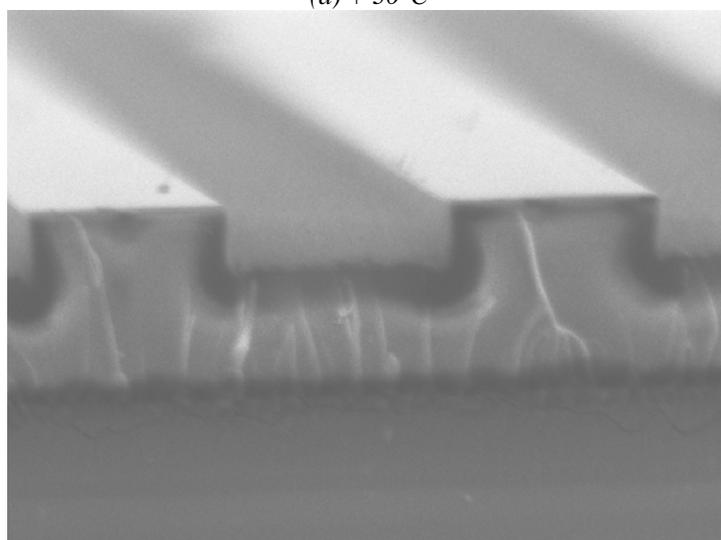


(c) - 60°C

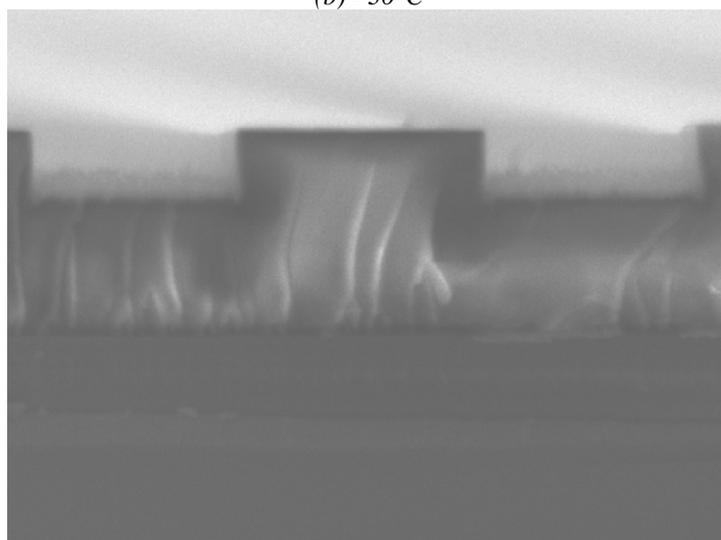
**Figure 7.12.** Profils de gravure de polymères obtenus en plasma de mélange  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  (1,8 : 1,2) pendant 10 min. à 800 W de puissance micro-onde et - 100 V d'auto-polarisation RF en fonction de la température : (a) + 30°C ; (b) - 30°C ; (c) - 60°C. La pression totale du gaz est 3 mtorr et la largeur de trait est 10  $\mu\text{m}$ .



(a) + 30°C



(b) - 30°C



(c) - 60°C

**Figure 7.13.** Profils de gravure de polymères obtenus en plasma de mélange  $SO_2/O_2$  (2,4 : 0,6) pendant 10 min. à 800 W de puissance micro-onde et - 100 V d'auto-polarisation RF en fonction de la température : (a) + 30°C ; (b) - 30°C ; (c) - 60°C. La pression totale du gaz est 3 mtorr et la largeur de trait est 10  $\mu m$ .

## 8. Application à la réalisation de filtres polymère pour microfiltration

L'objectif principal dans ce chapitre est la réalisation de micro-filtres par gravure de réseaux de micropores cylindriques calibrés à grande densité aréolaire. Et ceci, dans des films de polymères d'une dizaine de micron d'épaisseur (de 10 à 20  $\mu\text{m}$ , typiquement) en utilisant des procédés de micro fabrication conventionnels basés essentiellement sur les micro/nanotechnologies. Les filtres ainsi obtenus sont constitués de pores cylindriques (diamètre de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$ ) traversant la membrane support de part en part.

### 8.1. Intérêt pour la microfiltration

La microfiltration est une étape élémentaire du génie des procédés qui consiste à séparer par effet de taille des constituants d'un fluide en appliquant une différence de pression de part et d'autre d'une membrane.

Les domaines d'applications industrielles de la filtration concernent la séparation, la purification ou la concentration de très nombreux produits. Parmi les industries concernées, on peut citer (liste non exhaustive) :

- L'industrie chimique
- L'industrie agro-alimentaire
- Les industries du génie biologique et médical

Les membranes symétriques (la taille des pores est la même sur chaque face) sont fabriquées à partir de polymères (poly-éthylène, poly-propylène, poly-tétrafluoroéthylène...).

Les caractéristiques principales des membranes sont :

- le diamètre des pores
- la densité de pores
- l'épaisseur de la membrane
- tenue mécanique à la pression

### Procédés de fabrication des membranes polymères

#### *Procédés d'inversion de phase*

Ils consistent à dissoudre un polymère dans un solvant, à déposer cette solution en fine couche sur une plaque et à laisser évaporer le solvant (voir Fig. 8.1).

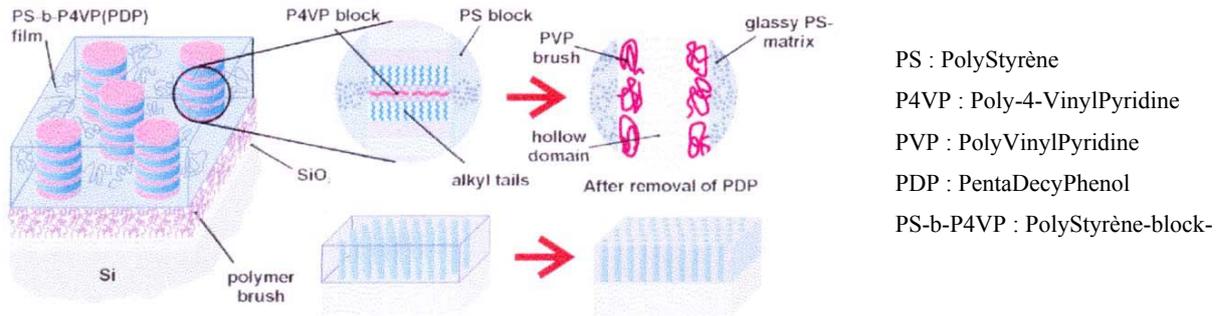


Figure 8.1. Schéma du procédé par inversion de phase.

Un co-polymère, ici le PS-b-P4VP, est dissout un solvant, le PDP. Lors de l'évaporation de ce solvant, le polymère change de phase et on obtient des blocs de PDP (qui s'évaporent) dans une matrice de PS. Le filtre est formé après évaporation totale du PDP (voir Fig. 8.2)

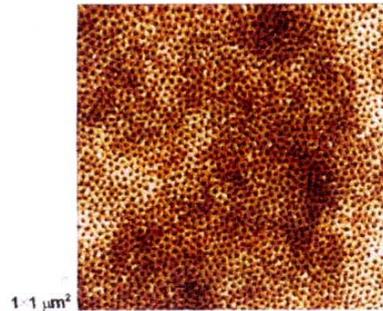


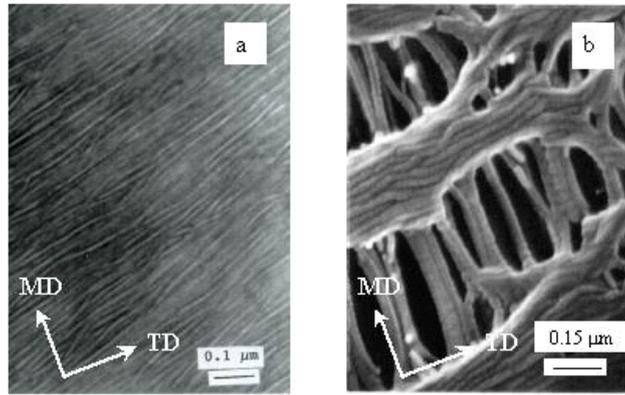
Figure 8.2. Microfiltre après procédé d'inversion de phase.

Avantages du procédé	Inconvénients du procédé
Rapide (nombre d'étapes limité)	Structure tortueuse des pores
Faible coût du procédé, les techniques employées étant peu coûteuses	Durée de vie réduite
Pas du réseau régulier	Durée de nettoyage des pores allongée
Diamètre des pores régulier	

Tableau II. Procédé d'inversion de phase.

### Procédés d'étirage

Ces techniques consistent à créer des structures poreuses en soumettant un film polymère à des efforts contrôlés de traction (Fig. 8.3).



**Figure 8.3.** a) Polyéthylène haute densité avant étirage, b) Polyéthylène haute densité après étirage (MD = direction d'étirage ; TD = direction transverse).

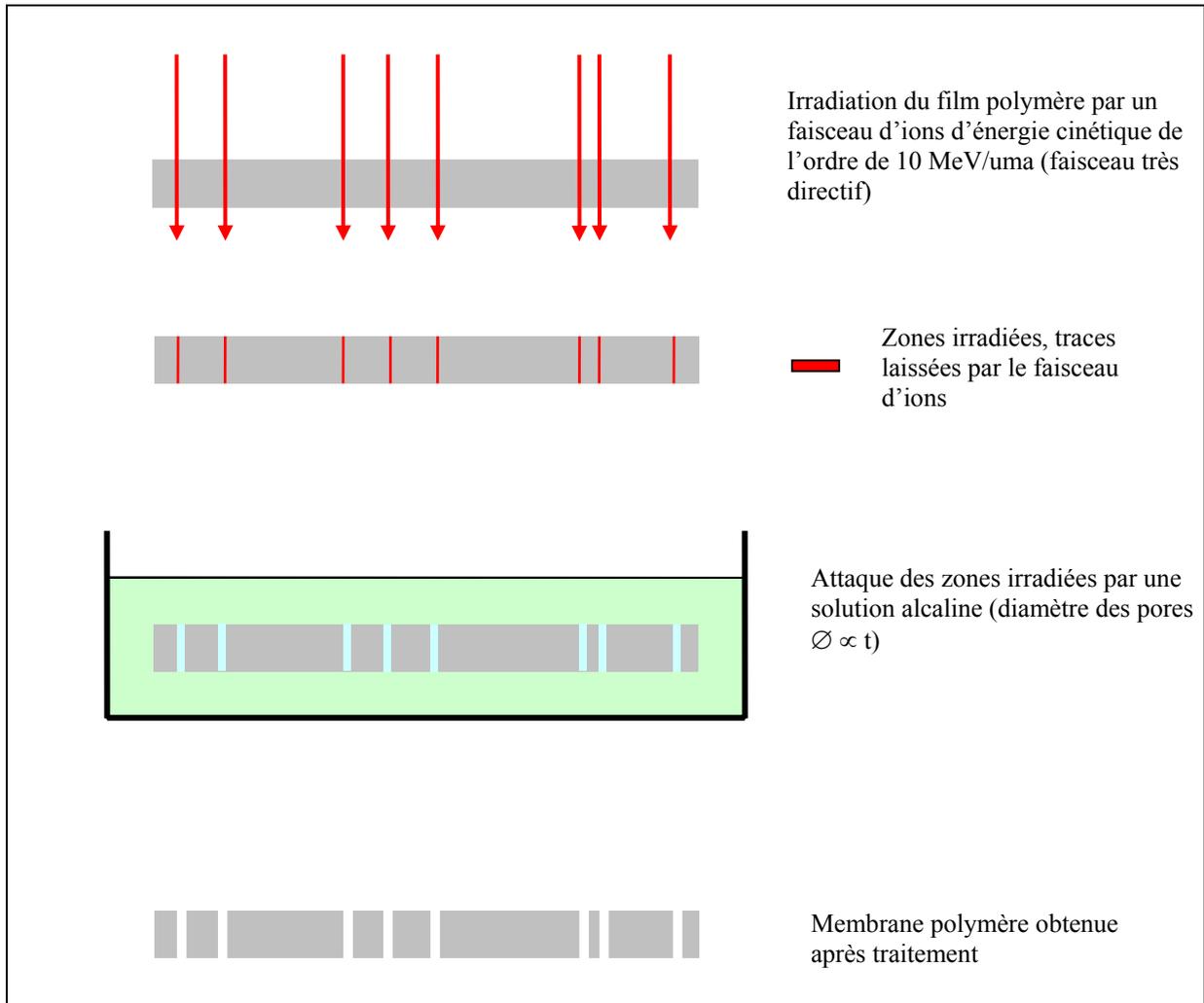
Ce procédé permet de créer des filtres dont la taille des pores dépend du polymère, des efforts et de la température. Ce procédé est notamment utilisé pour la fabrication de tissus GORE TEX®.

Avantages du procédé	Inconvénients du procédé
Diamètre des pores régulier	Structure tortueuse des pores
	Mise en place du procédé complexe
Principes protégés par des brevets industriels	Seules les membranes polymère peuvent être conçues de cette manière

**Tableau III.** Procédé d'étirage.

### **Procédés de track-etching**

Ils consistent, dans un premier temps, à exposer un film polymère à un flux intense d'ions créant ainsi des traces ("tracks") dans le film, puis, dans un second temps, à développer ces traces en pores en faisant baigner le film dans un bain alcalin ("etch bath").



**Figure 8.4.** Procédure de fabrication d'une membrane polymère par "track etching".

Avantages du procédé	Inconvénients du procédé
Obtention d'une membrane à grande densité aréolaire (de l'ordre de $10^8$ pores/cm <sup>2</sup> )	Distribution surfacique des pores aléatoire
Fabrication rapide	Méthode non applicable à un feuillard métallique
Facteur de forme très élevé, jusqu'à 2 000	Prix élevé, car un accélérateur d'ions est nécessaire

**Tableau IV.** Procédé de "track etching".

## 8.2. Procédé de fabrication

La fabrication de filtres par perçage dans des films minces requiert un certain nombre d'opérations élémentaires (Fig. 8.5) :

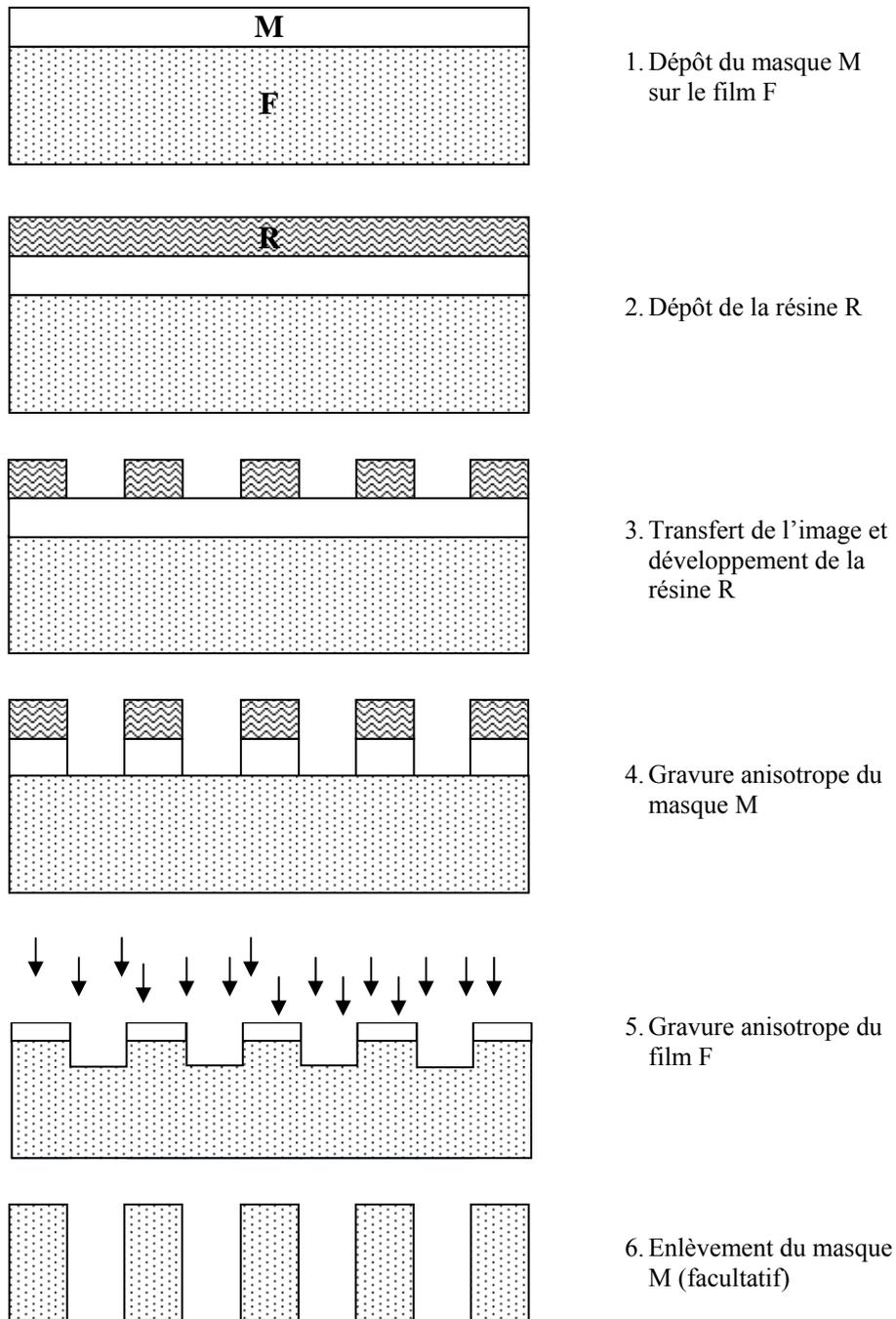


Figure 8.5. Descriptif général du procédé de fabrication.

1. dépôt d'un masque "dur", de caractère inorganique, capable de présenter une grande sélectivité par rapport à la gravure du matériau constituant le film mince
2. dépôt ou étalement d'une résine photosensible
3. transfert de l'image dans la résine par insolation à travers un masque ou par lithographie par interférences et développement de la résine
4. gravure du masque
5. gravure anisotrope "profonde" du film mince (facteur de forme jusqu'à 100)
6. enlèvement du masque (si nécessaire).

Certaines des étapes ci-dessus peuvent être réunies en une seule étape, comme par exemple les étapes 1 et 2 ou les étapes 3 et 4 lorsque la résine peut faire à la fois office de résine et de masque (cas de films polymère ou métalliques très minces). Au contraire, certaines de ces étapes peuvent comporter des sous étapes supplémentaires (couches d'accrochage, insolation, couches d'arrêt ...).

### 8.3. Avantages des filtres obtenus par perçage

Les filtres obtenus par perçage de pores présentent un certain nombre d'avantages :

- Pores parfaitement calibrés permettant une grande sûreté de séparation
- Bonne tenue mécanique
- Bonne résistance à la température (filtres métalliques)
- Bonne résistance à la corrosion (filtres métalliques)
- Filtres avec faible rugosité
- Les filtres sont constitués de pores cylindriques traversant la membrane métallique de part en part, ce qui permet :
  - un décolmatage très efficace par flux inverse,
  - le traitement de la surface des pores par un procédé physico-chimique.

### 8.4. Réalisation d'un filtre : faisabilité

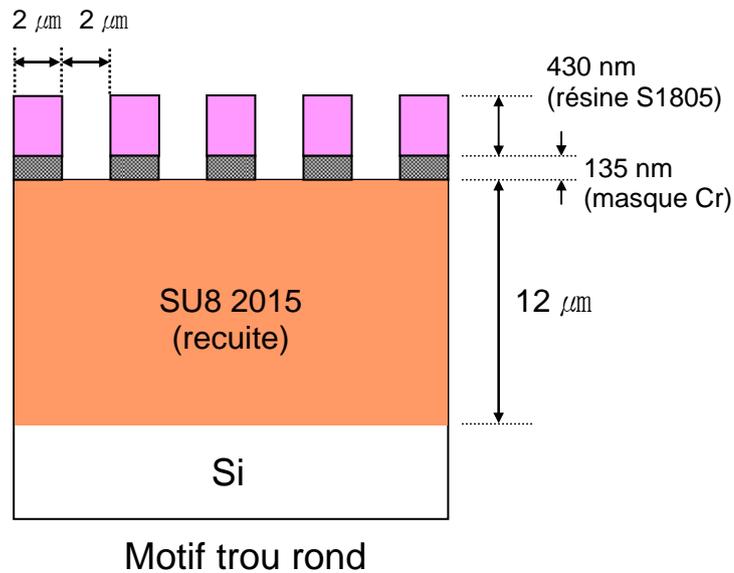
Pour les échantillons, on a élaboré des masques de chrome en trois étapes :

1) dépôt d'une couche de chrome de 135 nm par pulvérisation magnétron DC (équipement Techmeta-Bodycote disponible sur la plate-forme IAP3) d'une cible de Cr (argon 1 mtorr, courant de pulvérisation 0,5 A, tension 450 V, vitesse de dépôt 0,32 nm / s) ;

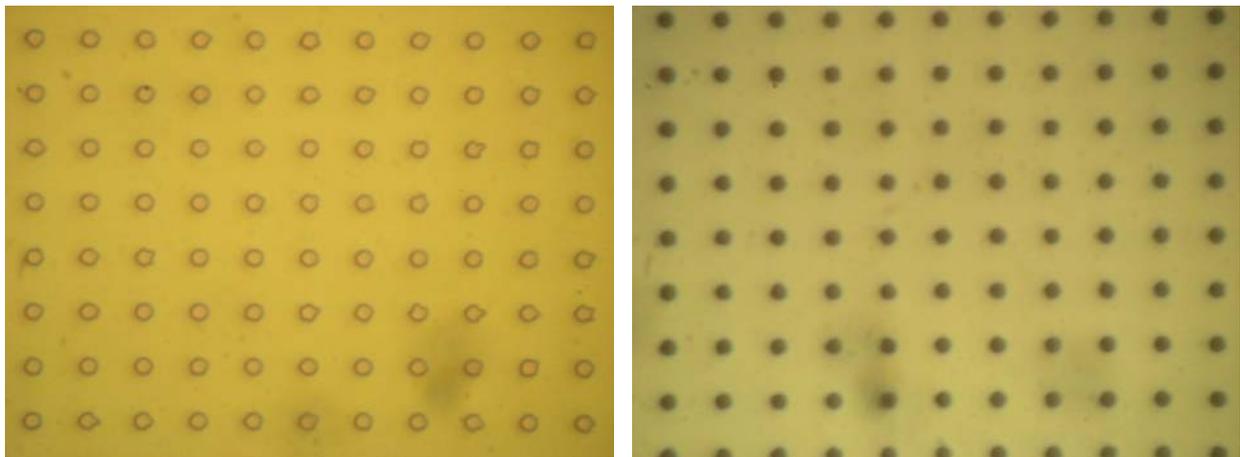
2) étape lithographique pour le transfert de motifs. Cette étape a été effectuée sur la plate-forme Nanofab de l'Institut Louis Néel. Les motifs sont des trous ronds de diamètre 2  $\mu\text{m}$  espacés de 4  $\mu\text{m}$  (pas de 6  $\mu\text{m}$ ). L'étape de lithographie a été effectuée avec une résine positive S 1805 (Shipley) selon les paramètres suivants : i) nettoyage acétone, puis alcool ; ii) étalement de la résine à 4000 tr/min pendant 30 s pour une épaisseur de 0,5  $\mu\text{m}$  ; iii) recuit à 115°C pendant 1 min ; iv) insolation

UV de  $15 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  ; v) développement avec un développeur MF319 ou un mélange "microposit developer" : eau dé-ionisée (1:1) pendant 1 min.

3) gravure du masque de chrome avec le solvant liquide "Cr etch 18". La vitesse de gravure du chrome est de  $81 \text{ nm/min}$ . Le motif est obtenu facilement. L'échantillon est schématisé sur la Fig. 8.6. Les photos (Fig. 8.7) réalisées au microscope optique ont permis de vérifier que la taille des trous est bien conservée.



**Figure 8. 6.** Schéma d'échantillon pour la vitesse de gravure verticale du polymère.



(a)

(b)

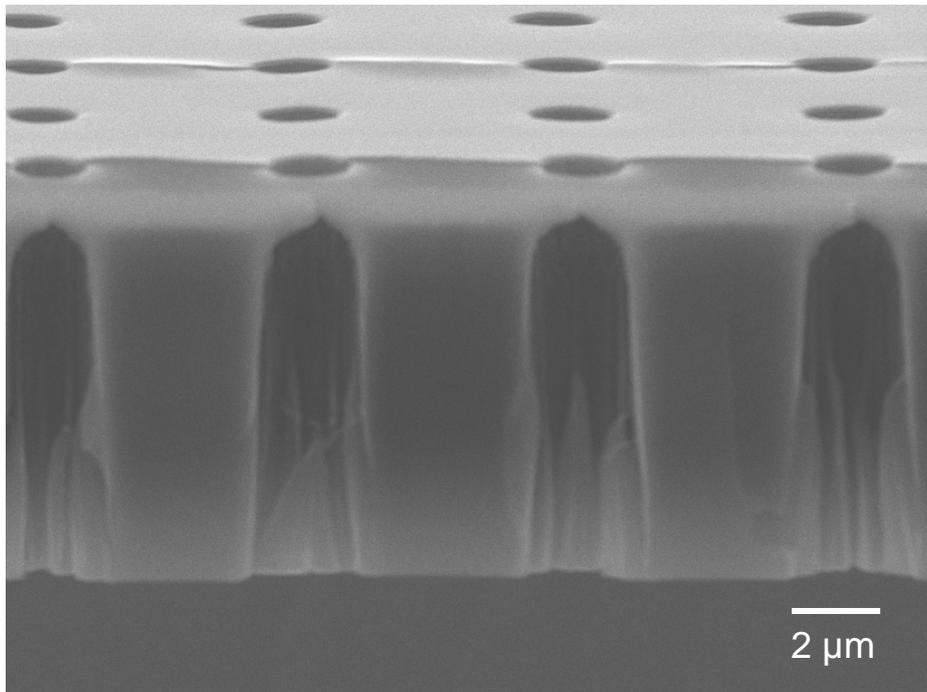
**Figure 8.7.** Photographies au microscope optique montrant la comparaison des motifs (a) avant et (b) après gravure du Cr par le solvant liquide.

### **Gravure des polymères en plasma de $SO_2 / O_2$**

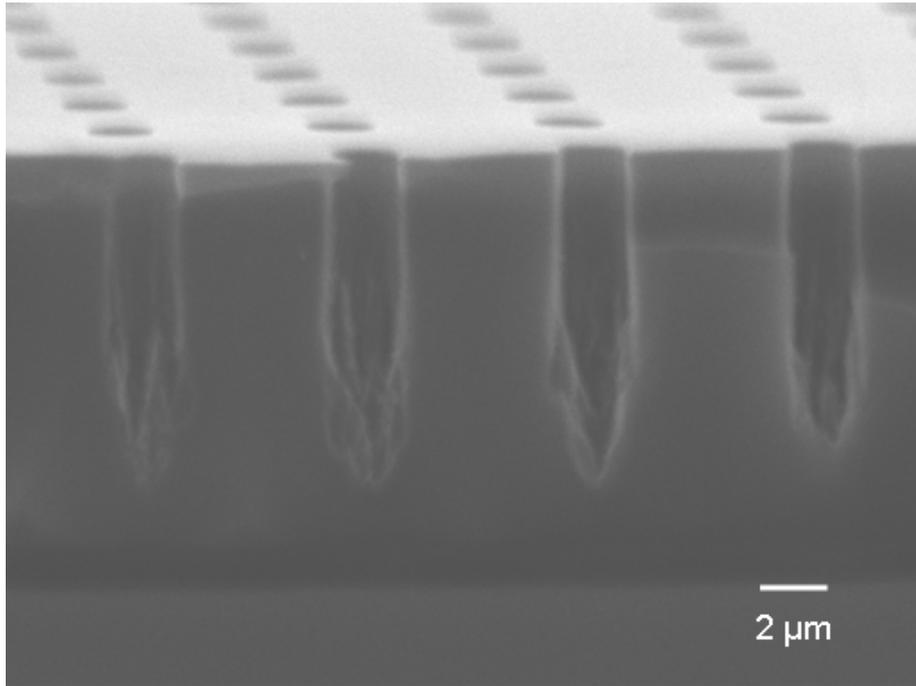
Les conditions opératoires ont été les suivantes

- Puissance micro-onde pour la production du plasma : 800 W
- Pression de gaz  $SO_2 / O_2$  : 3 mtorr (1,8 : 1,2)
- Autopolarisation RF : - 140 V
- Température du substrat : - 60°C
- Durée de gravure : 30 min.

Avec ces conditions expérimentales, on obtient facilement des pores traversants de diamètre 2  $\mu\text{m}$  et de longueur de 10  $\mu\text{m}$ . Pour une épaisseur de 12  $\mu\text{m}$ , il faut augmenter le temps de gravure et/ou optimiser les conditions de gravure. Les résultats obtenus démontrent néanmoins la faisabilité de la réalisation de filtres.



**Figure 8.8.** Profil typique de gravure obtenu lors de la gravure des polymères (hauteur de polymère : 10  $\mu\text{m}$ ) en plasma de mélange  $SO_2 / O_2$  (1,8:1,2) pendant 30 min. L'auto-polarisation est - 140 V et la température du substrat - 60°C. La puissance micro-onde est 800 W. La vitesse de gravure est 320 nm/min.



**Figure 8.9.** Profil typique de gravure obtenu lors de la gravure des polymères (hauteur de polymère : 12  $\mu\text{m}$ ) en plasma de mélange  $\text{SO}_2 / \text{O}_2$  (1,8:1,2) pendant 30 min. L'auto-polarisation est - 140 V et la température du substrat - 60°C. La puissance micro-onde est 800 W. La vitesse de gravure est 320 nm/min.



## 9. Conclusions et perspectives

### 9.1. Conclusions

Un objectif majeur de cette thèse était de revenir sur des aspects de la gravure qui n'avaient pas reçu de réponse ou qui nécessitaient des études complémentaires. En particulier, l'influence de la température et du dopage dans la gravure du silicium par les gaz fluorés ou dans les plasmas à base de fluor est un domaine de prime abord extrêmement complexe en raison de la diversité des situations et des conditions opératoires. Par ailleurs, la gravure des polymères en plasma d'oxygène est aussi un domaine où beaucoup reste à faire, là encore en raison des caractéristiques très particulières de ce type de matériaux.

Pour tenter de trouver un fil directeur et expliquer les innombrables résultats expérimentaux existants sur les interactions silicium-fluor dans les gaz et les plasmas, et sur les interactions polymères-plasmas, nous nous sommes appuyés sur le modèle de gravure Petit-Pelletier, que nous avons présenté dans un premier temps, puis, dans un second temps, que nous avons appliqué à des résultats de gravure antérieurs issus de la littérature. Ainsi, le modèle a pu être totalement validé, y compris dans des situations expérimentales particulières comme l'interaction du silicium avec les gaz halogénés. Le modèle montre en particulier comment il permet de remonter aux énergies d'activation des mécanismes réactionnels mis en jeu dans la gravure.

Combiné avec les études thermodynamiques des systèmes considérés, il a aussi permis d'expliquer les cinétiques de gravure observées avec différents gaz de gravure, et en particulier le cas atypique de la gravure du silicium par  $\text{XeF}_2$ . Il a aussi été utilisé avec succès pour expliquer l'évolution des produits de réaction avec la température et le dopage, en s'appuyant sur l'évolution du taux de recouvrement du silicium en fluor. Le modèle de gravure permet aussi de comprendre les procédés de gravure anisotropes utilisés dans l'industrie de la microélectronique et des nanotechnologies.

Après une première partie de thèse orientée vers les aspects de modélisation physico-chimiques, une deuxième partie importante a été ensuite consacrée aux aspects expérimentaux de la gravure du silicium en plasma de  $\text{SF}_6$ , en particulier sur la corrélation entre vitesse de gravure à haute température et stœchiométrie des produits de réaction, et sur l'influence interdépendante de la température et du dopage. En particulier, les expériences menées n'ont pas permis de trancher entre les mécanismes possibles (position du niveau de Fermi, réactivité chimique, modifications cristallographique) à l'origine des diverses cinétiques réactionnelles observées. Les résultats expérimentaux ont cependant permis de vérifier, comme pour la gravure du Si par le chlore ou le brome atomique, que le terme pré-exponentiel d'activation thermique de la gravure du Si par le fluor dépendait du dopage.

Après la gravure du silicium, nous nous sommes intéressés à la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène ou à base d'oxygène. Après une courte bibliographie rappelant les points controversés sur les effets de température et des effets liés à la nature même des polymères, nous avons étudié les cinétiques de gravure verticale et spontanée de polymères en plasma d'oxygène. Une conclusion importante est que les polymères apparaissent clairement comme des matériaux qui ne sont pas toujours stabilisés, et peuvent subir, compte tenu de leurs propriétés visco-élastiques, des modifications importantes sous l'effet des contraintes externes. L'énergie d'activation obtenue en plasma d'oxygène est de l'ordre de 0,19 eV, valeur en désaccord avec les valeurs de la littérature.

Comme indiqué dans l'étude bibliographique, l'obtention d'une gravure parfaitement anisotrope dans les polymères nécessite d'opérer par passivation latérale des flancs de gravure afin d'éviter la photo-désorption par UV des produits de réaction. Deux cas ont été étudiés expérimentalement : la gravure dans les plasmas de mélanges CO / O<sub>2</sub> avec passivation par dépôt de carbone, et la gravure dans les plasmas de mélanges SO<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> avec passivation par dépôt de soufre. Les études expérimentales menées en plasma de mélanges CO / O<sub>2</sub> ont montré qu'il n'était pas possible de réaliser des gravures anisotropes par passivation de carbone, en raison probablement de cinétiques réactionnelles défavorables. En revanche, dans les plasmas de mélanges SO<sub>2</sub> / O<sub>2</sub>, la passivation par le soufre permet d'obtenir des gravures anisotropes, avec des vitesses de gravure qui restent raisonnables pour un procédé industriel.

Enfin, la thèse se termine par une proposition d'application et la démonstration de sa faisabilité. En effet, en dehors des applications à la microélectronique et aux micro-nanotechnologies (MEMS, MOEMS, cristaux photoniques ...), une application intéressante est la réalisation de micro-filtres par gravure dans des films polymères de grandes densités de pores traversants nécessitant la réalisation de gravures profondes à facteur de forme élevé.

## 9.2. Perspectives

Naturellement, les sujets abordés au cours de ce travail de thèse sont loin d'être épuisés et une totale compréhension des mécanismes réactionnels nécessite encore du travail expérimental, en particulier dans des réacteurs plasma présentant une très bonne reproductibilité et capables, comme c'est le cas sur la plate-forme OPTIMIST, d'opérer dans un très large domaine de température. Au niveau du rôle du dopage dans les mécanismes réactionnels de gravure spontanée, il est important de balayer d'autres paramètres, comme la nature des dopants (As, Sb ...) ou la structure des échantillons (mono-couche ou multi-couches) afin de procéder par élimination pour identifier les mécanismes réels à l'origine des différences de réactivité observées.

Pour ce qui concerne la gravure des polymères, il reste encore beaucoup à faire dans ce domaine, à commencer par travailler sur des polymères modèles comme certains auteurs ont commencé à faire.

Les études menées sur les procédés de gravure anisotropes par passivation latérale des flancs de gravure ont aussi permis de mettre en œuvre une méthodologie qui peut être mise en profit dans d'autres études de ce type (évolution des vitesses de gravure en fonction de l'énergie, mesure des vitesses de dépôt au potentiel flottant, étude thermodynamique).

En ce qui concerne l'énergie d'activation en gravure des polymères par l'oxygène, il faudrait, dans un premier temps, pouvoir explorer tout le domaine de température utile à leur détermination précise, et, dans un deuxième temps, vérifier si l'énergie d'activation varie en fonction de la nature du polymère. En effet, le désaccord observé avec la littérature peut laisser supposer que l'énergie d'activation peut varier fortement d'un type de polymère à un autre.

Enfin, la réalisation de filtres pour micro-filtration est très intéressante au niveau industriel. Elle ne nécessite qu'un seul niveau de masquage et peut donc s'avérer compétitive par rapport aux techniques de fabrication actuelles. Le verrou technologique est dans ce cas la réalisation de pores de diamètre sub-micronique par gravure de pores à facteur de forme très élevé.



## Références

- [1] H. F. Winters, J. W. Coburn, *Surface science aspects of etching reactions*, Surf. Sci. Rep. **14**, 161 (1992)
- [2] B. Petit, J. Pelletier, *Modèle de gravure plasma (présenté par P. Nozières)*, C. R. Acad. Sci. Paris II, **302**, 121 (1986)
- [3] B. Petit, J. Pelletier, *Mécanismes d'anisotropie dans la gravure du silicium en plasma de SF<sub>6</sub>: modèle de gravure*, Rev. Phys. Appl. **21**, 377 (1986)
- [4] B. Petit, J. Pelletier, *A parametric study of the etching of silicon in SF<sub>6</sub> microwave multipolar plasmas: interpretation of etching mechanisms*, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 825 (1987)
- [5] J. Pelletier, *A model for the halogen-based plasma etching of silicon*, J. Phys. **D20**, 858 (1987)
- [6] J. A. Mucha, V. M. Donnelly, D. L. Flamm, L. M. Webb, *Chemiluminescence and the reaction of molecular fluorine with silicon*, J. Chem. Phys. **85**, 3529 (1981)
- [7] D. L. Flamm, D. E. Ibbotson, J. A. Mucha, V. M. Donnelly, *XeF<sub>2</sub> and F-atom reactions with Si: their significance for plasma etching*, Solid State Technol. **26**, 117 (1983)
- [8] D. E. Ibbotson, D. L. Flamm, J. A. Mucha, M. Donnelly, *Comparison of XeF<sub>2</sub> and F-atom reactions with Si and SiO<sub>2</sub>*, Appl. Phys. Lett. **44**, 1129 (1984)
- [9] D. E. Ibbotson, J. A. Mucha, D. L. Flamm, J. M. Cook, *Plasmaless dry etching of silicon with fluorine-containing compounds*, J. Appl. Phys. **56**, 2939 (1984)
- [10] S. Tachi, K. Tsujimoto, S. Okudaira, *Low-temperature reactive ion etching and microwave plasma etching of silicon*, Appl. Phys. Lett. **52**, 616 (1988)
- [11] M. Konuma, F. Banhart, F. Phillipp, E. Bauser, *Damage-free reactive ion etching of silicon in NF<sub>3</sub> at low temperature*, Mater. Sci. Eng. **B4**, 265 (1989)
- [12] T. D. Bestwick, G. S. Oehrlein, D. Angell, *Cryogenic reactive ion etching of silicon in SF<sub>6</sub>*, Appl. Phys. Lett. **57**, 431 (1990)
- [13] C. C. Tin, T. H. Lin, Y. Tzeng, *Effects of RF bias on remote microwave plasma assisted etching of silicon in SF<sub>6</sub>*, J. Electrochem. Soc. **138**, 3094 (1991)
- [14] K. Tsujimoto, S. Okudaira, S. Tachi, *Low-temperature microwave plasma etching of crystalline silicon*, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 3319 (1991)
- [15] S. Tachi, K. Tsujimoto, S. Arai, T. Kure, *Low-temperature dry etching*, J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 796 (1991)
- [16] K. W. Whang, S. H. Lee, H. J. Lee, *Cryogenic electron cyclotron resonance plasma etching*, J. Vac. Sci. Technol. **A10**, 1307 (1992)
- [17] A. J. Watts, W. J. Varhue, *Low temperature etching of silicon trenches with SF<sub>6</sub> in an electron cyclotron resonance reactor*, J. Vac. Sci. Technol. **A10**, 1313 (1992)
- [18] S. Aachboun, P. Ranson, *Deep anisotropic etching of silicon*, J. Vac. Sci. Technol. **A17**, 2270 (1999)
- [19] S. Aachboun, P. Ranson, C. Hibert, M. Boufnichel, *Cryogenic etching of deep narrow trenches in silicon*, J. Vac. Sci. Technol. **A18**, 1848 (2000)
- [20] M. A. Blauw, T. Zijlstra, E. van der Drift, *Balancing the etching and passivation in time-multiplexed deep dry etching of silicon*, J. Vac. Sci. Technol. **B19**, 2930 (2001)
- [21] G. Gracium, M. A. Blauw, E. van der Drift, P. M. Sarro, P. J. French, *Temperature influence on etching deep holes with SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> cryogenic plasma*, J. Micromech. Microeng. **12**, 390 (2002)

- [22] R. Dussart, M. Boufnichel, G. Marcos, P. Lefauchaux, A. Basillais, R. Benoit, T. Tillocher, X. Mellhaoui, H. Estrade-Szwarckopf, P. Ranson, *Passivation mechanisms in cryogenic SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> etching process*, J. Micromech. Microeng. **14**, 190 (2004)
- [23] X. Mellhaoui, R. Dussart, T. Tillocher, P. Lefauchaux, P. Ranson, M. Boufnichel, J. Overzet, *SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> passivation layer in silicon cryo-etching*, J. Appl. Phys. **98**, 104901 (2005)
- [24] T. Tillocher, R. Dussart, X. Mellhaoui, P. Lefauchaux, N. Mekkakia Maaza, P. Ranson, M. Boufnichel, L. J. Overzet, *Oxidation threshold in silicon etching at cryogenic temperatures*, J. Vac. Sci. Technol. **A24**, 1073 (2006)
- [25] R. Dussart, X. Mellhaoui, T. Tillocher, P. Lefauchaux, M. Boufnichel, P. Ranson, *The passivation layer formation in the cryo-etching plasma process*, Microelectronic Engineering, **84**, 1120 (2007)
- [26] T. Tillocher, R. Dussart, X. Mellhaoui, P. Lefauchaux, M. Boufnichel, P. Ranson, *Silicon cryo-etching of deep holes*, Microelectronic Engineering, **84**, 1128 (2007)
- [27] F. Lärmer, A. Schilp, *Procédé Bosch (Robert Bosch GmbH)*, Brevets DE 4241045, US 5501893, EP 625285 (1996)
- [28] H. B. Pogue, J. A. Bondur, P. J. Burkhardt, J. Electrochem. Soc. **125**, 470C (1978)
- [29] G. C. Schwartz, P. M. Schaible, *Reactive ion etching of silicon*, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 410 (1979)
- [30] C. J. Mogab, H. J. Levinstein, *Anisotropic plasma etching of polysilicon*, J. Vac. Sci. Technol. **17**, 721 (1980)
- [31] G. C. Schwartz, P. M. Schaible, *The effects of arsenic doping in reactive ion etching of silicon in chlorinated plasmas*, J. Electrochem. Soc. **130**, 1898 (1983)
- [32] T. Arikado, M. Sekine, H. Okano, Y. Horiike, Mat. Res. Soc. Symp. **29**, 167 (1984)
- [33] L. Baldi, D. Beardo, *Effects of doping on polysilicon etch rate in a fluorine-containing plasma*, J. Appl. Phys. **57**, 2221 (1985)
- [34] Y. H. Lee, M. M. Chen, A. A. Bright, *Doping effects in reactive plasma etching of heavily doped silicon*, Appl. Phys. Lett. **46**, 260 (1985)
- [35] H. F. Winters, D. Haarer, *Influence of doping on the etching of Si(111)*, Phys. Rev. **B36**, 6613 (1987)
- [36] E. E. Krueger, A. L. Ruoff, *Cl<sub>2</sub> reactive ion beam etching of heavy n-type Si*, Mat. Res. Soc. Symp. **75**, 493 (1987)
- [37] Z. H. Walker, E. A. Ogryzlo, *Rate constants for the etching of intrinsic and doped polycrystalline silicon by bromine atoms*, J. Appl. Phys. **69**, 2635 (1991)
- [38] K. Shenai, *Silicon trench undercutting caused by the preferential plasma etching of surface implanted regions*, IEEE Trans. Electron Devices, **39**, 737 (1992)
- [39] B. Petit, Thèse de Docteur-Ingénieur, *Le contrôle des paramètres de gravure dans les plasmas multipolaires microonde - Application à l'étude des mécanismes d'anisotropie dans la gravure du silicium en plasma SF<sub>6</sub> - Modèle de gravure plasma*, Université Joseph Fourier (novembre 1985)
- [40] THERMODATA, <http://thermodata.org> (Thermodynamical Data Bank, 6 rue du Tour de l'Eau, 38400 Saint Martin d'Hères, France)
- [41] J. W. Coburn, H. F. Winters, *Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry – An important effect in plasma etching*, J. Appl. Phys. **50**, 3189 (1979)
- [42] J. Pelletier, M. J. Cooke, *Microwave plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub> in halogen mixtures: interpretation of etching mechanisms*, J. Vac. Sci. Technol. **B7**, 59 (1989)

- [43] D. L. Flamm, V. M. Donnelly, J. A. Mucha, *The reaction of fluorine atoms with silicon*, J. Appl. Phys. **52**, 3633 (1981)
- [44] T. J. Chuang, *Electron spectroscopy study of silicon surfaces exposed to XeF<sub>2</sub> and the chemisorption of SiF<sub>4</sub> on silicon*, J. Appl. Phys. **51**, 2614 (1980)
- [45] J. Pelletier, *Comment on low-temperature reactive ion etching and microwave plasma etching of silicon*, Appl. Phys. Lett. **53**, 1665 (1988)
- [46] K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu, O. Okada, *Reaction of atomic fluorine with silicon*, J. Appl. Phys. **58**, 1177 (1985)
- [47] A. Gérodolle, J. Pelletier, *Two dimensional implications of a purely reactive model for plasma etching*, IEEE Trans. Electron. Devices, **38**, 2025 (1991)
- [48] C. Pomot, B. Mahi, B. Petit, Y. Arnal, J. Pelletier, *Anisotropic etching of silicon using an SF<sub>6</sub>/Ar microwave multipolar plasma*, J. Vac. Sci. Technol. **B4**, 1 (1986)
- [49] J. Pelletier, Y. Arnal, A. Durandet, *SF<sub>6</sub> plasma etching of silicon: evidence of sequential multilayer fluorine adsorption*, Europhys. Lett. **4**, 1049 (1987)
- [50] A. J. Perry, R. W. Boswell, *Fast anisotropic etching of silicon in an inductively coupled plasma reactor*, Appl. Phys. Lett. **55**, 148 (1989)
- [51] A. Durandet, Y. Arnal, J. Pelletier, C. Pomot, *Anisotropy and kinetics of the etching of tungsten in SF<sub>6</sub> multipolar microwave plasma*, J. Appl. Phys. **67**, 2298 (1990)
- [52] T. Lagarde, J. Pelletier, Y. Arnal, *Parametric study of the etching of SiO<sub>2</sub> in SF<sub>6</sub> plasmas: modeling of the etching kinetics and validation*, J. Vac. Sci. Technol. **B17**, 118 (1999)
- [53] M. E. Barone, D. B. Graves, *Molecular-dynamics simulations of direct reactive ion etching of silicon by fluorine and chlorine*, J. Appl. Phys. **78**, 6604 (1995)
- [54] D. Humbird, D. B. Graves, *Atomistic simulations of spontaneous etching of silicon by fluorine and chlorine*, J. Appl. Phys. **96**, 791 (2004)
- [55] A. K. Kuriakose, J. L. Margrave, *Kinetics of reaction of elemental fluorine. III. Fluorination of silicon and boron*, J. Phys. Chem. **68**, 2671 (1964)
- [56] M. Chen, V. J. Minkiewicz, K. Lee, *Etching silicon with fluorine gas*, J. Electrochem. Soc. **26**, 1946 (1979)
- [57] J. A. Yarmoff, F. R. McFeely, *Effect of sample doping level during etching of silicon by fluorine atoms*, Phys. Rev. **B38**, 2057 (1988)
- [58] J. R. Engstrom, M. M. Nelson, T. Engel, *The adsorption and reaction of fluorine on the Si(100) surface*, Surf. Sci. **215**, 437 (1989)
- [59] C. D. Stinespring, A. Freedman, *Studies of atomic and molecular fluorine reactions on silicon surfaces*, Appl. Phys. Lett. **48**, 718 (1986)
- [60] E. A. Ogryzlo, D. E. Ibbotson, D. L. Flamm, J. A. Mucha, *Doping and crystallographic effects in Cl-atom etching of silicon*, J. Appl. Phys. **67**, 3115 (1990)
- [61] F. Bounasri, J. Pelletier, M. Moisan, M. Chaker, *Surface diffusion model accounting for the temperature dependence of tungsten etching characteristics in a SF<sub>6</sub> magnetoplasma*, J. Vac. Sci. Technol. **B16**, 1068 (1998)
- [62] C. C. Cheng, K. V. Guinn, V. M. Donnelly, *Mechanism for anisotropic etching of photoresist-masked, polycrystalline silicon in HBr plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. **B14**, 85 (1996)
- [63] V. M. Donnelly, N. Layadi, *Halogen uptake by thin SiO<sub>2</sub> layers on exposure to HBr/O<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub> plasmas, investigated by vacuum transfer x-ray photoelectron spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. **A16**, 1571 (1998)

- [64] H. F. Winters, I. C. Plumb, *Etching reactions for silicon with F atoms: product distributions and ion enhancement mechanisms*, J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 197 (1991)
- [65] F. A. Houle, *A reinvestigation of the etch products of silicon and XeF<sub>2</sub>: doping and pressure effects*, J. Appl. Phys. **60**, 3018 (1986)
- [66] P. G. M. Sebel, L. J. F. Hermans, H. C. W. Beijerinck, *Reaction layer dynamics in ion-assisted Si/XeF<sub>2</sub> etching: Temperature dependence*, J. Vac. Sci. Technol. **A18**, 2759 (2000)
- [67] F. R. McFeely, J. F. Morar, N. D. Shinn, G. Landgren, F. J. Himpsel, *Synchrotron photoemission investigation of the initial stages of fluorine attack on Si surfaces: Relative abundance of fluorosilyl species*, Phys. Rev. **B30**, 764 (1984)
- [68] V.M. Bermudez, *Study of fluorine (XeF<sub>2</sub>) adsorption and of oxygen/fluorine coadsorption on silicon using infrared reflection absorption spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. **A10**, 3478 (1992)
- [69] M. Pichot, A. Durandet, J. Pelletier, Y. Arnal, L. Vallier, *Microwave multipolar plasmas excited by distributed electron cyclotron resonance: concept and performance*, Rev. Sci. Instrum. **59**, 1072 (1988)
- [70] J. Pelletier, *Distributed ECR plasma sources*, dans "High Density Plasma Sources : Concept, Design and Performance", Oleg A. Popov, éditeur, Noyes, Park Ridge (1996) pages 418-421
- [71] A. Lacoste, T. Lagarde, S. Béchu, Y. Arnal, J. Pelletier, *Multi-dipolar plasmas for uniform processing : physics, design and performance*, Plasma Sources Science Technol. **11**, 407 (2002)
- [72] M. Moisan, Z. Zakrzewski, J. Pelletier, J. Pollak, Y. Arnal, A. Lacoste, T. Lagarde, *Compact waveguide-based power divider feeding independently any number of coaxial lines*, IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, **55**, 951 (2007)
- [73] L. Latrasse, A. Lacoste, J. Sirou, J. Pelletier, *High density distributed microwave plasma sources in a matrix configuration : concept, design and performance*, Plasma Sources Sci. Technol. **16**, 7 (2007)
- [74] F. Gonzatti, J. M. Hartmann, K. Yckache, *Low and high temperature boron and phosphorus doping of Si for junctions and MEMS purposes*, The 3rd International SiGe, Ge, & Related Compounds Symposium, 12-17 Oct. Honolulu, Hawaii, USA (2008)
- [75] G. Turban, M. Rapeaux, *Dry etching of polyimide in O<sub>2</sub>-CF<sub>4</sub> and O<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> plasmas*, J. Electrochem. Soc. **130**, 2231 (1983)
- [76] F. D. Egitto, F. Emmi, S. R. Horwath, *Plasma etching of organic materials. I. Polyimide in O<sub>2</sub>-CF<sub>4</sub>*, J. Vac. Sci. Technol. **B3**, 893 (1985)
- [77] H. Namatsu, Y. Osaki, K. Hirata, *Hydrocarbon-oxygen mixture as a resist etching gas with highly anisotropic etching feature*, J. Electrochem. Soc. **130**, 523 (1983)
- [78] M. Pons, J. Pelletier, O. Joubert, and P. Paniez, *Development of polymers in O<sub>2</sub> plasmas: temperature effects and transition to imperfect anisotropy*, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3723 (1995)
- [79] W. Varhue, J. Burroughs, and W. Mlynko, *Electron cyclotron resonance plasma etching of photoresist at cryogenic temperatures*, J. Appl. Phys. **72**, 3050 (1992)
- [80] O. Joubert, J. Pelletier, Y. Arnal, *The etching of polymers in oxygen-based plasma: a parametric study*, J. Appl. Phys. **65**, 5096 (1989)
- [81] J. Pelletier, Y. Arnal, O. Joubert, *Etching mechanisms of polymers in oxygen microwave multipolar plasmas*, Appl. Phys. Lett. **53**, 1914 (1988)
- [82] J.E. Heidenreich, J. R. Paraszczak, M. Moisan, G. Sauve, *Ion energy and anisotropy in microwave plasma etching of polymers*, Microelectron. Eng. **5**, 363 (1986)
- [83] O. Joubert, J. Pelletier, C. Fiori, T. A. Nguyen Tan, *Surface mechanisms in O<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub> microwave plasma etching of polymers*, J. Appl. Phys. **67**, 4291 (1990)

- [84] A. Holländer, J. E. Klembreg-Sapieha, M. R. Wertheimer, *Vacuum-ultaviolet-induced oxidation of polyethylene*, *Macromolécules*, **27**, 2893 (1994)
- [85] A. Holländer, J. E. Klembreg-Sapieha, M. R. Wertheimer, *Vacuum-ultaviolet-induced oxidation of the polymers polyethylene and polypropylene*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **33**, 2013 (1995)
- [86] O. Joubert, P. Paniez, J. Pelletier, and M. Pons, *Etching of polymers by oxygen plasmas: Influence of viscoelastic properties*, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 959 (1991)
- [87] O. Joubert, P. Paniez, M. Pons, and J. Pelletier, *Polymer behavior under plasma etching: Influence of physical properties on kinetics and durability*, *J. Appl. Phys.* **70**, 977 (1991)
- [88] R. Murillo, *Nettoyage de surface par plasma froid: étude de l'interaction plasma-molécule organique*, Thèse de l'université Paul Sabatier, Toulouse (décembre 2006)
- [89] R. Moosburger, K. Petermann, *4×4 digital optical matrix switch using polymeric oversized rib waveguides*, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **10**, 684 (1998)
- [90] C. Kostrzewa, R. Moosburger, G. Fischbeck, B. Schüppert, *Tunable polymer optical add/drop filter for multiwavelength networks*, K. Petermann, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **9**, 1487 (1997)
- [91] N. Rahmanian, S. Kim, G. P. Nordin, *Anisotropic high aspect ratio etch for perfluorocyclobutyl polymers with stress relief technique*, *J. Vac. Sci. Technol.* **B24**, 2672 (2006)
- [92] M. Pons, J. Pelletier, O. Joubert, *Anisotropic etching of polymers in SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasmas: hypotheses on surface mechanisms*, *J. Appl. Phys.* **75**, 4709 (1994)
- [93] M. Ohkuni, S. Kugo, T. Sasaki, K. Tateiwa, H. Nikoh, *High performance etching process for organic films using SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 2369 (1998)
- [94] Z. S. Huang, Y. Melaku, W. Nguyen, *A study of the O<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub> plasma etch chemistry for top surface imaging photoresist dry development*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 2373 (1998)
- [95] J. H. Ha, D. H. Yi, J. J. Kim, *Reaction mechanism of trilevel resist etching in O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> plasma: controlling factors for sidewall passivation*, *Vacuum*, **51**, 519 (1998)
- [96] M. Pons, J. Pelletier, O. Joubert, and P. Paniez, *Development of polymers in O<sub>2</sub> plasmas: Temperature effects and transition to imperfect anisotropy*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3723 (1995)
- [97] D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, M. Bonvalot, *High density plasma etching of low k dielectric polymers in oxygen-based chemistries*, *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 447 (2001)
- [98] F. H. M. Sanders, A. W. Kolschoten, J. Dieleman, R. A. Haring, A. Haring, A. E. de Vries, *Ion-assisted etching of silicon by molecular chlorine*, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 487 (1984)

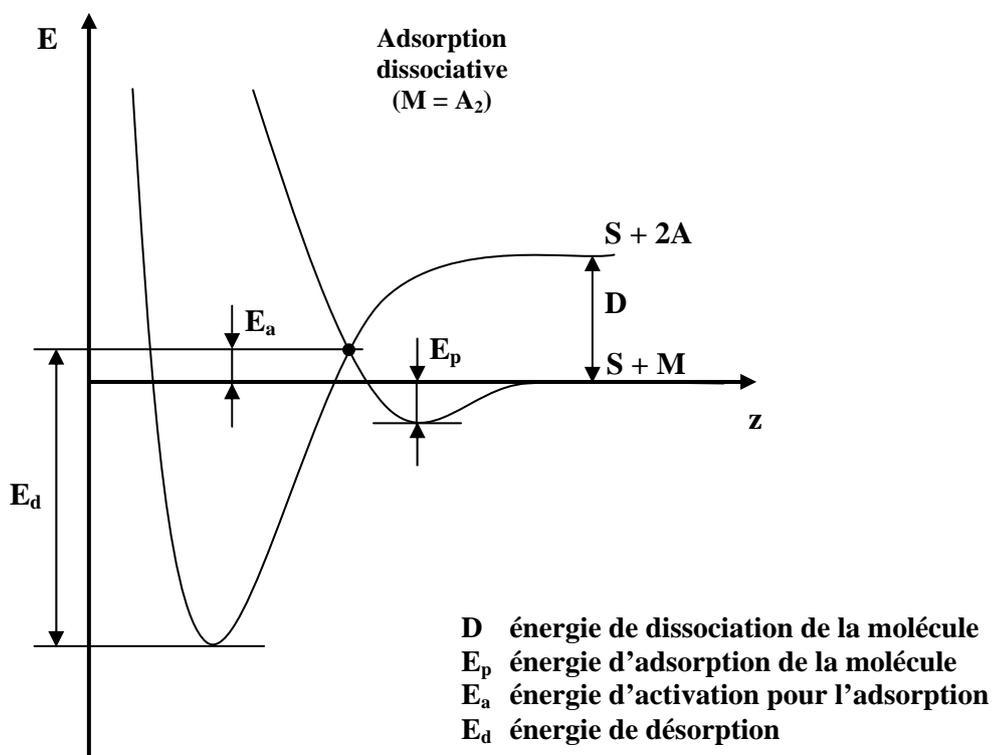


## Annexe I

### Chimisorption des molécules

De manière générale, le mécanisme d'adsorption des molécules sur les surfaces est plus complexe que celui des atomes. En effet, dans le cas des molécules, il est possible que les forces d'adsorption soient du même ordre de grandeur ou supérieures aux forces de liaisons interatomiques de la molécule et, qu'en conséquence, la molécule puisse se dissocier et s'adsorber (chimisorption) sous forme d'adatoms. On parle alors de chimisorption dissociative.

La représentation du phénomène est schématisée sur la Fig. I.1 dans le cas d'une molécule  $M \equiv A_2$ . La courbe  $S + M$  est la courbe de physisorption de la molécule et la courbe  $S + 2A$  est la courbe de chimisorption. La différence d'énergie potentielle à l'infini des deux courbes est égale à l'énergie de dissociation de la molécule. Si la molécule dispose de suffisamment d'énergie cinétique, ou si on lui communique dans son état moléculaire physisorbé un supplément d'énergie  $E_a$ , la molécule peut atteindre le point d'intersection  $M$  des deux courbes et basculer dans l'état chimisorbé  $S + 2A$  qui est celui de la chimisorption avec dissociation. Bien entendu, l'échelle est inexacte puisque, en général, l'énergie de chimisorption  $E_d$  est un à deux ordres de grandeur supérieure à l'énergie de physisorption  $E_p$ .



**Figure I.1.** Diagramme énergétique du mécanisme de chimisorption dissociative d'une molécule diatomique par passage de l'état physisorbé à l'état chimisorbé : énergie potentielle en fonction de la distance à la surface.

Jusqu'à présent, seul l'aspect énergétique de l'interaction molécule surface a été considéré. La cinétique d'adsorption sous forme de chimisorption dissociative peut se calculer en termes de probabilités. En effet, une fois la molécule dans un état physisorbé, la probabilité  $\mathcal{P}$  de basculer dans l'état de chimisorption dissociative est égale à la probabilité de franchir la barrière d'énergie  $E_a + E_p$  divisée par la somme des probabilités de basculer dans l'état de chimisorption ou de franchir la barrière d'énergie  $E_p$  et re-désorber vers la phase gazeuse. Si l'on considère que la surface est à la température  $T$ , ces probabilités sont gouvernées par une distribution de Boltzmann, ce qui donne pour la probabilité  $\mathcal{P}$  :

$$\mathcal{P} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_p + E_a}{kT}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_p + E_a}{kT}\right) + B \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (\text{I.1})$$

soit encore :

$$\mathcal{P} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{B + A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}, \quad (\text{I.2})$$

où les coefficients  $A$  et  $B$  dépendent des fonctions de partition de la molécule dans les états adsorbés et gazeux. En conséquence, suivant qu' $E_a$  est positif ou négatif, la cinétique d'adsorption va, respectivement, augmenter ou diminuer avec la température (énergie d'activation positive ou négative).

## Annexe II

### Modèle de gravure : cas général

Dans le cas de la gravure de motifs de grandes dimensions (pas d'effet bi-dimensionnel) et de faible épaisseur (devant la longueur de diffusion des adatoms), en régime permanent, le bilan adsorption-désorption relatif à une espèce atomique donnée, est défini par les équations 2.32 et 2.33. Ces deux équations peuvent être résumées en une seule :

$$\underbrace{\kappa p \frac{s - \theta}{s}}_{\text{flux adsorbé}} = \underbrace{\frac{\sigma_0}{\tau} (\theta - \theta_c)}_{\substack{\text{gravure (latérale)} \\ \text{spontanée}}} + \underbrace{\eta j \sigma_0 \theta}_{\text{gravure induite}}, \quad (\text{II.1})$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{gravure verticale}}$

si l'on suppose que, pour  $\theta < \theta_c$ , le terme de gravure spontanée devient nul.

Dans le cas où  $\theta > \theta_c$ , la vitesse de gravure latérale a pour expression générale :

$$V_l = C \frac{\sigma_0}{\tau} \left( \frac{\kappa p (1 - \frac{\theta_c}{s}) - \eta j \sigma_0 \theta_c}{\frac{\kappa p}{s} + \frac{\sigma_0}{\tau} + \eta j \sigma_0} \right), \quad (\text{II.2})$$

et la vitesse de gravure verticale :

$$V_v = C \kappa p \left( \frac{\frac{\sigma_0}{\tau} (1 - \frac{\theta_c}{s}) + \eta j \sigma_0}{\frac{\kappa p}{s} + \frac{\sigma_0}{\tau} + \eta j \sigma_0} \right). \quad (\text{II.3})$$

Dans les équations (II.1) et (II.2), le coefficient C est donné par :

$$C = 1 / n x, \quad (\text{II.4})$$

où n est la densité des atomes de la couche à graver et x la stœchiométrie du produit de réaction volatil.

Dans le cas où  $\theta < \theta_c$ , la vitesse de gravure verticale vaut :

$$V_v = C \left( \frac{\kappa p \eta j \sigma_0}{\frac{\kappa p}{s} + \eta j \sigma_0} \right). \quad (\text{II.5})$$

Dans le cas d'une adsorption de type monocouche ( $s = 1$ ), les vitesses de gravure latérale et verticale ont pour expressions, respectivement :

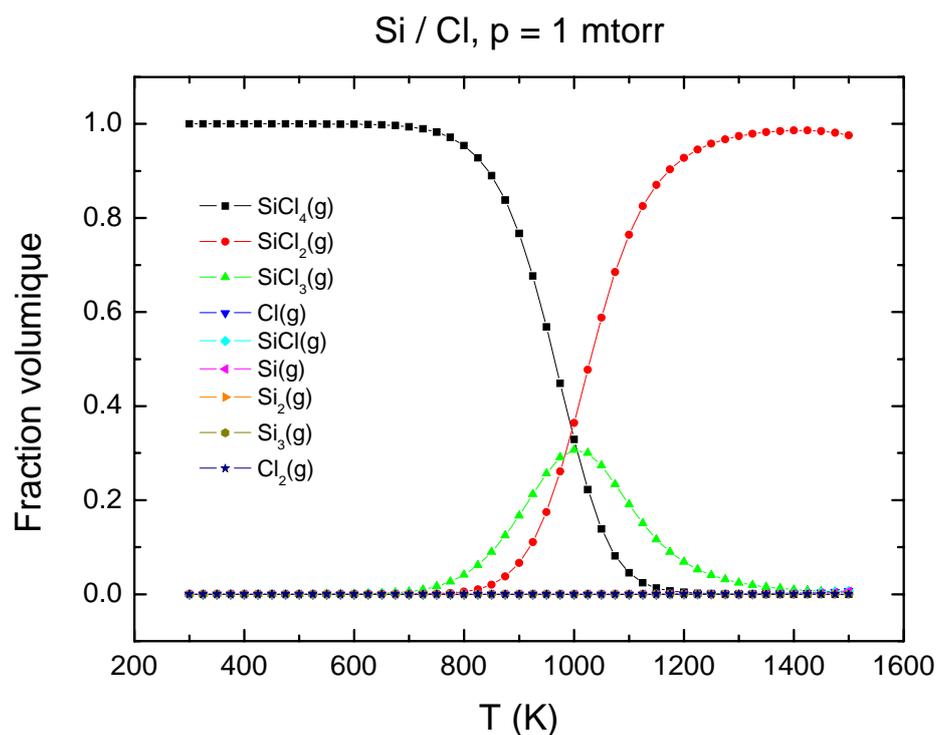
$$V_l = C \frac{\sigma_0}{\tau} \left( \frac{\kappa p (1 - \theta_c) - \eta j \sigma_0 \theta_c}{\kappa p + \frac{\sigma_0}{\tau} + \eta j \sigma_0} \right), \quad (\text{II.6})$$

$$V_v = C \kappa p \left( \frac{\eta j \sigma_0 + \frac{\sigma_0}{\tau} (1 - \theta_c)}{\kappa p + \frac{\sigma_0}{\tau} + \eta j \sigma_0} \right). \quad (\text{II.7})$$

## Annexe III

### Étude thermodynamique des systèmes Si/Cl, Si/Br et Si/I

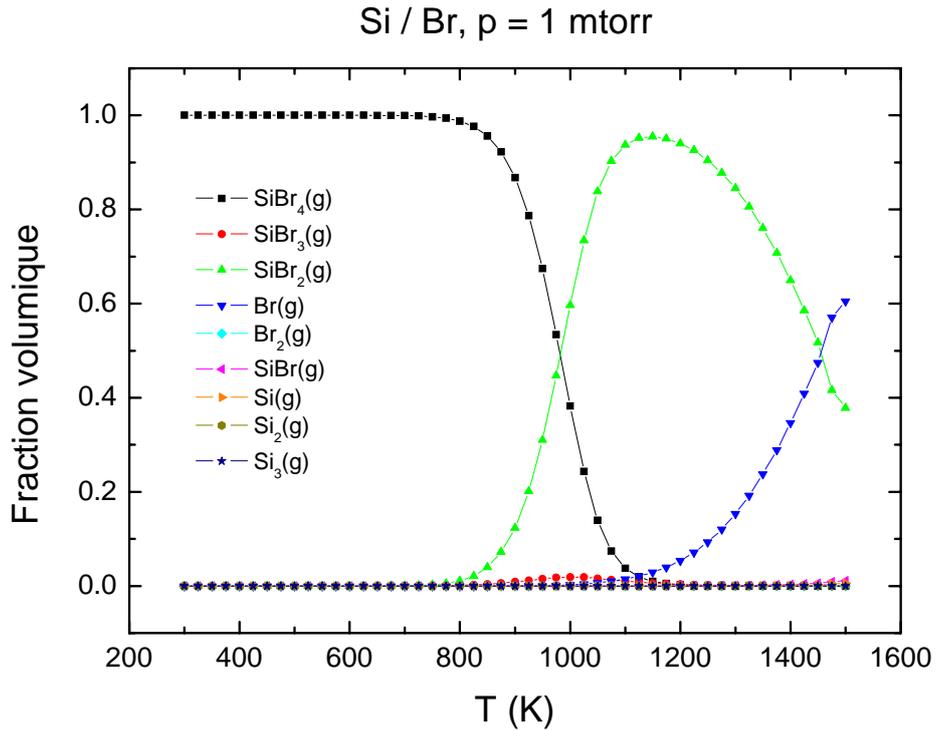
#### III.1. Étude du système silicium / chlore



**Figure III.1.** Fraction volumique des produits de réaction volatils du système silicium/chlore en fonction de la température. La pression totale est fixée à 1 mtorr (1 torr = 133 Pa).

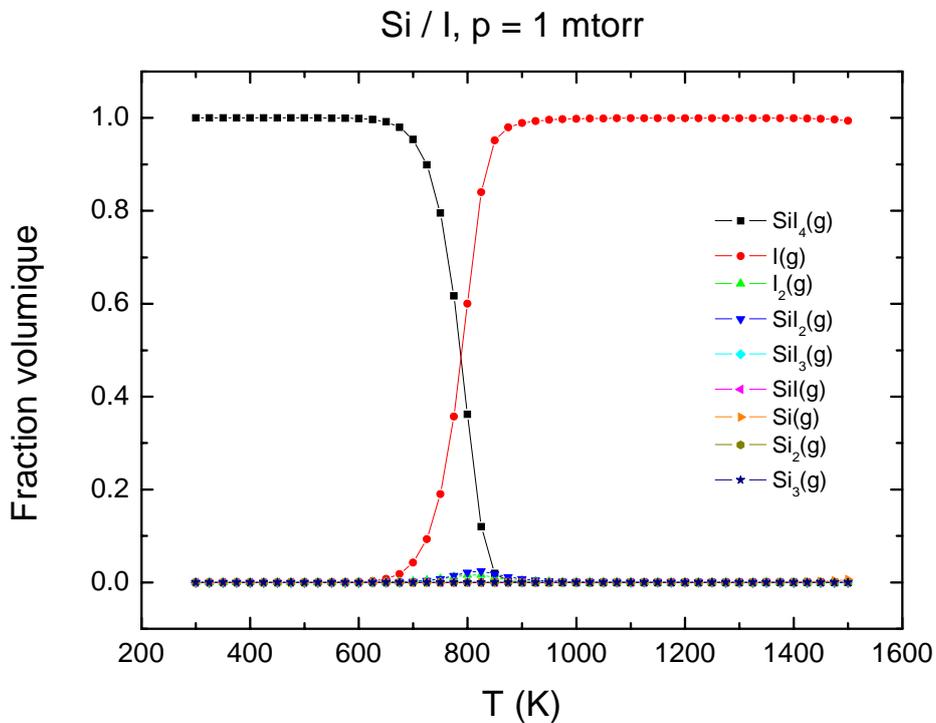
En ce qui concerne la gravure du silicium par le chlore, le seul produit de réaction identifié du chlore avec le silicium est bien  $\text{SiCl}_4$  dans la partie basse pression / basse température. À haute température,  $\text{SiCl}_2$  devient aussi le produit principal de réaction spontanée entre le chlore et le silicium [54, 98].

#### III.2. Étude du système silicium / brome



**Figure III.2.** Fraction volumique des produits de réaction volatils du système silicium/brome en fonction de la température. La pression totale est fixée à 1 mtorr (1 torr = 133 Pa).

### III.3. Étude du système silicium / iode



**Figure III.3.** Fraction volumique des produits de réaction volatils du système silicium/iode en fonction de la température. La pression totale est fixée à 1 mtorr (1 torr = 133 Pa).

## **Résumé**

L'objectif du travail de thèse est d'étudier les effets de température et du dopage sur les caractéristiques de gravure du Si et des polymères : produits de réaction, cinétiques, énergie d'activation, anisotropie, et sélectivité. La gravure anisotrope des polymères est ensuite étudiée en fonction de la température en utilisant des mélanges de gaz permettant d'utiliser un procédé par passivation latérale. Les résultats expérimentaux obtenus sont discutés en tenant compte de l'étude thermodynamique des systèmes chimiques concernés. Le travail s'achève par l'étude de faisabilité de filtres pour microfiltration par perçage de pores à travers des films polymère.

## **Abstract**

The objective of the thesis is to study the temperature and doping effects on the etching characteristics of Si and polymers: reaction products, etch rates, activation energy, anisotropy and selectivity. The anisotropic etching of polymers is studied as a function of temperature by using gas mixtures able to provide lateral wall passivation. The experimental results reported are analyzed in view of the thermodynamical study of the chemical systems considered. The final part is devoted to a feasibility study of microfilters via the etching of cylindrical pores through polymer films.