



**HAL**  
open science

# Etude de nouvelles voies de passivation non polymérisante pour la gravure profonde du silicium

Corinne Y. Duluard

► **To cite this version:**

Corinne Y. Duluard. Etude de nouvelles voies de passivation non polymérisante pour la gravure profonde du silicium. Physique [physics]. Université d'Orléans, 2009. Français. NNT: . tel-00413276

**HAL Id: tel-00413276**

**<https://theses.hal.science/tel-00413276v1>**

Submitted on 3 Sep 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.

**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES**  
**LABORATOIRE GREMI**

## **THÈSE** présentée par : **Corinne DULUARD**

soutenue le : **27 mai 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique des plasmas

### **Etude de nouvelles voies de passivation non polymérisante pour la gravure profonde du silicium**

**THÈSE dirigée par :**

**M. Pierre RANSON**  
**M. Rémi DUSSART**

Professeur, GREMI, Université d'Orléans – Directeur de thèse  
Maître de Conférences, GREMI, Université d'Orléans – Co-encadrant

**RAPPORTEURS :**

**M. Pascal CHABERT**  
**M. Gilles CUNGE**

Chargé de Recherche, LPP, Palaiseau  
Chargé de Recherche, LTM, Grenoble

---

**JURY :**

**M. Christophe CARDINAUD**  
**M. Pascal CHABERT**  
**M. Gilles CUNGE**  
**M. Rémi DUSSART**  
**M. Lawrence J. OVERZET**  
**M. Michel PUECH**  
**M. Pierre RANSON**  
**M. Laurent VENTURA**

Directeur de Recherche, IMN, Nantes – Président du jury  
Chargé de Recherche, LPP, Palaiseau  
Chargé de Recherche, LTM, Grenoble  
Maître de Conférences, GREMI, Université d'Orléans  
Professeur, University of Texas at Dallas, USA  
Ingénieur R&D, Alcatel Micro Machining Systems, Annecy  
Professeur, GREMI, Université d'Orléans  
Professeur, LMP, Université François Rabelais, Tours



# Remerciements

*Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au laboratoire GREMI (Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés), à Orléans. Je voudrais remercier ici les nombreuses personnes qui ont contribué au bon déroulement et à la réussite de ma thèse.*

*Je souhaite tout d'abord remercier chaleureusement Pierre Ranson et Rémi Dussart, pour leur encadrement, leurs conseils et la confiance qu'ils m'ont témoignée. Grâce à vous, j'ai beaucoup appris au cours de ces trois années et demie. Je remercie Jean-Michel Pouvesle, directeur du GREMI, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Merci aussi à Michel Puech et Nicolas Launay, ingénieurs chez Alcatel Micro Machining Systems, pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans de bonnes conditions.*

*J'adresse mes remerciements aux membres du jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux : Pascal Chabert et Gilles Cunge, qui ont accepté d'être mes rapporteurs de thèse, ainsi que Christophe Cardinaud, qui a bien voulu présider le jury. Merci Christophe pour les analyses XPS. Merci également aux examinateurs de ce jury de thèse, Larry Overzet, Michel Puech et Laurent Ventura. Merci en particulier à Larry, qui est venu chaque année travailler dans l'équipe, et m'a apporté ses compétences sur l'analyse des plasmas réactifs.*

*Je remercie vivement Brigitte Andrieu, qui a suivi ma thèse du côté d'Alcatel; merci pour ton soutien et ta sympathie. Merci aussi à Laëtitia Popin, qui m'a bien aidée lors de mon séjour à Annecy.*

***Toute ma gratitude à “tous.gremi” pour m'avoir bien accueillie et pour la bonne ambiance qui règne au laboratoire !***

*Un grand merci à Philippe Lefauchaux, notre ingénieur recherche, pour sa grande expérience des dispositifs expérimentaux, pour sa patience, sa disponibilité, mais aussi son écoute, sa bonne humeur et son dynamisme.*

*Je remercie énormément Evelyne Coudert, Christophe Dubois et Sylvie Jauffrion pour leur aide précieuse au jour le jour, sans laquelle on se perdrait dans les méandres de l'administration. Une pensée à Sylvie, pour sa gentillesse, son écoute et ses conseils, que ce soit dans le domaine professionnel ou personnel.*

*Merci à Jacky Mathias pour avoir aligné à la perfection le spectromètre optique... et pour les pauses-thé.*

*Merci à tous mes acolytes non permanents de l'équipe gravure, avec qui je partage de bons souvenirs au GREMI, en conférence, aux réunions d'équipe du lundi à 8h30... et en dehors du travail (par ordre d'ancienneté) : Xavier Mellhaoui, Thomas Tillocher, Thierry Dufour, Laurianne Pichon, Houcine Oubensaid, Jérémy Péreira, Hao Jiang, Vincent Girault, Julien Ladroue. Bon courage à Laurianne et Thierry pour la dernière ligne droite et bon courage à Julien, la nouvelle recrue, qui sait bien que “c'est avec l'esprit libre qu'on avance” !*

Jérémy, j'ai été ravie de travailler avec toi et je te remercie de ton amitié. Laurianne, j'ai vraiment appris à te connaître en thèse, après l'école ; merci d'avoir partagé le même bureau que moi pendant trois années et demie, je suis heureuse d'être devenue ton amie.

Je remercie aussi tous les autres doctorants, post-doctorants, anciens et nouveaux, permanents, que j'ai cotoyés et avec qui les pauses-café/thé, déjeuners et soirées étaient toujours très animés : Elise El-Ahmar, Amaël Caillard, Marjorie Cavarroc, Lénaïc Couëdel, Binjie Dong, Sébastien Kouassi, Maxime Mikikian, Pascale Plantin, Sébastien Point, Hervé Rabat, Edward Romero, Sylvain Tricot, Clément Zaepffel... mais aussi Eliane Amin Chalhoub, Larbi Bedra, Mohamed Darif, Vincent Dolique, Catherine Dupuis, Romain Jousset, Emmanuel Le Boulbar, Alain Leufroy, Hermance Mbisti, Ekaterina Rezugina, Gaëtan Wattieaux, Sujuan Wu... Merci pour tous ces moments agréables.

Des encouragements à Khadija Arabi, Lahib Balika, Ibrahim Chiboub, Kheira Hameurlaine, Mathieu Mougnot, Marc Vandamme, les nouveaux arrivés.

Les midis au GREMI étaient souvent synonymes d'activités sportives, comme on dit "un esprit sain dans un corps sain". Merci donc à Guy Coudrat, Sébastien Dozias, Carole Guégan, Binjie, Philippe et Sylvie pour les parties de badminton du mardi midi. Je n'oublie pas non plus mes collègues de l'équipe de foot (nombreux, ils se reconnaîtront), qui ont eu la patience de m'apprendre les b.a.-ba du maniement du ballon rond...

Enfin, je voudrais remercier mes parents et ma sœur Claire pour m'avoir toujours soutenue et encouragée à poursuivre dans cette voie.

Je terminerai en remerciant celui qui partage ma vie, Garrett, pour son affection, son soutien en toute circonstance et sa confiance en moi. Merci, pour tout.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Abréviations et symboles utilisés</b>	<b>7</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>9</b>
<b>2 La gravure profonde du silicium</b>	<b>13</b>
2.1 La gravure par plasma . . . . .	14
2.1.1 Caractéristiques de la gravure . . . . .	15
2.1.2 Mécanismes de gravure . . . . .	16
2.2 Sources plasma radiofréquence . . . . .	18
2.2.1 Sources à couplage capacitif . . . . .	19
2.2.2 Sources à couplage inductif . . . . .	21
2.3 Gravure plasma du silicium . . . . .	22
2.4 Procédés de gravure profonde du silicium . . . . .	26
2.4.1 Procédé Bosch . . . . .	26
2.4.2 Procédé de gravure cryogénique . . . . .	27
2.4.3 Défauts caractéristiques des profils de gravure . . . . .	28
2.5 Etudes sur la gravure cryogénique du silicium . . . . .	29
2.6 Objectifs de la thèse . . . . .	38
<b>3 Dispositifs expérimentaux</b>	<b>39</b>
3.1 Le réacteur de gravure ICP Alcatel 601 E . . . . .	40
3.1.1 La source . . . . .	40
3.1.2 La chambre de diffusion . . . . .	40
3.1.3 Le système de pompage . . . . .	40
3.1.4 Le porte-substrat cryogénique . . . . .	42
3.1.5 Utilisation de la machine . . . . .	42
3.2 Les substrats . . . . .	43
3.3 Diagnostics plasma . . . . .	46
3.3.1 Spectrométrie de masse . . . . .	46
3.3.2 Spectroscopie d'émission optique . . . . .	53
3.4 Techniques de caractérisation <i>ex situ</i> . . . . .	59

3.4.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) . . . . .	59
3.4.2	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) . . . . .	60
3.4.3	Ellipsométrie spectroscopique . . . . .	62
3.4.4	Spectroscopie de Photoélectrons X . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Gravures en chimie plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub></b>	<b>69</b>
4.1	Evaluation de la capacité de passivation par SO <sub>2</sub> . . . . .	69
4.2	Caractérisation du plasma SF <sub>6</sub> /SO <sub>2</sub> . . . . .	73
4.2.1	Protocole expérimental . . . . .	73
4.2.2	Résultats . . . . .	74
4.2.3	Discussion . . . . .	81
4.3	Conclusions . . . . .	83
<b>5</b>	<b>Gravures en chimie plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub></b>	<b>85</b>
5.1	Etude paramétrique de la gravure du silicium par plasma SF <sub>6</sub> /SiCl <sub>4</sub> . . . . .	86
5.2	Caractérisation des neutres dans les plasmas SF <sub>6</sub> /SiCl <sub>4</sub> . . . . .	90
5.2.1	Analyses préliminaires par spectrométrie de masse . . . . .	90
5.2.2	Protocole expérimental . . . . .	93
5.2.3	Résultats et discussion . . . . .	94
5.3	Conclusions . . . . .	108
<b>6</b>	<b>Gravures en chimie plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub></b>	<b>109</b>
6.1	Gravure du silicium par plasma SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /SiCl <sub>4</sub> . . . . .	110
6.2	Etude de la passivation par plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> . . . . .	115
6.2.1	Evaluation de la capacité de passivation par plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> . . . . .	116
6.2.2	Analyses <i>ex situ</i> d'un film déposé par plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> , évolution de ses caractéristiques après exposition à un plasma SF <sub>6</sub> . . . . .	120
6.3	Développement de procédés alternés SF <sub>6</sub> -SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> . . . . .	126
6.3.1	Premiers essais : alternance de quelques étapes de plasma SF <sub>6</sub> et de plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> . . . . .	126
6.3.2	Procédés pulsés SF <sub>6</sub> /SiCl <sub>4</sub> -SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> . . . . .	131
6.4	Conclusions . . . . .	134
<b>7</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>135</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>141</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>151</b>
	<b>Annexes : publications relatives au manuscrit</b>	<b>157</b>

# Abréviations et symboles utilisés

Abréviation	Description
AR	Aspect Ratio
ARDE	Aspect Ratio Dependent Etching
CCP	Capacitively Coupled Plasma
ECR	Electron Cyclotron Resonance
ESC	Electrostatic Chuck
FTIR	Fourier Transform Infrared
GREMI	Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés
ICP	Inductively Coupled Plasma
IR	Infrarouge
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MEMS	Micro-Electromechanical System
MID	Multi Ion Detection
MSC	Microstructure colonnaire
OES	Optical Emission Spectroscopy
RF	Radiofréquence
RIE	Reactive Ion Etcher
SEM	ici, multiplicateur d'électrons secondaires
SOI	Silicon On Insulator
UV	Ultra-violet
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy



---

Symbole/unité	Description
$\chi^2$	incertitude du modèle ellipsométrique
e	électron / charge élémentaire de l'électron ( $1,6 \cdot 10^{-19}$ C)
eV	electron-volt ( $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \equiv 11604,5 \text{ K}$ )
$I_X$	intensité d'émission optique de l'espèce X à la longueur d'onde mesurée
$m/z$	rapport masse/charge (utilisé pour la spectrométrie de masse)
n	indice optique
$\Psi, \Delta$	angles ellipsométriques
sccm	standard cubic centimetres per minute (unité de débit de gaz)
T	température
$T_e$	température des électrons
$T_i$	température des ions
$T_{gaz}$	température du gaz
$v_g$	vitesse de gravure

---

# Chapitre 1

## Introduction

Le silicium a été l'un des premiers semi-conducteurs, avec le germanium, à être utilisé pour la fabrication de composants de microélectronique. Depuis l'invention du transistor en 1947 et la réalisation du premier circuit intégré sur silicium en 1958 (comportant un transistor, quatre diodes et quelques résistances), le niveau d'intégration n'a cessé d'augmenter. L'enjeu repose sur la miniaturisation des systèmes électroniques embarqués afin d'accroître leurs performances tout en diminuant leur encombrement et leur coût de fabrication.

Dans un premier temps, cette course à la miniaturisation a été menée par les procédés de gravure humide. La limite de résolution de ces procédés a été atteinte dans les années 70. Les industriels ont alors commencé à utiliser la gravure par plasma (dite gravure sèche), qui présente le net avantage de pouvoir contrôler l'anisotropie des motifs gravés, c'est-à-dire de garantir une vitesse de gravure verticale plus grande que la vitesse latérale. Grâce au développement de sources plasma à haute densité telles que les sources à couplage inductif, capables de contrôler indépendamment le flux et l'énergie des ions positifs, les procédés de gravure et de dépôt par plasma se sont imposés et sont aujourd'hui omniprésents dans toutes les étapes de fabrication d'un composant de microélectronique.

Le silicium est ainsi structuré à l'échelle nanométrique pour l'élaboration des transistors MOS (Metal Oxide Semiconductor), briques élémentaires de la technologie de fabrication des circuits intégrés CMOS (Complementary MOS). Il est aussi gravé à l'échelle micrométrique pour définir par exemple des vias traversants ou des tranchées pour des caissons d'isolation ou des capacités intégrées, constitutifs de dispositifs de microélectronique de puissance.

La gravure dans le silicium de motifs à fort rapport d'aspect (profondeur du motif importante devant sa largeur), dite gravure profonde, s'est progressivement diversifiée vers le secteur des MEMS (Micro ElectroMechanical Systems), car le silicium possède d'excellentes propriétés mécaniques qui font de lui un matériau de choix pour la micro-mécanique [Rai-Choudhury 00]. Le développement des MEMS a connu un grand essor avec l'application des techniques de la microélectronique [Rangelow 95]. Leurs applications touchent à de nombreux domaines : capteurs

physiques (accéléromètres, capteurs de pression, gyromètres, microphones), composants de microfluidique (imprimantes à jet d'encre, systèmes d'analyse chimique et biologique pour contrôler l'environnement sur place), composants de détection optique (miroirs de Bragg sur silicium pour des cavités de Fabry-Pérot) et de guidage optique (miroirs, cristaux photoniques)...

La gravure profonde du silicium est obtenue principalement par deux procédés. Le procédé Bosch, breveté [Laermer 96], est réputé robuste et est couramment employé dans l'industrie, en particulier dans le secteur des MEMS. Une de ses limitations, cependant, réside dans l'utilisation de chimie plasma polymérisante, requise pour induire l'anisotropie de gravure mais déposant un film  $C_xF_y$  aussi bien sur les parois latérales des motifs que sur les parois des réacteurs. Sa seconde limitation est la présence résiduelle de rugosité sur les flancs des motifs, due à l'alternance des processus de gravure et de protection des parois latérales des motifs. Le procédé de gravure profonde cryogénique du silicium en chimie plasma  $SF_6/O_2$  présente l'avantage d'obtenir des flancs lisses, dépourvus de résidus, avec des vitesses de gravure élevées. La gravure latérale est inhibée grâce à une couche de passivation  $SiO_xF_y$  qui ne se forme qu'à très basse température de substrat (de l'ordre de  $-100$  °C), et pour de faibles pourcentages d'oxygène dans le mélange injecté.

Pour des applications de microélectronique, le contrôle de la rugosité est essentiel lorsque des opérations de remplissage sont prévues. Une rugosité trop importante ou encore un bombage des parois créent des zones de vide qui risquent de nuire aux caractéristiques électriques et mécaniques du dispositif. La possibilité de graver des structures à fort rapport d'aspect avec des parois lisses a suscité l'intérêt de STMicroelectronics Tours, spécialisé dans la production de composants de microélectronique de puissance, pour le procédé cryogénique. Les activités de recherche au laboratoire GREMI sur ce procédé ont débuté en 1997 en partenariat avec cette entreprise et avec Alcatel Micro Machining Systems (alors activité de Alcatel Vacuum Technology), qui conçoit des machines dédiées à la gravure profonde du silicium.

Cette thèse s'inscrit à la suite des travaux menés au laboratoire GREMI sur la gravure profonde cryogénique du silicium par plasma  $SF_6/O_2$  [Aachboun 00, Boufnichel 02, Marcos 02, Mellhaoui 06, Tillocher 06a]. Ces travaux ont permis, d'une part, le développement de procédés de gravure de tranchées profondes, de trous traversants, et d'autre part ont contribué à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels dans le plasma  $SF_6/O_2$ , l'interaction plasma/surface et les mécanismes de passivation. Les études sur le procédé de gravure cryogénique du silicium ont également montré que celui-ci est très sensible à de faibles variations de paramètres tels que la température de substrat ou le pourcentage d'oxygène, ce qui constitue un obstacle à son utilisation dans l'industrie.

Ce travail de thèse se situe dans le cadre d'un projet industriel en collaboration avec Alcatel Micro Machining Systems (contrat CIFRE), visant à augmenter l'offre de procédés de gravure associée au développement et à la commercialisation de leurs machines de gravure profonde du silicium. Le procédé de gravure le mieux maîtrisé et proposé par la société est le procédé Bosch,

qui leur a permis de se développer sur le marché des MEMS. La tendance observée est une demande croissante pour un procédé de gravure permettant d'obtenir des flancs plus réguliers que ceux obtenus avec le procédé Bosch, pour de nouvelles applications des MEMS ou pour le développement de composants de microélectronique avec une architecture en trois dimensions.

Le procédé de gravure cryogénique est susceptible de répondre à ce besoin mais sa fenêtre d'utilisation en termes de température de substrat et de débit d'oxygène est trop restreinte pour envisager un fort déploiement dans l'industrie. D'autre part, l'utilisation d'azote liquide pour le refroidissement du porte-substrat peut s'avérer contraignante pour les utilisateurs de machines de gravure, parce qu'elle représente un coût en consommable important et des difficultés techniques supplémentaires.

L'objectif de cette thèse est de développer un procédé de gravure profonde du silicium fonctionnant à plus haute température que le procédé cryogénique et qui présente une meilleure stabilité en température et en concentration de gaz passivant(s). Pour atteindre ces objectifs, l'idée est d'explorer de nouvelles voies de passivation, non polymérisante, en complément ou en remplacement de l'oxygène, en utilisant le gaz  $\text{SF}_6$  pour la gravure.

Au cours de cette thèse, nous avons dans un premier temps évalué les possibilités de passivation par le dioxyde de soufre en remplacement du dioxygène, à température de substrat cryogénique. La plus grande partie de ce travail de thèse a ensuite porté sur l'étude de la molécule  $\text{SiCl}_4$  comme précurseur de passivation. Le but était d'évaluer les possibilités de gravure profonde du silicium par plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{SiCl}_4$ . Nous nous sommes fixés comme premier objectif de mettre en évidence les interactions entre les espèces générées dans le plasma  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ , et de déterminer si un régime de gravure anisotrope peut être atteint dans ce type de mélange. Puis, nous avons analysé l'impact de l'ajout de  $\text{SiCl}_4$  au mélange  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  sur les caractéristiques de gravure du silicium, pour des températures de substrat de  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  et  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . La dernière partie a été consacrée à l'étude de la passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ , et s'est poursuivie par le développement de procédés de gravure du silicium basés sur l'alternance d'étapes de plasma  $\text{SF}_6$  et  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  et fonctionnant à température de substrat de  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres :

- Le premier chapitre détaille le contexte général de l'étude, en rappelant quelques notions sur la gravure par plasma, les principales sources de plasma radiofréquence, les chimies plasma utilisées pour la gravure du silicium, avant de décrire les procédés de gravure profonde du silicium et de présenter un état de l'art de la cryogravure.
- Le second chapitre s'intéresse aux moyens mis en oeuvre pour réaliser ce travail de thèse, à savoir le réacteur plasma à couplage inductif, les substrats, et les outils de caractérisation utilisés *in situ* (spectrométrie de masse et spectroscopie d'émission optique) et *ex situ* (microscopie électronique à balayage, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier,

ellipsométrie spectroscopique et spectroscopie de photoélectrons X).

- Le premier chapitre de résultats présente une étude de la gravure profonde du silicium, à température de substrat cryogénique, par plasma  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$ , comparativement à la chimie plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ .
- L'étude des propriétés de gravure du silicium par plasma  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  ainsi que des mécanismes réactionnels dans cette chimie plasma fait l'objet du second chapitre de résultats.
- Le dernier chapitre de résultats est consacré à l'étude des propriétés de la gravure du silicium par plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{SiCl}_4$ , de la passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ , et présente des essais de procédés de gravure réalisés à température de substrat de  $-20\text{ °C}$ , alternant étapes de plasma  $\text{SF}_6$  et  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ .

# Chapitre 2

## La gravure profonde du silicium

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>La gravure par plasma</b>	<b>14</b>
2.1.1	Caractéristiques de la gravure	15
2.1.2	Mécanismes de gravure	16
<b>2.2</b>	<b>Sources plasma radiofréquence</b>	<b>18</b>
2.2.1	Sources à couplage capacitif	19
2.2.2	Sources à couplage inductif	21
<b>2.3</b>	<b>Gravure plasma du silicium</b>	<b>22</b>
<b>2.4</b>	<b>Procédés de gravure profonde du silicium</b>	<b>26</b>
2.4.1	Procédé Bosch	26
2.4.2	Procédé de gravure cryogénique	27
2.4.3	Défauts caractéristiques des profils de gravure	28
<b>2.5</b>	<b>Etudes sur la gravure cryogénique du silicium</b>	<b>29</b>
<b>2.6</b>	<b>Objectifs de la thèse</b>	<b>38</b>

---

Afin de mieux situer ce travail de thèse dans son contexte scientifique et technologique, nous nous attacherons dans ce chapitre à rappeler dans un premier temps quelques notions sur la gravure par plasma puis à décrire les principales sources de plasma radiofréquence. Une troisième partie décrira les chimies plasma utilisées pour la gravure du silicium en fonction des critères dimensionnels. Deux procédés principaux de gravure profonde du silicium sont nés dans les années 90. Au laboratoire GREMI, les études se sont portés sur la compréhension et le développement de l'un d'entre eux, le procédé cryogénique. Un état de l'art de la cryogravure permettra de mettre en lumière les avancées sur la compréhension des mécanismes physico-chimiques de ce procédé puis les enjeux de la thèse. Enfin, les pistes à explorer dans cette thèse seront développées en dernière partie.

## 2.1 La gravure par plasma

Le plasma est un gaz partiellement voire totalement ionisé. C'est un ensemble de particules chargées (ions, électrons) qui est globalement neutre et qui répond collectivement à des perturbations électriques. Les plasmas existent à l'état naturel et constituent la majeure partie de l'univers (plus de 99 %) [Chen 02]. Ils sont également créés artificiellement, par voie thermique, par irradiation de faisceaux énergétiques (lasers, particules  $\alpha$ ) ou en appliquant un champ électrique suffisamment fort pour ioniser le gaz. Ils sont classés en fonction de leur pression, de leur concentration de particules chargées, de leur degré d'ionisation et de leur température (généralement la température des espèces chargées s'exprime en eV, en référence à leur énergie cinétique :  $T_e(\text{eV}) \approx T_e(\text{K})/11600$ ). On distingue ainsi les plasmas chauds, complètement ionisés et caractérisés par une température électronique et ionique très élevées, de la centaine à plusieurs milliers d'eV (étoiles, plasmas de fusion). Les plasmas thermiques sont assez fortement ionisés et sont proches de l'équilibre thermodynamique :  $T_e \approx 0,1\text{--}2 \text{ eV} \geq T_i \approx T_{\text{gaz}}$ . Ce sont souvent des plasmas de haute pression (foudre, plasmas de soudure à l'arc...), avec des densités électroniques de  $10^{14}$  à  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . La troisième catégorie est celle des plasmas froids, hors équilibre thermodynamique, et dont font partie les plasmas de décharge basse pression que nous utilisons pour la gravure. Ils sont caractérisés par un faible taux d'ionisation. La puissance électrique apportée chauffe préférentiellement les électrons mobiles, tandis que les ions échangent efficacement de l'énergie par collisions avec les molécules et atomes du gaz ; ceci se traduit par une température électronique  $T_e$  beaucoup plus importante que celle des ions, cette dernière étant du même ordre que celle du gaz. Les décharges à basse pression (0,1–100 Pa) sont caractérisées par une température électronique de 1 à 10 eV, avec une densité électronique généralement comprise entre  $10^8$  et  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  [Lieberman 05].

Les plasmas froids basse pression sont largement utilisés pour le traitement de surface, que ce soit pour la fonctionnalisation, la gravure ou le dépôt, et ceci dans des domaines très variés tels que la microélectronique, l'optique, la mécanique, l'automobile, les polymères... L'utilisation d'une décharge plasma basse pression permet en effet d'initier des réactions chimiques à une température proche de la température ambiante car les atomes et radicaux moléculaires de la décharge sont beaucoup plus réactifs que les molécules de gaz initiales vis à vis d'une surface. De plus, les ions contribuent significativement à ces réactions (voir partie 2.1.2). Le confinement des plasmas causé par les dimensions finies des réacteurs conduit à la formation de gaines de charge d'espace au voisinage des parois. Parce que les électrons sont beaucoup plus mobiles que les ions, le potentiel plasma se porte à une valeur supérieure à celle des parois de façon à limiter les pertes d'électrons et assurer la neutralité électrique globale. Le champ électrique créé par cette différence de potentiel freine donc les électrons et accélère les ions positifs vers les parois. Cette propriété est particulièrement intéressante pour le traitement de surfaces et notamment la gravure.

### 2.1.1 Caractéristiques de la gravure

Cette partie est destinée à rappeler le vocabulaire propre aux caractéristiques de gravure.

#### Rapport d'aspect

Le rapport d'aspect  $AR$  est défini par le rapport entre la profondeur  $P$  d'un motif gravé sur son ouverture  $O$  :

$$AR = P/O$$

Ce rapport augmente donc avec la durée du procédé de gravure.

#### Vitesse de gravure verticale moyenne

Elle est définie par le rapport de la profondeur  $P$  du motif gravé sur la durée  $T$  du procédé :

$$v_g = P/T$$

C'est un paramètre essentiel pour l'évaluation des performances d'un procédé. En production, à une plus grande vitesse de gravure verticale moyenne correspondra un nombre de substrats traités par heure plus important, d'où un gain de productivité. On utilise le terme de vitesse de gravure moyenne car la vitesse de gravure instantanée a tendance à diminuer lorsque la profondeur, et donc le rapport d'aspect, augmente : c'est l'effet ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching) dont nous verrons un exemple en chapitre 4.

#### Sélectivité

Lors de la gravure d'un matériau, le masque qui définit les motifs à transférer peut être également attaqué par les agents de gravure. Pour conserver l'intégrité du masque au cours du procédé, il est important que sa vitesse de gravure soit faible devant celle du matériau que l'on cherche à graver. On définit ainsi la sélectivité comme le rapport de la vitesse de gravure verticale moyenne du matériau sur celle du masque :

$$S = \frac{v_g \text{ matériau}}{v_g \text{ masque}}$$

Dans le cas d'un substrat de silicium avec un masque  $\text{SiO}_2$  et gravé par plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  à température de substrat cryogénique, la sélectivité est supérieure à 500 : 1.

#### Anisotropie

Le degré d'anisotropie est défini à partir des vitesses de gravure verticale  $v_g$  et latérale  $v_l$  moyennes de la manière suivante :

$$A = 1 - \frac{v_l}{v_g}$$



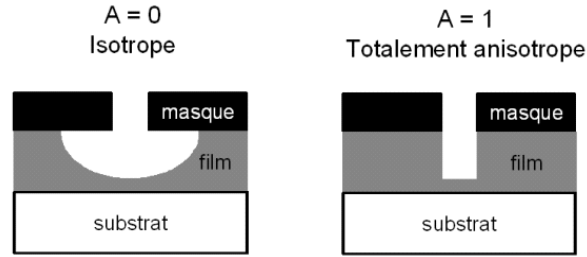


FIG. 2.1 – Différence entre un motif isotrope et un motif anisotrope.

Lorsque vitesses de gravure latérale et verticale sont identiques, ce facteur est égal à 0 et le profil est dit isotrope (c.f. figure 2.1). C'est généralement ce qui est obtenu pour la gravure chimique en milieu liquide. Dans le cas idéal d'un motif parfaitement anisotrope, c'est-à-dire avec une composante de vitesse de gravure latérale nulle, le facteur sera égal à 1. La gravure par plasma permet de contrôler ce degré d'anisotropie.

### Pente des flancs

Pour des structures à haut degré d'anisotropie, on peut caractériser la pente des parois des profils. Pour un angle entre le fond horizontal et la paroi latérale inférieur à  $90^\circ$ , on parle de pente positive, et dans le cas contraire on dit que la pente est négative (voir schéma de la figure 2.2).

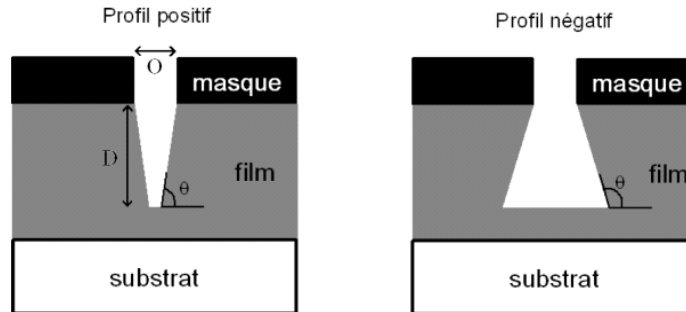


FIG. 2.2 – Profil positif ( $\theta < 90^\circ$ ) et profil négatif ( $\theta > 90^\circ$ ).

### 2.1.2 Mécanismes de gravure

Les mécanismes de gravure par plasma peuvent être divisés en quatre catégories (c.f. figure 2.3), que sont la pulvérisation physique, la gravure purement chimique, la gravure assistée énergétiquement par les ions et la gravure avec formation d'une couche inhibitrice et assistée par les ions [Flamm 90, Lieberman 05].

Le substrat est bombardé par des ions dont l'énergie cinétique peut être ajustée d'une dizaine d'eV (potentiel plasma typique d'un réacteur à couplage inductif) à plusieurs centaines d'eV (en ajoutant une tension alternative de bias), selon la configuration du réacteur. Si l'énergie

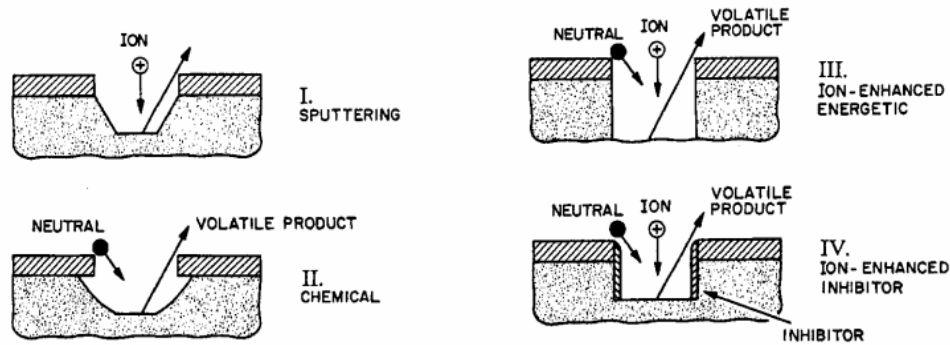


FIG. 2.3 – Mécanismes de gravure par plasma : I. pulvérisation physique, II. gravure purement chimique, III. gravure assistée énergétiquement par les ions et IV. gravure avec formation d'une couche inhibitrice et assistée par les ions (source : [Flamm 90]).

transmise par les ions aux atomes de la surface est suffisamment grande, ceux-ci peuvent être éjectés mécaniquement du substrat. Ce phénomène de pulvérisation physique a pour principal intérêt d'être directionnel, les ions étant accélérés quasi normalement à la surface du matériau dans la gaine de charge d'espace. Cependant, il est non sélectif, et généralement lent, avec un taux de pulvérisation de l'ordre de un atome par ion incident.

Les décharges plasma de gaz moléculaires créent des espèces radicalaires qui peuvent s'adsorber et réagir à la surface d'un matériau selon des voies chimiques. Contrairement à la pulvérisation physique, la gravure chimique présente l'avantage d'être très sélective vis à vis du matériau à graver. En revanche, elle est le plus souvent isotrope, car les agents de gravure arrivent au substrat avec une distribution angulaire relativement uniforme. Dans certains cas toutefois, l'attaque chimique est dirigée préférentiellement selon certaines orientations cristallographiques du substrat. Un paramètre important à considérer est la volatilité et la stabilité des produits de réaction, car ils doivent pouvoir quitter la surface et être évacués par le système de pompage. Le tableau 2.1 présente, pour quelques exemples de matériaux, les gaz de gravure possibles et les produits de réaction volatils obtenus avec leur point de volatilité à pression atmosphérique.

La gravure par plasma rassemble les avantages de sélectivité de l'attaque chimique par les espèces neutres réactives et de directionnalité du bombardement ionique. L'action combinée des radicaux et des ions énergétiques pour former des produits de gravure peut être beaucoup plus grande que la somme des effets des processus chimiques et physiques séparés. Cette synergie ions-neutres a été mise en évidence par Coburn et Winters en 1979 [Coburn 79]. Le mécanisme de gravure assistée énergétiquement par les ions est de type chimique, et correspond à une augmentation du taux de réaction à la surface par l'apport énergétique des ions. Parce que le bombardement ionique est fortement directionnel, la gravure est favorisée verticalement d'où un gain d'anisotropie.

Le quatrième type de processus est la gravure avec formation d'une couche inhibitrice et assistée par les ions. Dans la décharge sont créés des neutres réactifs, des ions et des précurseurs

TAB. 2.1 – Exemples de gaz possibles pour la gravure plasma de différents matériaux et produits de réaction volatils associés (d’après [Cardinaud 00])

Matériau à graver	Gaz de gravure	Produits de réaction volatils (Point de volatilité (°C) à 1 atm)
GaAs	Cl <sub>2</sub> , BCl <sub>3</sub> , HCl	AsCl <sub>3</sub> (130,2), GaCl <sub>3</sub> (201,3)
SiO <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	SiF <sub>4</sub> (-86) / CO
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub> (-86) / N <sub>2</sub>
Si	CF <sub>4</sub> , SF <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> HBr	SiF <sub>4</sub> (-86) SiCl <sub>4</sub> (57,6) SiBr <sub>4</sub> (154)
Al	CCl <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub> /Cl <sub>2</sub> BCl <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> /Cl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub> (178)
TiN, TiC	mêmes gaz que pour Al	TiCl <sub>4</sub> (136,4)

qui s’adsorbent ou se déposent sur le substrat pour former une couche de protection. Les agents de gravure sont choisis de telle sorte que leur taux de réaction chimique avec le matériau à graver est suffisamment élevé en l’absence de bombardement ionique et de précurseurs de couche inhibitrice, afin de maintenir une vitesse de gravure importante. Le bombardement ionique empêche la formation de cette dernière ou la retire en cours de croissance, exposant ainsi les surfaces horizontales du matériau aux agents de gravure. Les parois latérales des motifs, non exposées au bombardement ionique, sont protégées de l’attaque chimique par la couche inhibitrice, ce qui induit l’anisotropie. Les procédés de gravure profonde du silicium, dont le principe sera développé dans le paragraphe 2.4, font partie de cette catégorie.

## 2.2 Sources plasma radiofréquence

Les plasmas froids basse pression utilisés pour la gravure sont alimentés et entretenus par des sources de tension alternative fonctionnant dans la gamme des radiofréquences. Le spectre électromagnétique pour les radiofréquences régulé par l’UIT-R<sup>1</sup> s’étend de 9 kHz à 400 GHz, comprenant les bandes de fréquences des très basses fréquences (VLF) aux fréquences extrêmement hautes (EHF) dans les micro-ondes. Le spectre régulé est segmenté en plus petites bandes allouées à plus de 40 services de radiocommunications (par exemple la diffusion radio AM et FM, la diffusion de la télévision, la téléphonie portable...). Dans le langage commun et dans le contexte des plasmas RF, on utilise le terme “radiofréquence” en référence aux bandes de fréquences utilisées pour la diffusion de la radio et de la télévision, qui couvrent la gamme des moyennes fréquences (MF), hautes fréquences (HF) et très hautes fréquences (VHF), c’est-à-dire de 300 kHz à 300 MHz.

L’utilisation de sources de tension alternative dans les réacteurs plasma industriels de gravure

<sup>1</sup>Secteur des radiocommunications de l’Union Internationale des Télécommunications, basé à Genève en Suisse ([www.itu.int](http://www.itu.int)).

est principalement liée à leur capacité de coupler la puissance au plasma à travers des matériaux isolants recouvrant les électrodes, sachant que pour la plupart des applications de gravure, les substrats contiennent des couches isolantes. A contrario, les décharges continues ne peuvent pas être entretenues en présence de matériaux isolants sur les électrodes car elles reposent sur l'émission secondaire d'électrons à la cathode et la circulation d'un courant de conduction à travers les électrodes.

Les réacteurs plasma industriels et de laboratoire fonctionnent généralement avec des fréquences RF comprises entre la fréquence d'oscillation des ions et la fréquence plasma électronique, ce qui permet aux électrons de répondre au champ électrique. Les bandes de fréquence définies par l'UIT-R pour l'industrie, les sciences et la médecine sont centrées autour des harmoniques 6,78 MHz, 13,56 MHz, 27,12 MHz et 40,68 MHz ; la fréquence la plus communément utilisée est 13,56 Mhz.

Dans cette partie, nous examinerons les deux principales méthodes permettant de transférer la puissance radiofréquence au plasma, le couplage capacitif et le couplage inductif. La puissance radiofréquence peut également être transmise par propagation d'ondes (hélicon, résonance cyclotronique électronique en micro-ondes), ces méthodes ne seront pas décrites ici.

### 2.2.1 Sources à couplage capacitif

Les réacteurs plasma à couplage capacitif (CCP) font partie de la première génération dite moyenne densité [Lieberman 05]. Autrement connus sous le nom de "diodes RF" ou encore réacteurs RIE (Reactive Ion Etcher) pour les applications de gravure, ils sont constitués d'une enceinte à vide qui comporte une électrode plane reliée à un générateur RF et une seconde électrode reliée à la masse. Historiquement les parois du réacteur faisaient office de seconde électrode (configuration répandue dans les années 80 [Coburn 02]), aujourd'hui des configurations plus symétriques sont assez répandues, avec une seconde électrode de même dimension et disposée parallèlement à quelques centimètres de la première.

Dans ce type de décharge, les électrons très mobiles répondent aux variations du champ électrique produit par la tension RF et oscillent autour du nuage d'ions positifs, formant ainsi des zones chargées en moyenne positivement au voisinage des parois. Ces gaines de charge d'espace ne contiennent pratiquement pas d'électrons, se comportant en première approximation comme le diélectrique d'un condensateur qui ne laisse passer qu'un courant de déplacement. Le couplage de puissance par application d'une tension RF entre deux électrodes est donc dit capacitif, en référence aux condensateurs formés par les gaines de charge d'espace positives qui se développent entre les électrodes et le plasma, conducteur. Un courant de conduction plus faible existe cependant : il correspond au bombardement continu des électrodes par les ions positifs, lesquels ne sont sensibles qu'au champ électrique moyen. Par ailleurs, des électrons sont périodiquement perdus à chacune des électrodes lorsque, pour chaque cycle RF, le nuage d'électrons s'en approche ; la

tension de la gaine s'effondre alors et suffisamment d'électrons peuvent s'échapper pour que les courants d'ions et d'électrons soient identiques en moyenne sur un cycle.

Le plasma est principalement entretenu par l'ionisation due aux collisions électroniques, ce qui nécessite un chauffage des électrons. A forte pression (libre parcours moyen des électrons très petit devant les dimensions du plasma), le chauffage des électrons est dominé par des collisions avec les molécules et atomes de gaz, il s'agit du chauffage ohmique. A plus basse pression, la fréquence de collisions diminue et la seule forme d'absorption de puissance par les électrons est le chauffage stochastique non collisionnel [Lieberman 05]. Les gaines électrostatiques en oscillant constituent une barrière de potentiel mobile qui réfléchit les électrons, ce qui induit, en moyenne, l'absorption de puissance par les électrons.

L'électrode excitatrice est connectée au générateur RF à travers une boîte d'accord d'impédance constituée uniquement d'éléments réactifs pour transmettre le maximum de puissance au plasma. Le circuit comporte un condensateur de blocage en série avec l'électrode, qui empêche qu'un courant de conduction soit extrait du plasma. Cela conduit à la mise en place sur l'électrode d'un potentiel continu  $V_{bias}$  négatif par rapport à la masse (et donc au potentiel plasma  $V_p$ ) pour égaliser les courants électroniques et ioniques en moyenne sur une période RF. Ce potentiel d'autopolarisation (ou "bias") sera d'autant plus négatif que l'asymétrie entre les deux électrodes sera grande. Lorsque l'asymétrie est significative, sa valeur dépend uniquement de l'amplitude de la tension RF et de la température électronique [Swift 70]. Les ions sont sensibles à ce potentiel et sont accélérés vers l'électrode excitatrice par la différence de potentiel moyenne égale à  $\overline{V_p} + |V_{bias}|$ , pouvant atteindre plusieurs centaines de volts. Cette propriété est largement mise à profit pour la gravure plasma et la pulvérisation cathodique, pour lesquelles le substrat à graver où à pulvériser est placé sur l'électrode polarisée.

Dans les réacteurs dédiés à la gravure RIE, la densité plasma est généralement de l'ordre de  $10^9$ – $10^{11}$   $\text{cm}^{-3}$ , et la température électronique  $T_e \approx 3$  eV pour des pressions de gaz allant de 0,1 à 10–15 Pa. Les ions accélérés fortement dans les gaines de charge d'espace permettent d'augmenter le taux de réactions chimiques en surface et apportent l'anisotropie, mais ils peuvent aussi endommager les couches sensibles et réduire la sélectivité. Diminuer leur énergie doit pouvoir être compensé par une augmentation de leur flux pour conserver une vitesse de gravure équivalente. Pour accroître le flux des ions, c'est-à-dire la densité plasma, il est nécessaire d'augmenter la puissance RF. Dans le cas des sources CCP, cela implique une augmentation de l'amplitude de la tension RF qui conduit à celle de la tension dans les gaines. En d'autres termes, il est impossible de découpler la densité plasma (flux d'ions) de la tension de gaine (énergie des ions). D'autre part, des densités plasma plus grandes peuvent être atteintes pour de plus fortes pressions de gaz. Cependant, les gaines deviennent collisionnelles et les ions sont déviés de leur trajectoire par collisions avant de rejoindre la surface, ce qui compromet l'anisotropie des gravures [Chen 02, Lieberman 05].

Plusieurs réponses ont été apportées pour pallier aux limitations des réacteurs RIE. Des

sources fonctionnant à basse pression magnétisées, comme les réacteurs MERIE (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etcher), ont été développées pour améliorer les performances des diodes RF : un champ magnétique continu parallèle à l'électrode alimentée confine les électrons au centre du plasma, ce qui a pour effet notamment d'augmenter la densité d'espèces chargées. Le plasma généré est toutefois non-uniforme radialement et azimutalement ; une lente rotation du champ magnétique permet au moins de garantir une meilleure uniformité azimutale [Lindley 98].

Plus récemment, des réacteurs à couplage capacitif excités par deux fréquences (dual-frequency CCP) ont été mis au point. Ils sont constitués de deux électrodes planes cylindriques placées parallèlement à quelques centimètres l'une de l'autre, typiquement l'une étant reliée à la masse et l'autre alimentée par deux sources RF de fréquences différentes. Le rapport entre les valeurs de la haute fréquence et la basse fréquence est généralement supérieur à 10 (par exemple 27,12–2 MHz, 13,56 MHz–400 kHz). La haute fréquence permet de contrôler la densité plasma et donc le flux ionique, tandis que la basse fréquence est utilisée pour contrôler l'énergie des ions. Ces réacteurs sont particulièrement adaptés à la gravure de diélectriques comme le SiO<sub>2</sub>.

### 2.2.2 Sources à couplage inductif

Les limitations inhérentes aux réacteurs CCP ont motivé le développement de réacteurs haute densité, capables de fournir un flux d'ions important avec des tensions de gaines réduites. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux sources à couplage inductif qui sont maintenant largement employées dans l'industrie pour la gravure de semi-conducteurs et de métaux.

Les sources ICP (Inductively Coupled Plasma) utilisent, comme leur nom le suggère, la propriété d'induction électromagnétique pour coupler la puissance RF au plasma. Celle-ci n'est plus fournie par une électrode interne mais par une antenne externe séparée du plasma par un diélectrique. La configuration souvent adoptée est celle d'une bobine de une à quelques spires entourant un tube diélectrique dans lequel le plasma est créé. En supposant que le claquage a déjà eu lieu et que le plasma est allumé, l'antenne, parcourue par un fort courant RF non résonnant, induit un champ magnétique axial oscillant qui, à son tour, induit un champ électrique et donc un courant d'électrons azimutal oscillant dans le plasma. La puissance est transférée du champ électrique induit aux électrons sur une distance égale à l'épaisseur de peau et localisée près des parois. Les mécanismes de chauffage des électrons sont ohmique (collisionnel) et non-collisionnel : similairement au chauffage stochastique dans les gaines capacitives, les électrons sont accélérés et thermalisés par interactions avec le champ électrique oscillant.

Contrairement au couplage capacitif, le champ électromagnétique induit pénètre directement le plasma et très peu de puissance est perdue dans les gaines. Ceci permet aux sources ICP d'atteindre des densités électroniques supérieures à  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  à basse pression en utilisant des puissances nettement plus faibles que les sources CCP.

Les réacteurs ICP initient le plasma en régime capacitif ( $E$ ) de par la présence de fortes

tensions RF aux extrémités de l'antenne. Lorsque le courant circulant dans la bobine et donc la puissance RF augmente, le courant induit est de plus en plus dominant et la densité plasma devient suffisante pour atteindre le régime inductif ( $H$ ). Cette transition  $E \rightarrow H$  est soudaine et se manifeste par une brusque augmentation de la densité plasma. La puissance RF seuil dépend de la pression dans l'enceinte et de la nature des gaz. On note qu'en plasma de gaz électronégatifs, la transition entre les deux régimes peut s'accompagner d'instabilités [Chabert 01].

L'avantage naturel des plasmas ICP est donc la création de fortes densités plasma, ce qui permet en principe un taux de dissociation important et un flux d'ions élevé dirigé vers les surfaces et en particulier le substrat à graver. Le potentiel plasma n'est plus modulé comme pour les décharges CCP et n'est jamais très élevé (inférieur à 30 V). Pour pouvoir augmenter et contrôler l'énergie des ions bombardant le substrat, le porte-substrat est le plus souvent alimenté par un second générateur RF, qui par couplage capacitif le porte à un potentiel d'autopolarisation négatif. Lorsque la puissance du générateur de bias est négligeable devant celle du générateur source, le potentiel plasma reste constant et la densité plasma n'est quasiment pas affectée, donc le flux d'ions et leur énergie peuvent être contrôlés indépendamment : des vitesses de gravure élevées peuvent être obtenues sans endommager le substrat à graver.

### 2.3 Gravure plasma du silicium

Le silicium est gravé par des halogènes. Les produits de réaction de gravure sont majoritairement de type  $\text{SiX}_4$ , avec X pouvant être F, Cl ou Br. Le point de volatilité à pression atmosphérique est de  $-86^\circ\text{C}$  pour  $\text{SiF}_4$ ,  $58^\circ\text{C}$  pour  $\text{SiCl}_4$  et  $154^\circ\text{C}$  pour  $\text{SiBr}_4$  (c.f. tableau 2.1).

L'attaque chimique du silicium par les atomes de fluor est spontanée, la réaction globale  $\text{Si}_{(s)} + 4\text{F} \rightarrow \text{SiF}_{4(g)}$  étant exothermique avec une enthalpie de réaction  $\Delta H^\circ = -1570 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 298 K. La vitesse de gravure  $v_g$   $_{Si}$  par les atomes de fluor, telle que mesurée par Flamm *et al*, suit approximativement une loi d'Arrhenius en fonction de la température  $T$  et dépend linéairement de la densité de fluor  $n_F$  proche de la surface [Flamm 81] :

$$v_g \text{ }_{Si} \propto n_F T^{1/2} e^{-1248/T}$$

La probabilité de réaction  $\eta$  des atomes de fluor avec le silicium<sup>2</sup> a été estimée par Ninomiya *et al* à 0,1 à 300 K pour des pressions comprises entre 0,1 et 10 Pa [Ninomiya 85]. L'oxydation de surface provenant de gaz résiduels conduit à une saturation de la vitesse de gravure aux pressions supérieures, ce qui pourrait en partie expliquer la valeur beaucoup plus faible (0,0017) obtenue par Flamm *et al* à plus haute pression (50 Pa) [Flamm 81]. Humbird et Graves ont utilisé une valeur proche de celle obtenue par Ninomiya *et al* pour leurs simulations de dynamiques moléculaires [Humbird 04].

---

<sup>2</sup> $\eta = 4n_{Si}/[(1/4)n_F\bar{v}_F]$  avec  $n_{Si}$  le nombre d'atomes de silicium retirés de la surface par unité de temps et de surface,  $n_F$  la concentration d'atomes de fluor et  $\bar{v}_F$  la vitesse thermique moyenne des atomes de fluor.

Les mécanismes de la gravure chimique par les atomes de fluor ont été largement étudiés mais ne sont toujours pas parfaitement compris. Au cours de la gravure, une couche  $\text{SiF}_x$  d'épaisseur 2–5 monocouches se forme à la surface du silicium, plus riche en fluor à l'extrême surface (majoritairement  $\text{SiF}_3$ ) [Lieberman 05]. Cette couche est relativement stable à température ambiante. Son épaisseur varie selon les conditions de gravure, elle est plus fine lorsque la vitesse de gravure est élevée. L'épaisseur de cette couche résulte d'un équilibre entre la diffusion des espèces fluorées dans la matrice de silicium et l'érosion simultanée de la surface par la formation d'espèces de gravure volatiles, lesquelles sont principalement  $\text{SiF}_4$ , avec des proportions non négligeables (35 %) d'espèces  $\text{Si}_2\text{F}_6$  et  $\text{Si}_3\text{F}_8$  à température ambiante. Plusieurs études ont montré que le fluor pouvait être incorporé sur des épaisseurs beaucoup plus grandes que les premières monocouches de la surface (entre 300 et 500 Å selon [Brault 90], plus de 200 Å d'après [Winters 07]). Winters *et al* ont proposé qu'en dessous de la couche  $\text{SiF}_x$  le fluor est présent dans la matrice sous forme d'ions  $\text{F}^-$  et que ces derniers jouent un rôle important dans la gravure.

Le bombardement par des ions énergétiques permet d'augmenter le taux de réactions chimiques en surface. L'impact d'un ion produit une cascade de collisions dans la couche  $\text{SiF}_x$ , qui peut conduire certaines liaisons Si–Si et Si–F à être cassées et reformées, menant à la formation de molécules volatiles  $\text{SiF}_4$  et  $\text{SiF}_2$ . D'après les simulations de Humbird et Graves [Humbird 05], il s'agit du mécanisme de gravure assistée par les ions (souvent appelé “chemical sputtering”) dominant, qui peut donc améliorer l'anisotropie des gravures. Toutefois, la composante de gravure chimique latérale reste importante, et l'effet des ions sur la forme des profils de gravure est au final peu perceptible lorsque le rapport neutres/ions est élevé, ce qui est le cas généralement.

La gravure purement chimique du silicium par les atomes de chlore diffère de la gravure par les atomes de fluor sur deux aspects : il existe des effets cristallographiques prononcés et un effet important du dopage. Les vitesses de gravure suivent une forme généralisée de l'expression d'Arrhenius [Ogryzlo 90] :

$$v_g s_i = A n_{Cl} n_D^\gamma T^{1/2} e^{-B/T}$$

avec  $n_{Cl}$  la concentration de radicaux Cl près de la surface et  $n_D$  la concentration de dopants pour le silicium. Les paramètres  $A$ ,  $\gamma$  et  $B$  (énergie d'activation) sont rassemblés en référence [Flamm 90] pour différentes orientations cristallographiques. La forte dépendance de la vitesse de gravure à la densité de dopants indique que des ions  $\text{Cl}^-$  formés à la surface du silicium jouent un rôle prépondérant dans la gravure du silicium. La dépendance à l'orientation cristallographique peut être reliée à la différence de densité surfacique d'atomes de silicium à la surface entre les plans (100) et (111). Ces derniers ont une plus grande densité surfacique que les plans (100), ce qui réduit la probabilité de pénétration des atomes de Cl ou des ions  $\text{Cl}^-$  dans la matrice (111) et conduit à une plus faible vitesse de gravure.

L'exposition de la surface de silicium à un flux d'atomes de Cl mène à la formation d'une



couche  $\text{SiCl}_x$  d'épaisseur de plusieurs monocouches, plus fine que celle formée avec des atomes de fluor [Lieberman 05]. La plus grande taille des atomes Cl par rapport aux atomes F restreint en effet considérablement la possibilité de diffuser dans la matrice de silicium. Les vitesses de gravure chimique sont alors très faibles pour le silicium non dopé, mais peuvent augmenter de manière substantielle pour du silicium fortement dopé n. Les produits de gravure sont principalement  $\text{SiCl}_4$  et peuvent être  $\text{SiCl}_2$  et  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ .

Parce que la gravure spontanée du silicium par les atomes de chlore est lente, l'effet du bombardement ionique est beaucoup plus important que pour la gravure par radicaux de fluor [Humbird 05]. Les études expérimentales de la gravure assistée par les ions ont en fait été surtout menées avec des molécules  $\text{Cl}_2$ . En l'absence de flux ionique, celles-ci s'adsorbent dissociativement à la surface du silicium et le phénomène sature à environ une monocouche ; la vitesse de gravure n'est pas significative. Des ions énergétiques incidents sur le substrat de silicium facilitent l'adsorption et l'implantation des molécules de  $\text{Cl}_2$  dissociées à la surface, et induisent des réactions dans la couche  $\text{SiCl}_x$  résultant en la formation de molécules volatiles. Le rendement de gravure assisté par les ions devient alors comparable à celui obtenu avec des atomes Cl [Chang 97]. Par conséquent, atomes et molécules de chlore sont tous deux des agents de gravure à considérer pour la gravure assistée énergétiquement par les ions.

Les atomes de brome sont encore moins réactifs que les atomes de chlore. La gravure spontanée n'est pas observée à température ambiante [Lieberman 05], certainement à cause de la faible pénétration des atomes Br dans la maille de silicium et du haut point de volatilité des molécules  $\text{SiBr}_4$ . Un bombardement ionique énergétique est nécessaire pour pouvoir obtenir une vitesse de gravure significative [Bestwick 90], aussi les plasmas bromés sont peu utilisés seuls pour les procédés de gravure.

L'importance relative, pour les trois halogènes, entre les mécanismes de gravure purement chimique et de gravure assistée énergétiquement par les ions explique le choix de la chimie plasma par les scientifiques et industriels en fonction des critères de vitesse de gravure, d'anisotropie et de dimensions critiques. Ainsi, les plasmas chlorés et bromés sont largement préférés pour l'élaboration de structures où le contrôle de l'anisotropie et de la dimension est crucial. La gravure de grilles de transistors en polysilicium est aujourd'hui souvent effectuée en plasmas de mélange  $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$  [Detter 03] ; l'ajout d'oxygène permet de former une couche de passivation de type  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$  qui protège les parois latérales et réduit le risque de gravure sous masque.

Les plasmas fluorés sont peu utilisés pour la définition de motifs dans le silicium à l'échelle nanométrique, sauf lorsque l'attaque chimique latérale est recherchée (comme par exemple pour le "trimming"). Ils sont en revanche privilégiés pour des gravures dans le silicium lorsque les ouvertures vont de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres et les profondeurs requises s'étendent de un à plusieurs centaines de micromètres.

Les gaz fluorés utilisés pour la gravure du silicium sont communément  $\text{CF}_4$ ,  $\text{NF}_3$  et  $\text{SF}_6$ . Le

tétrafluorure de carbone a été le premier à être largement employé dans l'industrie. Dès la fin des années 60, il était observé que l'ajout d'un faible débit d'oxygène permettait d'augmenter la vitesse de gravure du silicium, mais l'effet n'a été compris que près de dix ans plus tard. Mogab *et al* ont montré que cet accroissement de la vitesse de gravure est corrélé à celui de la concentration de fluor atomique dans la phase gazeuse [Moghab 78]. L'oxygène radicalaire réagit avec les espèces  $CF_x$  pour former des espèces CO,  $CO_2$ ,  $COF_2$  et des radicaux F, réduisant au final le taux de recombinaison entre ces derniers et les radicaux fluorocarbonés [Ryan 84]. Par ailleurs, le  $SiO_2$ , qui sert souvent de masque pour le silicium, est fortement attaqué en plasmas  $CF_4$ , parfois même la vitesse de gravure de l'oxyde peut être supérieure à celle du silicium. En ajoutant de l'hydrogène au  $CF_4$ , on a observé une diminution plus rapide de la vitesse de gravure du silicium que celle du  $SiO_2$ . Ainsi il est devenu possible de graver le  $SiO_2$  sélectivement par rapport au silicium [Heinecke 75, Ephrath 82]. Plusieurs études ont mis en évidence l'accumulation plus rapide de carbone sur les surface Si par rapport à  $SiO_2$  en plasmas  $CF_4$  et  $CF_4/H_2$  [Oehrlein 87]. Un modèle de sélectivité a pu être proposé : dans un plasma de gaz fluorocarboné, les radicaux F permettent de graver le silicium et le  $SiO_2$  par la formation d'espèces  $SiF_4$  volatiles. La gravure purement chimique de l'oxyde est très lente, mais grâce au bombardement ionique énergétique (typiquement plusieurs centaines d'électron-volts dans les réacteurs RIE) les liaisons Si-O peuvent être cassées et remplacées par des liaisons Si-F. Les espèces  $CF_x$  ont plutôt tendance à s'adsorber sur les surfaces et former un film polymère qui ralentit la gravure. Le seul moyen d'éliminer le carbone adsorbé sur le silicium est de former des molécules  $CF_4$  et  $C_2F_6$  volatiles, ce qui consomme des atomes de fluor [Coburn 02]. A la surface du  $SiO_2$ , le carbone peut également se combiner avec l'oxygène de la matrice pour former de nouvelles espèces volatiles telles que CO,  $CO_2$  et  $COF_2$ . L'ajout de  $H_2$  au plasma de  $CF_4$  réduit la concentration de radicaux F par la formation d'espèces HF stables. Cela entraîne une diminution de la vitesse de gravure et une vitesse de dépôt de polymère accrue sur les surfaces, si bien qu'il devient possible d'atteindre un régime où la gravure du silicium sera totalement bloquée par le film de polymère tandis que l'oxyde de silicium continuera à être gravé. Les résultats de ces recherches ont permis le développement de procédés de gravure de  $SiO_2$  très sélectifs vis à vis du silicium avec une très bonne anisotropie. Des gaz avec un plus grand rapport C/F tels que  $C_4F_8$  sont aujourd'hui utilisés pour améliorer encore la sélectivité  $SiO_2 : Si$ .

A partir des années 80, l'hexafluorure de soufre a supplanté le tétrafluorure de carbone comme source de radicaux fluor pour graver le silicium sélectivement par rapport au  $SiO_2$  [Flamm 90]. Des études ont également été menées sur les plasmas  $NF_3$  [Sellamuthu 87, Shindo 91, Konuma 93, Matsuo 99], mais rapidement le gaz  $SF_6$  a été préféré car il libère beaucoup de fluor et les vitesses de gravure sont plus élevées qu'avec d'autres gaz [Tsujiimoto 91, Hays 99]. Afin d'obtenir des profils de gravure anisotropes, on ajoutait généralement de l'oxygène. Pour des pourcentages suffisamment élevés de  $O_2$ , une couche de passivation est en effet créée sur les parois latérales des profils et limite l'attaque chimique des radicaux de fluor tandis que la gravure verticale est

permise par le bombardement ionique. Oehrlein *et al* ont ainsi obtenu des structures anisotropes en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> contenant 60 % d'oxygène [Oehrlein 89]; la composition de la couche de passivation donnée par l'analyse XPS est proche de la stoechiométrie SiO<sub>1,7</sub>F. Sa suppression en fond de motif nécessite une tension d'autopolarisation élevée (290 V) et la vitesse de gravure est inférieure à 1 µm/min pour un rapport d'aspect des motifs inférieur à 4. Des tranchées de profondeur 50 µm ont été obtenues par d'Emic *et al* dans un réacteur MIE (Magnatron ion etching) [d'Emic 92]. Les ouvertures des motifs étaient comprises entre 50 et 200 µm, et les vitesses de gravure verticale moyennes étaient comprises entre 500 nm/min et 1 µm/min. Les profils obtenus étaient globalement anisotropes, mais présentaient une très forte rugosité.

Avec l'apparition de réacteurs plasma haute densité tels que les réacteurs ICP, la vitesse de gravure verticale et le rapport d'aspect des motifs ont pu être augmentés tout en préservant l'intégrité du masque. De nouveaux procédés dits de gravure profonde du silicium ont été développés au cours des années 90, et ce que nous présentons dans la partie suivante.

## 2.4 Procédés de gravure profonde du silicium

Il existe principalement deux procédés de gravure profonde du silicium : le procédé "Bosch" et le procédé "cryogénique". Le principe de ces procédés repose sur l'utilisation simultanée ou alternée de deux gaz différents, l'un ayant pour rôle de fournir des agents de gravure et l'autre permettant de former une couche de passivation.

### 2.4.1 Procédé Bosch

Le procédé Bosch, breveté en 1996 [Laermer 96], consiste en l'alternance d'étapes de gravure par plasma SF<sub>6</sub> et d'étapes de passivation par plasma de gaz fluorocarboné (CHF<sub>3</sub>). Aujourd'hui, le gaz C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> est majoritairement utilisé comme précurseur d'espèces polymérisantes. Celles-ci se déposent sur les parois des cavités créées par la gravure fluorée. Le dépôt en fond de motif reste limité car il est soumis au bombardement ionique. Lors de l'étape de gravure suivante, les ions gravent rapidement le dépôt en fond de motif tandis que les parois latérales restent protégées des radicaux fluor par cette couche de polymère. Une nouvelle cavité isotrope se forme alors au fond de la première, et de proche en proche une structure à fort rapport d'aspect est créée. Le principe de ce procédé est illustré en figure 2.4 .

De par son principe de fonctionnement, les motifs gravés par le procédé Bosch présentent des flancs ondulés (on parle de "scalloping" en anglais). Cet aspect rugueux a été nettement réduit au fil des ans grâce, notamment, aux progrès techniques sur la rapidité de gestion des débits et de la régulation de pression. L'autre problème inhérent à la chimie utilisée est l'accumulation de dépôts de polymères sur les parois froides du réacteur, qui conduit à une dérive des procédés de gravure. Pour ralentir cette accumulation, et ainsi réduire la fréquence des nettoyages mécaniques des chambres, les équipementiers ont développé des chemisages chauffants à près de 200 °C

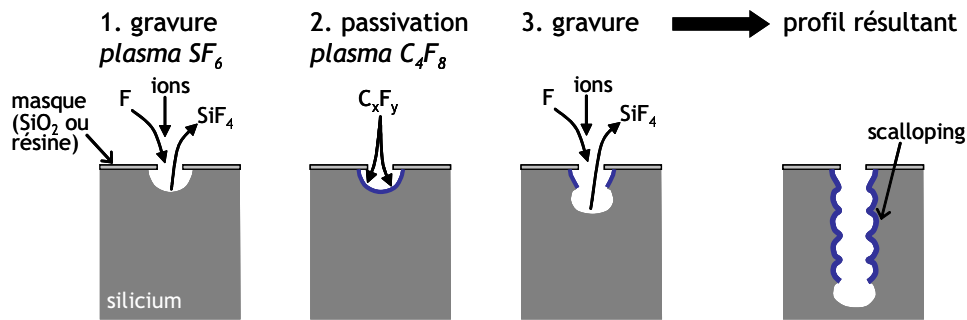


FIG. 2.4 – Procédé de gravure Bosch.

[Puech 04]. De plus, des étapes courtes de nettoyage par plasma d'oxygène sont souvent opérées entre chaque plaque pour diminuer les dépôts carbonés et ainsi ralentir les dérives. Finalement, ce type de procédé est aujourd'hui largement industrialisé car de nombreux progrès ont été obtenus quant à la vitesse de gravure, au dépôt de polymères et à la rugosité des profils de gravure. Son principal avantage est une grande robustesse en température, qui lui confère une large fenêtre d'utilisation. Toutefois, pour certaines applications qui requièrent des flancs très lisses, ce procédé n'est pas adapté.

### 2.4.2 Procédé de gravure cryogénique

La gravure cryogénique du silicium (c.f. figure 2.5) consiste à exposer le substrat de silicium à un plasma  $SF_6/O_2$ , le substrat étant refroidi à température cryogénique, de l'ordre de  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  [Bartha 95, Aachboun 00, Walker 01, Boufnichel 02, Craciun 02].

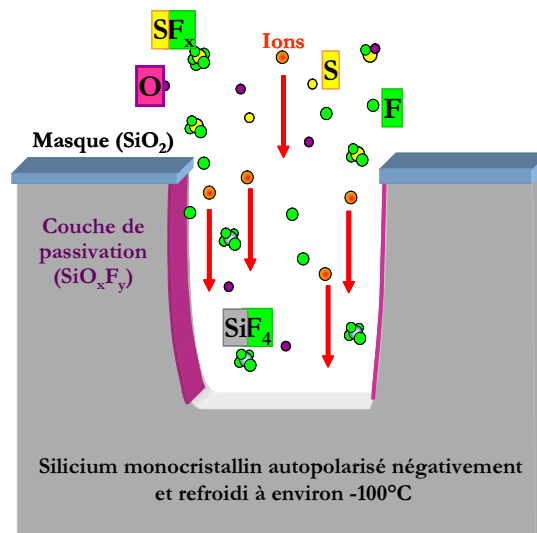


FIG. 2.5 – Procédé de gravure cryogénique.

A de telles températures, une couche de passivation de type  $SiO_xF_y$  se forme en permanence sur les parois et ralentit l'attaque chimique latérale par les radicaux de fluor [Bartha 95,

Craciun 02, de Boer 02]. Le bombardement ionique empêche la croissance de cette couche en fond de motif, permettant à la gravure de se poursuivre verticalement. A la différence des procédés de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  fonctionnant à température ambiante, les débits d'oxygène nécessaires pour obtenir des structures anisotropes sont très faibles, environ 4 à 7 % du mélange total. L'équilibre entre la gravure et la passivation est très fin et ne requiert pas de fort bombardement ionique (la tension d'autopolarisation est généralement comprise entre  $-30$  et  $-50$  V). Par conséquent, des structures à fort rapport d'aspect, avec des vitesses de gravure moyennes élevées ( $5-10 \mu\text{m}/\text{min}$ ) sont facilement obtenues. De plus, les profils résultants sont relativement lisses de par la simultanéité de la gravure et de la passivation. La couche de passivation ne se forme efficacement que sur le silicium refroidi et désorbe en grande partie quand celui-ci est ramené à température ambiante [Dussart 04, Pereira 09], si bien que les parois du réacteur restent propres. Le principal inconvénient du procédé de gravure cryogénique est sa sensibilité au débit d'oxygène et à la température du porte-substrat. Il faut être capable de maintenir une consigne au degré près pour assurer l'uniformité des profils et la reproductibilité des performances de gravure ; sa technologie est complexe : interaction de la cryogénie (azote liquide) et de la thermique (élément chauffant, flux d'hélium).

### 2.4.3 Défauts caractéristiques des profils de gravure

Le vocabulaire propre à la gravure a été détaillé en partie 2.1.1. Nous rappellerons ici les principaux défauts caractéristiques des profils obtenus par gravure profonde du silicium. Ceux-ci sont illustrés en figure 2.6.

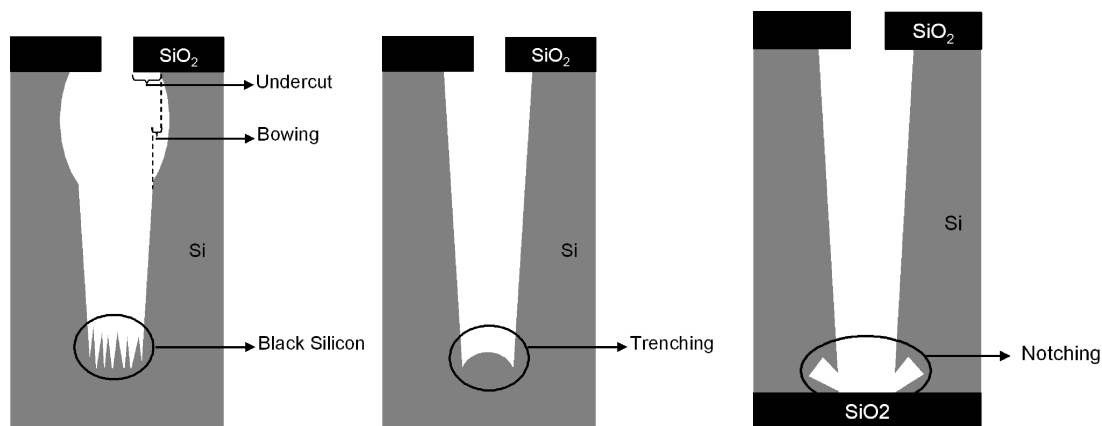


FIG. 2.6 – Défauts de gravure.

#### Undercut

L'undercut correspond à la gravure sous le masque. Ce défaut conduit à l'augmentation de l'ouverture du motif une fois le masque retiré, ce qui est indésirable car il pousse à utiliser des ouvertures de masque inférieures, qui à leur tour entraînent une perte de vitesse de gravure.

### **Bowing**

Le bowing est un bombage des parois généralement localisé dans la partie haute du motif. Il se forme par gravure chimique aux endroits où la couche de passivation est affaiblie par bombardement ionique [Boufnichel 02]. Ce défaut est particulièrement à éviter lorsque les structures doivent ensuite être remplies. Les zones de vide alors engendrées par le bowing peuvent en effet altérer les propriétés électriques des composants électroniques.

### **Black silicon ou microstructures colonnaires**

Des microstructures colonnaires peuvent apparaître au fond des motifs gravés lorsque la couche de passivation formée est trop résistante pour être complètement retirée par le bombardement ionique. Cette rugosité piège la lumière et le substrat apparaît noir à l'oeil de l'observateur, d'où le nom de "black silicon".

### **Trenching**

Ce défaut peut apparaître en fond de motif lorsque les ions incidents le long des parois sont réfléchis et focalisés à la base des parois, induisant ainsi une surgravure localisée.

### **Notching**

Il n'apparaît que sur substrat SOI (Silicon on Insulator). Il s'agit d'une gravure latérale qui apparaît lorsque la gravure atteint la couche isolante (ex : oxyde) enterrée. Les ions incidents chargent l'oxyde et créent un champ répulsif qui dévie les ions suivants vers les parois de silicium, fragilisant la couche de passivation et facilitant l'attaque chimique.

## **2.5 Etudes sur la gravure cryogénique du silicium**

Les premiers résultats de travaux sur la gravure de silicium à basse température ont été reportés par Tachi *et al* en 1988 [Tachi 88]. Ils ont observé qu'en refroidissant leurs substrats de silicium à température cryogénique, ils pouvaient obtenir des tranchées anisotropes en plasma de SF<sub>6</sub> pur à la fois dans des réacteurs RIE et ECR. Les vitesses de gravure étaient deux fois plus élevées avec la source ECR, pouvant atteindre 1 µm/min. La gravure latérale diminuait progressivement lorsque la température descendait en dessous de -70 °C et s'annulait à -110 °C. Ce phénomène était attribué à la réduction de probabilité de réaction du fluor avec le silicium sur les parois à basse température ; la gravure chimique latérale pouvait ainsi être supprimée tandis qu'au fond des motifs le mécanisme de gravure assistée par les ions prévalait. Mullins et Coburn ont mis en évidence, en utilisant des faisceaux séparés de radicaux F et d'ions Ar<sup>+</sup> d'énergie 1 keV, une augmentation de la vitesse de gravure assistée par les ions et une diminution de la gravure spontanée par les atomes de fluor au fur et à mesure que la température du silicium diminue [Mullins 94]. Ces résultats étaient qualitativement en accord avec les observations de

Tachi *et al*, cependant, en raison de la faible pression, les vitesses de gravure étaient limitées à quelques nm/min dans leurs expériences.

Il s'est avéré que le seul refroidissement du substrat ne pouvait expliquer l'anisotropie des profils. Wells *et al*, par exemple, ont obtenu dans un réacteur RIE des profils anisotropes pour des températures de substrat inférieures à  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  et pour un très faible débit d'hexafluorure de soufre (1 sccm) [Wells 97]. En revanche lorsque ce dernier était multiplié par 10, les motifs étaient gravés de manière isotrope. Bartha *et al* ne sont pas parvenus à reproduire les résultats de Tachi *et al* dans des réacteurs DECR et hélicon constitués d'alumine à la place du quartz [Bartha 95]. Ce dernier, couramment présent dans les réacteurs haute densité (notamment dans la source ECR utilisée pour l'étude de Tachi *et al*), est érodé par le plasma  $\text{SF}_6$  [Bruno 80], générant un débit parasite d'oxygène dans la phase gazeuse [Petri 95]. L'alumine ne représentant pas une source possible d'atomes d'oxygène, Bartha *et al* devaient ajouter un faible débit d'oxygène pour passer d'un régime de gravure isotrope à un régime anisotrope. Pour expliquer ce phénomène, ils ont avancé qu'une couche très fine d'oxyde se formait sur les parois des motifs et pouvait bloquer l'attaque chimique à très basse température. Leur hypothèse était appuyée par des mesures de spectrométrie de masse montrant la chute du signal  $\text{SiF}_3^+$ , caractéristique de la vitesse de gravure, au delà d'un certain débit d'oxygène. En contrôlant ce débit, la gravure latérale pouvait donc être fortement réduite.

Depuis lors, plusieurs équipes hollandaises se sont intéressées à la gravure cryogénique du silicium par plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ . Jansen *et al* ont proposé une méthode d'optimisation des procédés de gravure basée sur la recherche de conditions d'apparition de microstructures colonnaires (MSC) ou black silicon, qu'ils ont appelée "black silicon method" [Jansen 01]. En effet, les MSC apparaissent seulement lorsque le profil est presque vertical, avec un undercut très faible. Leur étude paramétrique a permis notamment de mettre en évidence une zone de formation de MSC en fonction de la température du substrat et du pourcentage d'oxygène (voir figure 2.7). On remarque que pour un pourcentage d'oxygène fixe, les MSC n'apparaissent que pour une plage de température précise.

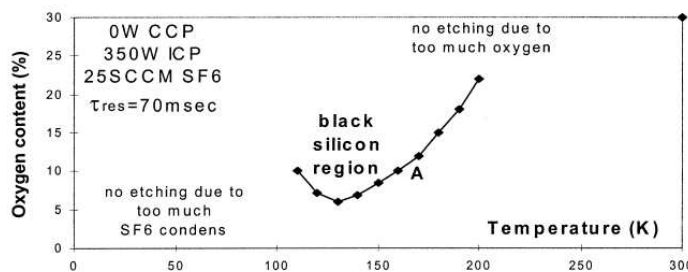


FIG. 2.7 – Zone de formation de MSC/black silicon en fonction de la température du silicium et du pourcentage de  $\text{O}_2$  (source : [Jansen 01]).

L'article de de Boer *et al* donne des indications pour obtenir des profils anisotropes autour

de la zone de black silicon et pour optimiser la pente des tranchées tout en limitant les défauts de gravure [de Boer 02]. Ils ont montré en particulier que le débit d’oxygène et la température jouaient sur la pente des parois : les augmenter induit des pentes qui se referment, c’est-à-dire positives, et les diminuer produit l’effet inverse, des pentes qui s’écartent (négatives).

Blauw *et al* ont étudié d’autres aspects de la cryogravure. Ils ont constaté des effets cristallographiques en cryogravure [Blauw 00, Blauw 04], avec l’apparition de plans orientés selon les directions  $\langle 111 \rangle$  en fond de motif. Ce phénomène a été mis en évidence par la comparaison de profils gravés selon le même procédé plasma, sur des substrats de silicium (100) et (111). Comme le montre la figure 2.8, des facettes sont visibles pour le silicium (100) tandis que le fond des tranchées est parfaitement plat pour le silicium (111). D’autre part, la vitesse de gravure est inférieure pour le substrat (111). Ce phénomène de gravure cristallographique sera discuté plus en détails dans le chapitre 4.

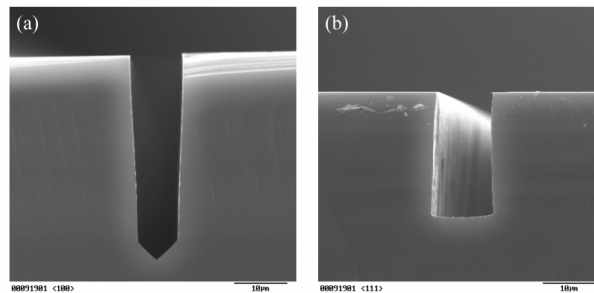


FIG. 2.8 – Effet cristallographique en cryogravure (source : [Blauw 04]).

Au laboratoire GREMI, les activités de recherche sur la gravure profonde par le procédé cryogénique ont commencé en 1997 avec la thèse de S. Achboun [Achboun 00] suite à l’intérêt manifesté par STMicroelectronics sur ce sujet. L’objectif consistait à démontrer la faisabilité de tranchées de 100  $\mu\text{m}$  de profondeur pour une largeur de 2  $\mu\text{m}$ . Les premiers essais sur un réacteur expérimental ont permis de graver des tranchées de 4  $\mu\text{m}$  de largeur et de 50  $\mu\text{m}$  de profondeur et ont mené à la réalisation d’un démonstrateur : des caissons d’isolation pour la microélectronique avec une tenue en tension de 200 V. Ce travail a fait l’objet d’une collaboration avec Alcatel, qui avait alors conçu une nouvelle machine dédiée à la gravure profonde, la 601 E. Une convention de recherche a été établie entre le GREMI et ces deux entreprises pour optimiser les procédés de gravure dans ce réacteur et permettre un transfert technologique vers STMicroelectronics en vue d’une industrialisation. L’étude paramétrique de S. Achboun a mis en évidence la forte dépendance des profils et de la vitesse de gravure au débit d’oxygène, à la pression et à la température du substrat : tout repose sur l’efficacité de la passivation à bloquer la gravure latérale. Cette étude a finalement permis d’atteindre les objectifs industriels énoncés au début de la thèse, et a soulevé deux difficultés : la formation du bowing, encore inexpliqué, et le manque d’uniformité en température du porte-substrat alors mécanique.



La thèse de M. Boufnichel [Boufnichel 02] faisait suite aux travaux de S. Aachboun. L'objectif final était cette fois de graver rapidement des tranchées sur des substrats SOI (Silicon On Insulator). Des expériences paramétriques ont été menées pour déterminer l'influence de chaque paramètre sur la vitesse de gravure, la forme des profils et les défauts, en particulier le bowing et l'undercut. Il a ainsi été mis en évidence une relation entre la vitesse de gravure latérale et la vitesse de gravure verticale : lorsque l'une est diminuée, l'autre est favorisée. L'optimum est obtenu à l'équilibre entre gravure et passivation, et est principalement contrôlé par le rapport des débits  $O_2/SF_6$  à une température donnée.

Une partie importante des travaux a concerné l'étude de l'apparition de défauts de gravure ainsi que les voies possibles pour les éliminer. L'undercut apparaît dès l'allumage du plasma et serait dû à la gravure chimique par les radicaux de fluor. Une solution proposée par M. Boufnichel consiste à ajouter une rampe de débit de  $SF_6$  en début de procédé pour passer progressivement d'un régime de surpassivation, où la vitesse de gravure est limitée et l'undercut inexistant, à un régime de gravure avec une passivation encore suffisante [Boufnichel 05]. Le bowing n'apparaît pas au tout début du procédé, mais à partir d'une certaine profondeur, pour s'accroître ensuite avec le temps. Sa formation dépend de la résistance de la couche de passivation au bombardement des ions atteignant les parois. Deux hypothèses ont été retenues pour expliquer son apparition : les ions peuvent être déviés sur les flancs du masque quand ceux-ci ont une pente inférieure à  $75^\circ$ . Pour des angles supérieurs, le bowing résulte plutôt de multiples réflexions des ions sur les parois, ceux-ci ayant une distribution angulaire à l'entrée de la tranchée [Boufnichel 03]. La technique présentée précédemment pour s'affranchir de l'undercut est aussi valable pour annuler le bowing. Ces études ont permis d'améliorer le procédé mis au point lors de la thèse de S. Aachboun. La principale différence avec le procédé originel est la présence d'une rampe de débit d'oxygène pour conserver une passivation efficace au fur et à mesure que la surface des parois latérales augmente. Il offre la même vitesse de gravure mais avec trois fois moins d'undercut et de bowing (c.f. figure 2.9). Finalement, les opérations de remplissage des motifs donnent de meilleurs résultats car les zones de vide, dues au bowing, sont largement diminuées.

Le procédé optimisé a ensuite été transposé à des plaques SOI, dont l'oxyde (épaisseur  $\approx 2 \mu m$ ) est enterré sous une couche de silicium de près de  $60 \mu m$  d'épaisseur. Les irrégularités de l'épaisseur du silicium conduisaient à une dispersion temporelle du débouchage sur la couche d'arrêt pour l'ensemble du substrat. Une étape de surgravure était nécessaire pour pallier à ce manque d'uniformité, conduisant pour les tranchées ayant débouché à l'apparition de notching. Plusieurs solutions ont été envisagées pour éliminer ce défaut, seule une a pu vraiment être testée : l'ajout d'une rampe d'oxygène juste avant le débouchage sur l'oxyde a ainsi permis de mieux protéger les parois des tranchées et de réduire le notching sans affecter les performances globales du procédé.

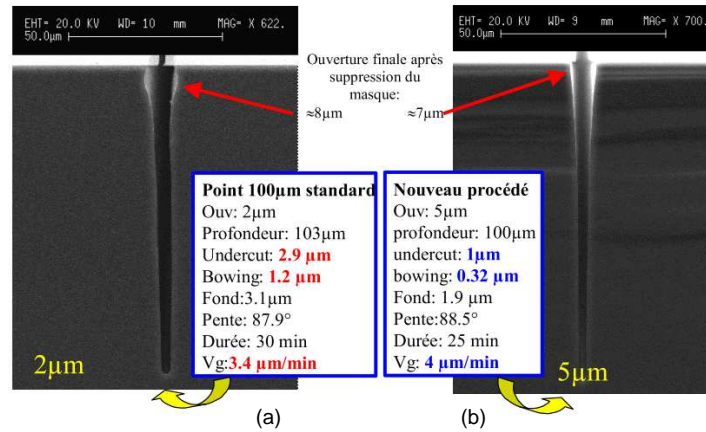


FIG. 2.9 – Performances obtenues pour des tranchées d'ouverture 2 μm et d'ouverture 100 μm avec (a) le procédé mis au point lors de la thèse de S. Aachboun et (b) le nouveau procédé (source : [Boufnichel 02]).

Parallèlement à la thèse de M. Boufnichel et en collaboration avec l'IMN de Nantes, G. Marcos a développé un logiciel de simulation Monte Carlo de la gravure profonde du silicium par le procédé cryogénique [Marcos 02]. Cette approche consiste à suivre de manière individuelle les neutres et ions du plasma, ainsi que les atomes du substrat de silicium. Les différents processus sont introduits de manière probabiliste, chaque action d'une espèce étant considérée comme un événement dont la réalisation dépend d'un tirage de nombres aléatoires.

Dans le schéma réactionnel, seuls les radicaux F et O ont été considérés. La probabilité d'adsorption du fluor sur le silicium a été fixée à 0,1 et celle de l'oxygène à 0,9. Les ions jouant un rôle essentiel dans la destruction de la couche de passivation, leurs fonctions de distribution angulaire et énergétique ont été déterminées par un modèle de transport des espèces dans la gaine reposant aussi sur une approche Monte Carlo. Un mécanisme de pulvérisation préférentielle a été intégré au modèle pour tenir compte de la nature du site de silicium impacté, fluoré ou oxydé.

Le programme développé a été validé par des résultats de gravure provenant pour la plupart des expériences de M. Boufnichel. En autorisant la modulation de variables telles que l'angle du masque, il a permis de mettre en évidence un des mécanismes de formation du bowing. Celui-ci se développerait sous l'action combinée des neutres et des ions : le bombardement ionique fragilise localement la couche de passivation, induisant alors une gravure latérale. Cet effet est d'autant plus important que l'énergie des ions est grande et que les flancs du masque sont inclinés. L'apparition de l'undercut a également été étudiée. Son évolution est liée à la densité de flux de radicaux F incidents dans les zones situées sous le masque. Les neutres ne peuvent les atteindre que par réflexions sur les parois, ce qui est envisageable avec une probabilité d'adsorption de 0,1. C'est la valeur de cette probabilité qui contrôle l'amplitude de l'undercut. Le logiciel élaboré par G. Marcos a donc permis d'identifier plus clairement le rôle des paramètres expérimentaux sur les profils de gravure.

Les recherches sur le procédé cryogénique se sont limitées jusqu'en 2002 à des applications technologiques et au développement d'un logiciel de simulation. Des expériences de caractérisation de la couche de passivation, supposée à l'époque de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y\text{S}_z$ , avaient été initiées au cours de la thèse de M. Boufnichel. Des échantillons comprenant des tranchées avaient été transférés sous atmosphère d'azote dans un bâti XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Des traces de fluor avaient été détectées mais l'analyse ne montrait aucune oxydation des parois latérales des tranchées. Il en avait été déduit que la couche de passivation disparaissait lors de la remontée à température ambiante [Dussart 04].

L'étude de la couche de passivation a été poursuivie lors de la thèse de X. Mellhaoui [Mellhaoui 06]. L'objectif était de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de sa formation et d'analyser par ellipsométrie spectroscopique *in situ* sa cinétique de croissance et de destruction. Une première étude a consisté à faire croître un film sur un substrat de silicium massif, refroidi à température cryogénique, par plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  en conditions de surpassivation (c'est-à-dire un pourcentage d'oxygène élevé). Lors de la remontée en température du substrat, les espèces désorbées ont été détectées par spectrométrie de masse. L'ion principalement détecté était  $\text{SiF}_3^+$ , issu de la molécule  $\text{SiF}_4$ , qui désorbe entre  $-70$  °C et  $-50$  °C. Cette observation a conduit à s'interroger sur le rôle de cette molécule, normalement produit de gravure, dans la formation de la couche de passivation. Une série d'expériences a alors été réalisée dans le but de déterminer les mécanismes de croissance de cette couche. Des essais de reconstruction de la couche de passivation après sa destruction par remontée à température ambiante ont été effectués par plasma  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$  et  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ . Seul le premier mélange a donné un résultat concluant, montrant que le soufre n'est pas un élément nécessaire à la formation d'une couche de passivation [Dussart 04]. Celle-ci est donc de la forme  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  (et non  $\text{SiO}_x\text{F}_y\text{S}_z$ ) mais sa stœchiométrie reste indéterminée.

Les expériences de construction de couche de passivation ont été poursuivies en séparant l'action des molécules  $\text{SiF}_4$  et  $\text{O}_2$  pour mieux comprendre le rôle de chacune. En testant les effets de la physisorption de  $\text{SiF}_4$  ou  $\text{O}_2$ , aucune couche de passivation n'a pu être créée. En revanche, des alternances répétées de plasma  $\text{SiF}_4$  et de plasma  $\text{O}_2$  permettent la formation d'un film  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  résistant. Un film similaire mais plus fin peut également être formé par alternances d'étapes de plasma  $\text{SF}_6$  et  $\text{O}_2$  ; les espèces  $\text{SiF}_x$  nécessaires à la constitution de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  proviennent alors de la diffusion du fluor dans le silicium sur quelques monocouches.

Deux mécanismes possibles ont pu être proposés pour expliquer la formation de la couche de passivation lors d'un procédé de gravure cryogénique en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  (voir figure 2.10) :

- Les produits de gravure volatils  $\text{SiF}_4$  sont dissociés dans le plasma en espèces  $\text{SiF}_x$  et se redéposent sur le silicium refroidi. Les radicaux O incidents réagissent avec les sites  $\text{SiF}_x$  pour former un film  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ . Ce mécanisme est plus probable dans les motifs de grande ouverture où le transport des espèces est plus facile.
- Les radicaux F réagissent avec le silicium sur quelques monocouches, formant des sites  $\text{SiF}_x$

avec lesquels les radicaux O incidents peuvent réagir. Ce mécanisme est plus probable dans le cas de motifs isolés et/ou de faible dimension (rapport d'aspect élevé).

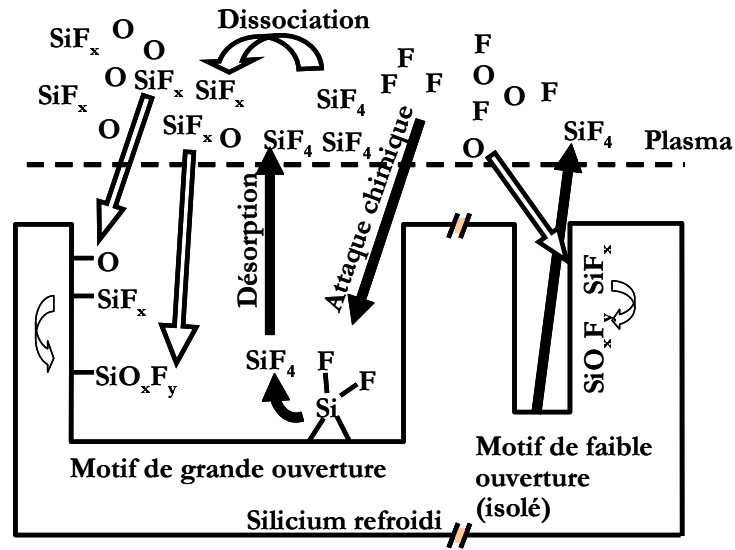


FIG. 2.10 – Mécanismes de formation de la couche de passivation en cryogravure (source : [Mellhaoui 06]).

Une série d'expériences a été menée pour suivre par ellipsométrie *in situ* la cinétique de croissance et de destruction de films  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ . Ceux-ci ont été formés sur la surface plane de substrats de silicium massif pour faciliter l'analyse ellipsométrique. Pour des plasmas  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ ,  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$  et  $\text{SF}_6$  suivis de plasmas  $\text{O}_2$ , les essais ont démontré que la différence de chemin optique<sup>3</sup> est plus élevée à température cryogénique qu'à température ambiante. L'étude a également montré la diminution de différence de chemin optique des films formés à basse température lors du réchauffement du substrat. Cette perte en épaisseur a été corrélée à la désorption des espèces  $\text{SiF}_4$  telle que mesurée par spectrométrie de masse.

La thèse de T. Tillocher, débutée un an après celle de X. Mellhaoui, s'est construite autour d'un projet initié à la fin de la thèse de M. Boufnichel : la gravure de trous traversants pour la réalisation de vias résistifs. L'application consistait à reporter des composants intégrés sur la seconde face du substrat de silicium, et les vias serviraient à interconnecter ces différentes fonctions entre elles. L'objectif était de percer des substrats de silicium (100) de 400  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en une heure en gravant successivement les deux faces par le procédé cryogénique, le diamètre final des trous ne devant pas excéder un diamètre de 20  $\mu\text{m}$  [Tillocher 06a].

Le cahier des charges a été rempli, avec la mise au point d'un procédé permettant de graver des trous de diamètre final environ 20  $\mu\text{m}$  (à partir d'ouvertures de 14  $\mu\text{m}$ ) et de profondeur 210  $\mu\text{m}$  en 30 minutes, soit une vitesse de gravure moyenne de 7  $\mu\text{m}/\text{min}$  (voir figure 2.11).

<sup>3</sup>Cette quantité a été introduite pour s'affranchir de la difficulté à déterminer indépendamment l'épaisseur  $d$  et les indices optiques ( $n$ ,  $k$ ) du film. Elle est définie comme :  $dco = d(n - 1)$

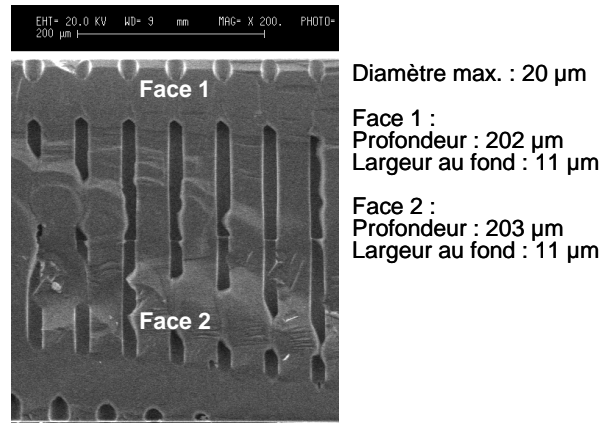


FIG. 2.11 – Gravure de vias traversant (diamètre initial  $12\ \mu\text{m}$ ) réalisée avec le procédé mis au point par T. Tillocher (source : [Tillocher 06a]). La qualité de l'image est altérée par les difficultés liées au clivage au milieu de trous et ce, sur toute l'épaisseur du substrat ( $400\ \mu\text{m}$ ).

Les paramètres ont été définis à partir des études réalisées sur la chimie du plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  et de son interaction avec la surface de silicium. T. Tillocher a montré, par des mesures de spectrométrie de masse, qu'un régime de passivation est atteint au delà d'un débit d'oxygène seuil. Ce seuil d'oxydation se manifeste par une chute de la vitesse de gravure, visible sur l'évolution du signal  $\text{SiF}_3^+$ , issu de la fragmentation du produit de gravure majoritaire,  $\text{SiF}_4$ . Plusieurs autres espèces sont sensibles à ce seuil d'oxydation : les signaux  $\text{F}^+$  et  $\text{F}_2^+$  augmentent, de même que les signaux  $\text{SiF}^+$ ,  $\text{SiF}_2^+$  et  $\text{SiO}^+$ , ces derniers étant supposés provenir de molécules issues de la désorption de la couche de passivation. Les évolutions relatives des densités des espèces  $\text{SO}_x\text{F}_y$  ont permis de proposer un schéma réactionnel en accord avec ces résultats [Tillocher 06b]. Des expériences similaires seront présentées pour l'étude du plasma  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  dans le chapitre 4. Le seuil d'oxydation dépend de la température du substrat, de la puissance source et de la tension d'autopolarisation. La puissance source et la tension d'autopolarisation déterminent la densité de puissance apportée par les ions à la surface. Le bombardement ionique est assimilé à un chauffage de la surface qui s'oppose à la formation de la couche de passivation ; cette hypothèse s'accorde avec le fait que la couche de passivation désorbe avec la remontée en température [Dussart 04, Mellhaoui 05].

Les expériences de caractérisation du plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  en interaction avec un substrat de silicium ont été très utiles pour optimiser le procédé de gravure de vias traversants : dans un tel procédé, le débit d'oxygène est ajusté de telle sorte que les surfaces latérales des motifs, non (ou très peu) soumises au bombardement ionique, soient en régime de passivation. La tension d'autopolarisation est alors déterminée pour atteindre un régime de gravure en fond de motif tout en conservant une passivation efficace sur les parois.

Le procédé optimisé reste cependant très sensible aux variations de température, la dépendance de l'efficacité de la passivation à ce paramètre entraînant une modification des profils pour une variation de seulement de  $2\ ^\circ\text{C}$ . Cette sensibilité inhérente au procédé cryogénique

a motivé le développement par Alcatel Micro Machining Systems d'un porte-substrat cryogénique à clamage électrostatique d'une meilleure uniformité en température que le précédent. Son optimisation a été permise par la méthode de caractérisation de l'uniformité en température proposée par T. Tillocher. Le principe de cette technique repose sur la dépendance du seuil d'apparition et des dimensions des MSC à la température. Les MSC, vues de dessus, apparaissent en différents niveaux de gris qui sont donc caractéristiques de variations de la température.

Malgré l'amélioration de l'uniformité des gravures grâce à l'élaboration du nouveau porte-substrat, le procédé cryogénique optimisé reste peu robuste. Il est en effet sensible au moindre écart de température et sa reproductibilité n'est pas excellente. Basés sur les résultats de X. Mellhaoui, deux nouveaux procédés ont alors été développés et ont fait l'objet d'un dépôt de brevet avec STMicroelectronics [Dussart 07]. Leur principe consiste à alterner des étapes de gravure isotropes ou anisotropes ( $\text{SF}_6$  ou  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  respectivement) et des étapes de passivation par plasma  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$  [Tillocher 08]. Les profils obtenus avec le procédé utilisant des étapes de gravure par plasma  $\text{SF}_6$  sont reproductibles sur une plage de 20 °C mais présentent des ondulations de flancs. La vitesse de gravure moyenne est de l'ordre de 3  $\mu\text{m}/\text{min}$  pour des tranchées d'ouverture comprise entre 4 et 10  $\mu\text{m}$ . Le second procédé, utilisant des étapes de gravure par plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ , est un compromis entre le précédent et le procédé de cryogravure classique : le scalloping disparaît, les vitesses de gravure peuvent être plus élevées (de 3,4 à 5,5  $\mu\text{m}/\text{min}$  pour des tranchées d'ouverture 1 à 10  $\mu\text{m}$ ), et la stabilité en température est intermédiaire, les profils étant reproductibles sur une plage de 10 °C. Les valeurs d'undercut sont très faibles comme pour l'autre nouveau procédé, moins de 200 nm. Cependant, des défauts apparaissent sur les parois à la limite entre chacune des cavités anisotropes ; ils sont attribués à une inhomogénéité de la couche de passivation créée en fond de motif pendant les étapes de plasma  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$ .

Les thèses de T. Tillocher et X. Mellhaoui ont apporté de nouveaux éléments pour la compréhension des mécanismes réactionnels dans le plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ , l'interaction plasma/surface et les mécanismes de passivation. A l'issue de leurs travaux, la stœchiométrie de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  demeurerait inconnue. Les nouveaux procédés alternés devaient encore être caractérisés, pour mieux connaître leurs possibilités et pouvoir les optimiser. L'ensemble de ces études concernent la thèse de L. Pichon, qui a débuté en septembre 2006 en collaboration avec STMicroelectronics Tours.

## 2.6 Objectifs de la thèse

Les nouveaux procédés alternés développés initialement par T. Tillocher fonctionnent à température cryogénique (autour de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), nécessitant le refroidissement du porte-substrat par circulation d'azote liquide. Cette contrainte matérielle peut être un inconvénient pour les utilisateurs de machines de gravure, notamment parce qu'elle représente un coût en consommable important et des difficultés techniques supplémentaires.

Cette thèse en collaboration avec Alcatel Micro Machining Systems a pour objectifs de développer un procédé de gravure profonde du silicium fonctionnant à plus haute température que le procédé cryogénique et qui présente une meilleure stabilité en température et en concentration de gaz passivant(s). Pour atteindre ces objectifs, l'idée est d'explorer de nouvelles voies de passivation, non polymérisante (afin de limiter les résidus sur les flancs des motifs gravés et le dépôt sur les parois du réacteur), en complément ou en remplacement de l'oxygène. L'hexafluorure de soufre comme gaz de gravure est conservé car il permet d'obtenir les meilleures vitesses de gravure.

La première partie de ce travail de thèse a consisté en l'évaluation du dioxyde de soufre comme agent oxydant en remplacement du dioxygène ; le chapitre 4 présente une étude de la gravure profonde du silicium, à température de substrat cryogénique, par plasma  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  comparativement à la chimie plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ .

Les recherches menées précédemment au laboratoire GREMI ont montré que les produits de gravure  $\text{SiF}_4$  participent à la formation de la couche de passivation et que des plasmas  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$  permettent de créer une couche ayant des propriétés similaires. De manière parallèle, nous aimerions savoir s'il est possible d'utiliser le tétrachlorure de silicium comme précurseur de passivation. Les molécules  $\text{SiCl}_4$  constituent en effet le produit de gravure majoritaire lors de la gravure du silicium par plasma chloré, et leur dissociation dans le plasma conduit à des radicaux  $\text{SiCl}_x$  qui peuvent participer à la formation d'une couche de passivation de type  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$  lorsque de l'oxygène est injecté avec le chlore. De plus, le seuil de vaporisation des espèces  $\text{SiCl}_4$  étant bien plus haut que celui de  $\text{SiF}_4$ , nous espérons pouvoir former, en chimie plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{SiCl}_4$ , une couche de passivation résistante à température de substrat plus élevée que par plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ .

# Chapitre 3

## Dispositifs expérimentaux

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Le réacteur de gravure ICP Alcatel 601 E</b>	<b>40</b>
3.1.1	La source	40
3.1.2	La chambre de diffusion	40
3.1.3	Le système de pompage	40
3.1.4	Le porte-substrat cryogénique	42
3.1.5	Utilisation de la machine	42
<b>3.2</b>	<b>Les substrats</b>	<b>43</b>
<b>3.3</b>	<b>Diagnostics plasma</b>	<b>46</b>
3.3.1	Spectrométrie de masse	46
3.3.2	Spectroscopie d'émission optique	53
<b>3.4</b>	<b>Techniques de caractérisation <i>ex situ</i></b>	<b>59</b>
3.4.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	59
3.4.2	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	60
3.4.3	Ellipsométrie spectroscopique	62
3.4.4	Spectroscopie de Photoélectrons X	66

---

Ce chapitre décrit les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse. L'ensemble des gravures sur substrat de silicium ont été réalisées dans un réacteur industriel à couplage inductif, l'Alcatel 601 E. Après une brève revue des caractéristiques de ce réacteur plasma, nous nous intéresserons aux substrats employés pour les gravures et la caractérisation du plasma. La suite du chapitre sera consacrée aux diagnostics plasma mis en oeuvre pour analyser les neutres du plasma, à savoir la spectrométrie de masse et la spectroscopie d'émission optique. Une dernière partie détaillera les techniques de caractérisation qui ont été utilisées *ex situ* pour analyser les structures gravées dans le silicium et les dépôts de couches minces : la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'ellipsométrie spectroscopique et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS).



## 3.1 Le réacteur de gravure ICP Alcatel 601 E

La machine Alcatel 601 E (cf. figure 3.1) a été développée pour des applications de gravure profonde du silicium. Ce réacteur entièrement automatisé peut en effet s'adapter aussi bien pour des procédés de type Bosch que cryogéniques. Au laboratoire GREMI, les études ont été consacrées essentiellement au procédé cryogénique, si bien que le porte-substrat et le mode de régulation thermique ont été optimisés à cet usage.

### 3.1.1 La source

Le plasma est généré dans un tube en alumine de diamètre 180 mm et de hauteur 250 mm. Une antenne en cuivre monospire entoure ce tube et est connectée à un générateur de fréquence 13,56 MHz pouvant délivrer jusqu'à 3000 W de puissance. Une boîte d'accord automatique permet d'assurer l'adaptation d'impédance et donc de limiter la puissance réfléchie. D'autre part, le plasma est confiné par un champ magnétique créé par une bobine coaxiale. En conditions standard, une tension de 12 V est appliquée à la bobine et le courant la parcourant est de 0,8 A, permettant d'induire un champ magnétique statique de 16,4 Gauss au centre du tube. Les gaz utilisés pour la gravure sont injectés par le haut de la source.

### 3.1.2 La chambre de diffusion

La chambre de diffusion a pour rôle de permettre l'homogénéisation du plasma sur l'ensemble de la surface du substrat. Il s'agit d'un cylindre d'aluminium anodisé (d'épaisseur 5 mm) de diamètre 394 mm et de hauteur 270 mm. Des aimants permanents sont positionnés tout autour de la chambre selon une polarisation alternée, le but de cette cage multipolaire externe étant de limiter, tout comme la bobine dans la source, les pertes d'électrons aux parois. Une jauge Baratron est connectée à la chambre à travers un accès DN16 pour effectuer la mesure de pression. Trois autres orifices DN25 sont disponibles pour l'installation de diagnostics tels que la spectrométrie de masse et la spectroscopie d'émission optique. En bas de la chambre, le substrat est positionné sur un porte-substrat cryogénique électrostatique (ESC). Le pompage de l'enceinte s'effectue autour de l'ESC à travers une grille anti-plasma, positionnée à hauteur du substrat pour arrêter la diffusion du plasma en dessous de l'ESC.

### 3.1.3 Le système de pompage

Le pompage de l'enceinte s'effectue à l'aide d'une pompe turbomoléculaire (Alcatel ATH 1300M : 1250 L/s) assistée d'une pompe primaire sèche (Alcatel ADP 81 : 25 m<sup>3</sup>/h). La pompe secondaire est thermalisée à 65 °C pour éviter toute condensation de SiCl<sub>4</sub> ou formation de dépôts sur ses parois. La pression est mesurée pour le vide primaire par une jauge Pirani et pour le vide secondaire par une jauge à ionisation de type Bayard-Alpert. Le vide résiduel atteint

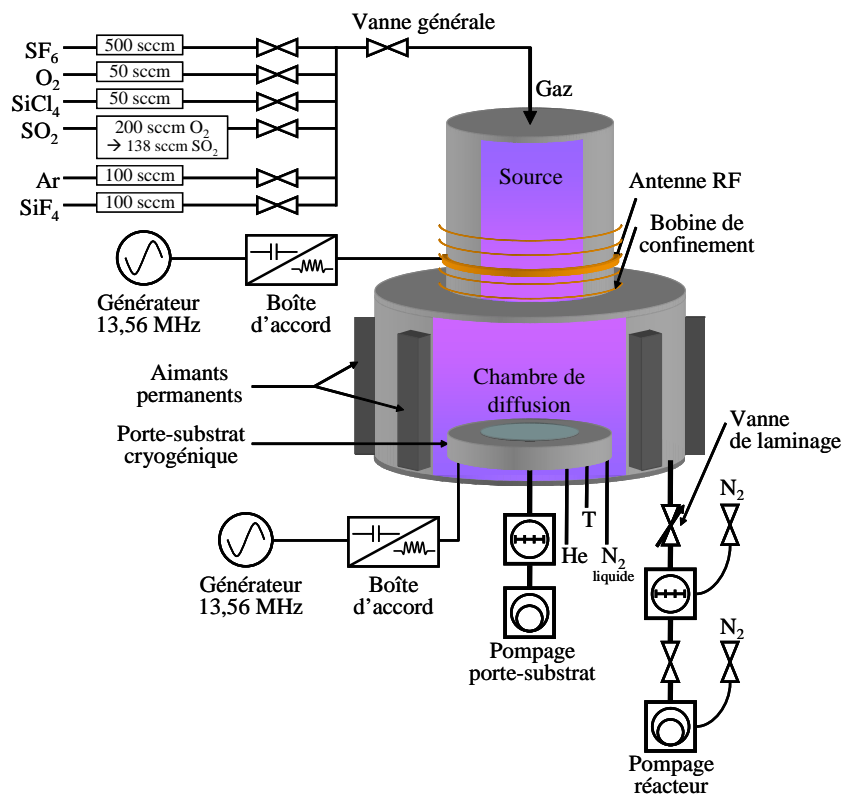


FIG. 3.1 – Réacteur de gravure Alcatel 601 E.

par le groupe de pompage est de  $2.10^{-7}$  mbar. La pression de travail est mesurée par une jauge Baratron qui peut fonctionner dans la gamme 0,1–100 Pa. Généralement comprise entre 1 et 12 Pa, elle est contrôlée à l'aide d'une vanne de laminage motorisée qui peut fonctionner en mode de régulation de pression ou en position fixée.

### 3.1.4 Le porte-substrat cryogénique

Le porte-substrat utilisé depuis 2004 au laboratoire peut supporter des plaques de diamètre 6" (150 mm) et utilise un système de clampage électrostatique (ESC) de type quadripolaire. Il a été mis au point par Alcatel pour répondre aux problèmes d'inhomogénéités en température et de déformation de la gaine électrostatique observés avec l'ancien système de clampage mécanique. L'ESC comporte, au dessus d'un corps en cuivre, un support en alumine dans lequel sont noyées quatre électrodes de géométrie complexe (système d'anneaux périphériques et de peignes centraux). Une forte tension continue (environ 1700 V) dont la polarisation peut être variée est appliquée à ces électrodes, comme le montre le schéma de la figure 3.2. Cette tension génère la séparation de charges électriques à la fois en surface de l'alumine et dans le substrat de silicium, créant ainsi une force électrostatique entre l'ESC et le substrat qui plaque ce dernier sur l'ESC.

Le refroidissement est obtenu par la circulation d'azote liquide à l'intérieur du porte-substrat. Un élément chauffant permet la régulation de la température entre  $-140$  °C et  $+30$  °C. Le contact thermique entre l'ESC et le substrat est assuré par un mince film d'hélium injecté en deux flux distincts (un orifice au centre et un système comportant huit orifices périphériques) dont les pressions sont contrôlables (entre 0 et 20 mbar) et dont la circulation est optimisée par la texture de la surface de l'alumine.

Le porte-substrat est enfin relié à un générateur RF à 13,56 MHz à travers une boîte d'accord automatique. Il peut délivrer une puissance maximale de 500 W et permet d'autopolariser le substrat de silicium à une tension négative. L'asservissement possible en tension est utile pour contrôler l'énergie des ions bombardant le substrat. Pour un procédé cryogénique standard, la tension d'autopolarisation est en général fixée entre  $-30$  et  $-50$  V.

### 3.1.5 Utilisation de la machine

La gestion des procédés de gravure plasma est entièrement automatisée, et l'interface avec l'utilisateur est assurée grâce à un ordinateur de contrôle. L'utilisateur définit les différentes étapes du procédé (thermalisation du substrat, temporisation, gravure) et leurs paramètres (débits de gaz, pression, puissance source, tension d'autopolarisation, durée...) dans le logiciel prévu à cet effet. Il peut lancer l'exécution de son procédé après avoir placé le substrat dans le sas de chargement. Ce type de configuration équipe aujourd'hui la majorité des réacteurs industriels car elle permet un gain de productivité en évitant la remontée à pression atmosphérique de la chambre de procédé. Le sas est rapidement pompé (environ 25 s) à une pression inférieure à

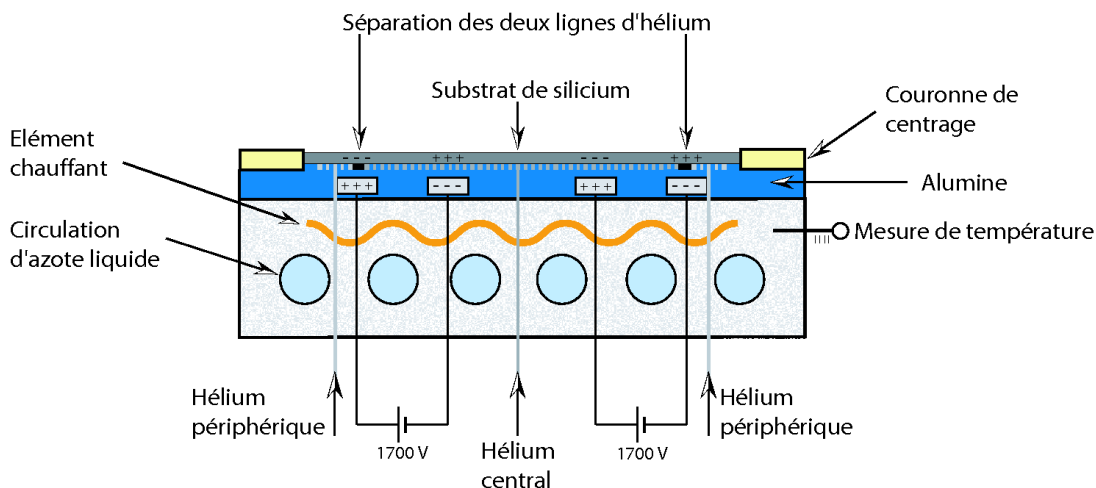


FIG. 3.2 – Porte-substrat cryogénique.

$10^{-3}$  mbar à l'aide d'une pompe primaire, puis le satellite du sas descend et un bras robotisé amène la plaque dans la chambre de diffusion et la dépose sur le porte-substrat. Ce dernier remonte ensuite pour isoler le volume de la chambre de diffusion. Après mise en place du clamping et thermalisation du substrat, les gaz sont injectés et leurs débits régulés par des débitmètres massiques, puis la pression est automatiquement contrôlée par la vanne de laminage. La bobine de confinement est alors activée et les générateurs de la source et du porte-substrat simultanément allumés. Les puissances réfléchies sont minimisées par les boîtes d'accord automatisées.

A la fin du traitement plasma, le substrat est laissé quelques instants avec les alimentations de l'ESC éteintes et le flux d'hélium toujours en marche. Une augmentation du débit d'hélium injecté pour atteindre la pression demandée signifie que le substrat est bien déclampé. Cette précaution est nécessaire car durant les étapes de plasma, la polarisation des alimentations de l'ESC est maintenue, afin d'éviter toute perte de clamping en cours de gravure mais qui peut engendrer des effets de rémanence de charges à même de retenir le substrat à la fin.

## 3.2 Les substrats

Les substrats de silicium utilisés sont tous orientés (100) et leur diamètre est de 6" (150 mm). Selon leur origine, ils sont soit dopés n et d'épaisseur  $\approx 500$   $\mu\text{m}$  soit dopés p et d'épaisseur  $\approx 675$   $\mu\text{m}$ . Nous utilisons également des plaques oxydées pour la caractérisation des plasmas et comme support de morceaux de silicium masqué de petite surface. Les plaques oxydées sont constituées de silicium d'épaisseur  $\approx 500$   $\mu\text{m}$  recouvert d'un oxyde thermique sur une épaisseur de 1,2 ou 2,3  $\mu\text{m}$  selon les lots.

Plusieurs masques ont été utilisés au cours de ce travail de thèse. Les essais de gravure par plasma  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$ , ainsi que la majorité des tests en chimie  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  et les premiers essais en chimie  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ont été effectués sur des morceaux de dimension  $\approx 3 \times 3$  cm collés sur

des plaques oxydées à l'aide d'une pâte thermique et maintenus sur les bords par des bandes fines de kapton<sup>®</sup>. Ils sont découpés dans des plaques de diamètre 6" avec un masquage SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 950 nm ou 1,2 μm, de type "stepper" : lors de l'étape de lithographie, le motif du masque est projeté sur la résine recouvrant l'oxyde à travers des optiques réductrices et est répété sur l'ensemble de la surface de la plaque grâce à une translation contrôlée du substrat. Au final chaque motif représente un carré de dimensions 1,2 x 1,2 cm, divisé en plusieurs zones de motifs (rond, tranchées, rectangles). Comme le montre la figure 3.3, le clivage des échantillons puis leur observation au microscope électronique à balayage a toujours été effectué dans la zone contenant entre autres une tranchée d'ouverture 100 μm, et des tranchées d'ouverture 10 μm, 5 μm et 2 μm.

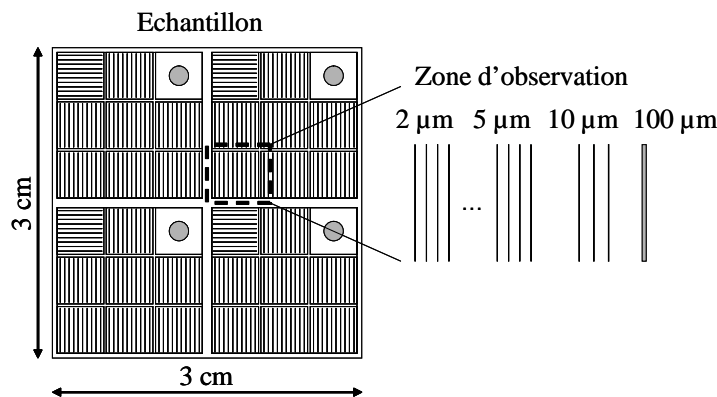


FIG. 3.3 – Configuration du masquage des échantillons utilisés pour les essais de gravure par plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>, la majorité des tests en chimie SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> et les premiers essais en chimie SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>.

Quelques gravures ont été effectuées sur des plaques pleines avec un masquage comportant différents types de motifs et plusieurs séries de tranchées d'ouverture 200 μm, 100 μm, 50 μm, 10 μm, 5 μm et 2 μm. Cette configuration, représentée en figure 3.4, a rapidement été abandonnée car l'espace entre tranchées, de 10 μm, était en général insuffisant vis à vis de la composante latérale de la vitesse de gravure, ce qui entraînait une destruction des parois latérales des tranchées.

La plupart des essais en chimie SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ont été réalisés sur des plaques pleines avec un nouveau masquage mis au point par Alcatel Micro Machining Systems. Le design du masque, représenté en figure 3.5, comprend une zone médiane constituée de séries de tranchées d'ouverture 200 μm, 50 μm, 10 μm, 5 μm et 2,5 μm. Celles-ci sont espacées de 300 μm, ce qui évite tout risque de destruction des parois latérales de tranchées. Leur grande longueur (1 cm) permet également un clivage aisé. Le masque est un oxyde d'épaisseur 1,5 μm, qui résiste donc bien à de longues durées de procédé et/ou des plasmas à fort bombardement ionique.

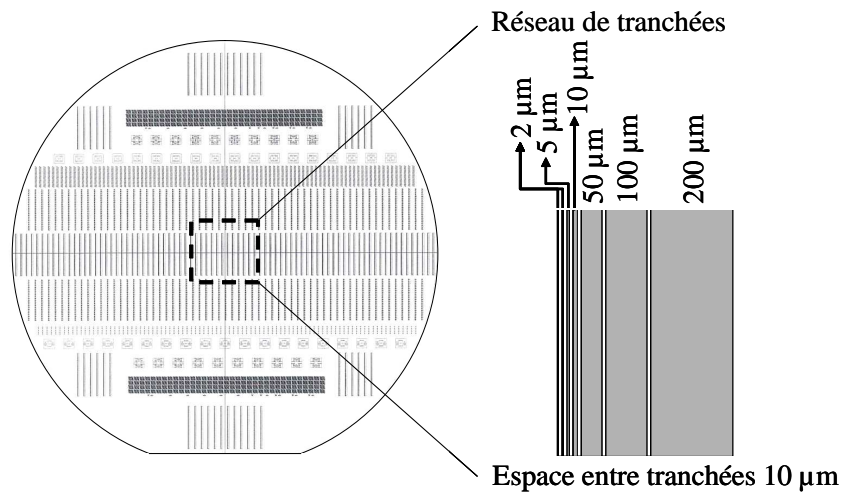


FIG. 3.4 – Configuration du masquage des plaques utilisées pour certaines gravures par plasma  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ .

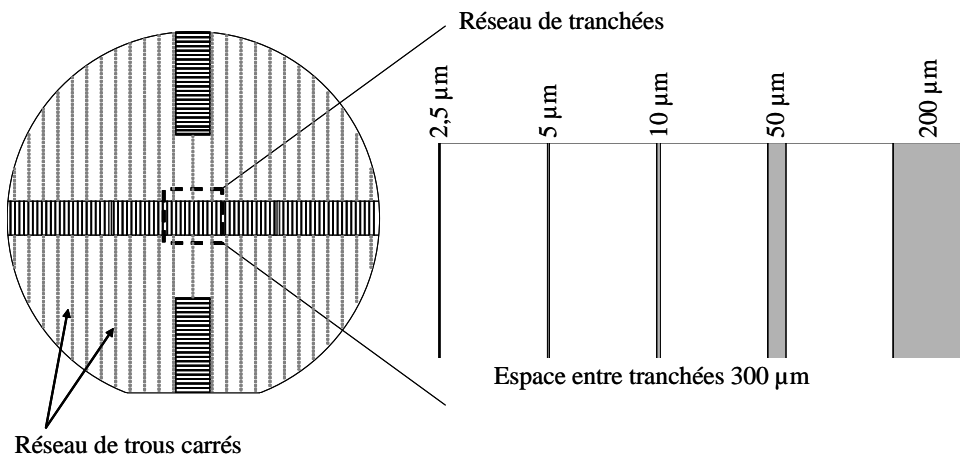


FIG. 3.5 – Configuration du masquage des plaques utilisées pour la plupart des gravures par plasma  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ .

### 3.3 Diagnostics plasma

#### 3.3.1 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse consiste à identifier et quantifier les espèces d'un milieu en fonction de leur masse. Ses domaines d'applications sont aujourd'hui très vastes (physique, chimie, sciences de la terre, biologie, médecine...), cette technique permettant d'analyser aussi bien des composés à l'état gazeux que solide ou liquide. Les spectromètres de masse, dont les origines remontent aux années 1910-1920, sont composés d'une source d'ionisation, suivie d'un analyseur de masse qui sépare les ions produits selon leur rapport  $m/z$  ( $m$  est la masse atomique et  $z$  le nombre de charges élémentaires sur l'ion), et d'un détecteur qui compte les ions. Le transport et la séparation des ions doit s'effectuer à une pression suffisamment basse (inférieure à  $10^{-5}$  mbar) pour leur assurer un libre parcours moyen plus grand que les dimensions de l'appareillage et ainsi éviter les collisions et les recombinaisons.

Les premiers spectrographes étaient conçus pour l'analyse de gaz à basse pression, les molécules étant ionisées par impact électronique. Ce type d'ionisation est encore utilisé dans les spectromètres dédiés à l'analyse de plasmas. Le champ d'applications de la spectrométrie de masse s'est considérablement ouvert au cours du siècle dernier avec la mise au point de nouvelles sources d'ionisation. On retient notamment, pour l'analyse de surfaces, la technique d'ionisation par désorption d'ions secondaires (SIMS) qui est très utilisée en sciences de la terre et dans le domaine de la microélectronique. Au cours des vingt dernières années, des sources dites à "ionisation douce" ont été développées pour permettre l'analyse de biomolécules et de grandes molécules organiques, qui sont très fragiles et sont fragmentées lorsqu'elles sont ionisées par des méthodes conventionnelles. Ce sont par exemple l'électronébullition ou électrospray, où l'analyte est dissous dans un solvant liquide, et la technique de désorption laser assistée d'une matrice (MALDI), où les molécules sont dissoutes dans une matrice solide puis désorbées et ionisées par irradiation laser UV. Parallèlement, différents types d'analyseurs de masse ont été mis au point pour répondre aux exigences de résolution spécifiques à chaque application. Les plus connus sont le quadripôle, le temps de vol (TOF), le secteur magnétique, la résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR) et l'orbitrap. Le premier est couramment utilisé pour l'analyse des gaz et des plasmas de part son faible encombrement, tandis que les spectromètres TOF, à secteur magnétique, FTICR et orbitrap sont préférés pour leur haut pouvoir de résolution, indispensable notamment pour l'analyse de molécules de grande masse.

La spectrométrie de masse est un outil de diagnostic des plasmas très utile pour caractériser les espèces neutres, mais aussi les ions positifs et négatifs pour les configurations les plus perfectionnées. Dans ce cas, la source d'ionisation est inactive, les ions étant focalisés dans l'appareil à l'aide d'une optique électrostatique d'entrée et directement triés selon leur rapport  $m/z$ . Si de plus l'appareil est équipé d'un filtre en énergie, il est possible de mesurer la fonction de distribution en énergie de chaque ion.

## Dispositif

Pour nos expériences, les spectres de masses sont acquis avec un spectromètre de type quadripolaire Balzers QMS 200. La structure de l'analyseur est schématisée en figure 3.6. Il est constitué d'une chambre d'ionisation par impact électronique, d'un filtre de masse quadripolaire et de détecteurs de type collecteur de Faraday et multiplicateur d'électrons secondaires. Le fonctionnement de ces éléments sera décrit par la suite. Le spectromètre est contrôlé par le logiciel Quadstar 422, qui permet de régler les paramètres d'utilisation de l'appareil (intensité du filament, énergie des électrons, tension des barreaux du quadripôle...) et de gérer les conditions d'acquisition. Deux types de fonctionnement sont possibles :

- un balayage en  $m/z$  de 1 à 200 au maximum, qui permet d'enregistrer un spectre de masse des espèces neutres présentes dans la phase gazeuse
- un suivi temporel de plusieurs rapports  $m/z$  choisis préalablement, appelé mode Multi Ion Detection (MID)

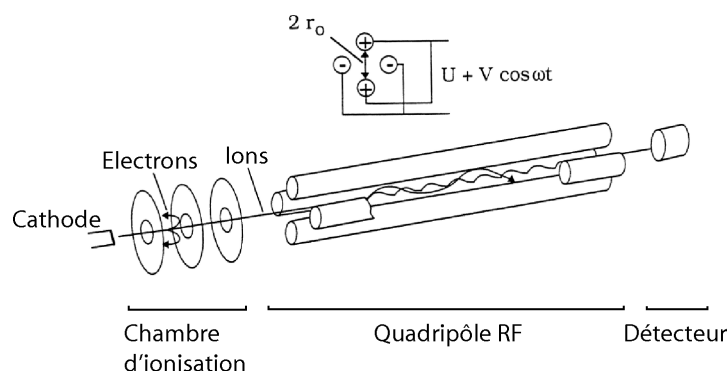


FIG. 3.6 – Structure d'un spectromètre de masse à quadripôle.

L'entrée du dispositif est localisée à une hauteur d'environ 7 cm du fond (porte-substrat et grille anti-plasma) de la chambre de diffusion. Les neutres entrent dans la chambre d'ionisation après avoir traversé un écrêteur (c.f. figure 3.7).

Cet élément comprend trois diaphragmes en série et est connecté à une pompe turbomoléculaire (Alcatel ATH 31C : 26 L/s) assistée d'une pompe primaire sèche (2,1 m<sup>3</sup>/h). Il écarte les molécules dont la trajectoire n'est pas parallèle à l'axe du spectromètre et qui pourraient se recombiner sur les parois avant d'être ionisées et détectées. Grâce à une seconde pompe turbomoléculaire (Pfeiffer Vacuum TMU 65 : 56 L/s) installée juste avant le détecteur, une pression résiduelle de 1–2.10<sup>-8</sup> mbar peut être atteinte dans le spectromètre de masse. De plus, le système de pompage différentiel nous permet de travailler dans la gamme de pressions allant de 1 à 15 Pa sans excéder la pression de 10<sup>-5</sup> mbar recommandée pour les analyses de spectrométrie de masse.



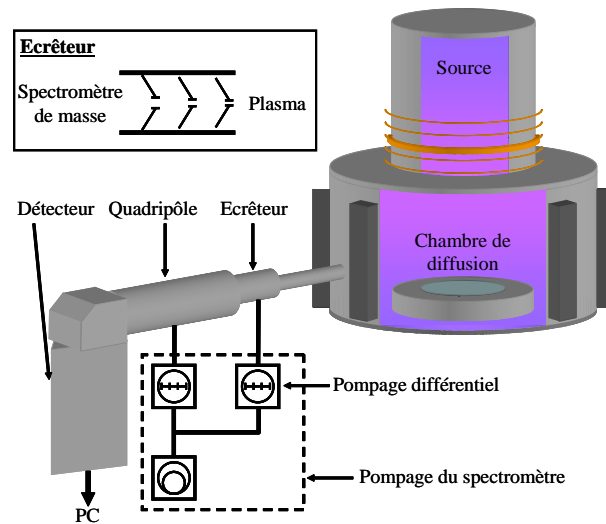


FIG. 3.7 – Spectromètre de masse avec écrêteur et système de pompage différentiel.

### Chambre d'ionisation

Le spectromètre QMS 200 possède une chambre d'ionisation à impact électronique (c.f. figure 3.8). La source est constituée d'un filament d'iridium thorié ( $\text{Ir}/\text{ThO}_2$ ), dont l'échauffement par circulation d'un courant provoque l'émission d'électrons. Ceux-ci sont alors accélérés radialement vers la zone d'ionisation par une différence de potentiel comprise entre 30 V et 110 V. Les ions positifs créés par les collisions entre les neutres et le faisceau d'électron sont ensuite attirés vers le filtre de masse quadripolaire à l'aide d'une lentille d'extraction, et éventuellement d'autres lentilles électrostatiques pour améliorer la focalisation du faisceau d'ions.

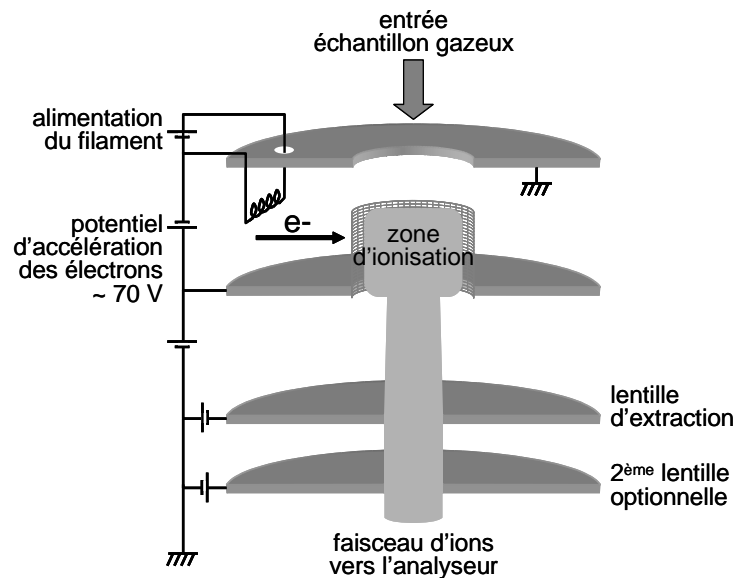


FIG. 3.8 – Schéma de la chambre d'ionisation.

Le choix de l'énergie des électrons est déterminant pour l'intensité et la complexité du signal recueilli. A faible énergie ( $\approx 10\text{--}20$  eV), les molécules ne sont pas encore dissociées et il est donc possible de les identifier directement (technique d'ionisation près du seuil [Granier 04]). Lorsque l'énergie des électrons augmente, les processus d'ionisation sont plus efficaces, les sections efficaces d'ionisation étant maximales entre 70 eV et 110 eV. Ainsi, l'intensité du signal collecté augmente, mais les molécules sont de plus en plus fragmentées par ionisation dissociative. Dans notre configuration, la plupart des molécules sont déjà fragmentées à l'énergie minimale sélectionnable, qui est de 30 eV. Nous avons donc choisi de travailler à une énergie de 70 eV ; c'est l'énergie de référence pour la plupart des spectres de fragmentation publiés et l'intensité détectée est plus importante qu'à 30 eV.

### **Filtre de masse quadripolaire**

Le filtre de masse quadripolaire a pour rôle de séparer, sous l'action d'un champ électrique, les ions créés dans la source d'ionisation en fonction de leur rapport  $m/z$ . Le filtre est constitué de quatre électrodes parallèles cylindriques disposées de telle sorte qu'elles créent une configuration hyperbolique au centre du filtre (c.f. figure 3.9).

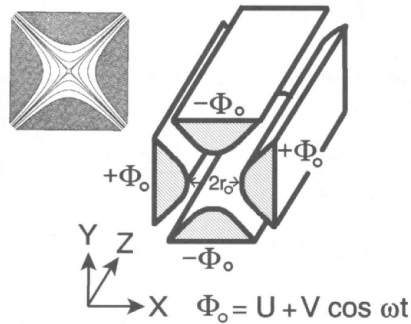


FIG. 3.9 – Filtre de masse quadripolaire.

Les électrodes opposées sont portées au même potentiel RF de la forme  $\phi = \pm\phi_0 = \pm[U + V\cos(\omega t)]$ . Cette configuration produit un champ électrique quadripolaire qui détermine les conditions d'oscillations des trajectoires ioniques entre les barreaux. Le mouvement d'un ion dans cet environnement est décrit par les équations de Mathieu. Les solutions de ces équations (décrites en détail dans la revue [de Hoffmann 99]) sont classifiables en deux groupes : lorsque l'amplitude des oscillations reste limitée à  $r_0$  autour de l'axe central ( $2r_0$  étant la distance entre deux électrodes), les solutions sont dites stables, l'ion peut traverser le quadripôle et être détecté. Au contraire si l'amplitude des oscillations dépasse  $r_0$ , on parle de solution instable, l'ion atteint l'une des électrodes, est neutralisé et n'est donc pas détecté. La paire de barreaux dans le plan  $yz$  se comporte comme un filtre de masse passe-bas tandis que celle dans le plan  $xz$  agit comme un filtre passe-haut. Le système complet est donc un filtre de masse passe-bande qui laisse seulement

passer des ions d'un certain intervalle de  $m/z$ . En faisant varier les paramètres  $U$  et  $V$ , il est possible de transmettre séquentiellement les ions selon leur rapport  $m/z$ . La résolution en masse  $\Delta m$  dépend du rapport  $U/V$  mais ne dépend pas de la masse. Avec un filtre quadripolaire, on peut généralement distinguer deux ions dont le rapport  $m/z$  est distant de 1. Enfin, il est à noter que la fonction de transmission d'un quadripôle décroît pour les rapports  $m/z$  élevés.

### Détecteur d'ions

Les ions transmis par le filtre quadripolaire sont conduits par un déflecteur électrostatique vers un détecteur situé à  $90^\circ$  de l'axe du quadripôle. Ceci évite la détection d'espèces parasites telles que des électrons ou des neutres rapides qui auraient pu traverser le filtre de masse. Notre spectromètre est équipé de deux types de détecteurs, un collecteur de Faraday et un multiplicateur d'électrons secondaires.

Le collecteur de Faraday convertit un flux d'ions en courant d'électrons. Les ions incidents heurtent la surface collectrice et transfèrent leur charge, induisant un courant d'électrons. Le signal de sortie est donc directement proportionnel au courant d'ions, et est adapté à de forts courants ioniques.

Pour l'analyse de plasmas, on utilise plutôt le détecteur multiplicateur d'électrons secondaires (SEM), car il permet d'amplifier de faibles courants ioniques et possède un temps de réponse plus court. Le système d'amplification, représenté en figure 3.10, comprend 16 dynodes discrètes. Les ions filtrés sont accélérés à une énergie de plusieurs keV puis frappent la dynode de conversion, provoquant l'émission d'électrons secondaires. Ceux-ci sont alors accélérés vers la dynode suivante, créant de nouveaux électrons. A chaque impact sur les dynodes, de nouveaux électrons sont libérés, et finalement le courant électronique qui atteint le collecteur est amplifié d'un gain  $10^4$  à  $10^8$ .

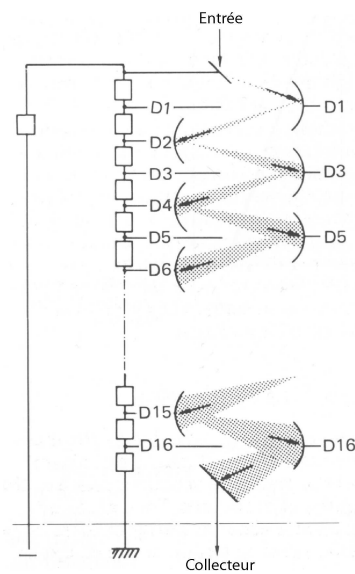


FIG. 3.10 – Multiplicateur d'électrons secondaires à dynodes discrètes.

### Analyse des spectres de masse

Un spectre de masse représente l'évolution de l'intensité du courant d'ions (amplifié par le multiplicateur d'électrons secondaires) en fonction du rapport  $m/z$ . Considérons le cas général d'une espèce neutre  $X$  de masse  $m_X$  ionisée en ions  $Y^{n+}$  et donc détectée à  $m/z=m_Y/n$ . Pour une ionisation non dissociative,  $m_Y=m_X$  et pour une ionisation dissociative  $m_Y<m_X$ . L'indice  $n$  représente le nombre de charges portées sur l'ion formé et est en général égal à 1. L'intensité du pic détecté à  $m_Y/n$  s'exprime de la manière suivante :

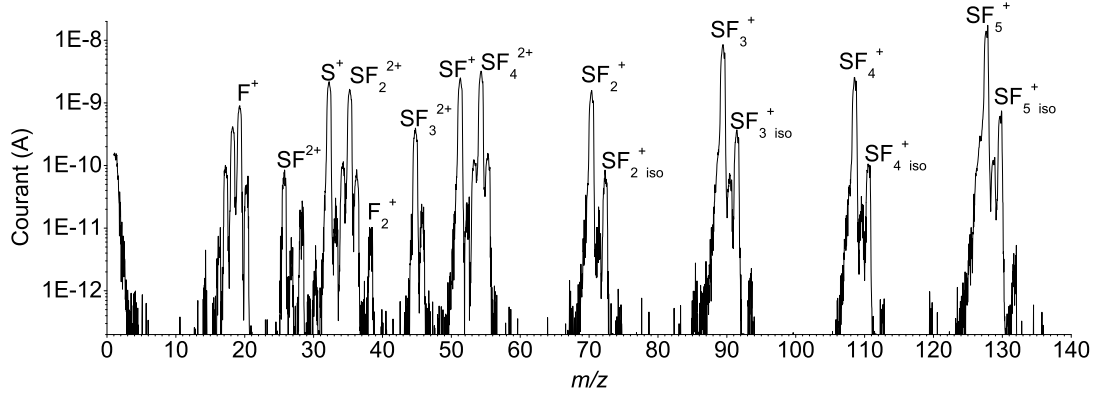
$$I_{Y^{n+}} \propto [X] K(m_X) I_e \sigma(X \rightarrow Y^{n+}) F(m_Y/n) \quad (3.1)$$

où  $[X]$  est la concentration de l'espèce  $X$  dans le réacteur,  $K(m_X)$  est le coefficient de transmission de l'entrée du spectromètre à la masse  $m_X$ ,  $I_e$  est le courant d'électrons émis par le filament de la source d'ionisation,  $\sigma(X \rightarrow Y^{n+})$  est la section efficace d'ionisation de  $X$  vers  $Y^{n+}$  et  $F(m_Y/n)$  est le coefficient de transmission du spectromètre pour l'ion de rapport masse/charge égal à  $m_Y/n$ .

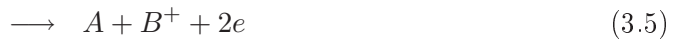
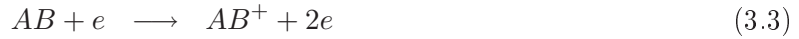
Le coefficient  $K(m_X)$  correspond au ratio de la conductance de l'orifice d'entrée sur la vitesse de pompage des espèces de masse  $m_X$ . Cette dernière décroît en fonction de la masse des espèces. Comme mentionné plus tôt, le coefficient  $F(m_Y/n)$  est lié à la transmission du filtre quadripolaire, qui diminue également pour les ions de rapport  $m/z$  élevés. Globalement, pour les spectromètres de masse de type quadripolaire, le coefficient de transmission total décroît aux masses élevées, la diminution la plus rapide étant de  $m/z=1$  à 30. Il n'a pas été mesuré dans notre configuration, car nos études se sont focalisées sur une analyse qualitative voire semi-quantitative des espèces neutres présentes dans les plasmas.

L'interprétation des spectres de masse peut s'avérer difficile. D'une part, deux ions de nature différente mais de même rapport  $m/z$  ne sont pas distinguables : c'est le cas de  $O_2^+$  et  $S^+$  par exemple qui apparaissent tous deux à  $m/z=32$ . D'autre part, l'ionisation de molécules par des électrons de 70 eV est le plus souvent dissociative. Ainsi, un spectre de masse de molécules  $SF_6$  est composé, comme le montre la figure 3.11, de pics correspondant à  $SF_5^+$ ,  $SF_4^+$ ,  $SF_3^+$  et ainsi de suite. Un signal faible d'ions  $F_2^+$  est détecté, indiquant que des molécules  $F_2$  sont créées sur les parois de la chambre d'ionisation du spectromètre de masse. Des ions doublement chargés sont également détectés, comme  $SF_4^{2+}$ ,  $SF_3^{2+}$ ,  $SF_2^{2+}$  et  $SF^{2+}$ . Par conséquent, un ion détecté peut provenir de plusieurs molécules mères, et la complexité des spectres s'accroît rapidement en plasmas de mélange de gaz moléculaires.

Pour parvenir à discriminer l'origine des signaux obtenus, il est nécessaire de connaître le spectre de fragmentation de chacune des molécules présentes dans le milieu réactif, c'est-à-dire les intensités relatives des différents pics ioniques créés à partir de ces molécules. Le principe de la méthode des spectres de fragmentation est expliqué ci-après. Schématiquement, deux espèces  $A$ , monoatomique, et  $AB$ , moléculaire, seront détectées sous la forme d'ions  $A^+$ ,  $AB^+$  et  $B^+$

FIG. 3.11 – Spectre de masse du gaz SF<sub>6</sub>.

(en ne considérant que les ions monochargés) :



Ainsi l'intensité du signal ionique  $A^+$  sera composée de deux contributions, celle de l'espèce A et de la molécule AB :

$$I(A^+) = I_A(A^+) + I_{AB}(A^+) \quad (3.6)$$

Connaissant le spectre de fragmentation de la molécule AB et l'intensité d'un des signaux  $AB^+$  ou  $B^+$ , qui ne peuvent être issus que de la molécule AB, il est possible de déterminer l'intensité  $I_{AB}(A^+)$  et d'en déduire la contribution  $I_A(A^+)$  de l'espèce A au signal ionique  $A^+$ .

Pour la plupart des molécules, des spectres de fragmentation sont disponibles dans la littérature, surtout pour une énergie des électrons de 70 eV [NIST 08]. Expérimentalement, nous nous sommes rendus compte toutefois que le ratio des différents pics pouvait dériver en fonction de la pression résiduelle dans le spectromètre de masse, des pollutions du filament d'émission des électrons... Par conséquent, nous avons mesuré le spectre de fragmentation des gaz disponibles (SF<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>) au moment où nous avons caractérisé des plasmas de mélange.

La deuxième source de difficultés pour l'analyse de spectre est la multiplication du nombre de pics ioniques de par la présence d'isotopes. Comme le montre le tableau 3.1, les atomes de silicium et de soufre possèdent des isotopes minoritaires, d'où la détection de pics secondaires pour les ions SF<sub>x</sub><sup>+</sup> du spectre de masse de la molécule SF<sub>6</sub> (figure 3.11). La difficulté d'analyse grandit pour la caractérisation de plasmas chlorés, car cet élément existe sous deux formes isotopiques prépondérantes de masse 35 et 37.

TAB. 3.1 – Abondance des isotopes de silicium, soufre et chlore

Elément	Isotopes	Abondance (%)
Si	28	92,21
	29	4,70
	30	3,09
S	32	95,02
	33	0,76
	34	4,22
Cl	35	75,76
	37	24,24

Pour les plasmas contenant des espèces chlorées, la démarche que nous avons utilisée pour interpréter les spectres de masse est la suivante : après identification des ions susceptibles de correspondre aux pics mesurés, la première étape consiste à déterminer et à retirer la contribution des isotopes. Ensuite, les données de fragmentation (littérature et mesures expérimentales) sont utilisées pour décorrélérer la contribution des molécules de départ de celle des espèces créées en plasma. La méthodologie sera expliquée plus en détails dans le chapitre consacré à l'étude des plasmas SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>.

### 3.3.2 Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est un diagnostic non perturbateur qui consiste à analyser la lumière émise par le plasma pour caractériser les espèces excitées présentes au sein de la décharge. Le spectre d'émission d'un plasma est composé de raies spectrales qui résultent chacune de la désexcitation radiative d'une espèce  $X^*$  d'un niveau  $i$  vers un niveau  $j$  d'énergie inférieure. L'intensité  $I_{ij}^X$  mesurée à la longueur d'onde  $\lambda_{ij}$ , pour un plasma optiquement mince, s'exprime de la manière suivante :

$$I_{ij}^X = K_{app}(\lambda_{ij}) N_i^X A_{ij} \quad (3.7)$$

Le facteur  $K_{app}(\lambda_{ij})$  prend en particulier en compte le volume de mesure, l'angle solide d'émission, ainsi que la réponse du système de collection optique, du spectromètre et du détecteur à la longueur d'onde  $\lambda_{ij}$ .  $N_i^X$  est la densité de l'espèce  $X$  à l'état excité  $i$  et  $A_{ij}$  la probabilité de transition. L'évolution de l'intensité d'une raie est donc représentative de la densité de l'espèce au niveau émetteur et non dans son état fondamental qui est le plus peuplé. Pour caractériser les espèces dans leur état fondamental, nous utilisons la technique de l'actinométrie.

#### Principe de l'actinométrie

L'actinométrie implique deux hypothèses pour l'espèce  $X$  considérée, correspondant à un équilibre de type coronal :

- Le niveau excité  $i$  est uniquement peuplé par collisions électroniques à partir de l'état fondamental  $f$  :



- Le dépeuplement du niveau excité  $i$  vers le niveau  $j$  se fait uniquement par émission spontanée d'un photon d'énergie  $h\nu_{ij}$  :



Dans ces conditions, la variation de peuplement du niveau  $i$  peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\frac{dN_i^X}{dt} = k_{fi} N_f^X n_e - \frac{N_i^X}{\tau_{X_i^*}} \quad (3.10)$$

A l'équilibre, l'intensité de la raie d'émission à la longueur d'onde  $\lambda_{ij}$  dépend donc de la densité de l'espèce  $X$  à l'état fondamental :

$$I_{ij}^X = K_{app}(\lambda_{ij}) k_{fi} N_f^X n_e A_{ij} \tau_{X_i^*} \quad (3.11)$$

$N_i^X$  et  $N_f^X$  sont les densités de l'espèce  $X$  à l'état excité  $i$  et l'état fondamental  $f$  respectivement,  $n_e$  est la densité électronique et  $\tau_{X_i^*}$  est la durée de vie radiative du niveau  $i$  ( $1/\tau_{X_i^*} = \sum_{j<i} A_{ij}$ ).  $k_{fi}$  est le taux d'excitation par collisions électroniques du niveau  $i$  à partir du fondamental :

$$k_{fi} = \int_{\epsilon_X}^{\infty} \sigma_X(\epsilon) f(\epsilon) \sqrt{\frac{2\epsilon}{m_e}} d\epsilon \quad (3.12)$$

$\sigma_X(\epsilon)$  est la section efficace d'excitation électronique,  $\epsilon_X$  l'énergie seuil pour le processus considéré,  $f(\epsilon)$  la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) et  $m_e$  la masse de l'électron. L'excitation vers un niveau supérieur suivie de la déexcitation radiative rapide vers le niveau émetteur  $i$  (cascade) peut être incluse dans le terme  $k_{fi}$  pour lequel elle aura une influence assez constante.

Les équations 3.11 et 3.12 montrent qu'il n'est pas possible de corrélérer directement l'intensité d'une raie spectrale à la densité de l'espèce dans son état fondamental sans connaître le comportement du taux d'excitation, qui dépend lui-même de la section efficace de collisions électroniques et de la fonction de distribution en énergie des électrons.

L'actinométrie, technique introduite par Coburn et Chen [Coburn 80], consiste à injecter dans le plasma une faible quantité contrôlée d'un gaz chimiquement inerte, pour laquelle nous suivons l'intensité d'une raie bien spécifique. Le peuplement et dépeuplement de l'état émetteur

de l'actinomètre doit satisfaire aux mêmes hypothèses que ce qui a été énoncé pour l'espèce  $X$ . De plus les raies émises par l'espèce  $X$  et l'actinomètre  $A$  sont soigneusement choisies de façon à ce que les sections efficaces d'excitation aient un comportement similaire en fonction de l'énergie, et plus particulièrement une énergie de seuil assez proche. Nous pouvons alors écrire :

$$N_f^X \propto \frac{I_{ij}^X}{I_{kl}^A} N_f^A \quad (3.13)$$

avec  $I_{kl}^A$  l'intensité mesurée pour la raie de l'actinomètre choisie et  $N_f^A$  la densité de l'actinomètre.

Le rapport de l'intensité des raies peut donc suffire pour décrire l'évolution relative de la densité de l'espèce  $X$  dans son état fondamental. Une mesure quantitative nécessite la détermination du facteur  $K_{app}(\lambda_{ij})$  ainsi que le rapport des taux d'excitation.

### Validité de la technique actinométrique

L'argon est largement utilisé comme actinomètre dans les plasmas de gravure fluorés à basse pression. Traditionnellement, on choisit les raies  $F_{703,7 \text{ nm}}$  et  $Ar_{750,4 \text{ nm}}$  pour suivre l'évolution de la concentration de fluor [d'Agostino 85, Gaboriau 06]. Leurs états émetteurs sont tous deux peuplés par collisions électroniques à partir de l'état fondamental et leurs énergies seuil sont assez proches (13,47 eV et 14,74 eV pour Ar et F respectivement). De plus, on estime que leurs sections efficaces d'excitation électronique à partir du fondamental ont une forme comparable (c.f. figure 3.12) car les configurations électroniques des niveaux émetteurs et fondamentaux des deux atomes sont similaires. La technique a été validée pour des plasmas  $CF_4/O_2$  et  $NF_3/Ar$  par titration chimique [Donnelly 84]. Nous n'avons pas la possibilité de valider la technique dans nos conditions expérimentales, mais nous supposons que le taux de dissociation dans les plasmas ICP à base d'hexafluorure de soufre est assez grand pour que les atomes  $F^*$  excités proviennent essentiellement de collisions électroniques avec des atomes de fluor à l'état fondamental. Il a en effet été montré par Blanks *et al* [Blanks 87] que la raie  $F_{703,7 \text{ nm}}$  ne fait pas partie des raies les plus intenses émises suite à la dissociation électronique de la molécule  $SF_6$ .

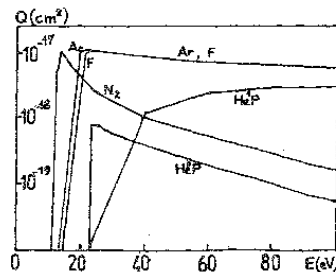


FIG. 3.12 – Sections efficaces d'excitation des niveaux de Ar et F utilisés en actinométrie (source : [Ranson 87]).

La technique actinométrique est en revanche moins fiable pour suivre la densité d'oxygène



atomique. Les états émetteurs de l'oxygène peuvent à la fois être peuplés par impact électronique des atomes à l'état fondamental et par excitation dissociative de molécules  $O_2$ . Walkup *et al* [Walkup 86] ont montré que la raie  $O_{844,6 \text{ nm}}$  était moins influencée par l'excitation dissociative que la raie  $O_{777 \text{ nm}}$ . De plus, dans des plasmas où le dioxygène est mélangé avec d'autres gaz et est donc fortement dissocié, le signal actinométrique  $I_{O_{844,6 \text{ nm}}}/I_{Ar_{750,4 \text{ nm}}}$  est bien corrélé avec la concentration d'oxygène atomique [Booth 91, Granier 94]. Nous avons donc suivi l'évolution de ce rapport pour connaître l'évolution relative de la concentration d'oxygène atomique dans les plasmas  $SF_6/O_2$  et  $SF_6/SO_2$ .

Pour suivre l'évolution de la densité atomique de chlore, l'argon n'est pas l'actinomètre le plus adapté. Les énergies seuil d'excitation des états émetteurs de Cl sont plus faibles de 3 eV en moyenne par rapport à Ar ; 10,50 eV par exemple pour le niveau émetteur de la raie  $Cl_{822 \text{ nm}}$  (13,47 eV pour Ar). Le xenon est souvent préféré pour cette raison, la transition  $Xe_{828 \text{ nm}}$  ayant un seuil d'excitation de 9,94 eV [Fuller 01]. En plasma  $Cl_2$ , les états excités de l'atome Cl peuvent être peuplés par excitation dissociative de molécules  $Cl_2$ . La contribution de l'excitation dissociative à l'émission de raies Cl est significative lorsque le plasma est peu dissocié [Fuller 01]. Le taux de dissociation du plasma est fortement influencé par la nature et l'état de surface des parois du réacteur qui affectent le taux de recombinaison aux parois des atomes Cl [Cunge 07]. Souvent, les mesures d'actinométrie sur l'atome Cl sont donc comparées à des mesures de densité de molécules  $Cl_2$  [Malyshev 00, Fuller 01]. Sinon, la fraction d'atomes Cl est déduite indirectement de la mesure de la densité absolue de molécules  $Cl_2$  [Cunge 07]. En plasma  $SiCl_4$ , l'excitation dissociative d'espèces  $SiCl_x$  peut certainement contribuer à l'émission des raies Cl. Pour l'étude du plasma  $SF_6/SiCl_4$ , nous ne nous appuyons pas sur la mesure du rapport d'émission optique  $I_{Cl_{822 \text{ nm}}}/I_{Ar_{750,4 \text{ nm}}}$  pour connaître l'évolution précise de la densité atomique de chlore, ne connaissant pas la contribution de l'excitation dissociative des espèces  $SiCl_x$  à l'émission détectée. Néanmoins, la mesure de ce signal est utilisée comme moyen de détection d'atomes Cl dans la phase gazeuse.

Afin de vérifier que l'état émetteur de la raie à 750,4 nm de l'argon (l'état  $2p_1$  en notation de Paschen) n'est pas peuplé à partir d'états relais métastables, nous avons vérifié en plasmas  $SF_6/O_2$ ,  $SF_6/SO_2$  et  $SF_6/SiCl_4$  que la densité d'atomes métastables d'argon est faible. En effet, si la population d'atomes d'argon dans des états métastables est forte, les raies d'émission qui se terminent sur ces états métastables peuvent être réabsorbées. Un moyen simple d'estimer l'importance de la réabsorption est de mesurer le rapport d'émission optique  $I_{Ar_{763,5 \text{ nm}}}/I_{Ar_{800,6 \text{ nm}}}$ . Ces deux raies sont émises par le niveau excité  $2p_6$ . Le niveau inférieur de la raie à 763,5 nm est l'état métastable  $1s_5$ , et la force d'oscillateur pour la transition  $1s_5 \rightarrow 2p_6$  est assez grande ( $1,25 \cdot 10^{-1}$  [Ralchenko 07]). Le niveau inférieur de la raie à 800,6 nm est l'état de résonance  $1s_4$ , qui est couplé radiativement à l'état fondamental et est donc moins peuplé que l'état  $1s_5$ . De plus, la force d'oscillateur pour la transition  $1s_4 \rightarrow 2p_6$  est plus faible ( $7,85 \cdot 10^{-2}$  [Ralchenko 07]).

Les rapports d'émission optique  $I_{\text{Ar } 763,5 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 800,6 \text{ nm}}$  que nous avons mesurés sont stables pour la durée des expériences et correspondent au rapport de branchement entre ces deux raies ( $\approx 5$  [Ralchenko 07]). Nous avons donc pu faire l'hypothèse que la réabsorption de la raie à 763,5 nm est négligeable, ce qui nous permet de conclure que la densité d'atomes métastables d'argon est faible. Par conséquent, l'excitation de l'état  $2p_1$  à partir d'états métastables n'est pas significative devant le taux d'excitation électronique à partir du niveau fondamental.

### Dispositif

La lumière émise par le plasma est collectée, à travers un hublot situé à environ 7 cm du bas de la chambre de diffusion, par une lentille plan-convexe (focale 50 mm) puis transportée par une fibre optique vers la fente d'entrée du spectromètre. Celui-ci est composé d'un monochromateur Jobin Yvon TRIAX 550 et d'une caméra CCD Andor DU 440. L'ensemble est piloté par ordinateur grâce au logiciel ANDOR MCD.

#### *Le monochromateur*

La configuration du monochromateur, représentée en figure 3.13, est de type Czerny-Turner. Le faisceau incident sur la fente d'entrée est tout d'abord réfléchi et focalisé sur le réseau par un premier miroir concave (M2). Le réseau réfléchit et disperse la lumière en fonction de la longueur d'onde vers un second miroir (M1). Ce dernier dévie et focalise les faisceaux monochromatiques sur le détecteur. La surface des miroirs est asphérique, ce qui permet de corriger les aberrations géométriques et en particulier l'astigmatisme. Le système TRIAX 550 a une focale de 550 mm et un grandissement unitaire.

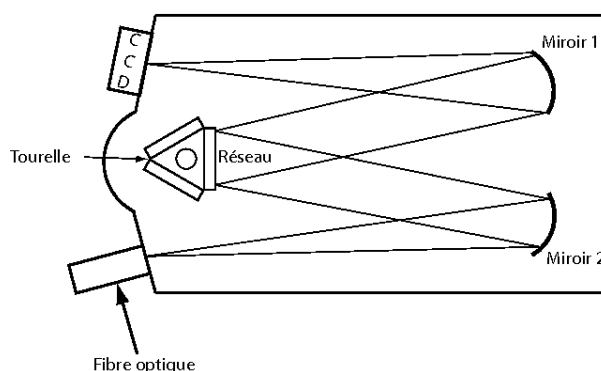


FIG. 3.13 – Configuration du spectromètre Jobin Yvon TRIAX 550.

Trois réseaux sont disponibles et fixés sur une tourelle motorisée :

- un réseau à 150 traits/mm, optimisé à 500 nm
- un réseau holographique à 1200 traits/mm, optimisé à 630 nm
- un réseau holographique à 2400 traits/mm, optimisé à 330 nm

Nous avons choisi d'utiliser le réseau à 1200 traits/mm car sa longueur d'onde centrale est plus

proche du domaine spectral étudié (700-850 nm) que celle du réseau le plus fin, et parce que la résolution obtenue est bien meilleure qu'avec le réseau à 150 traits/mm. La dispersion du réseau est de 1,55 nm/mm. Le domaine spectral couvert s'étend de 100 nm à 1500 nm, mais la diminution de transmission de la fibre optique dans l'UV limite l'observation à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm.

### ***Le détecteur***

Une partie de la lumière dispersée en longueur d'onde par le réseau est collectée par une barrette CCD de  $x=2048$  par  $y=512$  pixels. La hauteur de la fente correspond à l'axe  $y$  tandis que la lumière est dispersée selon l'axe  $x$ . Le spectromètre a été étalonné afin de faire correspondre la position du pixel sur la matrice CCD à la longueur d'onde. Au final, ce système permet d'enregistrer un spectre complet sur un domaine spectral d'environ 40 nm et avec une résolution spectrale meilleure que 0,1 nm. L'orientation du réseau s'ajuste automatiquement pour couvrir la gamme spectrale demandée par l'utilisateur par le biais du logiciel Andor MCD. La caméra CCD est refroidie à une température de  $-50$  °C par un module Pelletier afin de réduire le rapport signal sur bruit sur les spectres enregistrés.

### ***Acquisition des spectres***

Plusieurs modes d'acquisition sont possibles. Le plus simple est un suivi en temps réel d'un domaine spectral défini par l'utilisateur, qui s'avère utile lors de réglages, notamment pour vérifier l'alignement de la fibre optique avec la fente d'entrée du spectromètre. Le mode le plus fréquemment utilisé pour nos études est l'enregistrement de spectres moyennés, ce qui permet d'augmenter le rapport signal/bruit. Le temps d'exposition (au minimum 0,043 s) ainsi que le nombre d'acquisitions utilisées pour construire le spectre sont définis par l'utilisateur. Un autre mode d'acquisition est l'enregistrement en séries cinétiques. Il consiste à acquérir un spectre, qui peut être moyenné, à intervalles réguliers. L'ensemble de spectres est enregistré dans un seul fichier. Le temps d'exposition, le moyennage, l'intervalle de temps en chaque nouveau spectre et le nombre total de spectres sont soigneusement choisis pour pouvoir suivre avec une précision suffisante l'évolution cinétique des raies d'émission du plasma. Ce mode a été utilisé pour l'étude des réactions de surface en plasma  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ , présentée en chapitre 5.

Pour l'ensemble des modes d'acquisition, il est possible de retirer à chaque spectre un "background" enregistré sans plasma, avant le début de l'expérience. Nous avons remarqué que cette option est plutôt utile pour s'affranchir des pixels morts de la matrice CCD, le système de collection optique n'étant pas influencé par l'environnement extérieur.

## 3.4 Techniques de caractérisation *ex situ*

### 3.4.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les structures gravées dans le silicium sont observées et caractérisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Cette technique d'imagerie consiste à balayer la surface d'un matériau par un faisceau d'électrons et analyser les électrons réémis par la surface. Nous utilisons un microscope Cambridge Instruments S360. Un filament de tungstène parcouru par un courant d'environ 2,5 A émet des électrons qui sont ensuite accélérés dans la colonne par une tension généralement fixée à 20 kV. Des lentilles électromagnétiques et des bobines focalisent le faisceau et permettent son balayage à la surface de l'échantillon. Soumis au bombardement électronique, le matériau réémet différents types de rayonnement d'électrons et de photons, notamment des électrons secondaires. Ce sont des particules de faible énergie (environ 50 eV), arrachées au matériau par des collisions inélastiques avec le faisceau d'électrons incidents. Du fait de leur faible énergie, leur libre parcours moyen dans le matériau est faible et seuls les électrons secondaires produits près de la surface ( $\approx 10$  nm) peuvent être détectés.

Le détecteur d'électrons secondaires est de type Everhart-Thornley. Les électrons secondaires sont attirés par une grille polarisée positivement puis accélérés et focalisés sur un scintillateur. Celui-ci émet en réponse des photons qui sont dirigés à travers un guide de lumière vers un photomultiplicateur pour la détection puis le traitement par le système informatisé. Le nombre d'électrons secondaires détectés étant directement liée à l'orientation des surfaces, on obtient, par balayage de l'échantillon, des images de haute résolution ( $\approx 10$  nm avec notre appareillage), avec des contrastes relatifs au relief de l'échantillon.

Pour l'observation des profils gravés dans le silicium, les échantillons sont clivés à l'aide d'une pointe en carbure de silicium. Ils sont fixés sur un porte-substrat motorisé à l'aide d'un adhésif en cuivre, ce qui permet d'éviter l'accumulation de charges électriques durant l'analyse. Le porte-substrat est incliné à  $90^\circ$  pour pouvoir observer la coupe transversale des échantillons et mesurer les dimensions caractéristiques des structures gravées, en particulier la profondeur, la largeur et les défauts de gravure latéraux (undercut, bowing).

### 3.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Elle permet, par détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la structure moléculaire et la nature de composés chimiques qu'ils soient solides, liquides ou gazeux.

#### Principe

La spectroscopie infrarouge repose sur le changement d'état d'énergie vibrationnelle des molécules par l'excitation radiative. Les molécules possèdent des modes de vibration à des fréquences caractéristiques, correspondant à des niveaux d'énergie quantifiés. Soumises à un rayonnement infrarouge, elles peuvent absorber des photons d'énergie  $h\nu$  pour accéder à des niveaux d'énergie vibrationnelle supérieurs.

La fréquence de vibration moléculaire et donc les niveaux d'énergie vibrationnelle sont fonction de la masse des atomes mis en jeu dans la liaison, de la nature de la liaison (simple, double ou triple) et de l'environnement chimique des atomes. Par conséquent, l'irradiation d'un échantillon par un rayonnement large bande IR conduira à l'observation de bandes d'absorption à des fréquences caractéristiques des modes de vibrations des liaisons et des groupements moléculaires présents dans l'échantillon.

Les modes de vibration des molécules peuvent être classés en trois catégories :

- Le mode d'élongation (*stretching mode*), qui correspond à des variations de la longueur des liaisons sans changement des angles que forment les liaisons entre elles. Les bandes d'absorption caractéristiques des modes d'élongation sont généralement observées entre 1500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .
- Les modes de déformation (*bending modes*), comme le cisaillement ou la torsion, associés à un changement de direction des liaisons qui engendre une déformation angulaire de la structure du groupement moléculaire. Les bandes d'absorption sont plutôt comprises entre 400 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ .
- Les modes de rotation ou de balancement (*rocking modes*), définis par une oscillation des liaisons autour d'un axe sans déformation d'angle. Les bandes d'absorption sont également comprises entre 400 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Dispositif

Le spectromètre utilisé pour l'analyse de films minces déposés par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  sur substrat de silicium est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Nicolet. Il est optimisé pour fonctionner dans le domaine spectral 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de l'étude des niveaux vibrationnels. Le dispositif est composé d'une source IR large bande, d'un interféromètre de Michelson et d'un détecteur IR de type MCT (mercury cadmium telluride).

Ce photo-détecteur nécessite un refroidissement par azote liquide afin de limiter le bruit généré par l'excitation thermique des électrons dans la bande de conduction du semiconducteur et pour détecter dans la région  $400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ .

L'interféromètre de Michelson (c.f. figure 3.14) est l'élément central d'un spectromètre à transformée de Fourier. La radiation IR est dirigée vers une lame séparatrice, qui produit deux faisceaux de même intensité. Ces faisceaux sont ensuite réfléchis par deux miroirs, l'un fixe et l'autre en mouvement. En se recombinaient, ils produisent des interférences constructives ou destructives selon la longueur d'onde et la différence de chemin optique induite par le miroir en mouvement.

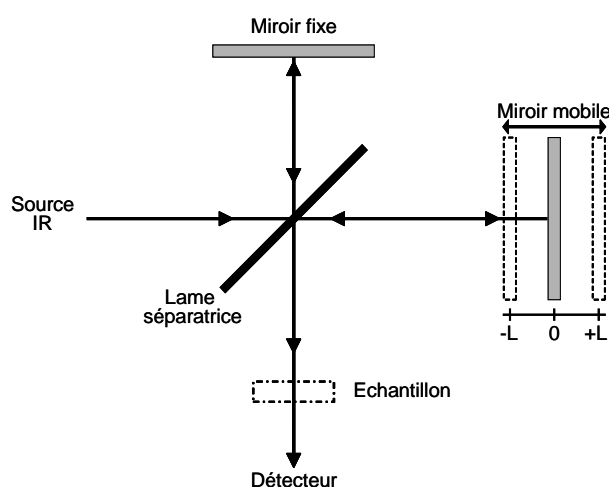


FIG. 3.14 – Interféromètre de Michelson.

En mesurant l'intensité du faisceau recombinaé en fonction de la différence de chemin optique  $\delta$ , on obtient un interférogramme. Celui-ci représente la contribution de toutes les composantes spectrales pour une valeur de  $\delta$  donnée. L'interférogramme est ensuite converti en spectre infrarouge par transformée de Fourier. Lorsqu'un échantillon est placé sur le chemin du faisceau infrarouge modulé, certaines fréquences sont absorbées, ce qui modifie l'interférogramme mesuré. Le spectre d'absorption de l'échantillon est finalement calculé à partir des mesures avec et sans échantillon.

L'avantage des spectromètres à transformée de Fourier par rapport aux systèmes fonctionnant en mode dispersif est la réception simultanée des radiations correspondantes à toutes les fréquences du spectre. Cette technique de multiplexage permet donc une très grande rapidité d'acquisition et l'amélioration du rapport signal/bruit (avantage de Fellget). De plus, la précision en fréquence est extrêmement bonne grâce à l'utilisation interne d'un laser HeNe pour le pilotage de l'interféromètre (avantage de Connes). Enfin, le gain en luminosité par rapport au mode dispersif est important (avantage de Jacquinot).

### 3.4.3 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique utilisée pour l'analyse de couches minces et le contrôle de la modification de la surface d'un matériau. Elle est basée sur la mesure de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion à la surface d'un échantillon. Le changement de polarisation entre l'onde incidente et l'onde réfléchie permet de déduire indirectement les caractéristiques physiques de l'échantillon, en particulier, pour une couche mince, son épaisseur et son indice optique.

#### Principe de la mesure

Lorsqu'une onde plane arrive sur une surface, une partie de cette onde est transmise ou absorbée tandis que l'autre est réfléchie (c.f. figure 3.15). Le champ électrique  $\vec{E}_i$  de l'onde incidente est décomposé suivant deux axes : un vecteur  $\vec{E}_{pi}$  parallèle au plan d'incidence et un vecteur  $\vec{E}_{si}$  perpendiculaire à ce même plan. Des notations similaires sont utilisées pour les composantes parallèle  $\vec{E}_{pr}$  et perpendiculaire  $\vec{E}_{sr}$  du champ électrique réfléchi.

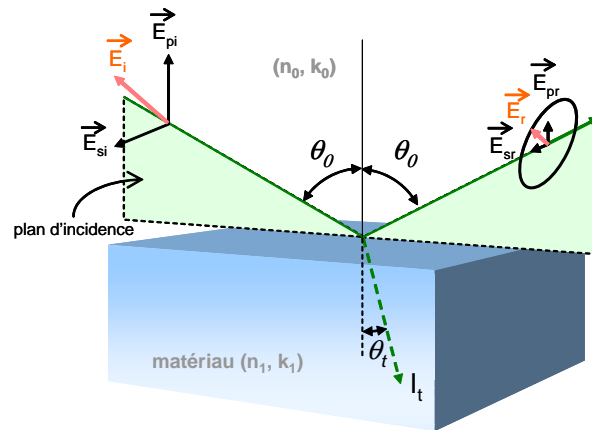


FIG. 3.15 – Géométrie d'une mesure ellipsométrique. Les vecteurs champ d'indice p sont parallèles au plan d'incidence, les vecteurs champ d'indice s perpendiculaires à ce plan.

L'ellipsométrie consiste à mesurer le rapport des coefficients de réflexion de Fresnel du matériau analysé :

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp(j(\delta_p - \delta_s)) = \tan(\Psi) \exp(j\Delta) \quad (3.14)$$

Les deux angles ellipsométriques sont  $\Psi \in [0^\circ; 90^\circ]$ ,  $\tan(\Psi)$  étant le rapport des modules des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire, et  $\Delta \in [0^\circ; 360^\circ]$  qui est le déphasage introduit par la réflexion.

Concrètement, la mesure de  $\Psi$  et  $\Delta$  pour un angle d'incidence et une longueur d'onde donnés permet le calcul de deux paramètres de l'échantillon qui peuvent être :

- les indices de réfraction réel  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  pour un substrat ou une couche d'épaisseur connue
- l'indice  $n$  et l'épaisseur  $e$  d'une couche si le coefficient d'extinction  $k$  est nul ou connu

Plus l'échantillon est complexe, plus le nombre d'inconnues augmente, alors que la mesure ne permet de déterminer que deux quantités. Pour remédier à ce problème, on suppose que l'indice des différentes couches qui constituent le matériau est connu ou résulte d'un mélange de matériaux connus. Les inconnues à déterminer sont donc les épaisseurs de chacune des couches voire les concentrations des composants d'une couche. Ces grandeurs ne dépendent pas de la longueur d'onde, contrairement aux indices optiques. Il devient alors possible de les déterminer en effectuant des mesures de  $\Psi$  et  $\Delta$  pour un nombre suffisant de longueurs d'ondes : c'est l'ellipsométrie spectroscopique.

### Dispositif

L'ellipsomètre que nous utilisons est un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase Jobin-Yvon FUV200 (c.f. figure 3.16) piloté par le logiciel DeltaPsi 2. Il utilise une lampe à arc xénon comme source de lumière UV-visible. La lumière blanche non polarisée est transportée par fibre optique jusqu'à l'analyseur, dont le rôle principal est de polariser rectilignement la lumière. Le faisceau est ensuite réfléchi à la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence qui est égal à l'angle de Brewster du silicium ( $70^\circ$ ). Après réflexion, la lumière possède une polarisation elliptique. Elle traverse le modulateur photoélastique solidaire du deuxième polariseur. Le modulateur a pour fonction de moduler à une fréquence de 50 kHz la polarisation de la lumière, afin de pouvoir par la suite déterminer les angles ellipsométriques en conservant les éléments optiques fixes. A la sortie du polariseur, la lumière est polarisée rectilignement. Elle entre dans le spectromètre pour la sélection en longueur d'onde puis est détectée à l'aide d'un photomultiplicateur.

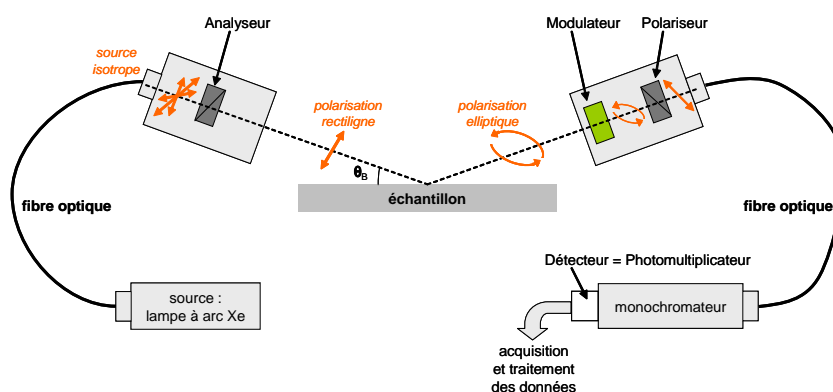


FIG. 3.16 – Schéma de l'ellipsomètre à modulation de phase Jobin-Yvon FUV200.

L'intensité mesurée par le détecteur est égale au carré du module du champ électrique. Afin de décrire l'état de polarisation du faisceau lumineux tout au long de son trajet dans l'ellipsomètre,



nous utilisons le formalisme de Jones qui associe à chaque élément une matrice (2x2) à coefficients complexes, exprimée dans un système d'axes propres à l'échantillon. Dans notre cas, le champ électrique  $\vec{E}_d$  au niveau du détecteur est donné en fonction du champ électrique  $\vec{E}_i$  émis par la source par :

$$\vec{E}_d = [P \ R_{P-M} \ M \ R_M \ E \ R_A \ A] \vec{E}_i \quad (3.15)$$

L'action de chaque élément est représentée de la manière suivante :

- source de lumière isotrope :  $E_i = \begin{pmatrix} E_{i0} \\ E_{i0} \end{pmatrix}$
- polariseur, analyseur :  $P = A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$
- modulateur :  $M = \begin{pmatrix} \exp(j \delta(t)) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$  avec  $\delta(t) = \alpha \sin(\omega t)$
- échantillon :  $E = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix}$
- rotation :  $R_\theta = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$ ,  $\theta$  étant l'angle de l'analyseur ( $A$ ), du modulateur ( $M$ ) ou encore de la différence entre le polariseur et le modulateur ( $P - M$ ).

Au final, le formalisme de Jones donne pour l'intensité  $I_d$  détectée :

$$I_d(t) = \left| \vec{E}_d \right|^2 = I_0 + I_s \sin(\delta(t)) + I_c \cos(\delta(t)) \quad (3.16)$$

Les grandeurs  $I_0$ ,  $I_s$  et  $I_c$  dépendent de  $E_{i0}$ ,  $\Psi$  et  $\Delta$ ,  $r_p$  et  $r_s$ , ainsi que des angles  $A$ ,  $M$  et  $P - M$ . Le signal mesuré physiquement en sortie du détecteur est périodique de fréquence  $f=50$  kHz ( $\omega = 2\Pi f$ ) :

$$S(t) = S_0 + S_1 \sin(\omega t) + S_2 \sin(2\omega t) + \dots$$

La mesure ellipsométrique consiste donc à identifier  $S(t)$  et  $I_d(t)$ . Les coefficients  $S_0$ ,  $S_1$  et  $S_2$  sont déterminés par transformée de Fourier du signal. Ceci permet d'en déduire les grandeurs  $I_0$ ,  $I_s$  et  $I_c$  et à leur tour les deux angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$ .

Le polariseur, le modulateur et l'analyseur sont positionnés de manière à obtenir des expressions simplifiées pour  $I_0$ ,  $I_s$  et  $I_c$  :  $P - M = \pm 45^\circ$  et  $A = 45^\circ$ .

Dans ce cas, on a :

- $I_0 = B = \frac{E_{i0}^2}{4(r_p^2 + r_s^2)}$
- $I_s = \pm B \sin(2\Psi) \sin(\Delta)$

- $I_c = \pm B \sin(2\Psi) \cos(\Delta)$  lorsque  $M = 0^\circ$  (configuration II)
- $I_c = \pm B \cos(2\Psi)$  lorsque  $M = -45^\circ$  (configuration III)

Dans la configuration II,  $\Delta$  est déterminé, mais  $\Psi$  est indéterminé entre  $\Psi$  et  $\Psi-90^\circ$  (point critique à  $45^\circ$ ). Dans la configuration III,  $\Psi$  est déterminé, mais  $\Delta$  est indéterminé entre  $\Delta$  et  $180^\circ-\Delta$  (point critique à  $90^\circ$ ). Pour connaître avec précision  $\Psi$  et  $\Delta$ , nous utilisons la fonction “standard merge” du logiciel d’acquisition qui consiste à enregistrer un spectre en configuration III (pour obtenir  $\Psi$ ) puis en configuration II (pour obtenir  $\Delta$ ).

### Analyse des données ellipsométriques

Les mesures ellipsométriques donnent accès aux valeurs  $I_s$ ,  $I_c$ , et donc  $\Psi$  et  $\Delta$ . Pour déterminer des épaisseurs et des constantes optiques, il est nécessaire de faire des hypothèses sur la nature des matériaux analysés. On crée un modèle qui est une représentation mathématique idéale de la structure de l’échantillon. Les paramètres de ce modèle mathématique sont alors ajustés pour s’approcher de la réponse expérimentale de l’échantillon. Le paramètre  $\chi^2$  de l’algorithme de convergence quantifie la différence entre le spectre théorique et le spectre expérimental. Il doit donc être minimisé, en veillant à ce que la solution garde toujours un sens physique.

Dans nos modèles utilisés, le substrat de départ, qui représente la dernière interface de réflexion de la lumière, est le silicium monocristallin (noté c-Si). Les propriétés optiques de la couche déposée sur le substrat peuvent être :

- celles d’un matériau pur, répertorié dans la bibliothèque du logiciel DeltaPsi 2
- celles d’un mélange de plusieurs matériaux connus, et déduites de la théorie des milieux effectifs (Effective Medium Approximation) [Aspnes 82]
- obtenues à partir d’un modèle de dispersion

Pour la caractérisation des films déposés par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ , présentée en chapitre 6, nous avons modélisé la couche par un mélange de  $\text{SiO}_2$  et vide. Cette représentation permet d’ajuster les courbes expérimentales avec une valeur pour le paramètre  $\chi^2$  satisfaisante, de plus le modèle de dispersion de type oscillateur harmonique simple donne des épaisseurs et indices optiques très semblables, avec une absorption négligeable.

### 3.4.4 Spectroscopie de Photoélectrons X

Développée à partir des années cinquante par l'équipe du professeur K. Siegbahn, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse chimique de surface dont le principe repose sur l'analyse en énergie cinétique des électrons émis par le matériau soumis à un rayonnement X. Ses atouts majeurs sont l'identification et la quantification des éléments présents (sauf H et He), ainsi que l'information sur les groupements chimiques existants entre ces éléments.

#### Principe de la mesure

Un faisceau monoénergétique de rayons X irradiant une surface apporte à ses atomes constitutifs une énergie permettant d'éjecter certains de leurs électrons par effet photoélectrique. Les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 keV, ce qui permet d'arracher des électrons des niveaux de coeur de l'atome.

Le bilan énergétique du processus est le suivant :

$$h\nu = E_l + \Phi_e + E_c \quad (3.17)$$

où  $h\nu$  est l'énergie du photon X incident,  $E_l$  est l'énergie de liaison de l'électron avec son noyau,  $\Phi_e$  est le travail de sortie des électrons (barrière d'énergie à franchir pour que l'électron puisse sortir du matériau), et enfin  $E_c$  est l'énergie cinétique du photoélectron éjecté dans le vide.

Dans ce bilan énergétique, l'énergie  $h\nu$  des photons X est connue, et le travail de sortie  $\Phi_e$  dépend de l'ensemble spectromètre/échantillon mais pas de l'énergie des photoélectrons. En mesurant l'énergie cinétique des photoélectrons, il est possible de déduire l'énergie de liaison  $E_l$  caractéristique du niveau électronique dont les photoélectrons sont issus. Ceci permet donc d'identifier facilement les atomes présents dans la zone analysée.

L'analyse chimique n'est toutefois possible que pour l'extrême surface de l'échantillon. Bien que la profondeur caractéristique de pénétration des photons X soit de quelques micromètres, le libre parcours moyen inélastique des électrons est de l'ordre de quelques nanomètres, du fait de leur faible énergie cinétique. Par conséquent, selon l'énergie des photons X incidents, la nature du matériau et l'angle entre le détecteur et la normale à la surface de l'échantillon, la profondeur sondée par l'analyse XPS varie entre 1 et 10 nm.

#### Dispositif

Les analyses XPS de films déposés par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ont été effectuées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN). Le spectromètre est un Leybold AG LHS12 équipé d'une source de magnésium (raie  $\text{Mg K}\alpha_{1,2}$ ) émettant des photons d'énergie 1253,6 eV. Il se compose d'une chambre ultra-vide sur laquelle sont montés un dispositif d'introduction des

échantillons, la source de rayonnement X, un analyseur d'énergie électrostatique et un détecteur d'électrons à 18 canaux (c.f. figure 3.17).

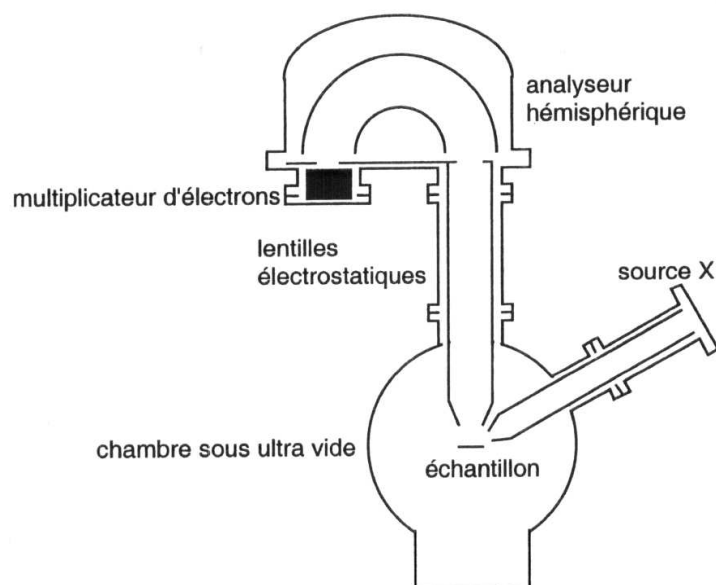


FIG. 3.17 – Schéma de l'appareillage XPS.

L'analyseur est de type hémisphérique et est utilisé en mode "énergie d'analyse constante" (CAE). La différence de potentiel entre les deux électrodes de l'analyseur définit l'énergie de passage des photoélectrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage pourront avoir une trajectoire circulaire et arriver au détecteur. Un système de lentilles électrostatiques positionné avant l'analyseur permet d'une part de focaliser les électrons sur la fente d'entrée de l'analyseur, et d'autre part de les retarder pour que leur énergie cinétique corresponde à l'énergie de passage. En faisant varier les tensions appliquées au système de lentilles, il est possible de balayer l'ensemble du spectre de photoélectrons tout en gardant une résolution constante. Cette dernière est en effet déterminée par la géométrie de l'analyseur (rayon des hémisphères, fentes d'entrée et de sortie, angle d'acceptance) et par l'énergie de passage. Nous avons fixé cette énergie à 126 eV pour les spectres larges et à 50,4 eV pour les spectres de zone.

### Acquisition et analyse des spectres

L'analyse XPS d'un échantillon commence par l'acquisition d'un spectre large qui est directement représenté en énergie de liaison. Le pas d'acquisition est de 0,5 eV, ce qui est suffisant pour obtenir une première image des éléments présents à la surface de l'échantillon. Dans un deuxième temps, on procède à l'enregistrement de spectres de zones de largeur environ 20 eV centrés sur les pics photoélectriques ; le pas d'acquisition est alors de 0,1 eV pour améliorer la résolution en énergie tout en conservant un temps de mesure raisonnable.

A partir de ces spectres de zone, il est possible de calculer les pourcentages atomiques relatifs en comparant les intensités (aires des pics sans fond continu) des différents processus XPS. La bonne résolution des spectres de zone permet de plus d'identifier les liaisons chimiques entre les atomes constitutifs de la surface. En effet, la mise en commun et le partage d'électrons de valence dans des liaisons covalentes induisent des perturbations de l'environnement électronique de l'atome et des variations des énergies de liaison des électrons de coeur. Cette variation, appelée déplacement chimique, est quantifiable, les effets de chaque voisin étant indépendants et additifs. La détermination des formes chimiques et de leur proportions est alors obtenue par modélisation des processus XPS. La figure 3.18 montre l'exemple de la déconvolution du pic Si 2p mesuré pour un échantillon de silicium sur lequel est déposée une couche de passivation  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  [Pereira 09]. Le spectre a été enregistré après désorption partielle de la couche et met en évidence la contribution de silicium lié à de l'oxygène/fluor et celle du silicium de la matrice.

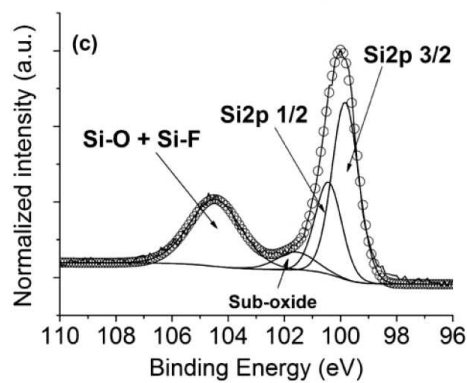


FIG. 3.18 – Déconvolution du pic Si 2p mettant en évidence la contribution des espèces  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  de la couche de passivation et du silicium du substrat (source : [Pereira 09]).

# Chapitre 4

## Gravures en chimie plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Evaluation de la capacité de passivation par SO<sub>2</sub></b>	<b>69</b>
<b>4.2</b>	<b>Caractérisation du plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub></b>	<b>73</b>
4.2.1	Protocole expérimental	73
4.2.2	Résultats	74
4.2.3	Discussion	81
<b>4.3</b>	<b>Conclusions</b>	<b>83</b>

---

Ce chapitre présente les résultats des études sur le dioxyde de soufre comme agent passivant dans le plasma ICP SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> à température de substrat cryogénique. Quelques essais de gravure ont été réalisés comparativement à la chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. Une étude plus approfondie des mécanismes physico-chimiques dans ces mélanges a ensuite été faite en utilisant les diagnostics de spectrométrie de masse et de spectroscopie d'émission optique. Les principaux résultats de cette étude ont été publiés en 2008 [Duluard 08].

### 4.1 Evaluation de la capacité de passivation par SO<sub>2</sub>

Afin de mettre en évidence la capacité de passivation des parois latérales de tranchées en mélange SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>, un premier essai de gravure par plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> a été réalisé comparativement à une gravure par plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> avec les paramètres suivants, typiques d'un procédé cryogénique standard :

- débits de gaz : SF<sub>6</sub> 200 sccm, O<sub>2</sub> ou SO<sub>2</sub> 13 sccm
- pression : 3 Pa
- puissance source 1000 W, tension d'autopolarisation -35 V
- température de substrat : -85 °C

Les images MEB de la figure 4.1 montrent des tranchées de diverses ouvertures (100 µm, 10 µm et 2 µm) gravées pendant 10 min avec les deux chimies plasma, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>.

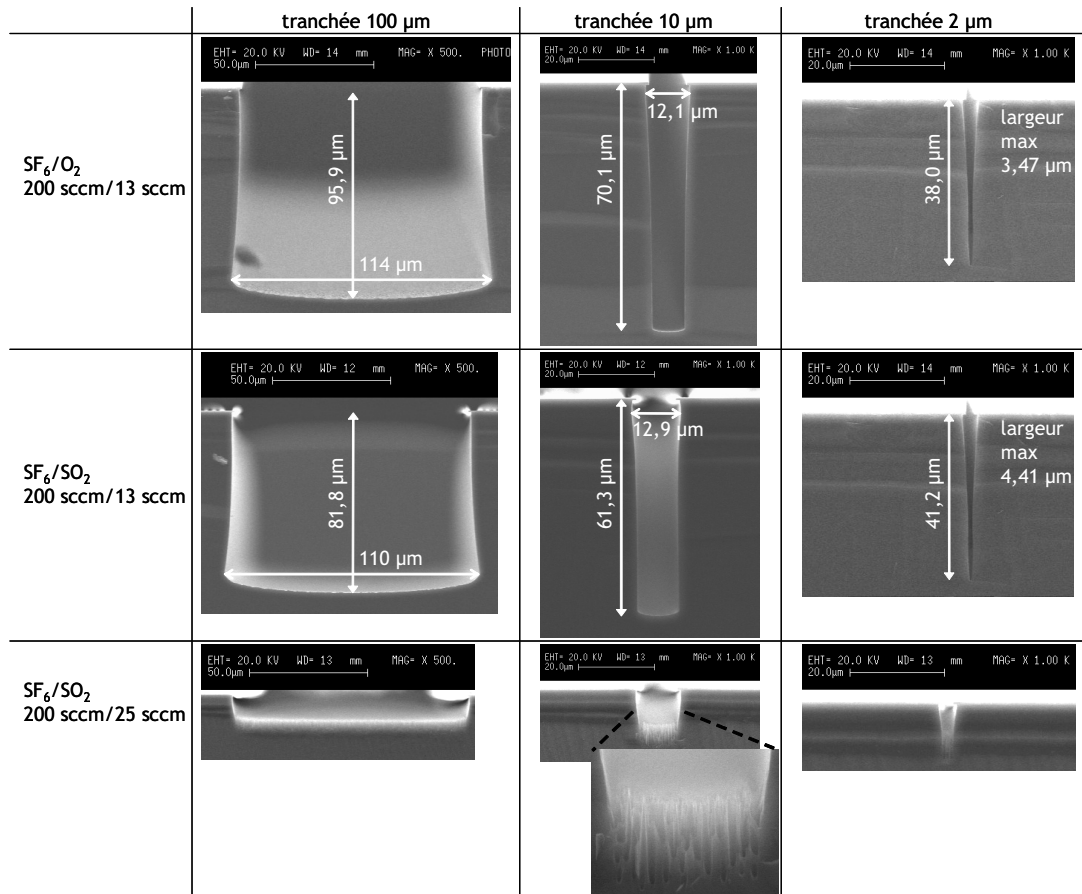


FIG. 4.1 – Profils de gravure obtenus par plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> (tranchées d'ouvertures 100  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ ).

Les résultats d'un essai mené à débit de SO<sub>2</sub> plus élevé (25 sccm) sont ensuite présentés. En comparant les profils de gravure obtenus pour les mêmes débits de gaz O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, il apparaît que l'utilisation de SO<sub>2</sub> permet, à l'instar de O<sub>2</sub>, une gravure anisotrope à basse température. Les dimensions des structures gravées présentent des écarts, et ce d'autant plus importants que l'ouverture des tranchées est grande, mais globalement la forme des profils est très similaire.

L'effet ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching) est remarquable quel que soit le gaz passivant utilisé. La vitesse de gravure est fonction du rapport d'aspect des motifs. Généralement, pour un motif donné, la vitesse de gravure diminue progressivement avec l'augmentation de la profondeur et donc du rapport d'aspect. De même, un motif de faible ouverture se grave souvent moins rapidement qu'un motif de grande ouverture : c'est ce que nous observons ici, avec une diminution de la vitesse de gravure moyenne de 9,5 à 3,8  $\mu\text{m}/\text{min}$  en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> et de 8,1 à 4,1  $\mu\text{m}/\text{min}$  en plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> lorsque l'ouverture des tranchées diminue de 100 à 2  $\mu\text{m}$ . Dans le cas des plasmas de gravure fluorés, l'effet ARDE est principalement causé par une déplétion de radicaux fluor au fond des motifs ; celle-ci se modélise par le modèle de transport de Knudsen [Blauw 03].

L'essai à débit de  $\text{SO}_2$  plus élevé (25 sccm au lieu de 13 sccm auparavant) montre le passage en régime de surpassivation avec la formation de microstructures colonnaires. Ainsi, l'effet du débit de dioxyde de soufre dans la gravure semble similaire à celui du dioxygène : à température de  $-85\text{ }^\circ\text{C}$ , un rapport de débits de gaz  $\text{SO}_2/\text{SF}_6$  (ou  $\text{O}_2/\text{SF}_6$ ) égal à 6,5 % est suffisant pour obtenir des structures anisotropes, et l'augmentation de seulement 12 sccm suffit à basculer complètement en régime de surpassivation. L'équilibre entre gravure et passivation est donc très sensible au débit de gaz passivant.

L'effet de la température de substrat sur les propriétés de gravure par plasma  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  a ensuite été évalué sur une plage comprise entre  $-85\text{ }^\circ\text{C}$  et  $-90\text{ }^\circ\text{C}$ . Alors que les gravures de la première expérience avaient été obtenues sur plaques entières de diamètre 6", celles-ci ont été obtenues sur des morceaux de plaque collés à l'aide d'une pâte thermique sur une plaque de silicium oxydé. Les autres conditions expérimentales sont restées identiques à celles du premier essai (débit de  $\text{SO}_2$  égal à 13 sccm). Les profils résultants pour les tranchées d'ouverture  $10\text{ }\mu\text{m}$  sont montrés en figure 4.2.

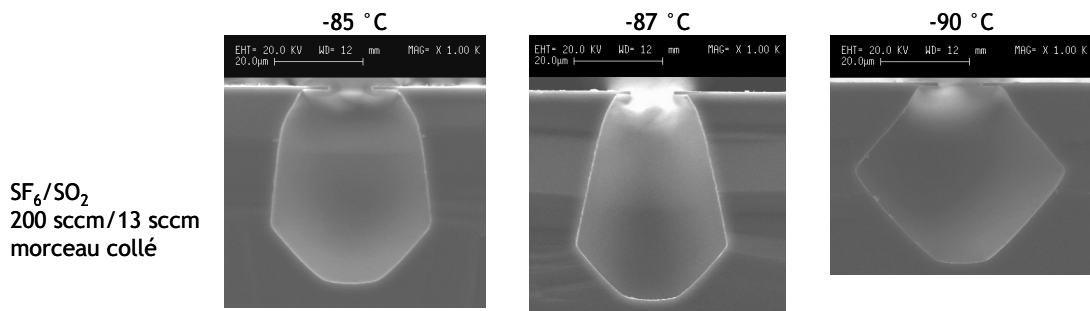


FIG. 4.2 – Effet de la température de substrat sur la gravure par plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  (tranchées d'ouverture  $10\text{ }\mu\text{m}$ ).

On remarque que la tranchée gravée à  $T = -85\text{ }^\circ\text{C}$  présente une forme bien différente de celle obtenue sur plaque entière. Cet effet pourrait en partie être attribué à un décalage thermique, car le transfert thermique entre le porte-substrat et le silicium est diminué par la présence d'un wafer d'épaisseur  $\approx 500\text{ }\mu\text{m}$ . Mais si seule la température était responsable de la modification de la passivation, nous pourrions nous attendre à retrouver un profil similaire à plus basse température. Ce n'est pas le cas, puisqu'à  $T = -90\text{ }^\circ\text{C}$ , la pente en haut de la tranchée est encore plus négative.

La passivation et donc le profil résultant sont très sensibles à la température. Une composante de gravure cristallographique dans la direction  $\langle 111 \rangle$  apparaît en partie basse des tranchées. Cet effet de gravure cristallographique est d'autant plus prononcé que la température est basse et a été observé à plusieurs reprises pour le procédé cryogénique [Blauw 00, de Boer 02, Craciun 02]. Craciun *et al* ont suggéré que ce phénomène était causé par une différence de réactivité du fluor selon les plans cristallographiques du silicium à très basse température ( $\approx -120\text{ }^\circ\text{C}$ ). Même si,



effectivement, la vitesse de gravure est au final plus faible dans la direction  $\langle 111 \rangle$ , nous pensons que dans nos conditions expérimentales (entre  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) l'oxygène est responsable de ces composantes de gravure orientées. En effet, les profils gravés par plasma SF<sub>6</sub> pour des températures comprises entre 0 et  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  sont tous isotropes (voir résultats du chapitre 5). Dans les modèles d'oxydation thermique du silicium, il est admis que les plans (111) s'oxydent plus rapidement que les plans (100) : les premiers contiennent un plus grand nombre d'atomes de silicium par unité de surface et le taux d'oxydation est proportionnel au nombre d'atomes de silicium disponibles pour la réaction [Plummer 00]. Similairement, nous faisons l'hypothèse que dans les plans (111), plus d'atomes d'oxygène peuvent se lier à des atomes de silicium par unité de surface. Les atomes d'oxygène permettant la cohésion de la couche de passivation SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, celle-ci serait donc plus difficilement éliminée dans les plans (111) sous l'effet du bombardement ionique, réduisant ainsi la vitesse de gravure selon la direction  $\langle 111 \rangle$ . L'accentuation de l'effet cristallographique à plus basse température n'est pas encore bien expliquée. Les expériences précédemment réalisées au GREMI et les analyses XPS *in situ* de la couche de passivation, après sa formation et lors de sa désorption par réchauffement du substrat [Pereira 09], indiquent que celle-ci se désorberait plutôt sous forme de molécules SiF<sub>4</sub> créées suite à des réactions de remplacement de liaisons Si-O par des liaisons Si-F. Le réchauffement du substrat apporterait l'énergie nécessaire pour activer ces réactions. A température cryogénique, on peut supposer que cette énergie est principalement apportée par les ions accélérés vers la surface.

Les essais réalisés sur des morceaux collés et pour différentes température de substrat suggèrent que la cause de variabilité des profils entre une gravure sur plaque pleine et un morceau collé n'est pas essentiellement liée à un écart thermique. La figure 4.3 montre une tranchée de 10  $\mu\text{m}$  gravée dans les mêmes conditions plasma, dans le cas d'un morceau collé sur plaque de silicium oxydé, d'un morceau de même taille mais collé au milieu d'autres morceaux de silicium masqué et enfin pour une plaque entière.

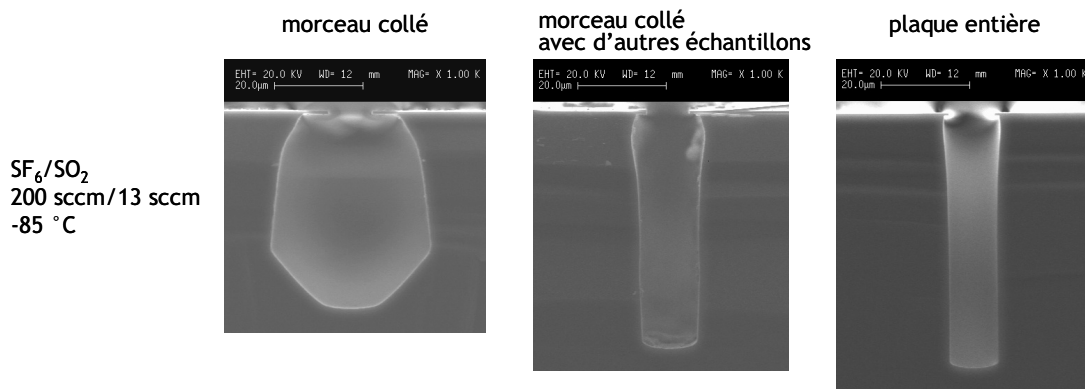


FIG. 4.3 – Effet de charge particulaire sur la gravure par plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> (tranchées d'ouverture 10  $\mu\text{m}$ ).

Ce test met en évidence un effet de charge particulaire (“loading effect”) : il est connu que la vitesse de gravure globale diminue avec l’augmentation de la surface totale à graver. Dans le cas présent, la quantité de silicium gravée, en comparant les surfaces des tranchées sur les images MEB, est divisée par 2 entre le morceau collé et la plaque entière. L’aspect intéressant est l’amélioration de l’anisotropie avec l’augmentation de la surface de silicium. Il a été démontré que les produits de gravure SiF<sub>x</sub> participent à la construction de la couche de passivation [Mellhaoui 05]. En augmentant la surface de silicium exposé au plasma, d’avantage d’espèces SiF<sub>x</sub> sont produites, ce qui permettrait de créer une passivation plus efficace sur les parois des tranchées, induisant alors une vitesse de gravure verticale plus grande.

Finalement, le dioxyde de soufre montre une aptitude similaire au dioxygène pour la passivation des parois latérales en gravure cryogénique du silicium. A même débit de gaz passivant, les profils résultants sont très semblables, si ce n’est que pour les tranchées de 10 μm et 2 μm, la passivation est un peu moins efficace en plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>. D’autre part, les quelques essais menés mettent en évidence la sensibilité d’un tel procédé au débit de gaz passivant, à la température de substrat et à l’effet de charge particulaire.

## 4.2 Caractérisation du plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>

Les essais de gravure par plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> suggèrent que les mécanismes de passivation sont très similaires au plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. Il serait intéressant de connaître comment le changement de O<sub>2</sub> vers SO<sub>2</sub> affecte la chimie du plasma. Dans cette partie, nous présentons les résultats de mesures de densités relatives d’espèces neutres en plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, par spectrométrie de masse et actinométrie. L’argon a été utilisé comme actinomètre pour obtenir des informations sur les concentrations atomiques de fluor et d’oxygène. Le principe de cette technique est rappelé en partie 3.3.2.

### 4.2.1 Protocole expérimental

Pour évaluer l’influence de la gravure du silicium sur les densités de neutres dans le plasma, nous avons utilisé des substrats de silicium massif. Des substrats oxydés ont été employés pour comparer ces résultats à un régime sans gravure, sachant que dans notre réacteur ICP la vitesse de gravure du SiO<sub>2</sub> est très faible devant celle du silicium, surtout quand aucune tension bias n’est appliquée. Les substrats de silicium ont été refroidis à température de -85 °C et polarisés à une tension de -35 V. Les substrats oxydés étaient quant à eux régulés à température ambiante et n’étaient pas polarisés. Le débit de gaz SF<sub>6</sub> a été fixé à 200 sccm et celui de O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> a progressivement été augmenté de manière à pouvoir caractériser le plasma sur une plage de rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> allant de 0 à 0,25. La puissance source a été fixée à

1000 W et la pression à 3 Pa. Dans ces conditions, la pression dans le spectromètre de masse atteint  $1.10^{-7}$  mbar.

La procédure expérimentale a été la suivante. Pour chaque niveau de débits de gaz, la vanne de laminage est fixée afin d'obtenir une pression de 3 Pa, le plasma étant allumé. Un faible débit d'argon est alors ajouté jusqu'à ce que la pression atteigne 3,10 Pa. La pression est contrôlée en mesurant la tension aux bornes de la jauge Baratron connectée à la chambre de diffusion. La simple conversion de mesures de tension en valeurs de pression ( $100 \text{ mV}=1 \text{ Pa}$ ) nous permet d'obtenir une précision de 0,01 Pa sur la mesure. Les spectres d'émission optique, moyennés sur 100 acquisitions de 0,043 ms chacune, sont acquis sur plusieurs gammes de longueurs d'ondes afin de pouvoir enregistrer les raies F 703,7 nm, Ar 750,4 nm et O 844,6 nm (le réseau utilisé est celui de 1200 traits/mm, optimisé à 630 nm, qui permet d'enregistrer un spectre d'étendue environ 38 nm avec une résolution meilleure que 0,1 nm). Ensuite, l'injection d'argon est suspendue et le débit de O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> ajusté, le plasma étant toujours allumé. La procédure recommence alors avec les nouveaux réglages de débits de gaz. Ainsi, la pression d'argon a été contrôlée tout au long de l'expérience pour assurer la validité des conditions actinométriques.

Au cours de l'expérience, les pics ioniques d'intérêt ont été enregistrés avec le spectromètre de masse en mode d'analyse "multi ion detection", ce qui nous a permis d'obtenir les intensités de signaux ioniques en fonction du débit de gaz passivant en une seule expérience. L'ensemble des signaux ioniques ont été enregistrés trois fois pour chaque débit de gaz passivant, ce qui représente un temps d'enregistrement de trois minutes. Le fichier obtenu à la fin de l'expérience a ensuite été traité informatiquement pour faire la moyenne des trois acquisitions pour chaque pic ionique et chaque point de mesure.

## 4.2.2 Résultats

### Seuil d'oxydation

La réaction des radicaux fluor avec le silicium mène à la formation de produits de gravure volatils SiF<sub>4</sub>. Ceux-ci sont principalement détectés en tant qu'ions SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> dans le spectromètre de masse, et l'intensité de leur signal est un bon indicateur de la vitesse de gravure [Puech 96]. La figure 4.4(a) montre l'évolution de l'intensité du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> en fonction de la teneur en gaz passivant. Avec un substrat oxydé, les intensités des signaux SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> sont faibles, et augmentent légèrement avec la teneur en gaz passivant. La production de SiF<sub>4</sub> est beaucoup plus grande en présence d'un substrat de silicium. Les intensités des signaux SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> sont stables jusqu'à des rapports de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> et SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> de 0,075. Au delà, elles diminuent fortement, ce qui signifie que les régimes de passivation sont atteints.

Le seuil d'oxydation est également détectable sur l'évolution de l'intensité du signal F<sup>+</sup>, comme le montre la figure 4.4(b). Les radicaux de fluor sont consommés par la gravure du silicium, aussi les intensités de signaux F<sup>+</sup> sont plus faibles avec un substrat de silicium jus-

qu'à ce que le seuil d'oxydation soit atteint. Les ions F<sup>+</sup> détectés peuvent provenir de plusieurs molécules à cause de l'ionisation dissociative dans le spectromètre de masse, qui est forte à 70 eV. Cependant, les tendances observées ici sont en accord avec les mesures actinométriques  $I_{F\ 703,7\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$ , représentées en figure 4.4(c). On remarque notamment que, dans le cas d'un substrat oxydé, la concentration de fluor augmente avec le pourcentage de O<sub>2</sub>. En revanche, la tendance est inverse lorsque l'on augmente le pourcentage de SO<sub>2</sub>, si bien que la concentration de radicaux F est plus faible en plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> qu'en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.

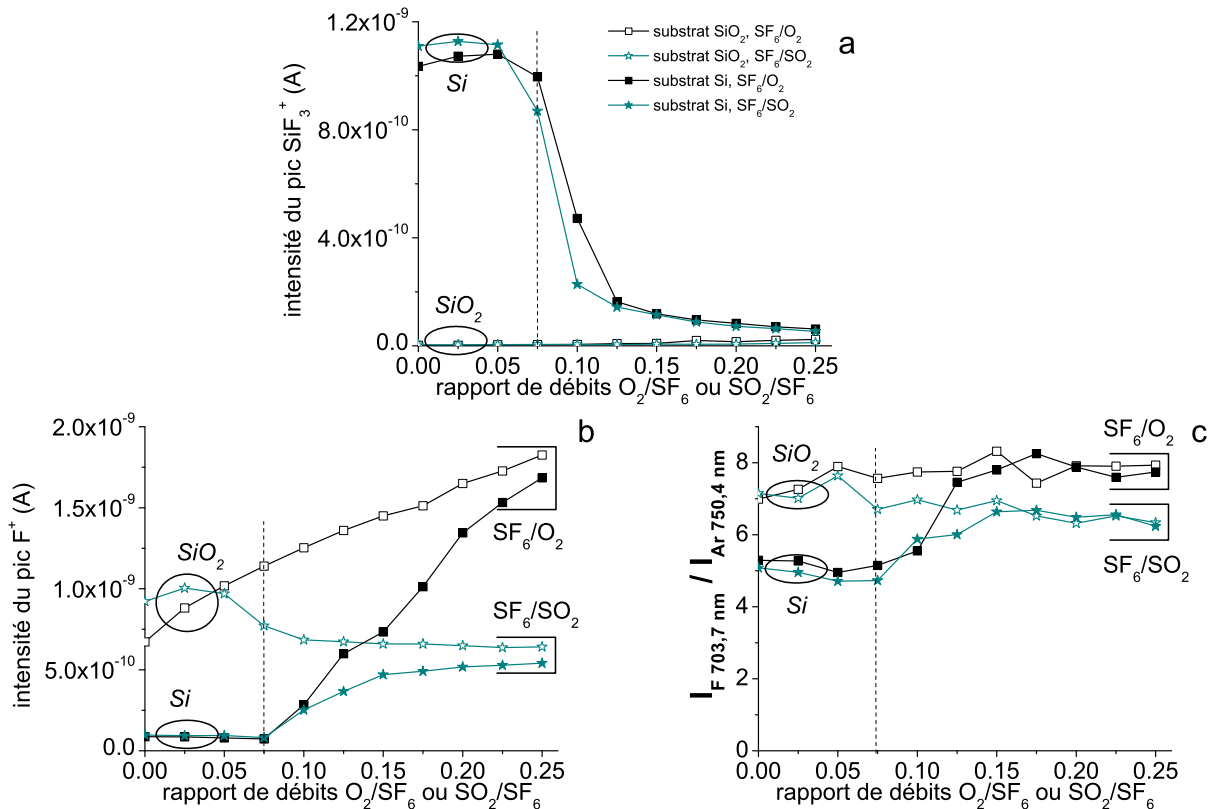


FIG. 4.4 – (a) Intensité du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (b) Intensité du signal F<sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (c) Rapport d'émission optique  $I_{F\ 703,7\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$  en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W (lignes en pointillés : position du seuil d'oxydation).

Finalement, les mesures relatives de densités d'espèces SiF<sub>4</sub> et F nous montrent que le seuil d'oxydation est atteint pour les mêmes débits de O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, aux incertitudes expérimentales près. Nous pouvons donc nous demander dans quelle mesure les schémas réactionnels diffèrent entre plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. C'est l'objet des prochains paragraphes.

**Radicaux en plasma SO<sub>2</sub>**

Afin de mieux comprendre les mécanismes chimiques qui opèrent en plasmas SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>, nous avons tout d'abord cherché à identifier quels radicaux sont apportés par SO<sub>2</sub> comparativement à O<sub>2</sub>. La figure 4.5 présente les spectres de masse du gaz et du plasma SO<sub>2</sub> acquis avec une énergie d'ionisation de 70 eV. A cette énergie, les molécules SO<sub>2</sub> sont ionisées en SO<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z=64$  ainsi que ses isotopes à  $m/z=65$  and  $66$ ) et SO<sup>+</sup> ( $m/z=48, 49$  et  $50$ ), comme le montre la figure 4.5(a).

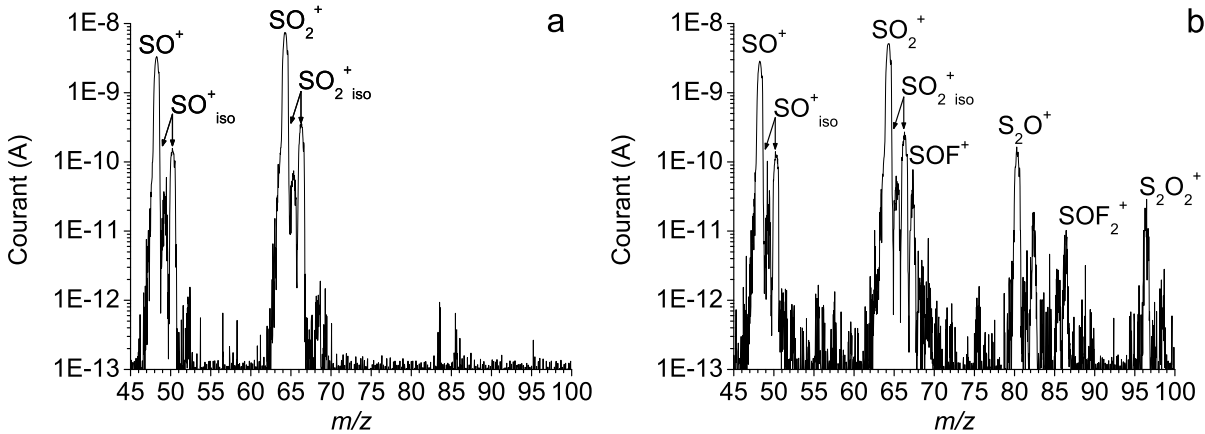
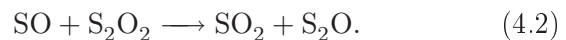


FIG. 4.5 – Spectre de masse (a) du gaz SO<sub>2</sub>, (b) du plasma SO<sub>2</sub>.

Le spectre du plasma en figure 4.5(b) contient également les pics SO<sub>2</sub><sup>+</sup> et SO<sup>+</sup>. Ce dernier, d'intensité comparable à celle de SO<sub>2</sub><sup>+</sup>, provient encore majoritairement de SO<sub>2</sub>, mais des radicaux SO ou encore des espèces plus lourdes peuvent contribuer à son intensité (le rapport des intensités SO<sup>+</sup>/SO<sub>2</sub><sup>+</sup> est de 0,45 pour le gaz et de 0,56 pour le plasma). D'autres ions sont détectés à  $m/z=80$  et  $96$ . Le dernier est attribué à S<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, tandis que le premier peut correspondre à S<sub>2</sub>O<sup>+</sup> ou SO<sub>3</sub><sup>+</sup>. Plusieurs publications nous mènent à penser que ce pic peut être attribué à S<sub>2</sub>O<sup>+</sup>. En effet, Lovas *et al* [Lovas 74] puis Field *et al* [Field 05] ont identifié les radicaux SO, S<sub>2</sub>O et S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans des décharges micro-onde de SO<sub>2</sub>. Cheng et Hung [Cheng 99] ont généré des radicaux S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et S<sub>2</sub>O à partir de SO, qui était lui-même produit par la réaction entre des atomes d'oxygène et CS<sub>2</sub> et OCS. Par ailleurs, les réactions de formation de S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et S<sub>2</sub>O à partir de radicaux SO ont été étudiées par Herron et Huie [Herron 80] :



où la réaction est stabilisée par collision avec un troisième corps M.



De faibles signaux sont également détectés à  $m/z=67$  et  $86$ . Ceux-ci correspondent à SOF<sup>+</sup> et SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> respectivement. Les espèces formées dans le plasma SO<sub>2</sub>, par exemple des radicaux

SO, peuvent réagir avec des atomes de fluor antérieurement adsorbés sur les parois du réacteur ou de la chambre d'ionisation du spectromètre de masse (celle-ci est contaminée par le fluor et nous détectons toujours un signal résiduel F<sup>+</sup> même avec le réacteur isolé du spectromètre). Par conséquent, ce résultat suggère que la production d'espèces SO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sera facilitée dans les plasmas SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>.

### Evolution des concentrations de neutres en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>

#### Espèces SO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>

La figure 4.6 montre l'évolution des intensités des signaux mesurés à  $m/z=67$ , 86, 102 et 105. Ces pics sont attribués à SOF<sup>+</sup>, SOF<sub>2</sub><sup>+</sup>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup> et SOF<sub>3</sub><sup>+</sup> respectivement. Le signal SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> a été corrigé pour retirer la contribution du signal de l'isotope de SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>. Celui-ci représente en effet 4,7 % du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> à  $m/z=85$ , ce qui n'est pas négligeable en régime de gravure (cf. figure 4.4(a)). De la même manière, le signal SOF<sub>3</sub><sup>+</sup> a été corrigé pour retirer la contribution du signal de l'isotope SiF<sub>4</sub><sup>+</sup> à  $m/z=105$ .

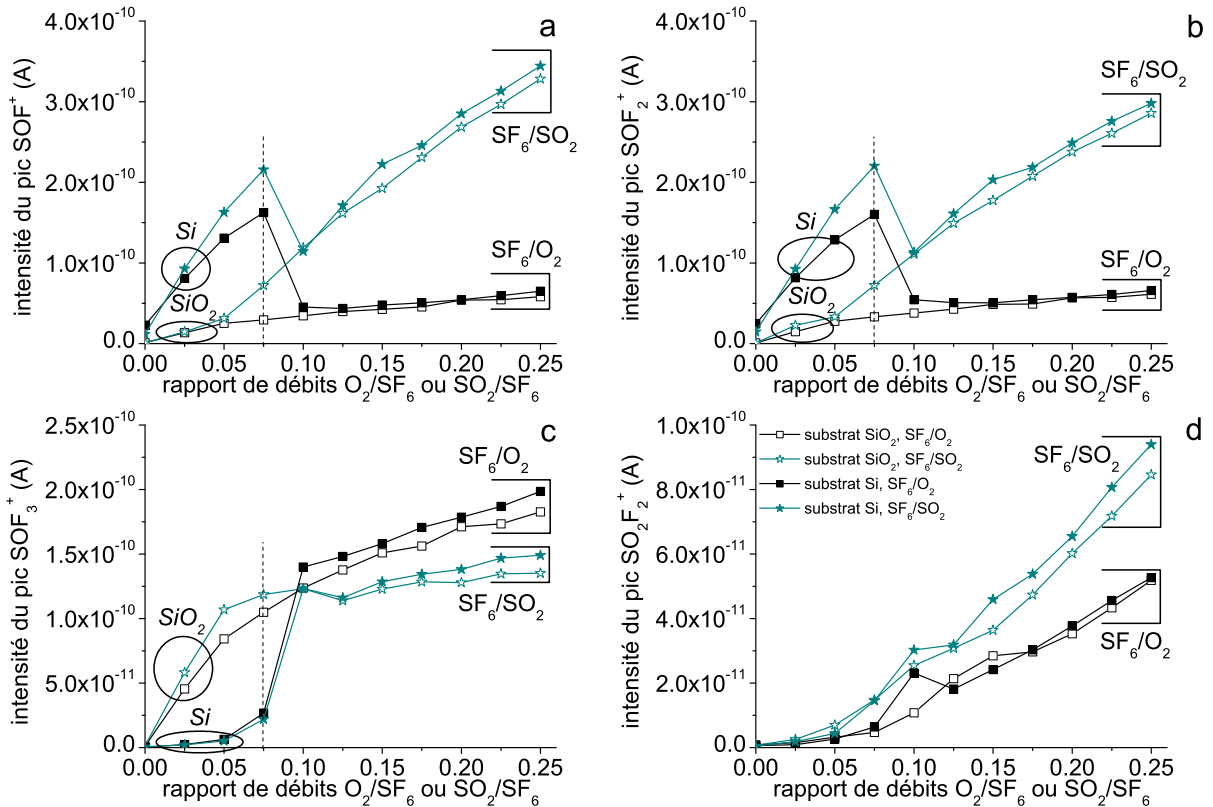


FIG. 4.6 – (a) Intensité du signal SOF<sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (b) Intensité du signal SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (c) Intensité du signal SOF<sub>3</sub><sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (d) Intensité du signal SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W (lignes en pointillés : position du seuil d'oxydation).

L'ion SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> apparaît dans le spectre de fragmentation de SOF<sub>2</sub> et SOF<sub>4</sub> [Mutsukura 90, Ryan 88]. Ce dernier est principalement ionisé dissociativement en SOF<sub>3</sub><sup>+</sup> dans le spectromètre de masse [Ryan 88]. De plus, les ions SOF<sub>3</sub><sup>+</sup> sont uniquement détectés dans le spectre de fragmentation des molécules SOF<sub>4</sub> [Mutsukura 90, Ryan 88], ce qui nous permet de mesurer leur évolution relative directement. Le signal SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> ne présente pas les mêmes variations que le signal SOF<sub>3</sub><sup>+</sup>, aussi nous concluons qu'il reflète plutôt le comportement des molécules SOF<sub>2</sub>.

Les ions SOF<sup>+</sup> apparaissent dans le spectre de fragmentation de plusieurs espèces neutres, à savoir SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et SOF<sub>4</sub> [Mutsukura 90, Ryan 88]. SOF<sup>+</sup> est l'ion principal issu de l'ionisation dissociative de SOF<sub>2</sub> [Ryan 88] et l'évolution de son signal est vraiment similaire à celle de SOF<sub>2</sub><sup>+</sup>, aussi nous supposons que son signal reflète principalement le comportement des espèces SOF<sub>2</sub>.

L'ion SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup> ne peut provenir que de la molécule SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [Mutsukura 90, Ryan 88]. Il existe une certaine ambiguïté sur le signal à  $m/z=102$  car il peut aussi correspondre à des espèces S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Ces molécules ont en effet été clairement identifiées dans des décharges SF<sub>6</sub> et SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> en présence d'un matériau consommateur de fluor (silicium ou tungstène) [Snijkers 91]. Elles sont formées à partir de radicaux S, SF ou SF<sub>2</sub> [St-Onge 95], précurseurs dont la concentration augmente lorsque les radicaux F participent à la gravure de silicium. Dans nos expériences, le signal mesuré est trop faible en plasma de SF<sub>6</sub> pur et n'est pas plus élevé en régime de gravure du silicium. Nous supposons donc que l'ion détecté à  $m/z=102$  contient des atomes d'oxygène et qu'ainsi son signal caractérise le comportement de la molécule SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

Comme l'indiquent les signaux SOF<sup>+</sup> et SOF<sub>2</sub><sup>+</sup>, la production de molécules SOF<sub>2</sub> est plus forte en présence d'un substrat de silicium. Les intensités des signaux augmentent jusqu'au seuil d'oxydation puis chutent rapidement pour atteindre les niveaux obtenus avec des substrats oxydés. On remarque également que la formation de SOF<sub>2</sub> est favorisée en plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>.

Les signaux SOF<sub>3</sub><sup>+</sup> présentent une évolution différente : leurs intensités sont plus faibles avec un substrat de silicium jusqu'au seuil d'oxydation, à partir duquel elles commencent à augmenter. Cette fois, la production de SOF<sub>4</sub> est plus faible en plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> qu'en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.

Enfin, on remarque que les intensités des signaux SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup> augmentent de façon monotone avec la teneur en gaz passivant et ne dépendent pas de la nature du substrat. Cette différence par rapport aux signaux précédents nous suggère que la formation de SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> n'est pas liée à la concentration en SOF<sub>2</sub>. Ce point sera détaillé dans la discussion sur les mécanismes réactionnels. D'autre part, le plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> apporte d'avantage de molécules SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> que le plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.

### **Espèces SF<sub>x</sub>**

Les concentrations d'espèces neutres SF<sub>x</sub> sont également influencées par le régime de gravure. Les études sur les plasmas SF<sub>6</sub> ont démontré que les espèces stables sont SF<sub>6</sub>, SF<sub>4</sub> et SF<sub>2</sub> [Wagner 81, Picard 86]. De plus, la réactivité des radicaux SF<sub>3</sub> et SF<sub>5</sub> est très grande [Ryan 88, Plumb 86] donc nous pouvons considérer que les ions SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, dont le signal est représenté en figure

4.7(a), proviennent principalement de l'ionisation dissociative des molécules SF<sub>6</sub>. Le signal SF<sub>4</sub><sup>+</sup>, montré en figure 4.7(b), suit la même tendance que le signal SF<sub>5</sub><sup>+</sup>. Nous considérerons donc par la suite que les ions SF<sub>4</sub><sup>+</sup> proviennent en grande majorité des molécules SF<sub>6</sub>. A partir de la littérature, nous présumons que les ions SF<sub>3</sub><sup>+</sup> sont issus des molécules SF<sub>6</sub> et SF<sub>4</sub>. Le signal brut SF<sub>3</sub><sup>+</sup>, visualisé en figure 4.7(c), a été corrigé à partir du signal SF<sub>5</sub><sup>+</sup> et des données de fragmentation du gaz SF<sub>6</sub> mesurées expérimentalement, pour ne refléter que le comportement des radicaux SF<sub>4</sub> en figure 4.7(d).

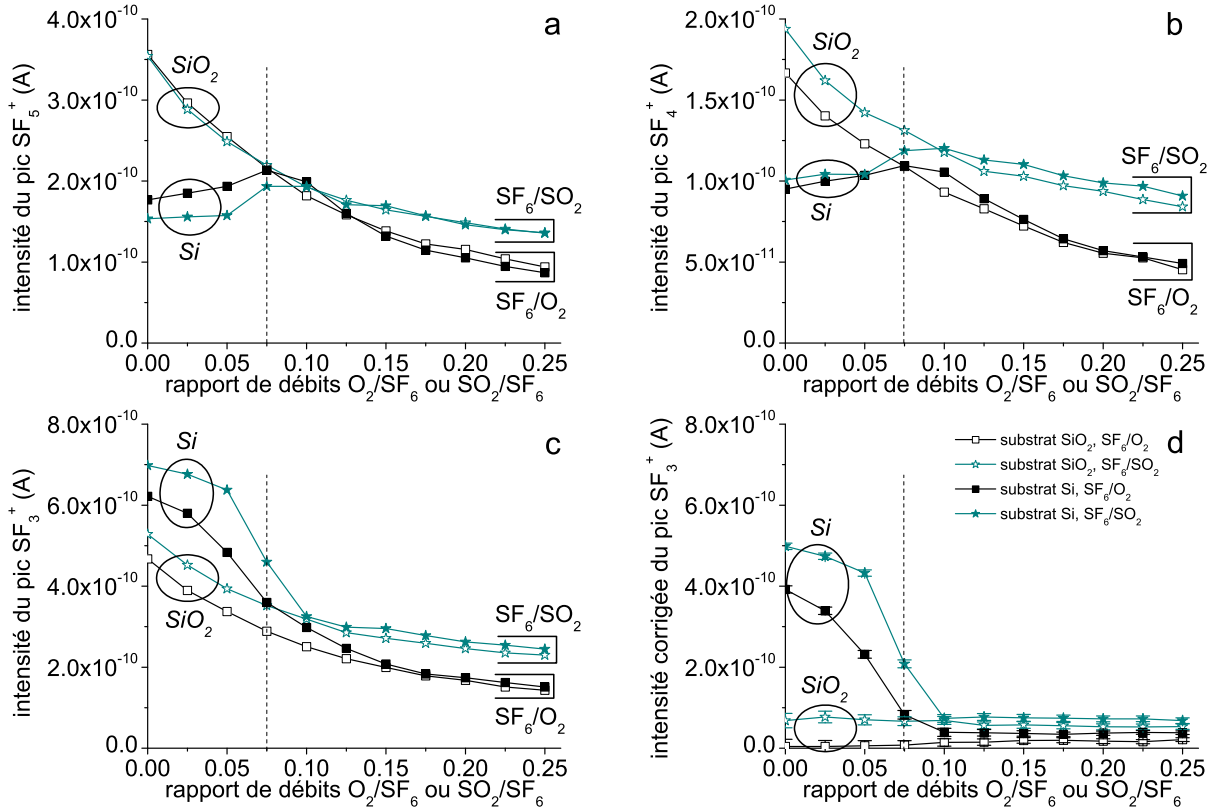


FIG. 4.7 – (a) Intensité du signal SF<sub>5</sub><sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (b) Intensité du signal SF<sub>4</sub><sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (c) Intensité du signal SF<sub>3</sub><sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (d) Intensité du signal SF<sub>3</sub><sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. Le signal a été corrigé pour ne représenter que les radicaux SF<sub>4</sub>. Des barres d'erreurs sont ajoutées (lignes en pointillés : position du seuil d'oxydation).

Avec un substrat de silicium oxydé, les concentrations de molécules SF<sub>6</sub> diminuent lorsque les teneurs en gaz passivants augmentent. Cet effet pourrait être expliqué par un plus grand taux de réaction des radicaux SF<sub>x</sub> avec les atomes O pour créer des espèces de type SO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. Cependant, les radicaux SF<sub>4</sub> ne semblent pas vraiment affectés par l'augmentation du débit de gaz passivant.

Avec un substrat de silicium massif, on observe initialement une plus forte concentration



d'espèces SF<sub>4</sub> au détriment de SF<sub>6</sub>. Cet effet est dû à la consommation de radicaux de fluor pour la gravure du silicium, qui résulte en une plus faible probabilité de recombinaison des espèces SF<sub>x</sub>. Des tendances similaires avaient été observées par Wagner et Brandt [Wagner 81] et par Picard *et al* [Picard 86].

Au fur et à mesure que les teneurs en gaz passivant augmentent, les concentrations de SF<sub>6</sub> augmentent, jusqu'au seuil d'oxydation où elles atteignent les niveaux mesurés avec un substrat oxydé. Simultanément, les concentrations de SF<sub>4</sub> diminuent, ce qui suggère un plus fort taux de recombinaisons entre les radicaux SF<sub>x</sub> et les atomes de fluor pour reformer SF<sub>6</sub>. Enfin nous remarquons que pour des pourcentages de gaz passivants élevés, les concentrations d'espèces SF<sub>x</sub> sont plus grandes en plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> qu'en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.

### Espèces SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> et densité d'oxygène atomique

A la surface du silicium, les atomes d'oxygène réagissent avec les sites SiF<sub>x</sub> pour créer les espèces SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> qui constitueront la couche de passivation [Mellhaoui 05]. Nous n'avons pas détecté de telles espèces avec notre spectromètre de masse. Toutefois, nous enregistrons une caractéristique intéressante pour le signal SiO<sup>+</sup> signal, représenté en figure 4.8(a). Les intensités substantielles des signaux mesurés avec un substrat oxydé sont probablement dues à la gravure du SiO<sub>2</sub>, même si nous n'expliquons pas les différences obtenues dans les deux chimies plasma. Ce qui est remarquable avec un substrat de silicium, c'est que les intensités des signaux sont très faibles jusqu'au seuil d'oxydation, après quoi elles augmentent. Nous pensons que cette augmentation est causée par la présence d'espèces SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> contenues dans la couche de passivation qui peuvent être désorbées sous l'action du bombardement ionique.

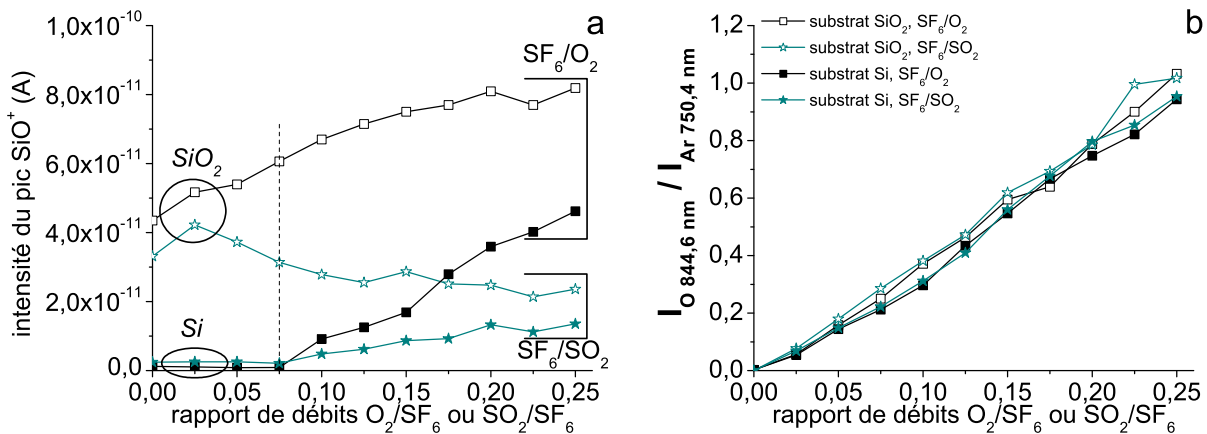


FIG. 4.8 – (a) Intensité du signal SiO<sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (b) Rapport d'émission optique  $I_{O\ 844,6\ \text{nm}}/I_{Ar\ 750,4\ \text{nm}}$  en fonction du rapport de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ou SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W (ligne en pointillés : position du seuil d'oxydation).

La figure 4.8(b) montre que les densités relatives d'atomes O mesurées par actinométrie sont semblables, quel que soit le gaz passivant ou la nature de substrat. Cela signifie que pour les deux

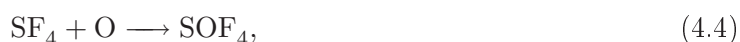
chimies plasma évaluées, l'équilibre entre la production et la perte d'atomes O mène aux mêmes concentrations dans la phase gazeuse. Aux plus forts débits de gaz passivant, les concentrations des espèces SO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> diffèrent selon le mélange gazeux utilisé, aussi les chemins réactionnels doivent impliquer les espèces O ou SO<sub>x</sub> dans différentes proportions pour les plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>. Ce résultat signifie également que, même si une couche de passivation se forme à la surface du silicium, la quantité d'atomes O qui participent à cette couche est négligeable devant la quantité d'atomes O impliqués dans des réactions en phase gazeuse et sur les parois du réacteur.

### 4.2.3 Discussion

Dans cette partie, les schémas réactionnels menant à la formation d'espèces stables SO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> en plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> sont détaillés. Des chemins alternatifs sont proposés dans le cas de la chimie passivante SO<sub>2</sub> pour expliquer les différences de densités de neutres mesurées.

#### SOF<sub>2</sub> et SOF<sub>4</sub>

Les molécules SOF<sub>2</sub> et SOF<sub>4</sub> peuvent être formée à partir des réactions suivantes [Ryan 88, d'Agostino 81, Plumb 86] :



Ryan et Plumb [Ryan 88] et d'Agostino et Flamm [d'Agostino 81] considèrent que la réaction (4.3) opère en volume ; les radicaux SF<sub>3</sub>, produits notamment par la dissociation de SF<sub>4</sub>, réagissent très rapidement avec les atomes d'oxygène. La réaction (4.5) est beaucoup plus rapide que la réaction (4.4) [Plumb 86, Ryan 88], aussi nous supposons qu'il s'agit du chemin réactionnel prédominant pour créer des espèces SOF<sub>4</sub>. Les radicaux SF<sub>5</sub> peuvent à la fois être issus de la dissociation de SF<sub>6</sub> et de recombinaisons hétérogènes de radicaux SF<sub>4</sub> avec des atomes F.

Dans nos conditions expérimentales, la production de SOF<sub>2</sub> est favorisée tant qu'un substrat de silicium est gravé, et l'effet inverse est observé pour la production de SOF<sub>4</sub>. Ce phénomène pourrait être dû à des réactions hétérogènes à la surface du silicium. En effet, Tessier *et al* [Tessier 99] ont reporté la présence de radicaux SF<sub>4</sub> et SF<sub>3</sub> adsorbés à la surface de silicium après son exposition à un plasma SF<sub>6</sub> (l'adsorption de molécules SF<sub>6</sub> n'était en revanche pas observée). Les radicaux SF<sub>3</sub> adsorbés seraient issus de la réaction de fluor atomique avec des espèces SF<sub>2</sub> adsorbées ou bien de l'adsorption dissociative de SF<sub>4</sub>. En réagissant à la surface du silicium avec des atomes O, ils désorberaient sous forme de SOF<sub>2</sub>. Les radicaux SF<sub>4</sub> du plasma peuvent donc être à l'origine de réactions de création de SOF<sub>2</sub> à la surface du silicium. De plus, les espèces SF<sub>4</sub> peuvent se recombinaison avec des atomes de fluor, puis les radicaux SF<sub>5</sub> ainsi créés

réagissent avec des atomes d'oxygène pour former des espèces SOF<sub>4</sub>. On voit donc qu'il existe une sorte de compétition entre les réactions menant à la création d'espèces SOF<sub>2</sub> et SOF<sub>4</sub>. Lorsque le seuil d'oxydation est atteint, la surface de silicium se couvre d'un film de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> : ceci est mis en évidence par l'augmentation du signal SiO<sup>+</sup> avec les deux plasmas étudiés. La croissance de cette couche diminue la probabilité d'adsorption des espèces SF<sub>x</sub> [Campo 95], ce qui provoque la chute de l'intensité du signal SOF<sub>2</sub><sup>+</sup>. La réaction (4.5) est alors favorisée au détriment de la réaction (4.3). Ainsi, la densité de SOF<sub>4</sub> augmente conjointement à la diminution de la densité de SOF<sub>2</sub>.

Un autre élément que nous pouvons considérer est la conversion de SOF<sub>2</sub> en SOF<sub>4</sub> par réactions hétérogènes avec des radicaux F, et de SOF<sub>4</sub> en SOF<sub>2</sub> par collisions électroniques successives. Ces réactions conduisent à un équilibre entre les concentrations de ces deux espèces, qui peut être déplacé sous l'influence du régime de gravure. En effet, lorsque le substrat de silicium est gravé, la concentration de fluor diminue, si bien que la formation de SOF<sub>4</sub> à partir de SOF<sub>2</sub> est réduite. Une fois que la couche de passivation bloque la gravure et que la densité de fluor atomique augmente, on revient à l'équilibre obtenu avec un substrat oxydé.

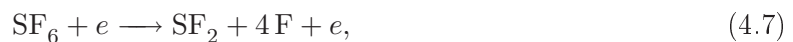
En chimie SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>, la création supplémentaire de molécules SOF<sub>2</sub> peut s'expliquer par d'autres réactions de surface impliquant des radicaux SOF et F [Ryan 90] :



Ce deuxième mécanisme doit être efficace puisque des ions SOF<sup>+</sup> et SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> ont été détectés dans le spectre de masse de plasma de pur SO<sub>2</sub>.

### SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

D'Agostino et Flamm ont proposé un mécanisme de création des molécules SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> à partir des espèces SOF<sub>2</sub> et O [d'Agostino 81]. Cependant, nos mesures expérimentales nous donnent à penser que les molécules SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> doivent être formées selon un autre chemin réactionnel, car les signaux SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup> et SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> (ainsi que SOF<sup>+</sup>) ne suivent pas la même tendance avec un substrat de silicium massif. Ryan a proposé la séquence suivante de réactions qui implique des radicaux SF<sub>2</sub> [Ryan 89]. Ces derniers peuvent être formés directement par collisions électroniques de molécules SF<sub>6</sub> [Ryan 90] :



Les plasmas SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> devraient fournir un plus grand nombre de précurseurs SOF et SO<sub>2</sub> pour la formation de SO<sub>2</sub>F puis SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Les intensités des signaux SO<sub>2</sub><sup>+</sup> détectés sont très faibles pour les deux chimies évaluées. Cependant, en plasmas de pur SO<sub>2</sub>, le pic SO<sub>2</sub><sup>+</sup> à m/z=64 est le signal ionique le plus intense, donc nous pensons que les faibles intensités enregistrées en plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> sont plutôt dues à la forte réactivité des espèces SO<sub>2</sub> avec les atomes F.

#### Schémas réactionnels dans les plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>

Dans les plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>, l'augmentation de la densité d'atomes O avec le pourcentage de gaz passivant favorise les réactions entre les espèces SF<sub>x</sub> et O pour produire les molécules SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et SOF<sub>4</sub>, ce qui induit la diminution de la concentration de SF<sub>6</sub>. Globalement, ces réactions libèrent des atomes F dans la phase gazeuse.

Dans les plasmas SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>, les réactions hétérogènes impliquant les espèces SOF et SO<sub>2</sub> avec les atomes F sont privilégiées, créant ainsi davantage de molécules SOF<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, mais consommant à cette occasion des atomes F. Ces chemins réactionnels alternatifs peuvent expliquer la plus faible densité de fluor mesurée en plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>. Un aspect intéressant est que la concentration d'espèces SOF<sub>4</sub> est plus faible en plasmas SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> qu'en plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. Nous suggérons que le taux de radicaux O disponibles pour réagir avec des espèces SF<sub>x</sub>, et notamment SF<sub>5</sub>, est plus important en mélange SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. Cette hypothèse est en accord avec une plus faible concentration de molécules SF<sub>6</sub> dans les plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. Les schémas réactionnels menant à la formation des espèces SOF<sub>2</sub>, SOF<sub>4</sub> et SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> dans les deux chimies plasma évaluées sont rassemblés en figure 4.9.

### 4.3 Conclusions

Les mesures de spectrométrie de masse et d'actinométrie en plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> ont mis en évidence des concentrations d'espèces neutres SF<sub>x</sub> et SO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> différentes dans les deux chimies plasma. Cependant, les mécanismes réactionnels ne varient que pour des concentrations de gaz passivant importantes (rapports de débits O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> et SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> supérieurs à 0,1). Cela se manifeste notamment par des densités atomiques de fluor et d'oxygène pratiquement égales pour les deux chimies plasma en régime de gravure. Par conséquent, il est logique d'obtenir des profils de gravure similaires lorsque la gravure du silicium s'effectue à température de substrat cryogénique avec un faible débit de gaz passivant. Le dioxyde de soufre peut tout à fait être utilisé en remplacement du dioxygène pour permettre la passivation des flancs des motifs, mais il n'est pas dissocié plus efficacement en radicaux oxygène. Enfin, le procédé de gravure cryogénique par plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> est aussi sensible que le procédé par plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> au débit de gaz passivant, à la température de substrat et à l'effet de charge particulaire.

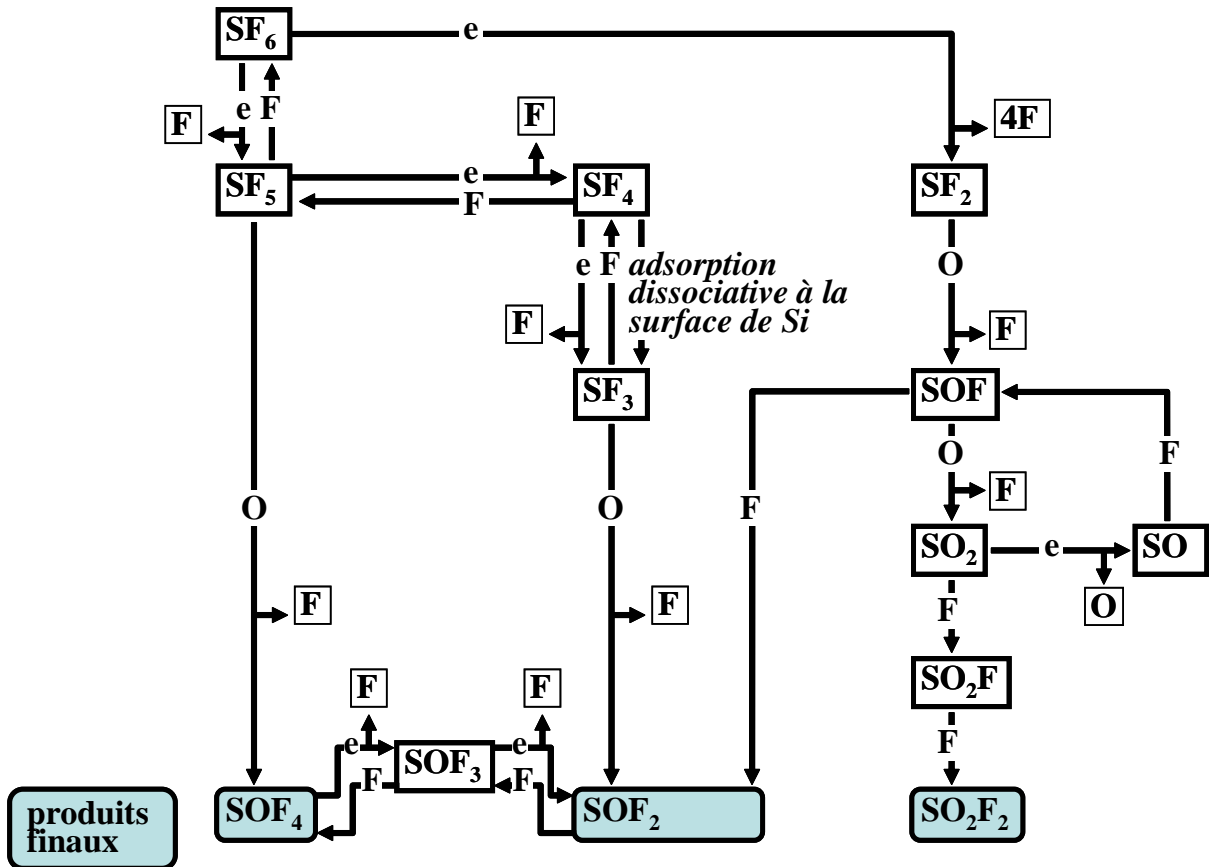


FIG. 4.9 – Schémas réactionnels en plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> conduisant à la création de SOF<sub>2</sub>, SOF<sub>4</sub> et SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

# Chapitre 5

## Gravures en chimie plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>

### Sommaire

---

<b>5.1 Etude paramétrique de la gravure du silicium par plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub></b>	<b>86</b>
<b>5.2 Caractérisation des neutres dans les plasmas SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub></b>	<b>90</b>
5.2.1 Analyses préliminaires par spectrométrie de masse	90
5.2.2 Protocole expérimental	93
5.2.3 Résultats et discussion	94
<b>5.3 Conclusions</b>	<b>108</b>

---

La plus grande partie de ce travail de thèse a porté sur l'étude de la molécule SiCl<sub>4</sub> comme pré-curseur de passivation pour la gravure profonde du silicium. Le but étant d'évaluer les possibilités de gravure par plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, nous nous sommes fixés comme premier objectif de mettre en évidence les interactions entre les espèces générées dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>, avant d'étudier le mélange des trois gaz moléculaires. La chimie du plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> a été largement étudiée, que ce soit pour la gravure du silicium à température cryogénique [Tillocher 06b, Duluard 08] ou à température ambiante [d'Agostino 81, Ryan 90, Campo 95]. Ce n'est en revanche pas le cas, à notre connaissance, pour les plasmas mélangeant espèces fluorées et chlorées. D'autre part, il serait intéressant de pouvoir combiner l'avantage de la vitesse de gravure élevée généralement observée en plasma fluoré aux propriétés d'anisotropie accessibles par gravure assistée ioniquement en plasma chloré.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude paramétrique de la gravure du silicium par plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> en fonction des pourcentages de débits de gaz et de la température du substrat. La seconde partie sera consacrée à la caractérisation des espèces neutres dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Les résultats de cette étude par spectrométrie de masse et spectroscopie d'émission optique ont été publiés en 2009 [Duluard 09].

## 5.1 Etude paramétrique de la gravure du silicium par plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>

Les essais de gravure réalisés avaient pour objectif de déterminer si un régime de gravure anisotrope pouvait être atteint en mélange SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Pour cela, l'effet des pourcentage de débits de gaz et de la température du substrat a été examiné. Le débit total de gaz a été fixé à 50 sccm (débit maximal de gaz SiCl<sub>4</sub> pouvant être délivré) et les paramètres plasma suivants ont été fixés pour l'étude :

- pression : 5 Pa
- puissance source 1000 W, tension d'autopolarisation –50 V

La figure 5.1 présente les profils de tranchées d'ouverture 10 µm gravées pendant 10 minutes à température de substrat 0 °C pour plusieurs pourcentages de débits de SiCl<sub>4</sub> et SF<sub>6</sub>.

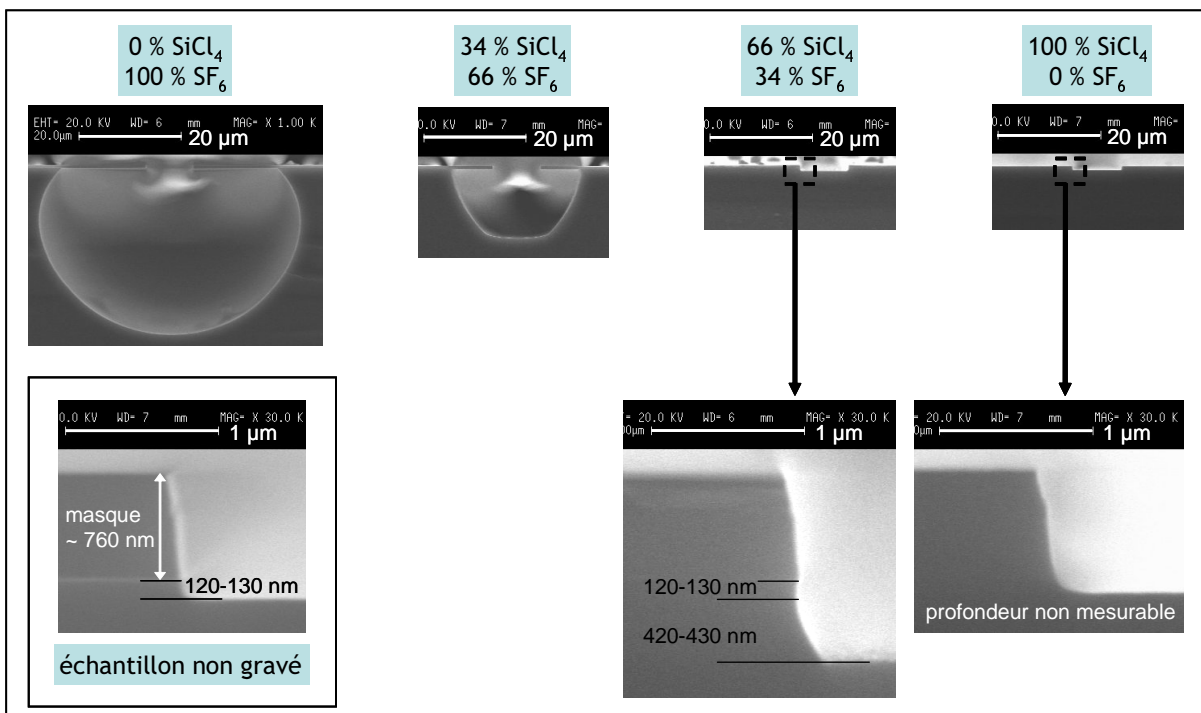


FIG. 5.1 – Influence des pourcentages de débits de gaz sur les profils de tranchées d'ouverture 10 µm gravées par plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (50 sccm, 5 Pa, 1000 W, –50 V, 0 °C).

Le profil de la tranchée gravée par plasma SF<sub>6</sub> pur est isotrope, et la profondeur gravée est de 34,7 µm. Lorsque le pourcentage de SiCl<sub>4</sub> augmente à 34 %, la profondeur gravée est réduite à 14,3 µm. Le fond de la tranchée est légèrement plus plat mais le profil reste globalement isotrope. En comparant sur les images MEB les surfaces des profils de gravure, nous pouvons estimer que la quantité de silicium gravée par le plasma est divisée par 5. Pour 66 % de SiCl<sub>4</sub>, la profondeur gravée diminue fortement à 430 nm et pour un plasma SiCl<sub>4</sub> pur, la profondeur gravée n'est pas mesurable du fait de la surgravure initiale du masque SiO<sub>2</sub>, de l'ordre de 120–130 nm.

L'effet de la température de substrat est illustré en figure 5.2 pour des profils de tranchées de 10 μm gravées pendant 10 minutes en plasmas SF<sub>6</sub> pur et SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> avec 34 % de SiCl<sub>4</sub>.

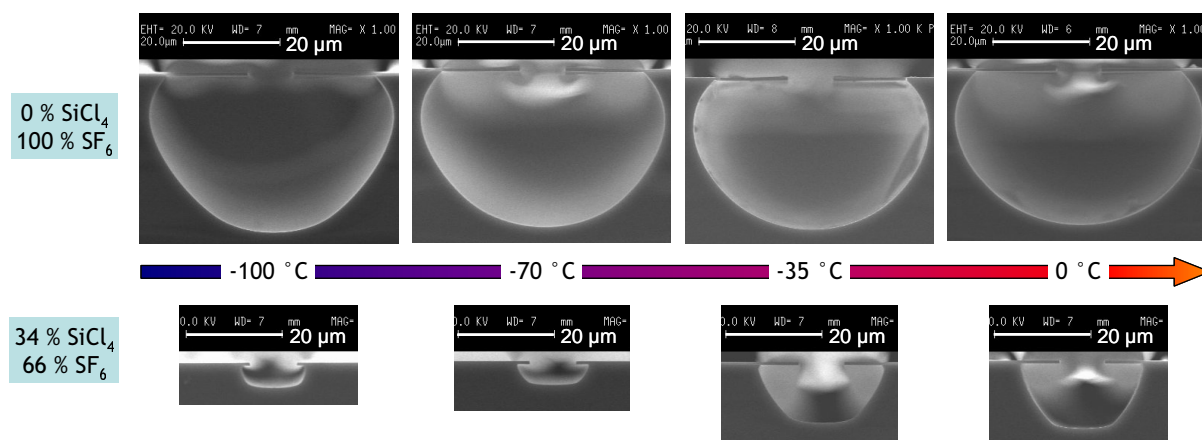


FIG. 5.2 – Influence de la température de substrat sur les profils de tranchées d'ouverture 10 μm gravées par plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (50 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V) pour 0 % et 34 % de SiCl<sub>4</sub>.

Le refroidissement du substrat de 0 à -100 °C a très peu d'impact sur la gravure par plasma SF<sub>6</sub> pur ; les parois sont légèrement plus anguleuses pour le profil obtenu à -100 °C mais le degré d'anisotropie reste faible. En revanche, en mélange SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> dans les proportions 66/34 %, la diminution de la température ralentit la gravure du silicium. Les graphes de la figure 5.3 résument les effets des pourcentages de débits de gaz et de la température du substrat sur la quantité de silicium gravée et le degré d'anisotropie. Nous avons mesuré les surfaces des profils de gravure sur les images MEB et normalisé l'aire mesurée à celle du profil présentant le plus fort taux de gravure. Ce graphe permet donc d'obtenir une comparaison relative de la quantité de silicium gravée pour les différentes conditions testées. Le degré d'anisotropie, tel que défini en partie 2.1.1, a été calculé à partir des mesures de profondeur gravée et de largeur maximale des profils.

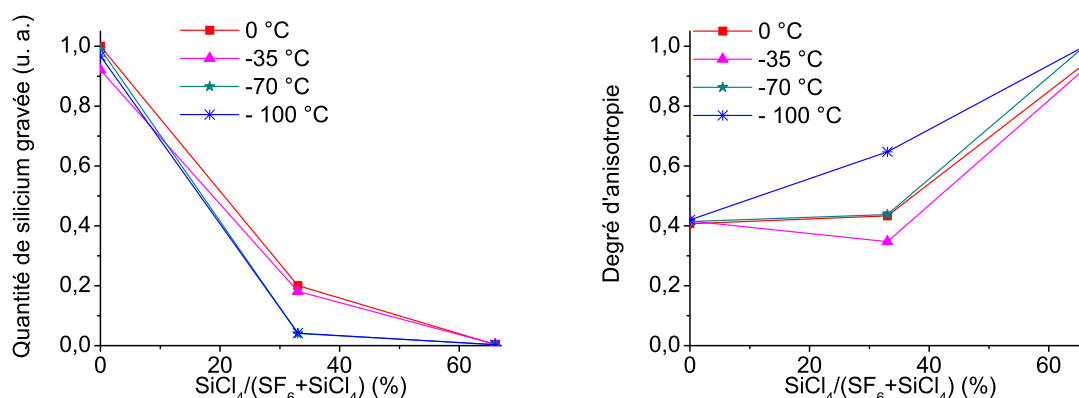


FIG. 5.3 – Quantité de silicium gravée et degré d'anisotropie pour des tranchées d'ouverture 10 μm en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (50 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V) et pour plusieurs températures de substrat.



Comme l'indiquaient les images MEB des structures gravées, la quantité de silicium gravée décroît fortement de 0 à 34 % de SiCl<sub>4</sub>, et s'approche de 0 pour des mélanges contenant au moins 66 % de SiCl<sub>4</sub> (l'aire des profils n'a pas pu être déterminée pour les profils gravés en plasma SiCl<sub>4</sub> pur mais nous estimons que la vitesse de gravure est alors négligeable). Parallèlement, le degré d'anisotropie augmente avec l'augmentation de la teneur en SiCl<sub>4</sub> dans le plasma.

La plus forte augmentation du degré d'anisotropie est observée entre 34 % et 66 % de SiCl<sub>4</sub>, conjointement à une chute du taux de gravure. La sensibilité de la quantité de silicium gravée et de l'anisotropie à la température de substrat est d'autre part prononcée pour le plasma de mélange 66 % SF<sub>6</sub> / 34 % SiCl<sub>4</sub>.

L'évolution des propriétés de gravure entre 34 % et 66 % de SiCl<sub>4</sub> a alors été examinée plus en détails. Des essais supplémentaires ont été effectués pour des mélanges SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> dans les proportions 56/44 % et 44/56 %. Alors que les précédents essais avaient été réalisés sur morceaux de silicium collés sur plaque SiO<sub>2</sub>, les gravures ont ici été obtenues sur plaques entières avec un masque différent fourni par Alcatel (c.f. figure 3.4). La figure 5.4 présente les images MEB de tranchées d'ouverture 10 µm gravées pendant 10 min par plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> ainsi que les graphes correspondant à l'évolution de la quantité de silicium gravée et du degré d'anisotropie en fonction de la température de substrat.

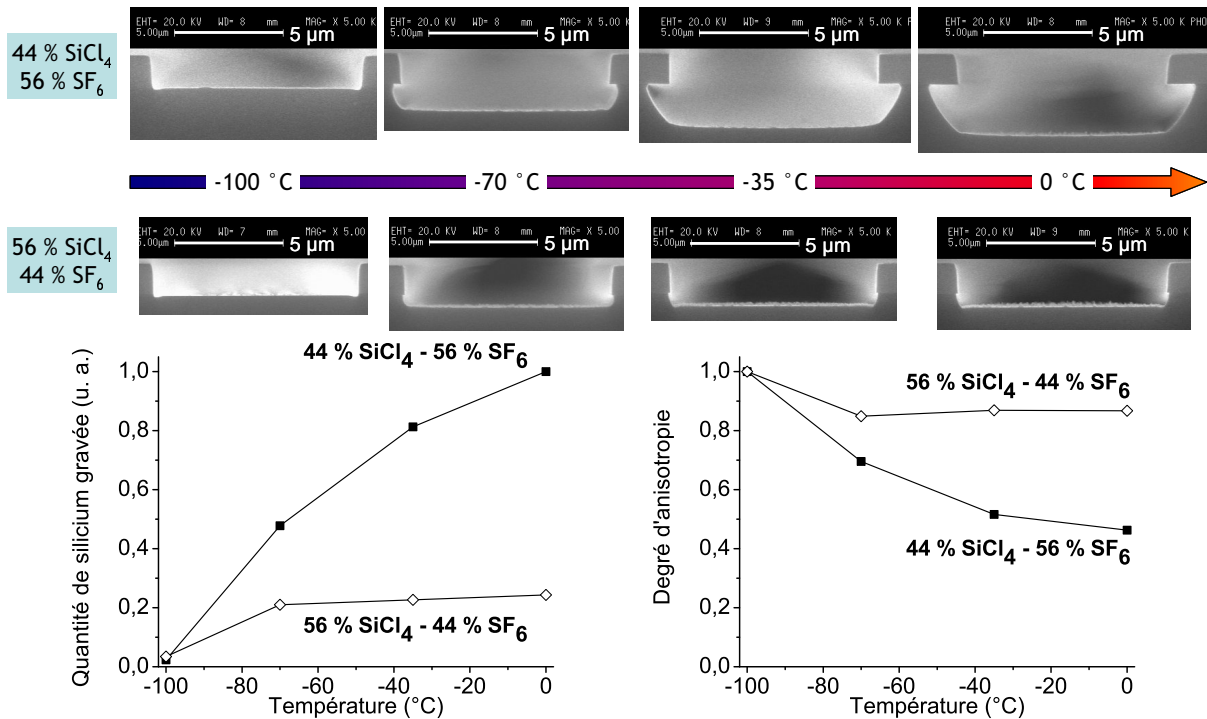


FIG. 5.4 – Influence de la température de substrat sur les profils de tranchées d'ouverture 10 µm gravées par plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (50 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V) pour 44 % et 56 % de SiCl<sub>4</sub>.

Pour le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> avec 44 % de SiCl<sub>4</sub>, le taux de gravure du silicium ainsi que le degré d'anisotropie sont fortement dépendants de la température du substrat. Ces graphes dé-

montrent, tout comme ceux de la figure 5.3, qu'il est impossible de conjuguer forte vitesse de gravure avec degré d'anisotropie élevé en chimie plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>, pour ces conditions expérimentales. La diminution de la température permet de réduire la gravure sous masque mais le taux global de gravure chute également. Pour le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> avec 56 % de SiCl<sub>4</sub>, la dépendance à la température de substrat est moindre mais le taux de gravure est également plus faible. Pour ces deux mélanges, les profils sont sensiblement identiques à température de -100 °C : la gravure latérale s'annule et on mesure essentiellement une gravure localisée aux bords des profils (trenching).

L'effet de la température sur les propriétés de gravure doit être liée à l'adsorption d'espèces chlorées à la surface du silicium, les profils étant très peu modifiés par ce paramètre lorsque seul l'hexafluorure de soufre est utilisé. Il est difficile de savoir, sans analyses complémentaires, si la diminution globale de la vitesse de gravure avec le refroidissement du substrat provient d'une diminution de la réactivité des atomes de chlore (adsorbés directement ou suite à l'adsorption dissociative de molécules Cl<sub>2</sub> par exemple) à la surface du silicium ou d'un dépôt d'espèces SiCl<sub>x</sub> accru à basse température et qui ralentirait l'attaque du silicium par les radicaux de fluor.

Le ralentissement de la gravure, pour une température donnée, avec l'augmentation du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>, pourrait en partie être attribué à la diminution du débit de gaz SF<sub>6</sub>. Les essais ont en effet été réalisés à débit total constant et la réactivité des atomes de fluor avec le silicium est bien plus grande que celle des atomes de chlore. Cependant, cette considération n'explique pas la diminution d'un facteur 5 de la quantité de silicium gravée entre 0 et 34 % de SiCl<sub>4</sub>. Des tests complémentaires sont présentés en figure 5.5. Les échantillons de silicium masqué ont été gravés à température de 0 °C, en conservant le débit de SF<sub>6</sub> fixe et en faisant varier uniquement celui de SiCl<sub>4</sub>. Les autres paramètres sont identiques à ceux des essais précédents (5 Pa, 1000 W, -50 V).

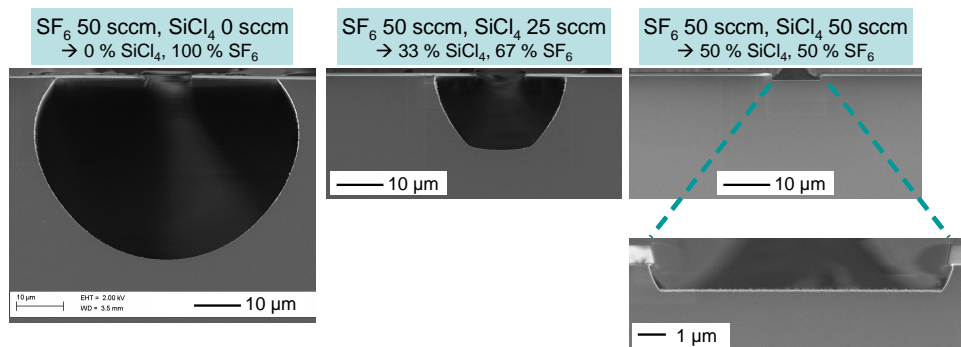


FIG. 5.5 – Influence du débit de gaz SiCl<sub>4</sub> sur les profils de tranchées d'ouverture 10 µm gravées par plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (5 Pa, 1000 W, -50 V, 0 °C).

Les profils de tranchées résultants sont très similaires à ce qui a été observé auparavant. L'augmentation du débit de gaz SiCl<sub>4</sub> conduit également à une diminution de la quantité de silicium gravée, d'un facteur 5,1 et 157 entre la gravure par plasma SF<sub>6</sub> pur et celles avec

25 sccm et 50 sccm de SiCl<sub>4</sub> respectivement. Le degré d'anisotropie est de 0,40 pour la tranchée gravée par plasma SF<sub>6</sub> pur, de 0,42 pour celle obtenue avec 25 sccm de SiCl<sub>4</sub> et de 0,72 pour celle gravée avec 50 sccm de SiCl<sub>4</sub>.

Dans les conditions plasma que nous avons testées, le taux de gravure du silicium ainsi que la forme des profils dépendent donc très fortement du pourcentage de débits de gaz dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Pour expliquer cet effet, nous avons caractérisé les concentrations de différentes espèces neutres en plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>.

## 5.2 Caractérisation des neutres dans les plasmas SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>

Des mesures de spectrométrie de masse et de spectroscopie d'émission optique ont été effectuées dans le but de déterminer quelles nouvelles espèces neutres sont créées dans les décharges SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> et de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu. Ces expériences seront ensuite utiles pour expliquer l'évolution des caractéristiques de gravure du silicium en fonction du pourcentage de débits de gaz. Les résultats de l'étude présentés ci-après ont été obtenus à la température de substrat 0 °C. Des essais ont été menés à plusieurs températures mais les différences de densités de neutres en phase gazeuse ne sont pas significatives.

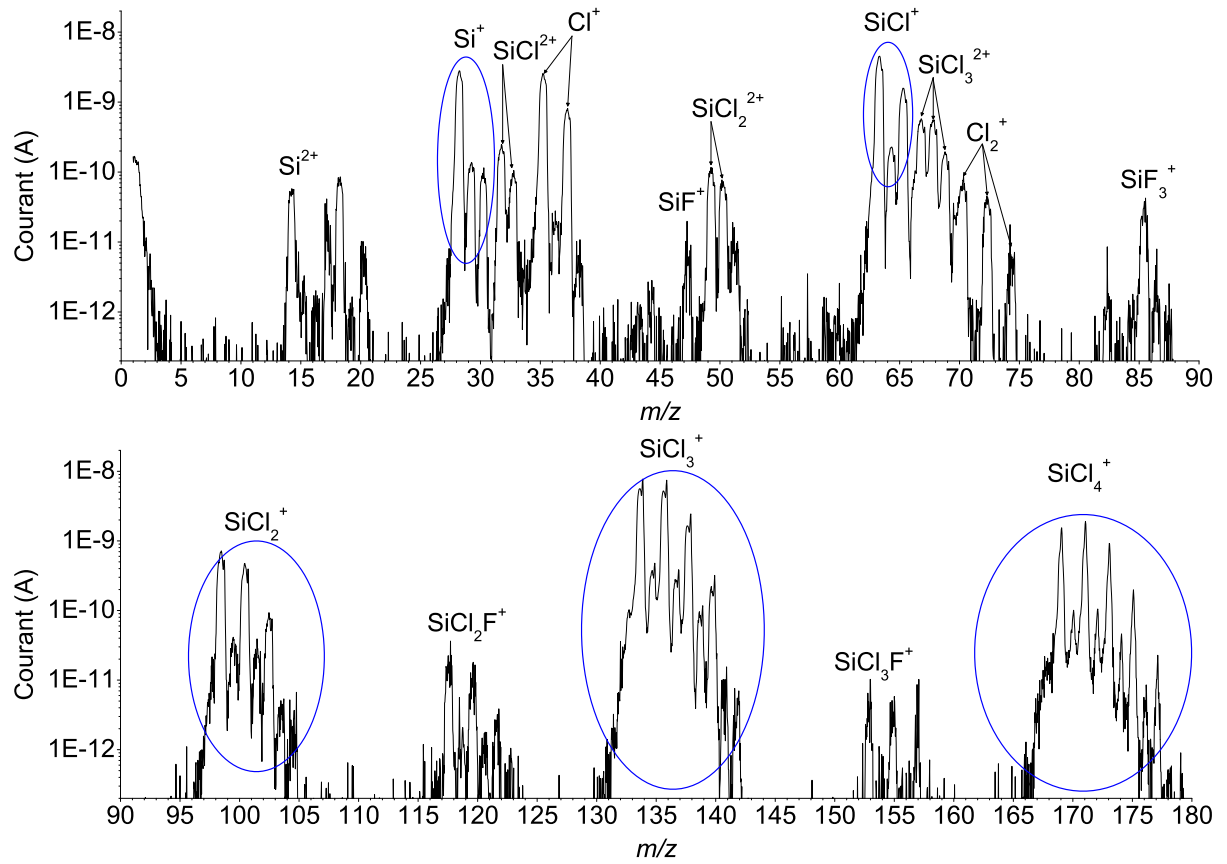
### 5.2.1 Analyses préliminaires par spectrométrie de masse

L'utilisation du spectromètre de masse en mode "Multi Ion Detection" permet de suivre l'évolution temporelle de l'intensité de signaux ioniques qu'il convient préalablement de choisir (le nombre de canaux d'acquisition étant limité à 63). Afin de déterminer lesquels seront les plus adaptés à notre étude, nous avons tout d'abord enregistré des spectres de masse complets des mélanges gazeux avec et sans plasma.

Par rapport à l'étude des neutres formés en plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>, la difficulté d'analyse est accrue par la présence des deux isotopes prépondérants 35 et 37 pour l'atome Cl. La figure 5.6 montre le spectre de masse du gaz SiCl<sub>4</sub> obtenu pour l'énergie d'ionisation 70 eV.

L'ion majoritaire du spectre de fragmentation de la molécule SiCl<sub>4</sub> est SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, visible par une bande de pics s'étendant de  $m/z=133$  à 141. Conformément au rapport d'abondance naturelle des isotopes de Cl et de Si (c.f. tableau 3.1), les pics les plus intenses sont à  $m/z=133$ , 135 et 137 (c.f. tableau 5.1). Pour l'ion SiCl<sub>4</sub><sup>+</sup>, une bande de pics est détectée entre  $m/z=168$  et 178. Le pic le plus intense est en fait mesuré à  $m/z=170$ , suivi de 168 puis 172.

Outre les bandes de pics ioniques correspondant aux ions SiCl<sub>*x*</sub><sup>+</sup>, des ions doublement ionisés sont également détectés (SiCl<sub>3</sub><sup>2+</sup>, SiCl<sub>2</sub><sup>2+</sup>, SiCl<sup>2+</sup> et Si<sup>2+</sup>). De plus, des espèces contenant du fluor (SiCl<sub>3</sub>F<sup>+</sup>, SiCl<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>) sont également formées, probablement dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse qui est déjà contaminée par le fluor. La présence d'un faible signal Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> semble indiquer que les atomes/ions de chlore issus de l'ionisation dissociative de SiCl<sub>4</sub> peuvent

FIG. 5.6 – Spectre de masse du gaz SiCl<sub>4</sub>.TAB. 5.1 – Intensité relative des pics isotopiques de SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> et SiCl<sub>4</sub><sup>+</sup>

Ion	Isotopes	Abondance (%)	Intensité relative	Ion	Isotopes	Abondance (%)	Intensité relative
SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	133	40,10	1,0000	SiCl <sub>4</sub> <sup>+</sup>	168	30,38	1,0000
	134	2,04	0,0510		169	1,55	0,0510
	135	39,83	0,9934		170	39,89	1,3133
	136	1,96	0,0489		171	1,98	0,0652
	137	13,60	0,3393		172	19,96	0,6571
	138	0,63	0,0157		173	0,95	0,0313
	139	1,73	0,0431		174	4,61	0,1516
	140	0,07	0,0017		175	0,20	0,0067
	141	0,04	0,0011		176	0,45	0,0149
				177	0,02	0,0005	
				178	0,01	0,0004	

se recombiner en molécules Cl<sub>2</sub> qui sont ensuite ionisées et détectées. L'intensité de ce signal est toutefois négligeable par rapport à ce que nous mesurons en plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>.

Le spectre de masse du plasma SiCl<sub>4</sub>, non représenté ici, est constitué des mêmes pics ioniques. L'intensité des pics SiCl<sub>x</sub><sup>+</sup> diminue au profit de celle des pics Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, signe de la dissociation partielle des molécules SiCl<sub>4</sub> et de la présence de molécules Cl<sub>2</sub> dans le plasma.

Les spectres de masse de la figure 5.7 ont été enregistrés pour des mélanges SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> en proportions 66/34 % avec et sans plasma. L'affichage est limité aux rapports *m/z* compris entre 60 et 180 car le nombre de pics correspondant à des ions doublement ionisés s'accroît en plasma et l'affectation des ions devient difficile. C'est notamment pour cette raison que nous avons choisi par la suite de suivre l'évolution de rapports *m/z* supérieurs à 50.

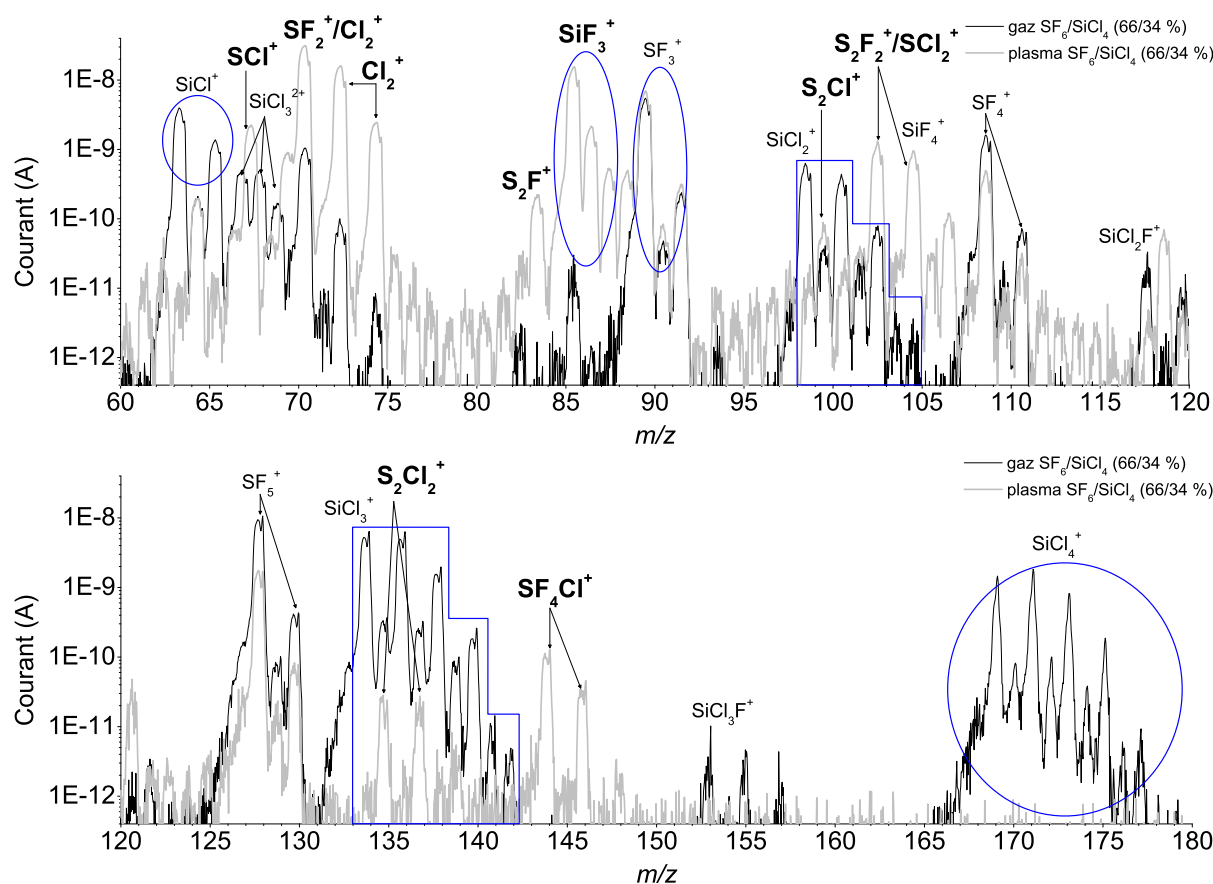


FIG. 5.7 – Spectre de masse d'un mélange SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> dans les proportions 66/34 % avec (courbe grise) et sans plasma (courbe noire).

Le spectre du mélange gazeux correspond globalement à la somme des contributions de chacune des molécules. Le spectre de masse du plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> contient de nouvelles contributions, dont nous discuterons dans la partie suivante. On remarque que pour ce rapport de débits de gaz, les ions SiCl<sub>4</sub><sup>+</sup> et SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> ne sont plus du tout détectés en plasma. De nombreux pics "parasites" apparaissent et forment une sorte de fond continu, que nous n'expliquons pas.

Pour la suite des expériences, nous avons choisi de suivre l'évolution de l'intensité du signal

SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> à  $m/z=133$  pour évaluer la concentration relative des molécules SiCl<sub>4</sub>. C'est d'une part le pic le plus intense dans le spectre de fragmentation de SiCl<sub>4</sub>, et il s'avère utile pour déterminer la part du signal mesuré à  $m/z=134$  correspondant à l'ion S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, formé en plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Plusieurs ions caractéristiques de neutres formés en plasma apparaissent ainsi à des rapports  $m/z$  communs à d'autres espèces, en particulier les isotopes d'espèces SiCl<sub>*x*</sub>. La contribution des isotopes à ces signaux a été retirée en utilisant l'intensité du pic le plus intense et les valeurs d'abondance relative calculées pour chaque isotope (voir exemple dans le tableau 5.1).

### 5.2.2 Protocole expérimental

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié la formation d'espèces neutres en plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Le débit total du mélange a été fixé à 50 sccm, le pourcentage de débit de SiCl<sub>4</sub> variant de 0 à 100 %. La puissance source et la pression ont été fixées à 1000 W et 5 Pa respectivement. Dans ces conditions, la pression dans le spectromètre de masse atteint 1–2.10<sup>-7</sup> mbar. Comme pour les expériences de caractérisation du plasma SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>, nous avons utilisé des substrats de silicium massif pour évaluer l'influence de la gravure du silicium sur les densités de neutres. La comparaison à un régime sans gravure a été faite en utilisant des substrats de silicium recouverts de SiO<sub>2</sub>. Les substrats étaient refroidis à 0 °C et autopolarisés à -50 V.

La procédure expérimentale a été la suivante. Pour chaque couple de débits de gaz, la vanne de régulation de la pression est fixée de manière à obtenir une pression égale à 5 Pa, le plasma déjà allumé. Un faible débit d'argon est alors ajouté jusqu'à ce que la pression atteigne 5,2 Pa, soit une pression partielle d'argon de 3,8 %. Les spectres d'émission optique sont acquis sur plusieurs gammes de longueur d'onde pour pouvoir enregistrer notamment les raies F 703,7 nm et Ar 750,4 nm. L'injection d'argon est ensuite suspendue, le temps de régler la position de la vanne de laminage pour les nouveaux débits. La pression partielle d'argon est donc constante tout au long de l'expérience pour assurer la validité des conditions actinométriques. Au cours de l'expérience, les pics ioniques d'intérêt ont été enregistrés par le spectromètre de masse en mode d'analyse MID. Nous nous sommes rendus compte que l'intensité du pic d'argon variait au cours de l'enregistrement, ce qui n'était pas attendu car le débit et la pression partielle d'argon sont toujours restés fixes, le débit total SF<sub>6</sub>+SiCl<sub>4</sub> et la pression du mélange étant également constants. Pour prendre en compte ces variations de réponse du spectromètre de masse, que nous n'expliquons pas, nous avons divisé toutes les intensités des pics ioniques par celle du pic d'argon lors du traitement des résultats.

Une seconde série d'expériences a été menée pour mettre en évidence les réactions sur les parois du réacteur. Dans une première étape, un plasma SiCl<sub>4</sub> (1000 W, 5,2 Pa dont 0,2 Pa d'argon, 50 sccm, tension d'autopolarisation -50 V) était allumé pour 10 minutes en présence d'un substrat SiO<sub>2</sub>. Une seconde étape s'ensuivait, consistant en un plasma SF<sub>6</sub> (1000 W, 50 sccm,

pas de tension d'autopolarisation). Durant la deuxième étape, la pression n'était pas régulée, la vanne de laminage restant en position fixe. Des mesures de spectrométrie de masse et de spectroscopie d'émission optique en mode cinétique ont été prises lors de cette étape. Seulement quelques pics ioniques ont été suivis et la vitesse de balayage était augmentée pour atteindre une résolution temporelle meilleure que 5 s. Les spectres d'émission optiques étaient acquis toutes les secondes, et l'expérience a été répétée plusieurs fois pour pouvoir enregistrer toutes les raies d'émission. La tension aux bornes de la jauge Baratron connectée à la chambre de diffusion étaient mesurée toutes les 2 s et l'enregistrement a ensuite été converti en unités de pression. Un faible débit d'argon (6 sccm) a été ajouté au SF<sub>6</sub> et les spectres de masse ont ensuite été normalisés à l'intensité du pic Ar<sup>+</sup>. De même, les intensités de raies d'émission  $I_{F\ 703,7\text{ nm}}$  et  $I_{Cl\ 822\text{ nm}}$  ont été divisées par l'intensité  $I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$  de la raie d'argon. Dans cette série d'expériences, la pression n'était pas contrôlée, donc nous ne pouvions pas nous assurer que la pression partielle d'argon était constante et que les conditions d'actinométrie étaient satisfaites. Néanmoins, la normalisation des résultats a été opérée pour être consistant avec les résultats de la première série d'expériences. De plus, l'information recherchée concernait plutôt pendant l'étape de plasma SF<sub>6</sub> les échelles de temps d'apparition et de disparition des espèces formées .

### 5.2.3 Résultats et discussion

#### Evolution des densités de neutres

##### *Espèces SiF<sub>x</sub>, SiCl<sub>x</sub> et radicaux F*

La figure 5.8 montre l'évolution de l'intensité du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> ( $m/z=85$ ) en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub>. Ce signal est représentatif de la formation de produits de gravure SiF<sub>4</sub>.

En plasma SF<sub>6</sub> pur, les molécules SiF<sub>4</sub> ne sont détectées qu'en présence d'un substrat de silicium. Cependant, en mélange SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>, ces espèces sont également créées avec un substrat SiO<sub>2</sub> (nous avons auparavant vérifié que le signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> était négligeable en l'absence de plasma, c.f. figure 5.7), et leur production atteint son maximum pour 60 % de SiCl<sub>4</sub>. Le signal plus intense mesuré avec un substrat de silicium correspond donc au produit de gravure du silicium SiF<sub>4</sub>. La différence d'intensité de signal entre les deux types de substrat est représentée par une ligne en tirets sur la figure 5.8. L'augmentation du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> de 0 à 10 % semble promouvoir légèrement la vitesse de gravure du silicium. Un effet similaire a été reporté par Coburn [Coburn 94], qui a observé que la gravure du silicium par les atomes de fluor était accélérée par l'addition de Cl<sub>2</sub>. Lorsque le pourcentage de SiCl<sub>4</sub> est encore augmenté, l'excès de SiF<sub>4</sub> diminue progressivement. Au delà de 50 % de SiCl<sub>4</sub>, il n'y a plus d'excès de production d'espèces SiF<sub>4</sub> : ceci indique que le silicium n'est plus gravé par les radicaux F.

Ce résultat est corrélé aux profils de gravure de tranchées d'ouverture 10 µm, obtenus pour des conditions plasma similaires (voir partie 5.1). En comparant, sur les images MEB, les surfaces

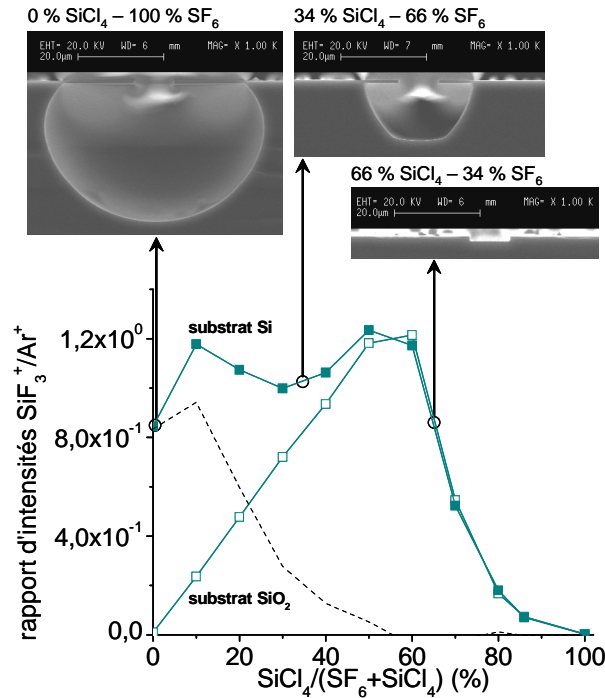


FIG. 5.8 – Intensité du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm). La ligne en tirets représente la différence entre les intensités des signaux SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> obtenus avec un substrat Si et un substrat SiO<sub>2</sub>.

des profils de gravure, nous estimons que la quantité de silicium gravée par le plasma est divisée par 5 entre 0 et 34 % de SiCl<sub>4</sub>. Ceci est cohérent avec l'intensité différentielle du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>, qui est réduite approximativement d'un facteur 4. Pour 66 % de SiCl<sub>4</sub>, la quantité de silicium gravée diminue encore d'un facteur environ 50, il est donc raisonnable de ne plus observer de différence entre les intensités des signaux SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> collectés pour les deux types de substrat. Ainsi, les substrats de silicium sont surtout gravés par les radicaux de fluor, et l'excès de production de molécules SiF<sub>4</sub> est un bon indicateur de la vitesse de gravure.

La consommation de radicaux F pour la gravure du substrat de silicium devrait être visible sur le signal actinométrique  $I_{F\ 703,7\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$ , représenté en figure 5.9. La différence entre les courbes obtenues avec un substrat de silicium et un substrat SiO<sub>2</sub> est très faible, toutefois nous remarquons une plus grande consommation de radicaux F avec une plaque de silicium, jusqu'à 40 % de SiCl<sub>4</sub>. Le rapport d'émission optique est seulement affiché pour un pourcentage de SiCl<sub>4</sub> inférieur à 60 % car l'intensité  $I_{F\ 703,7\text{ nm}}$  n'était pas mesurable au delà de ce point. A noter que nous n'avons pas exploité le signal F<sup>+</sup> mesuré par spectrométrie de masse car ces ions sont issus de l'ionisation dissociative d'un grand nombre de molécules. Ces mesures supportent l'idée selon laquelle les atomes F sont principalement consommés par des réactions avec les espèces SiCl<sub>x</sub> apportées par le gaz SiCl<sub>4</sub>.

Au delà de 60 % de SiCl<sub>4</sub>, la production de molécules SiF<sub>4</sub> décroît. D'autres espèces SiF<sub>x</sub> avec une plus faible proportion de fluor peuvent encore être créées. La figure 5.10 présente le signal



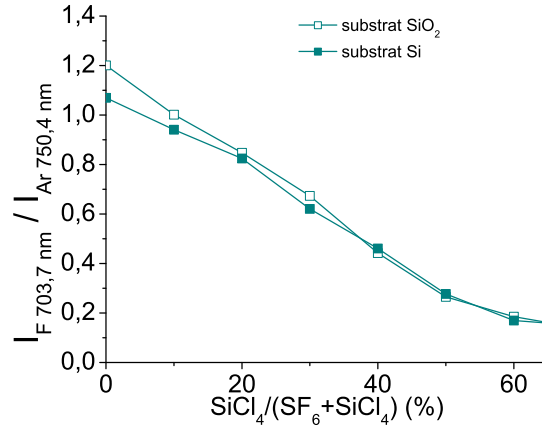


FIG. 5.9 – Rapport d'émission optique  $I_{F\ 703,7\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$  en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm).

ionique SiF<sub>2</sub><sup>+</sup>. Le signal initialement mesuré à  $m/z=66$  a été corrigé pour retirer les contributions isotopiques de SiCl<sup>+</sup> (isotope principal à  $m/z=63$ ) et S<sub>2</sub><sup>+</sup> (isotope principal à  $m/z=64$ ). Les ions SiF<sub>2</sub><sup>+</sup> peuvent être issus à la fois de molécules SiF<sub>4</sub> et de radicaux SiF<sub>2</sub>. En utilisant les données de fragmentation de la molécule SiF<sub>4</sub> obtenues expérimentalement, la portion du signal SiF<sub>2</sub><sup>+</sup> provenant de radicaux SiF<sub>2</sub> peut être estimée. Les signaux résultants sont portés avec les signaux bruts SiF<sub>2</sub><sup>+</sup> sur la figure 5.10. Cela montre que les ions SiF<sub>2</sub><sup>+</sup> proviennent principalement de radicaux SiF<sub>2</sub>, et sont détectés pour de forts pourcentages de SiCl<sub>4</sub>.

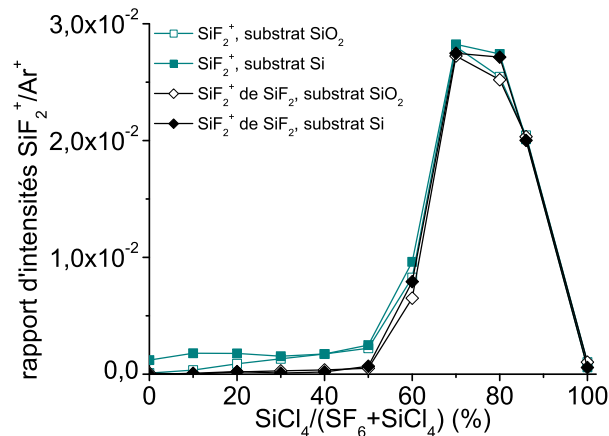


FIG. 5.10 – Intensité du signal SiF<sub>2</sub><sup>+</sup> en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm).

La création d'espèces SiF<sub>4</sub> en plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> devrait se faire au dépend de la concentration de molécules SiCl<sub>4</sub> dans la phase gazeuse. Ces dernières sont principalement détectées en tant qu'ions SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> dans le spectromètre de masse. Sur la figure 5.11, quel que soit le substrat, l'intensité du signal SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> ( $m/z=133$ ) n'est pas significative pour un débit de gaz SiCl<sub>4</sub> inférieur à 60 %, ce qui indique que toutes les molécules SiCl<sub>4</sub> sont dissociées en dessous de ce pourcentage.

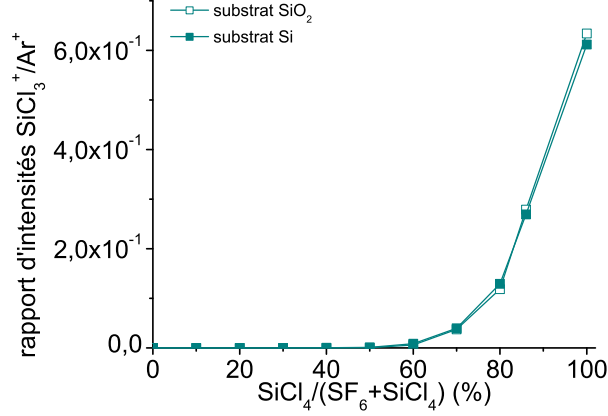


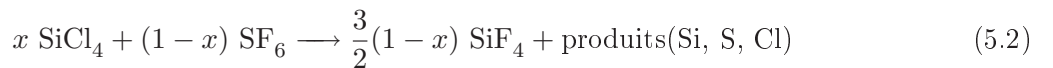
FIG. 5.11 – Intensité du signal SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm).

Aucune molécule SiF<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> n'a été détectée en plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Des ions SiFCl<sub>y</sub><sup>+</sup> ont été détectés en plasma SiCl<sub>4</sub> pur mais l'étaient également avec le plasma éteint (voir figures 5.6 et 5.7). Ces ions sont supposés être créés dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, qui est contaminée par des atomes de fluor. Cette observation indique également que les liaisons Si-Cl peuvent être facilement cassées et remplacées par des liaisons Si-F.

En résumé, nous avons mesuré la formation de molécules SiF<sub>4</sub> en plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Jusqu'à 60 % de SiCl<sub>4</sub>, le taux de production d'espèces SiF<sub>4</sub> augmente. Pour des pourcentages plus élevés, la concentration de molécules SiF<sub>4</sub> diminue, au bénéfice d'espèces SiF<sub>x</sub> avec  $x < 4$ . Le fait que les molécules SiCl<sub>4</sub> sont toutes dissociées en dessous de 60 % de SiCl<sub>4</sub> et que l'intensité de la raie d'émission  $I_{F\ 703,7\ \text{nm}}$  n'est plus détectée pour de plus hauts pourcentages nous permet d'avancer l'hypothèse suivante : pour des pourcentages de débits de gaz SiCl<sub>4</sub> compris entre 0 et 60 %, la production de molécules SiF<sub>4</sub> est limitée par la quantité d'espèces Si apportées par le gaz SiCl<sub>4</sub>. Pour de plus grands pourcentages de SiCl<sub>4</sub>, cette production est limitée par la quantité de radicaux F apportée par le gaz SF<sub>6</sub>. En fonction de la nature des espèces réactives limitantes, des réactions globales peuvent être écrites pour la formation de molécules SiF<sub>4</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) :



lorsque la production de molécules SiF<sub>4</sub> est limitée par la concentration de SiCl<sub>4</sub>.



lorsque la production de molécules SiF<sub>4</sub> est limitée par la concentration de SF<sub>6</sub>. Nous verrons plus loin que, parmi les produits, nous détectons les espèces SF<sub>5</sub>Cl, ClF, Cl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>F/S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

La production maximale de molécules SiF<sub>4</sub> est obtenue pour  $x = \frac{3}{2}(1 - x)$ , c'est-à-dire  $x = 0,6$ . Ce rapport stoechiométrique est tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux sur l'intensité du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>. Dans les paragraphes suivants, nous verrons comment la consommation de radicaux F impacte la concentration d'espèces SF<sub>x</sub> et la création de nouvelles espèces.

### Espèces SF<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>

La figure 5.12 présente l'évolution des intensités des signaux SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, SF<sub>4</sub><sup>+</sup> et SF<sub>3</sub><sup>+</sup>. En plasma SF<sub>6</sub> pur, les ions SF<sub>5</sub><sup>+</sup> sont supposés provenir principalement de l'ionisation dissociative des molécules SF<sub>6</sub> (voir partie 4.2.2). En mélanges SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>, ces ions peuvent également être issus de la molécule stable SF<sub>5</sub>Cl, qui a été identifiée par la présence d'ions SF<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup>. En utilisant les données de fragmentation de la littérature [Harland 69] et les intensités de signaux SF<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup> mesurées (voir figure 5.13), le signal SF<sub>5</sub><sup>+</sup> ( $m/z=127$ ) a pu être corrigé. La figure 5.12(a) montre le signal SF<sub>5</sub><sup>+</sup> brut ainsi que le signal correspondant aux molécules SF<sub>6</sub>.

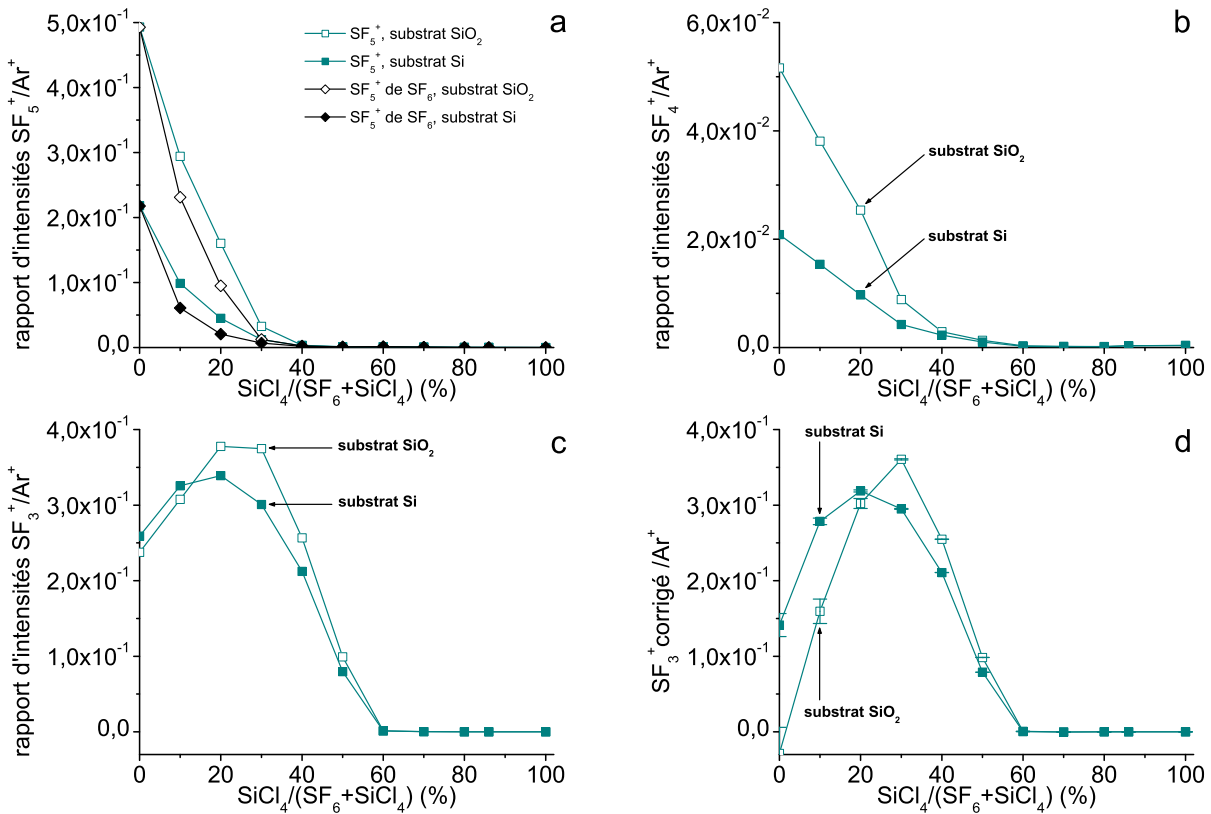


FIG. 5.12 – Intensité des signaux (a) SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, (b) SF<sub>4</sub><sup>+</sup>, (c) SF<sub>3</sub><sup>+</sup> en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm). Le signal SF<sub>5</sub><sup>+</sup> brut est représenté avec le signal corrigé représentatif des molécules SF<sub>6</sub>. Le signal SF<sub>3</sub><sup>+</sup> brut a été corrigé en (d) pour ne représenter que les radicaux SF<sub>4</sub> (des barres d'erreur sont ajoutées).

Le signal SF<sub>4</sub><sup>+</sup> (c.f. figure 5.12(b)) suit une tendance similaire à celle de l'ion SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, sauf qu'il décroît moins rapidement avec le pourcentage de SiCl<sub>4</sub>. Les ions SF<sub>4</sub><sup>+</sup> peuvent être issus de molécules SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>Cl et SF<sub>4</sub>, mais la contribution des molécules SF<sub>6</sub> reste majoritaire. Le signal

SF<sub>3</sub><sup>+</sup> suit en revanche une évolution différente. Les ions SF<sub>3</sub><sup>+</sup> peuvent aussi être issus de molécules SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>Cl et SF<sub>4</sub>. D'autres espèces SF<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> (par exemple SF<sub>3</sub>Cl), qui pourraient contribuer au signal SF<sub>3</sub><sup>+</sup>, ont été négligées car aucun ion de plus grande masse n'a été détecté. Ainsi le signal brut SF<sub>3</sub><sup>+</sup> ( $m/z=89$ ), représenté en figure 5.12(c), a été corrigé en retirant la contribution de SF<sub>5</sub>Cl [Harland 69] et SF<sub>6</sub> (données de fragmentation du gaz SF<sub>6</sub> mesurées expérimentalement) pour ne refléter que le comportement des radicaux SF<sub>4</sub> en figure 5.12(d).

Avec un substrat de silicium massif, il y a initialement une plus grande concentration d'espèces SF<sub>4</sub> au détriment de SF<sub>6</sub>. Cet effet, que nous avons déjà observé en partie 4.2.2, est dû à la consommation d'atomes de fluor pour la gravure du silicium, qui résulte en une plus faible probabilité de recombinaison des radicaux SF<sub>x</sub>. Avec l'augmentation du pourcentage de SiCl<sub>4</sub>, la concentration de molécules SF<sub>6</sub> diminue rapidement, l'intensité du signal SF<sub>5</sub><sup>+</sup> étant négligeable au delà de 30 % de SiCl<sub>4</sub>. L'intensité du signal SF<sub>3</sub><sup>+</sup> corrigé augmente tout d'abord jusqu'à 30 %, puis diminue et devient très faible après 60 % de SiCl<sub>4</sub>. Cette augmentation de la densité de SF<sub>4</sub> par rapport à celle de SF<sub>6</sub> doit certainement être liée à la consommation de radicaux fluor.

En considérant la réaction globale (5.1), nous déduisons d'après la loi de conservation de la masse que les produits contiennent  $(1-x)$  atomes S et  $(6(1-x) - 4x)$  atomes F, puisque  $4x$  atomes F sont utilisés pour créer des molécules SiF<sub>4</sub>. La concentration de radicaux SF<sub>4</sub> devrait être maximale lorsque  $6(1-x) - 4x = 4(1-x)$ , c'est-à-dire  $x = 0,33$ . Ce rapport est en accord avec la concentration maximale d'espèces SF<sub>4</sub> mesurée pour 30 % de SiCl<sub>4</sub> dans le cas d'un substrat oxydé.

Le signal ionique SF<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup> ( $m/z=143$ ), montré en figure 5.13, est représentatif des molécules SF<sub>5</sub>Cl [Harland 69]. La formation de ces espèces est favorisée pour de faibles pourcentages de SiCl<sub>4</sub> et avec un substrat SiO<sub>2</sub>, similairement à la concentration des molécules SF<sub>6</sub>.

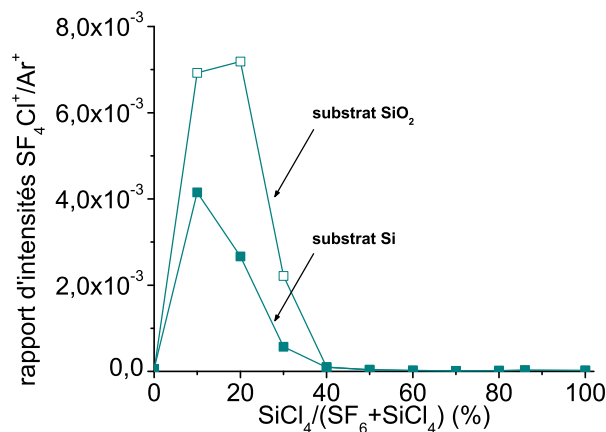


FIG. 5.13 – Intensité du signal SF<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup> en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm).

La figure 5.14 présente le signal ionique mesuré à  $m/z=83$ . Ce pic est attribué aux ions

S<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, qui peuvent provenir soit de radicaux S<sub>2</sub>F ou de l'ionisation dissociative de molécules S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Ces espèces ont toutes deux été détectées en plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> en présence d'un matériau consommateur de fluor (silicium ou tungstène) [Snijkers 91].

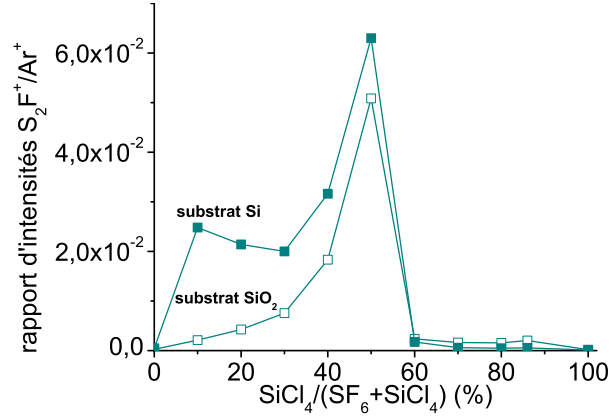


FIG. 5.14 – Intensité du signal S<sub>2</sub>F<sup>+</sup> en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm).

Même si la littérature sur le spectre de fragmentation de S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> est disponible [Kuczkowski 63], nous ne sommes pas parvenus à discriminer la part des espèces S<sub>2</sub>F et S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> dans l'intensité du signal S<sub>2</sub>F<sup>+</sup> car le signal mesuré à  $m/z=102$ , normalement attribué à l'ion S<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>, peut également correspondre à l'ion SCl<sub>2</sub><sup>+</sup>. L'examen de l'intensité relative des signaux collectés à  $m/z=104$ , 106 semble en effet indiquer que le signal à  $m/z=102$  reflète plutôt la contribution de l'ion SCl<sub>2</sub>. Le calcul de la contribution de S<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup> est entaché d'erreurs, notamment par la présence d'ions SiF<sub>4</sub><sup>+</sup> à  $m/z=104$ . Au final, nous préférons donc considérer que le signal collecté à  $m/z=83$  est attribué aux espèces S<sub>2</sub>F/S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Les espèces S<sub>2</sub>F et S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> sont formées à partir de précurseurs SF<sub>*x*</sub> avec  $x \leq 2$  [St-Onge 95]. Les réactions à trois corps possibles incluent :



où  $M$  est un troisième corps qui n'intervient pas dans la réaction.

Des réactions en phase gazeuse avec des radicaux SF peuvent convertir S<sub>2</sub>F en S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, et inversement :



La détection de radicaux SF est très difficile avec notre spectromètre de masse, car le signal

SF<sup>+</sup> peut provenir de plusieurs espèces neutres, telles que SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>Cl, SF<sub>4</sub>, SF<sub>2</sub> et même S<sub>2</sub>F et S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Cependant, lorsque l'on compare l'évolution des concentrations de radicaux SF<sub>4</sub> par rapport aux molécules SF<sub>6</sub>, on peut logiquement s'attendre à un décalage vers des espèces SF<sub>x</sub> à plus faible rapport de fluor au fur et à mesure que le pourcentage de SiCl<sub>4</sub> augmente. De plus, en considérant de nouveau la réaction (5.1), nous estimons que les concentrations d'espèces SF<sub>2</sub> et SF devraient être maximales pour  $x = 0,5$  et  $x = 0,55$  respectivement. Par conséquent, le maximum de concentration d'espèces S<sub>2</sub>F/S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> mesuré à 50 % de SiCl<sub>4</sub> est cohérent avec les résultats précédents. D'autre part, le plus fort taux de production de ces espèces en présence d'un substrat de silicium supporte l'idée selon laquelle les radicaux de fluor ne sont pas des précurseurs nécessaires à leur formation.

Des espèces S<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> stables peuvent être créées en plasmas SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>. La figure 5.15 montre les signaux ioniques S<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> et S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, détectés respectivement à  $m/z=99$  et 134. L'intensité du signal mesurée à  $m/z=134$  a été corrigée pour retirer la contribution isotopique de SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, et la contribution de SiCl<sub>2</sub><sup>+</sup> (principal isotope à  $m/z=98$ ) a été retirée de l'intensité du signal mesuré à  $m/z=99$ .

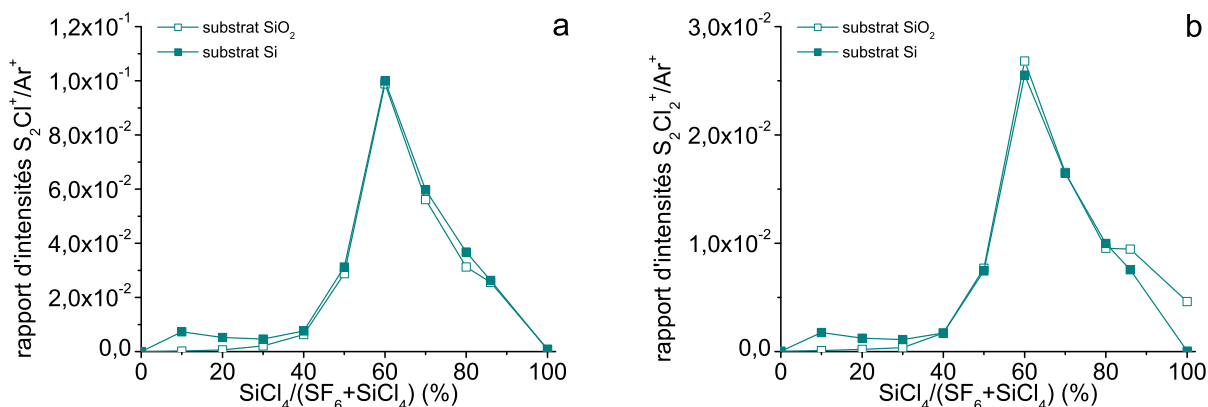


FIG. 5.15 – Intensité des signaux (a) S<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> et (b) S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm).

Les ions S<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> et S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> apparaissent tous deux dans le spectre de fragmentation de S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [NIST 08] et l'évolution de leur signal est très similaire. C'est pourquoi, nous supposons qu'ils reflètent le comportement des molécules S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La production d'espèces S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est légèrement augmentée quand un substrat de silicium est gravé. La position des maxima d'intensités pour S<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> et S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> à 60 % de SiCl<sub>4</sub> coïncide avec l'extinction des intensités des signaux SF<sub>x</sub><sup>+</sup> et S<sub>2</sub>F<sup>+</sup>. En fait, l'excès de molécules SiCl<sub>4</sub> consomme la majorité des radicaux F pour produire des espèces SiF<sub>x</sub>. Les atomes de soufre ont alors une plus faible probabilité de se recombinaison avec des atomes de fluor, et peuvent réagir avec des atomes ou des molécules de chlore pour former S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Espèces Cl<sub>2</sub> et ClF**

La formation de molécules Cl<sub>2</sub> est attestée par la présence d'ions Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> dans le spectromètre de masse. La figure 5.16 montre le signal isotopique collecté à  $m/z=74$ , qui n'est pas affecté par le signal SF<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z=70$ ).

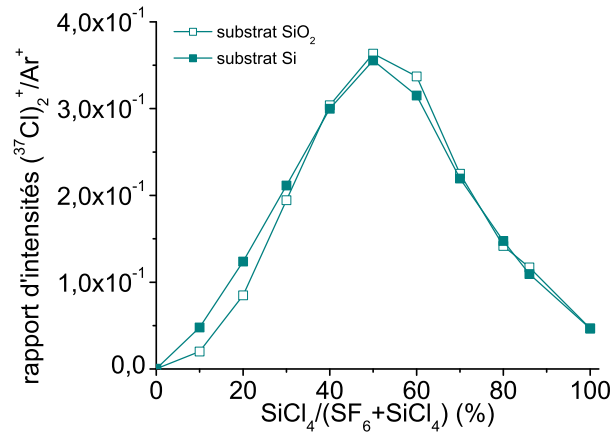


FIG. 5.16 – Intensité du signal ( $^{37}\text{Cl}$ )<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z=74$ ) en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm).

Lorsque le pourcentage de SiCl<sub>4</sub> augmente, la concentration de molécules Cl<sub>2</sub> croît jusqu'à 50 % de SiCl<sub>4</sub>, puis diminue. Pour de faibles pourcentages de SiCl<sub>4</sub> dans le mélange injecté, les molécules SiCl<sub>4</sub> sont toutes dissociées pour produire des espèces SiF<sub>4</sub>. Ces réactions libèrent des atomes Cl qui à leur tour peuvent se recombinaison en Cl<sub>2</sub>. Ainsi, il est logique de mesurer une hausse de l'intensité du signal Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> tant que le pourcentage de SiCl<sub>4</sub> va de 0 à 50 %. La baisse de l'intensité du signal Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> qui suit peut être due à plusieurs facteurs. De 50 à 86 % de SiCl<sub>4</sub>, la réactivité des atomes S avec Cl ou Cl<sub>2</sub> devient très forte puisque des molécules S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont détectées (figure 5.15). De plus, les molécules SiCl<sub>4</sub> commencent à être détectées pour 60 % de SiCl<sub>4</sub> et leur concentration augmente quand le mélange injecté tend vers SiCl<sub>4</sub> pur. La plus faible intensité du signal Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> détectée pour 100 % de SiCl<sub>4</sub> peut donc être corrélée à la diminution du taux de dissociation des molécules SiCl<sub>4</sub>.

La figure 5.17 présente le signal ionique collecté à  $m/z=56$ , qui est attribué aux ions  $^{37}\text{ClF}^+$ . Ce signal est plus faible que celui mesuré à  $m/z=54$ , qui est commun à la contribution des ions SF<sub>4</sub><sup>2+</sup>.

Les ions ClF<sup>+</sup> sont supposés être issus des espèces ClF, qui ont été reportées comme espèces dominantes dans des décharges micro-ondes F<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> [Coburn 94]. De plus, nous ne détectons pas d'ions de plus grand rapport  $m/z$  qui pourraient prouver la présence de molécules ClF<sub>3</sub> par exemple. Dans nos conditions expérimentales, les espèces ClF se forment de préférence sans substrat de silicium. Leur production atteint un maximum autour de 20–30 % de SiCl<sub>4</sub> et devient très faible au delà de 50 % de SiCl<sub>4</sub>.

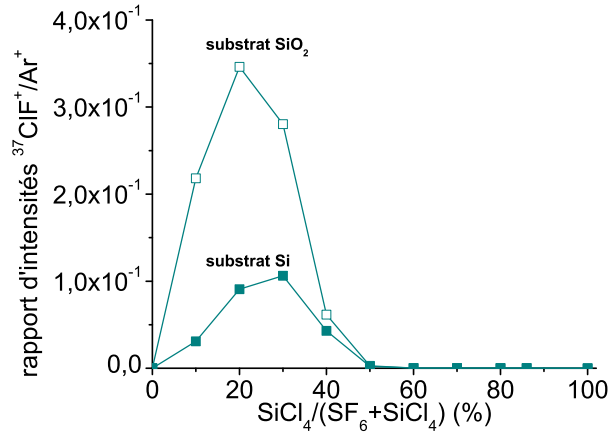


FIG. 5.17 – Intensité du signal <sup>37</sup>ClF<sup>+</sup> ( $m/z=56$ ) en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm).

Les espèces ClF peuvent être générées par des réactions en phase gazeuse entre Cl<sub>2</sub> et des atomes F [Nordine 74] :



Elles peuvent également être créées par des recombinaisons à trois corps entre Cl et F. Dans les deux cas, la formation de ces espèces requiert des radicaux fluor, ce qui explique le taux de production plus élevé en l'absence de substrat de silicium et pour de faibles pourcentages de SiCl<sub>4</sub>.

En conclusion, les mesures de spectrométrie de masse ont montré la présence de nombreuses espèces neutres en plasmas SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>. La forte réactivité des radicaux de fluor avec les espèces SiCl<sub>x</sub> contribue à la création de molécules SF<sub>5</sub>Cl et ClF pour de faibles pourcentages de SiCl<sub>4</sub>. Au delà de 40 % de SiCl<sub>4</sub>, les molécules SF<sub>6</sub> et les radicaux SF<sub>4</sub> sont en faible concentration, aussi nous supposons que la plupart des espèces SF<sub>x</sub> sont présentes en tant que S, SF et SF<sub>2</sub>, qui sont des précurseurs pour la formation des espèces S<sub>2</sub>F/S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. La production de molécules Cl<sub>2</sub> augmente jusqu'à 50 % de SiCl<sub>4</sub>, puis au-dessus de ce pourcentage les atomes Cl ou les molécules Cl<sub>2</sub> réagissent rapidement avec les atomes S pour former des espèces S<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> telles que S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Finalement, la dissociation des molécules SiCl<sub>4</sub> et les recombinaisons d'atomes Cl en Cl<sub>2</sub> devrait expliquer la concentration significative de molécules Cl<sub>2</sub> mesurée en plasma SiCl<sub>4</sub> pur.

Dans la partie suivante, une seconde série d'expériences est présentée pour mettre en évidence les réactions qui se produisent aux surfaces, en particulier sur les parois du réacteur.



## Réactions de surface

Comme expliqué en détail dans la partie 5.2.2, des mesures de spectrométrie de masse et d'émission optique ont été acquises au cours d'une étape de plasma SF<sub>6</sub> suivant une étape de plasma SiCl<sub>4</sub>. Des substrats recouverts d'oxyde ont été utilisés pour protéger le porte-substrat et aucune tension d'autopolarisation n'était appliquée pendant l'étape de plasma SF<sub>6</sub>. La vanne de laminage était en position fixe et les variations de pression étaient également enregistrées. Les résultats expérimentaux sont présentés en figure 5.18.

### Observations

La figure 5.18(a) montre une augmentation de la pression, initialement de 5,2 Pa avant allumage du plasma, à 11 Pa pendant les cinq premières minutes de l'étape de plasma SF<sub>6</sub>. Cette hausse de la pression indique qu'un film se désorbe des parois du réacteur due à l'action des radicaux et des ions créés dans le plasma SF<sub>6</sub>. Un essai supplémentaire a été réalisé avec une plaque de silicium massif durant l'étape de plasma SiCl<sub>4</sub> puis la plaque a été retirée du réacteur et une autre plaque, oxydée cette fois, a été positionnée avant l'étape de plasma SF<sub>6</sub> : nous avons observé les mêmes tendances au niveau de l'évolution de la pression, ce qui prouve bien que le film s'était principalement déposé sur les parois du réacteur.

La figure 5.18(b) représente l'évolution des rapports d'émission optique  $I_{F\ 703,7\ \text{nm}}/I_{Ar\ 750,4\ \text{nm}}$  et  $I_{Cl\ 822\ \text{nm}}/I_{Ar\ 750,4\ \text{nm}}$ . Dès que le plasma SF<sub>6</sub> est allumé, l'émission en provenance d'atomes de chlore est détectée, tandis qu'aucune émission significative venant d'atomes de fluor n'est mesurée. Le rapport d'émission optique  $I_{Cl\ 822\ \text{nm}}/I_{Ar\ 750,4\ \text{nm}}$  est stable pour les 100 premières secondes, puis augmente durant les 50 s suivantes. De 150 s à 180 s, il chute d'un facteur 10. Ensuite, la diminution est beaucoup plus lente (voir la courbe grise en figure 5.18(b)), et nous estimons que la raie d'émission disparaît autour de 400 s. Le rapport d'émission optique  $I_{F\ 703,7\ \text{nm}}/I_{Ar\ 750,4\ \text{nm}}$  commence à augmenter à partir de 120 s et se stabilise autour de 400 s. La soudaine hausse suivie de la chute du rapport  $I_{F\ 703,7\ \text{nm}}/I_{Ar\ 750,4\ \text{nm}}$  entre 170 s et 230 s n'est pas bien comprise, et pourrait être liée à la diminution de la pression et la transition d'un plasma chloré à un plasma fluoré.

De nombreuses espèces sont créées et détectées par le spectromètre de masse pendant l'étape de plasma SF<sub>6</sub>. La figure 5.18(c) montre une augmentation abrupte des intensités des signaux SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> et surtout SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> dès l'allumage du plasma. Le signal SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> atteint son maximum d'intensité à environ 80 s, alors que pour le signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> le pic d'intensité est obtenu à 140 s. Alors que l'intensité du signal SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> diminue, des signaux ioniques S<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> et S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> commencent à être détectés (voir figure 5.18(d)), indiquant que des molécules S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont formées. Les intensités des signaux S<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> et S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> augmentent jusqu'à 140 s, puis diminuent pour devenir négligeables au delà de 250 s. Le signal des ions S<sub>2</sub>F<sup>+</sup> commence à croître à partir de 120 s, simultanément au rapport  $I_{F\ 703,7\ \text{nm}}/I_{Ar\ 750,4\ \text{nm}}$ . La production d'espèces S<sub>2</sub>F/S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> est maximale à 180 s, puis chute rapidement. Le signal SF<sub>3</sub><sup>+</sup>, dont l'intensité avait fortement diminué à l'allumage

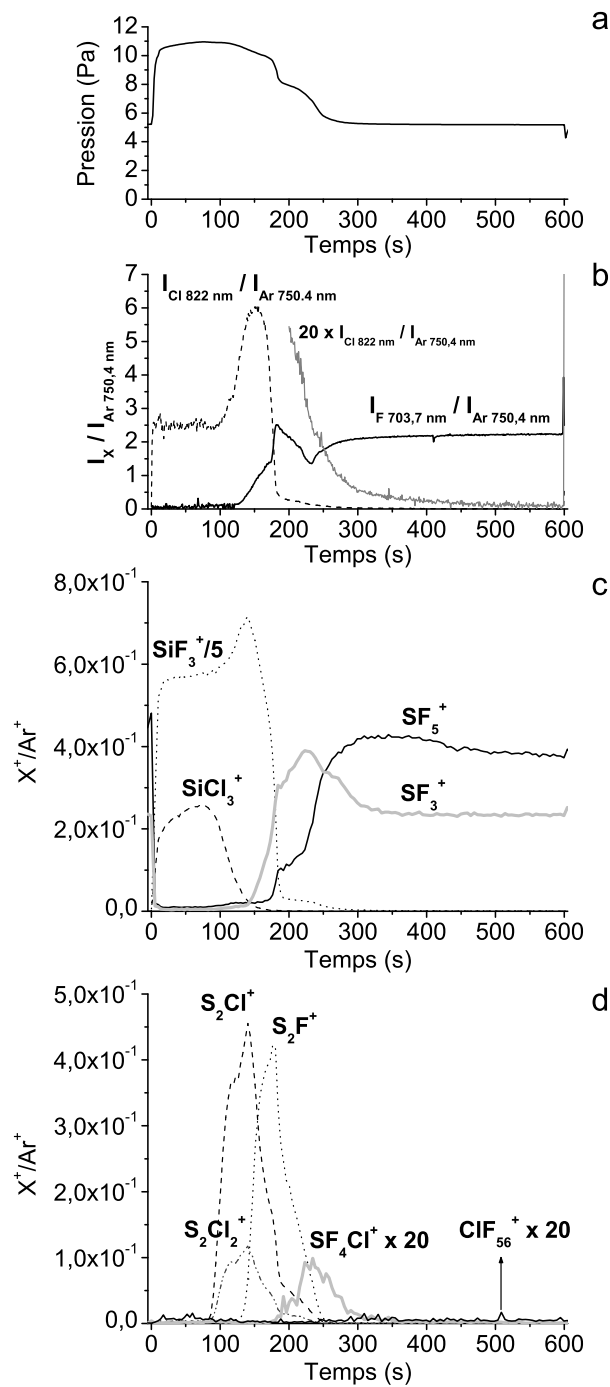


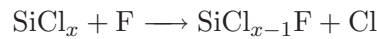
FIG. 5.18 – Evolution cinétique (a) de la pression, (b) des rapports d'émission optique  $I_{F\ 703,7\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$  et  $I_{Cl\ 822\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$ , (c) des signaux  $SiF_3^+$ ,  $SiCl_3^+$ ,  $SF_5^+$  et  $SF_3^+$ , (d) des signaux  $S_2F^+$ ,  $S_2Cl^+$ ,  $S_2Cl_2^+$ ,  $SF_4Cl^+$  et  $ClF^+$  au cours de l'étape de plasma SF<sub>6</sub> (1000 W, 50 sccm) suivant une étape de plasma SiCl<sub>4</sub>.

du plasma, connaît de nouveau une augmentation de son intensité 10 s après celle du rapport  $I_{\text{F } 703,7 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750,4 \text{ nm}}$ . Elle est rapidement suivie par l'augmentation de l'intensité du signal SF<sub>5</sub><sup>+</sup>. Le délai entre l'apparition des deux espèces SF<sub>x</sub><sup>+</sup> indique que des radicaux SF<sub>4</sub> sont formés précédemment aux molécules SF<sub>6</sub>. Enfin, le signal SF<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup> détecté prouve que des molécules SF<sub>5</sub>Cl sont créées à partir de 180 s. La décroissance de ce signal est assez lente et pourrait être corrélée à la présence résiduelle d'atomes de chlore dans le réacteur.

### Schémas réactionnels

Des schémas réactionnels peuvent être proposés pour les étapes de plasma SiCl<sub>4</sub> et SF<sub>6</sub>. Lorsque le plasma SF<sub>6</sub> est déclenché, nous ne détectons pas d'atomes de fluor dans la phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique, et les intensités des signaux SF<sub>5</sub><sup>+</sup> et SF<sub>3</sub><sup>+</sup> sont très faibles (50 fois plus faibles qu'avant l'allumage du plasma). De plus, aucun ion S<sub>2</sub>F<sup>+</sup> n'est détecté, ce qui suggère que les concentrations des précurseurs des espèces S<sub>2</sub>F/S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, à savoir les radicaux SF et SF<sub>2</sub>, sont également très faibles. Par conséquent, il semble que la plupart des molécules SF<sub>6</sub> sont complètement dissociées au tout début de l'étape de plasma SF<sub>6</sub>. En fait, les radicaux F, créés suite à la dissociation par impact électronique des espèces SF<sub>x</sub>, sont entièrement consommés pour réagir avec les espèces déposées sur les parois du réacteur pendant l'étape de plasma SiCl<sub>4</sub>. Ces réactions libèrent des molécules SiCl<sub>4</sub> et SiF<sub>4</sub>, qui contribuent à la hausse observée de la pression.

La gravure du film déposé devrait être initiée par l'incorporation d'atomes F et le remplacement d'atomes Cl. Un tel phénomène a été observé lors de l'exposition de films SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> à un plasma SF<sub>6</sub> [Ullal 02a, Kogelschatz 04]. Puisque nous ne mesurons pas une intensité de signal ClF<sup>+</sup> significative (voir figure 5.18(d)), nous supposons une substitution directe des liaisons Si-Cl par des liaisons Si-F :



Les atomes de chlore pourraient être libérés en phase gazeuse, comme l'indiquent les mesures OES, mais leur concentration doit rester assez faible durant les 100 premières secondes, car nous ne détectons pas de molécules S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les résultats expérimentaux suggèrent plutôt que les atomes de chlore réagissent préférentiellement avec les espèces SiCl<sub>x</sub> riches en chlore à la surface du film pour former des molécules SiCl<sub>4</sub>, qui sont volatiles à 5 Pa. En même temps, le silicium du film est progressivement gravé et recyclé dans la phase plasma sous forme de molécules SiF<sub>4</sub>.

Au fur et à mesure que la fluoration du film progresse, les atomes de chlore ont une plus faible probabilité de réagir avec des sites SiCl<sub>x</sub> pour former des espèces volatiles. Ceci explique la plus courte durée de production des molécules SiCl<sub>4</sub> comparée à celle des molécules SiF<sub>4</sub>. L'augmentation du rapport d'émission optique  $I_{\text{Cl } 822 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750,4 \text{ nm}}$  est synchrone avec l'augmentation des intensités des signaux S<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> et S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>. Cela indique que plus d'atomes de chlore sont libérés dans la phase plasma et peuvent réagir avec des atomes de soufre pour former des espèces S<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> telles que S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

A partir de 140 s, la fluoration du film est achevée et la concentration d'espèces SiF<sub>4</sub> diminue. Dès lors, les atomes de chlore ainsi que les molécules S<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> voient leur concentration chuter rapidement. Ensuite, les ions S<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, SF<sub>3</sub><sup>+</sup>, SF<sub>5</sub><sup>+</sup> et SF<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup> sont successivement détectés dans le spectromètre de masse : de radicaux insaturés nous nous approchons progressivement des conditions du plasma SF<sub>6</sub> pur. La stabilisation de la pression, du rapport d'émission optique  $I_{F\ 703,7\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$  ainsi que des intensités des signaux SF<sub>3</sub><sup>+</sup> et SF<sub>5</sub><sup>+</sup> autour de 400 s sont de bons indicateurs du retrait complet du film déposé sur les parois du réacteur.

Le silicium déposé au cours de l'étape de plasma SiCl<sub>4</sub> est principalement converti en molécules volatiles SiF<sub>4</sub> pendant l'étape de plasma SF<sub>6</sub>. L'intensité mesurée pour le signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> aurait également été obtenue en plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> avec plusieurs dizaines de sccm de SiCl<sub>4</sub>. Ce débit équivalent de gaz SiCl<sub>4</sub>, amené pour une durée de 180 s (au delà de 180 s l'intensité du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> devient négligeable), correspond à la quantité d'espèces SiCl<sub>x</sub> polymérisées sur les parois du réacteur [Bruno 87]. L'épaisseur de ce film peut alors être approximativement estimée, connaissant la surface interne des parois, à quelques centaines de nanomètres. La croissance d'un film SiCl<sub>x</sub> épais est possible car la dissociation et l'ionisation des molécules SiCl<sub>4</sub> par impact électronique crée des espèces qui ont tendance à se déposer, comme SiCl, Si, SiCl<sup>+</sup> et Si<sup>+</sup> [Cunge 05]. Si la concentration atomique de chlore était plus élevée dans le plasma SiCl<sub>4</sub>, le silicium serait recyclé en tant qu'espèces volatiles SiCl<sub>2</sub> et SiCl<sub>4</sub>, et les parois du réacteur resteraient propres [Cunge 05].

Cette seconde série d'expériences a montré l'importance des réactions sur les parois du réacteur entre les radicaux F incidents et les espèces SiCl<sub>x</sub> adsorbées. Des mécanismes pour le dépôt du film de type SiCl<sub>x</sub> et sa gravure en plasma SF<sub>6</sub> ont été proposés et sont illustrés en figure 5.19. Dans les plasmas SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>, le dépôt d'espèces SiCl<sub>x</sub> sur les surfaces et leur gravure par les radicaux F se produisent simultanément. C'est pourquoi, nous croyons que la polymérisation des espèces SiCl<sub>x</sub> sur les surfaces est limitée pour de faibles pourcentages de SiCl<sub>4</sub>.

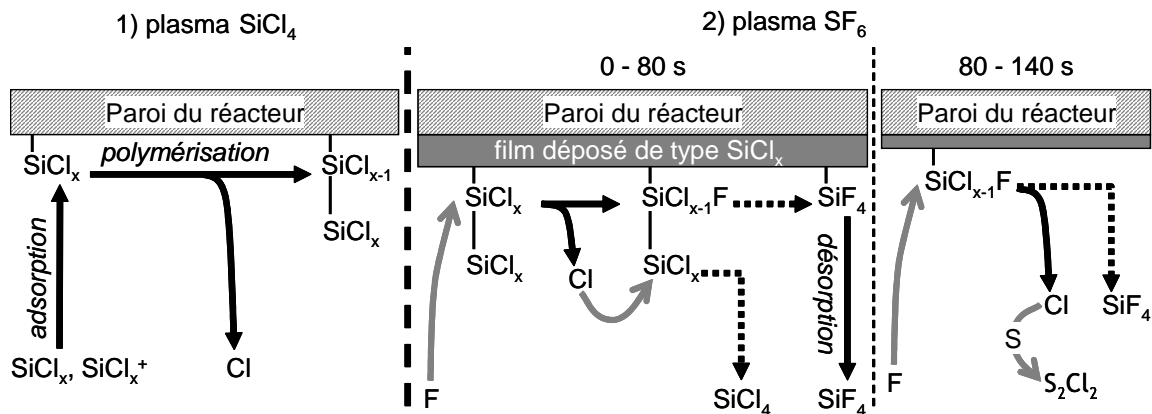


FIG. 5.19 – Schémas réactionnels pendant l'étape de plasma SiCl<sub>4</sub> et pour les premières 140 s de l'étape de plasma SF<sub>6</sub> qui s'ensuit.

### Corrélation aux caractéristiques de gravure en plasmas SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>

Les radicaux de fluor créés dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> réagissent rapidement avec les espèces SiCl<sub>x</sub>, notamment sur les surfaces. Par conséquent, la concentration atomique de fluor disponible pour la gravure du substrat de silicium est réduite. Ceci explique la chute rapide de la vitesse de gravure du silicium avec l'augmentation du pourcentage de SiCl<sub>4</sub>. L'augmentation du degré d'anisotropie avec la teneur en SiCl<sub>4</sub> dans le mélange injecté est sans doute liée à la présence d'atomes de chlore adsorbés à la surface du silicium, lesquels réagissent plus efficacement avec le silicium en présence de bombardement ionique. Nous n'avons pas effectué de mesures actinométriques sur les raies atomique de chlore (qui nécessiteraient l'utilisation d'un autre gaz rare comme le xenon), mais les mesures par spectrométrie de masse montrent une forte densité de molécules Cl<sub>2</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Ces molécules pourraient participer à l'effet de gravure assistée par les ions et donc à l'amélioration de l'anisotropie. Dans nos conditions expérimentales, l'énergie des ions est trop faible (tension d'autopolarisation de -50 V) pour parvenir à une vitesse de gravure substantielle en plasma riche en SiCl<sub>4</sub>. De plus, la seconde série d'expériences suggère que la densité atomique de chlore en plasma SiCl<sub>4</sub> est limitée car un effet de polymérisation sur les parois du réacteur est observé. Les espèces SiCl<sub>x</sub>, dont la concentration doit être importante pour des pourcentages de SiCl<sub>4</sub> supérieurs à 60 %, ont également tendance à se déposer à la surface du silicium et bloquer la gravure. Au final, dans notre configuration, l'ajout de SiCl<sub>4</sub> à SF<sub>6</sub> limite la vitesse de gravure plus qu'il n'améliore l'anisotropie.

### 5.3 Conclusions

En plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>, les radicaux de fluor sont principalement consommés pour réagir avec les espèces SiCl<sub>x</sub>. Ces réactions peuvent avoir lieu sur les surfaces telles que les parois du réacteur, et libèrent des molécules SiF<sub>4</sub> dans la phase gazeuse. A cause de cette forte réactivité, d'une part les molécules SiCl<sub>4</sub> sont toutes dissociées pour des pourcentages de gaz SiCl<sub>4</sub> injecté inférieurs à 60 %, et d'autre part la concentration de radicaux fluor dans le plasma est diminuée, entraînant une réduction de la vitesse de gravure du substrat de silicium. Ces réactions rapides ont également un impact sur les concentrations des espèces SF<sub>x</sub> et sur la création de nouvelles espèces. Pour de faibles pourcentages de SiCl<sub>4</sub>, nous avons mesuré la formation de molécules ClF et SF<sub>5</sub>Cl. Au fur et à mesure que le pourcentage de SiCl<sub>4</sub> augmente, les espèces SF<sub>x</sub> sont de plus en plus dissociées et des espèces S<sub>2</sub>F/S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> se forment. Les atomes de chlore, issus à la fois de la dissociation des espèces SiCl<sub>x</sub> et des réactions de substitution de liaisons Si-Cl par des liaisons Si-F, se recombinaient en Cl<sub>2</sub> et peuvent aussi réagir avec les atomes de soufre, générant des espèces S<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> telles que S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nous pensons que la formation de molécules Cl<sub>2</sub> en plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> peut notamment jouer en faveur d'une amélioration de l'anisotropie des profils. D'autres diagnostics seraient utiles pour évaluer la concentration atomique de chlore dans le plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>.

# Chapitre 6

## Gravures en chimie plasma

### $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{SiCl}_4$

#### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Gravure du silicium par plasma <math>\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{SiCl}_4</math></b>	<b>110</b>
<b>6.2</b>	<b>Etude de la passivation par plasma <math>\text{SiCl}_4/\text{O}_2</math></b>	<b>115</b>
6.2.1	Evaluation de la capacité de passivation par plasma $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$	116
6.2.2	Analyses <i>ex situ</i> d'un film déposé par plasma $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ , évolution de ses caractéristiques après exposition à un plasma $\text{SF}_6$	120
<b>6.3</b>	<b>Développement de procédés alternés <math>\text{SF}_6\text{-SiCl}_4/\text{O}_2</math></b>	<b>126</b>
6.3.1	Premiers essais : alternance de quelques étapes de plasma $\text{SF}_6$ et de plasma $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$	126
6.3.2	Procédés pulsés $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4\text{-SiCl}_4/\text{O}_2$	131
<b>6.4</b>	<b>Conclusions</b>	<b>134</b>

---

L'étude de la gravure du silicium par plasma  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  a montré que l'ajout de  $\text{SiCl}_4$  à  $\text{SF}_6$  contribue à diminuer fortement la vitesse de gravure du silicium, et dans une moindre mesure, à améliorer l'anisotropie des profils. Cet effet a été expliqué par la forte réactivité des radicaux de fluor avec les espèces  $\text{SiCl}_x$  générées dans le plasma.

Le travail présenté dans ce chapitre a pour but d'évaluer les possibilités de gravure profonde du silicium en plasma de chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{SiCl}_4$ . La première partie analyse l'impact de l'ajout de  $\text{SiCl}_4$  au mélange  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  sur les caractéristiques de gravure du silicium. La seconde partie est consacrée à l'étude de la passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ , et se poursuit enfin sur le développement de procédés alternés  $\text{SF}_6\text{-SiCl}_4/\text{O}_2$ .

## 6.1 Gravure du silicium par plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>

L'objectif initial des études sur le plasma de mélange SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> était d'évaluer si, à température cryogénique, l'ajout d'un faible débit de tétrachlorure de silicium permettrait de renforcer la couche de passivation. A partir d'un procédé de gravure choisi en régime de sous-passivation, c'est-à-dire permettant d'obtenir des structures anisotropes avec des défauts de gravure significatifs, un premier essai de gravure a été réalisé pour mettre en évidence l'effet du débit de SiCl<sub>4</sub>. La figure 6.1 présente les profils de tranchées d'ouverture 100 μm, 10 μm et 2 μm gravées pendant 10 minutes dans les conditions plasma suivantes :

- débits de gaz : SF<sub>6</sub> 300 sccm, O<sub>2</sub> 20 sccm, SiCl<sub>4</sub> entre 0 et 10 sccm (pour un point de procédé cryogénique standard le débit d'oxygène se situerait autour de 25 sccm)
- pression : 5 Pa
- puissance source 1500 W, tension d'autopolarisation -50 V
- température de substrat : -75 °C

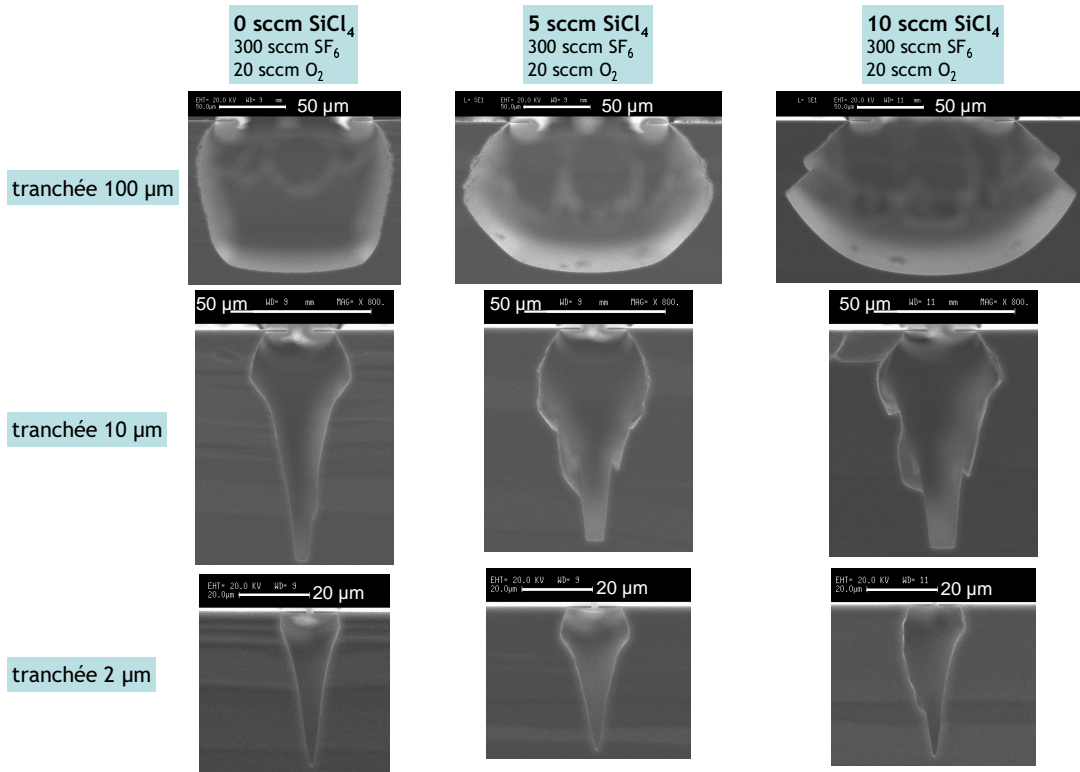


FIG. 6.1 – Influence du débit de SiCl<sub>4</sub> sur les profils de tranchées gravées par plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> (5 Pa, 1000 W, -50 V, -75 °C).

Les analyses MEB montrent que l'injection d'une faible proportion de gaz SiCl<sub>4</sub> (ici débits de 5 et 10 sccm soit 1,5 % et 3 % du mélange total) suffit à modifier dramatiquement les caractéristiques de gravure. Il semble que les espèces réactives apportées par le gaz SiCl<sub>4</sub> s'opposent à la formation d'une couche de passivation résistante. Il s'agit peut être d'un effet de compétition

à l'adsorption sur le silicium entre des espèces SiCl<sub>x</sub> et/ou des atomes ou molécules de chlore, et les radicaux d'oxygène. Au final, la couche de passivation est partiellement détruite, et l'attaque latérale est davantage amplifiée pour les tranchées de plus grand ouverture.

Quelques essais de gravure du silicium par plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> ont été menés à plus haute température de substrat. L'intérêt de développer un procédé de gravure fonctionnant à des températures supérieures à -30 °C, atteignables par un refroidissement de type chiller, est devenu un enjeu majeur pour Alcatel au cours de cette thèse. De leur côté, des procédés de gravure par plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> ont été optimisés par l'équipe de recherche et développement pour des températures de substrat allant de -20 °C à +20 °C. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la formation d'une couche de passivation résistante sur les parois des motifs nécessite un débit d'oxygène conséquent à de telles températures. T. Tillocher a montré, par mesures de spectrométrie de masse, que le seuil d'oxydation se décale vers des pourcentages d'oxygène plus élevés au fur et à mesure que la température du silicium s'accroît [Tillocher 06b].

Les profils de tranchées d'ouverture 10 µm présentés en figure 6.2 ont été obtenus à température de substrat de -20 °C, pression de 3 Pa, puissance source de 1500 W et tension d'autopolarisation de -75 V. Les débits de gaz SF<sub>6</sub> et O<sub>2</sub> ont tous deux été fixés à 100 sccm ; la forte proportion d'oxygène est indispensable pour pouvoir limiter l'undercut et le bowing, mais la couche de passivation, de composition certainement plus riche en oxygène [Oehrlein 89], est beaucoup plus résistante au bombardement ionique. L'énergie d'accélération des ions est généralement augmentée par rapport au procédé de gravure cryogénique pour empêcher la formation de microstructures colonnaires en fond de motif. Le profil montré sur l'image de gauche n'en est d'ailleurs pas exempt. La vitesse de gravure verticale moyenne du silicium est plus faible (ici ≈ 1,5 µm/min) que ce qui est atteignable à plus basse température, tandis que le masque SiO<sub>2</sub> est davantage attaqué de par l'utilisation d'une tension d'autopolarisation plus élevée. La sélectivité Si : SiO<sub>2</sub> est donc diminuée, atteignant ici environ 43 pour le procédé par plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> à -20 °C contre plus de 900 pour un procédé opérant à température -75 °C avec un plus faible pourcentage d'oxygène.

L'injection d'un faible débit de gaz SiCl<sub>4</sub> a pour effet d'augmenter la vitesse de gravure. De 0 à 11,1 % de SiCl<sub>4</sub>, la profondeur et la quantité de silicium gravées sont multipliées par un facteur 1,4 et 1,5 respectivement. Des défauts de gravure apparaissent latéralement, avec notamment une rugosité prononcée sur les premiers 2/3 de la tranchée (jusqu'à 560 nm de rugosité en sommet de motif) ; le degré d'anisotropie diminue alors de 0,97 à 0,94. Des microstructures colonnaires sont présentes en fond de tranchée, leur hauteur pouvant atteindre 7 µm. On note de plus que la vitesse de gravure du masque SiO<sub>2</sub> diminue légèrement, l'épaisseur gravée passant de 330 nm à 270 nm. Lorsque le pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le mélange injecté augmente encore, de 11,1 % à 20 %, la profondeur ainsi que la quantité de silicium gravées diminuent sensiblement, d'un facteur 1,9 et 1,6 respectivement. L'attaque chimique latérale s'accroît, la rugosité des flancs (≈ 400 nm) est visible sur toute la hauteur de la tranchée, et le degré d'anisotropie diminue à



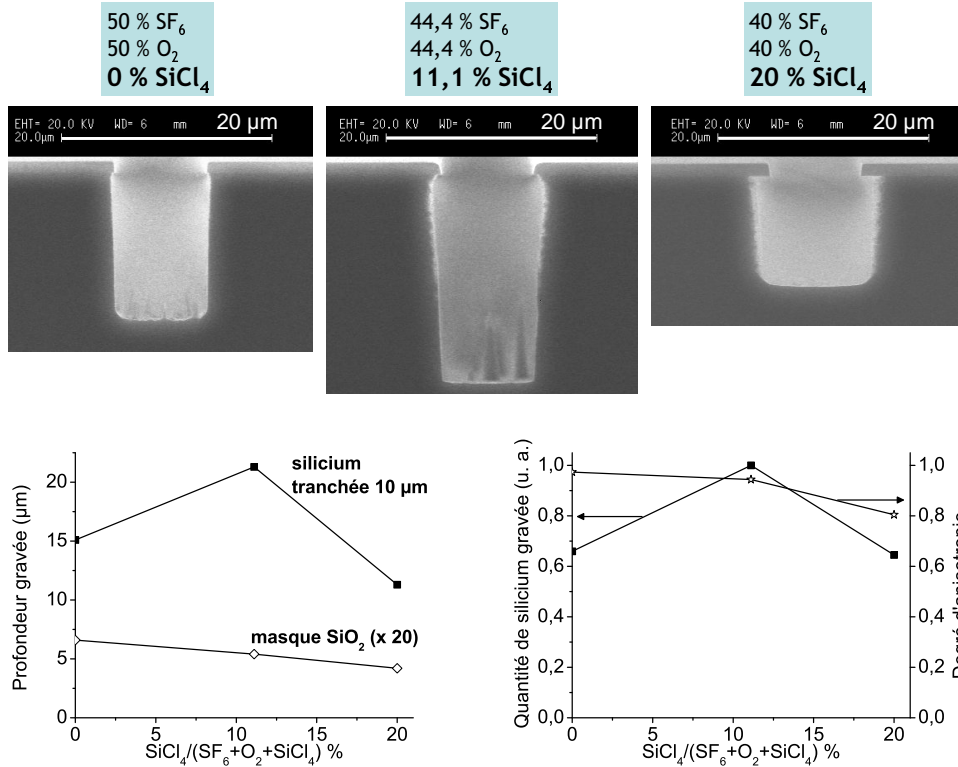


FIG. 6.2 – Influence du débit de SiCl<sub>4</sub> sur les profils de tranchées d'ouverture 10 μm gravées par plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> (3 Pa, 1500 W, -75 V, -20 °C).

0,8. Par ailleurs, l'épaisseur de masque gravée diminue encore à 210 nm.

Pour obtenir des éléments permettant d'expliquer ces évolutions de propriétés de gravure, nous avons enregistré des spectres de masse et des spectres d'émission optique du plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> en présence d'un substrat de silicium massif. La figure 6.3 montre le spectre de masse d'un mélange SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> dans les proportions 40/40/20 % avec et sans plasma.

L'attribution des pics ioniques issus d'espèces neutres créées dans le plasma est difficilement réalisable : en se basant sur les études menées en chimie plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> (chapitre 4) et SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (chapitre 5), plusieurs espèces potentielles correspondraient aux mêmes rapports  $m/z$ , sachant que S et O<sub>2</sub> apportent tous deux la masse 32 à l'ion formé. Les différencier dans ce type de chimie plasma demanderait un équipement permettant de travailler au seuil d'ionisation, ce qui n'était pas possible ici. Nous pouvons toutefois remarquer que les molécules SiCl<sub>4</sub> sont toutes dissociées, et cela est également le cas pour des pourcentages de SiCl<sub>4</sub> inférieurs. Similairement à ce qui est observé en mélange SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>, des ions SiCl<sub>x</sub>F<sup>+</sup> sont détectés lorsque le mélange de gaz est injecté dans le réacteur mais disparaissent à l'allumage du plasma : ils sont probablement créés suite à des réactions dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse à partir d'espèces SiCl<sub>x+1</sub>. Les espèces SF<sub>x</sub> voient aussi leur concentration diminuer lorsque le plasma est allumé, tandis qu'un signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> plus intense est mesuré. Ce dernier n'est cependant pas négligeable en phase gazeuse, plus faible d'un facteur 11 seulement par rapport à l'intensité détectée en plasma.

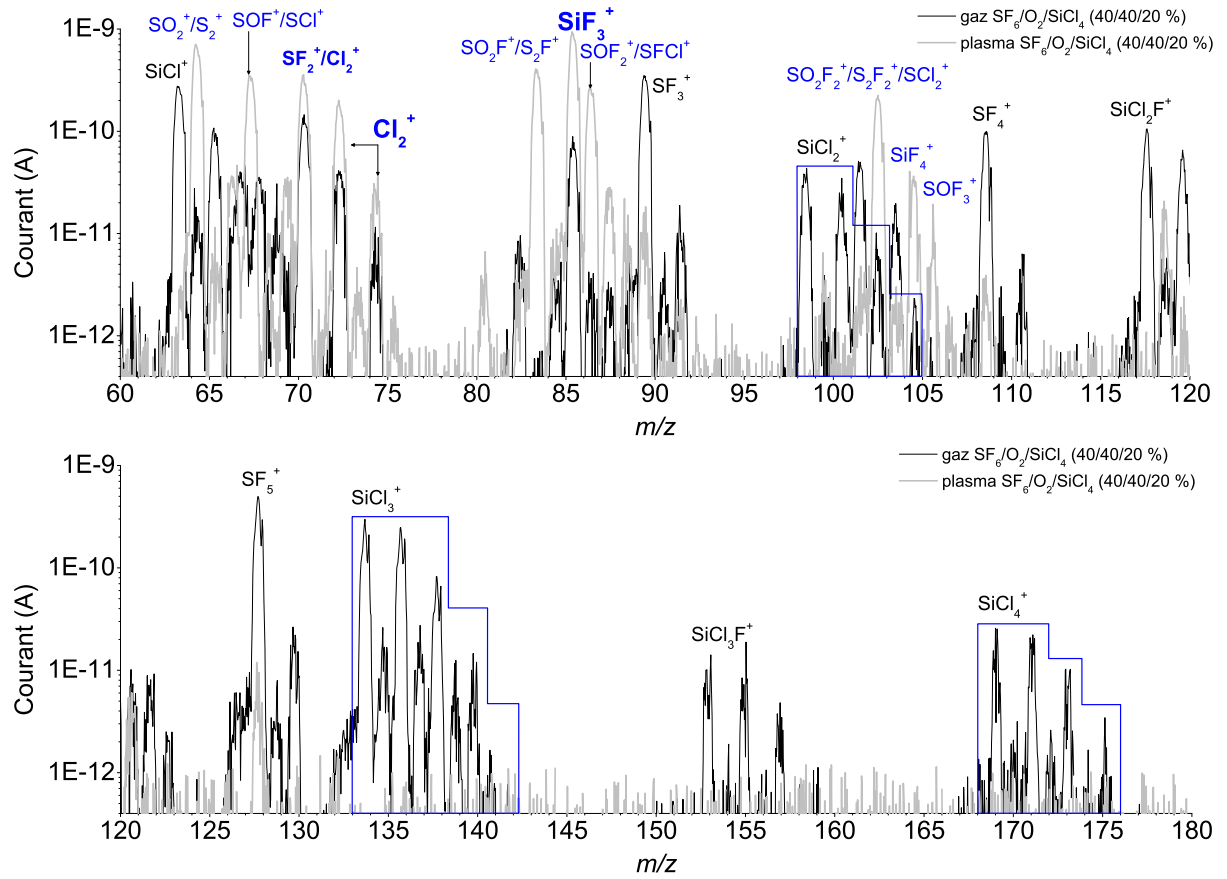


FIG. 6.3 – Spectre de masse d'un mélange SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> dans les proportions 40/40/20 % avec (courbe grise) et sans plasma (courbe noire).

Nous ne savons pas avec certitude si, en phase gazeuse, ce signal est causé par des réactions dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse ou bien s'il résulte d'une contamination progressive de celle-ci par des espèces SiF<sub>4</sub>, ayant souvent observé une diminution très lente du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> après l'arrêt d'une expérience.

Les graphes de la figure 6.4 illustrent l'effet du pourcentage de gaz SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>, en présence d'un substrat de silicium massif, sur l'évolution de l'intensité du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> et des rapports d'émission optique  $I_{F\ 703,7\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$ ,  $I_{O\ 844,6\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$  et  $I_{Cl\ 822\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$ . La pression partielle du mélange de gaz moléculaires a été réglée à 3 Pa et la pression partielle d'argon fixée à 3,2 % de la pression totale. Les autres paramètres plasma étaient identiques à ceux utilisés pour les gravures (SF<sub>6</sub> 100 sccm, O<sub>2</sub> 100 sccm, SiCl<sub>4</sub> variable de 0 à 50 sccm, 1500 W, -75 V, -20 °C).

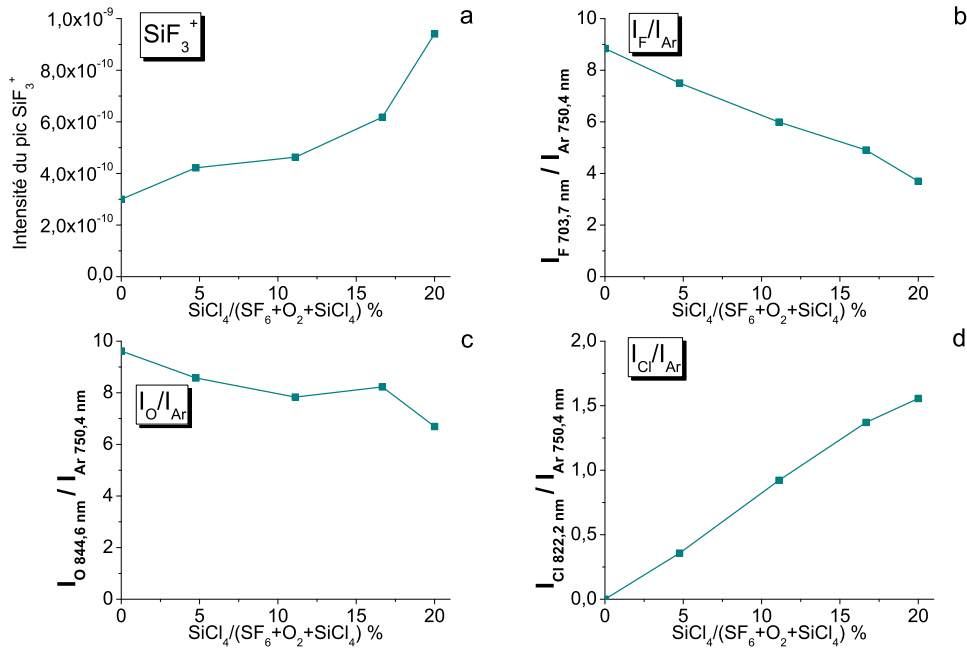


FIG. 6.4 – (a) Intensité du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>, rapport d'émission optique (b)  $I_{F\ 703,7\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$ , (c)  $I_{O\ 844,6\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$ , (d)  $I_{Cl\ 822\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$  en fonction du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> en présence d'un substrat de silicium massif (1500 W, 3,1 Pa, -75 V, -20 °C).

L'intensité du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> augmente avec le pourcentage de SiCl<sub>4</sub> tout comme le rapport d'émission optique  $I_{Cl\ 822\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$ . Parallèlement, les rapports  $I_{F\ 703,7\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$  et  $I_{O\ 844,6\text{ nm}}/I_{Ar\ 750,4\text{ nm}}$  diminuent, la baisse du premier signal actinométrique F étant plus forte que celle du signal O. Ces évolutions ne permettent pas d'expliquer à elles seules les tendances observées pour les propriétés de gravure. Cependant on peut conclure que l'augmentation de la vitesse de gravure du silicium mesurée entre 0 et 11,1 % de SiCl<sub>4</sub> (c.f. profils gravés de la figure 6.2) n'est pas due à une augmentation de la densité de fluor. D'autre part, l'augmentation d'un facteur 2,1 de l'intensité du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> entre 11,1 et 20 % de SiCl<sub>4</sub> ne correspond pas à une

formation accrue de produits de gravure SiF<sub>4</sub>, la quantité de silicium gravée diminuant pour l'ensemble des tailles de tranchées. Les espèces SiCl<sub>4</sub> sont toutes dissociées (c.f. spectre de masse en figure 6.3), donc il apparaît, comme en plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>, que les réactions entre atomes F et espèces SiCl<sub>x</sub> sont favorisées et mènent à la formation de molécules SiF<sub>4</sub>. L'accentuation de la diminution de la concentration d'atomes de fluor dans la phase gazeuse entre 16,7 % et 20 % de SiCl<sub>4</sub> est corrélée à une hausse plus marquée du signal SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> et pourrait être à l'origine de la baisse de quantité de silicium gravée. Par ailleurs, la diminution progressive de la concentration de fluor avec l'augmentation du pourcentage de SiCl<sub>4</sub> dans le plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> pourrait, du moins en partie, expliquer la baisse de la vitesse de gravure du masque SiO<sub>2</sub>.

Le pic de quantité de silicium gravée et l'apparition de défauts de gravure latérale sont probablement liés à des réactions à la surface du silicium. Des effets similaires ont été reportés par Gomez *et al* en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> : par rapport aux profils de gravure obtenus par plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, l'ajout de chlore au mélange de gaz injecté conduit à une hausse de la vitesse de gravure verticale pour de faibles pourcentages, et favorise la gravure chimique latérale et l'apparition d'undercut [Gomez 05]. Ces auteurs proposent, pour expliquer ces effets, que les atomes Cl entrent en compétition avec les atomes O pour l'adsorption sur les parois des motifs, réduisant l'intégrité de la couche de passivation. Les films SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> sont en effet gravés par des atomes de fluor et la vitesse de gravure est plus élevée pour les films ayant une plus grande incorporation de chlore [Ullal 02a]. L'augmentation de la vitesse de gravure verticale pourrait être due à un effet de synergie entre les atomes de chlore et de fluor, tel qu'observé par Coburn [Coburn 94]. Ces hypothèses sont tout à fait cohérentes avec nos résultats. On peut également suggérer que l'accroissement de la vitesse de gravure verticale entre 0 et 11,1 % de SiCl<sub>4</sub> résulte d'un retrait plus efficace de la couche de passivation en fond de motif, si les atomes de fluor gravent effectivement plus facilement un film incorporant du chlore.

Des études supplémentaires seraient nécessaires pour mieux comprendre les interactions entre les espèces générées dans le plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> et les surfaces verticales et horizontales de silicium. Ces recherches n'ont pas été plus approfondies car les essais de gravure réalisés ont rapidement montré les limites d'une telle approche pour graver des structures à fort rapport d'aspect dans le silicium. Dans les parties suivantes de ce chapitre, nous développerons une autre approche, utilisant des cycles de passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>.

## 6.2 Etude de la passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>

Les recherches menées au laboratoire ont permis de montrer qu'une couche de passivation SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> résistante est créée sur les parois latérales des structures en silicium par plasma SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> à basse température de substrat [Mellhaoui 06, Tillocher 06a]. L'idée explorée dans la suite de ce chapitre consiste à étudier la possibilité de former une couche de passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> à température de substrat plus élevée.

### 6.2.1 Evaluation de la capacité de passivation par plasma $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$

Pour mettre en évidence la formation d'une couche de passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  et évaluer sa résistance à un plasma de gravure  $\text{SF}_6$ , des expériences ont été effectuées en suivant le protocole illustré en figure 6.5 : le silicium masqué est exposé à un plasma  $\text{SF}_6$  pendant quelques minutes, qui conduit à la formation de cavités isotropes. La seconde étape consiste en un plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ , avant une dernière étape de gravure par plasma  $\text{SF}_6$ . Les profils de tranchées sont analysés au MEB et comparés aux profils obtenus à l'issue de la première étape de plasma  $\text{SF}_6$  et après les deux étapes cumulées de gravure sans insertion d'étape de plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ .

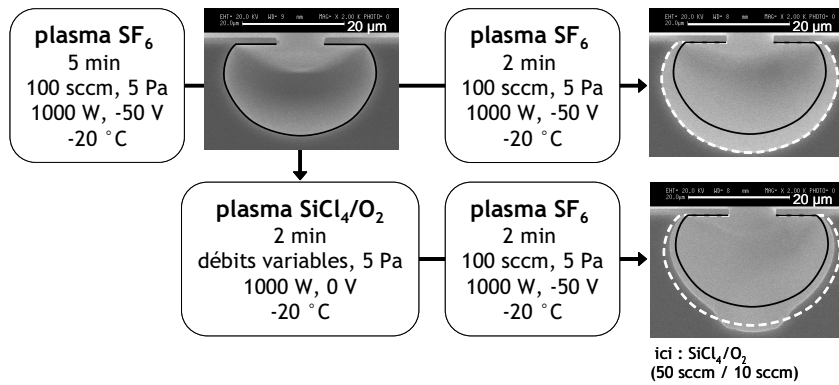


FIG. 6.5 – Principe de l'expérience permettant d'évaluer la formation et la résistance d'une couche de passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ .

La plupart des essais destinés à évaluer la capacité de passivation en chimie plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ont été menés à température de substrat de  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . La figure 6.6 présente les profils de tranchées d'ouverture  $50\text{ }\mu\text{m}$ ,  $10\text{ }\mu\text{m}$  et  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  gravées par un procédé en trois étapes tel que défini en figure 6.5 et pour lequel l'effet des débits de gaz  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{O}_2$  a été étudié. Ceux-ci ont été variés entre 0 et 50 sccm, la pression du mélange, la puissance source et la tension d'autopolarisation restant fixes à 5 Pa, 1000 W et  $-50\text{ V}$  respectivement. La durée de l'étape de plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  est de 2 minutes et celle de la seconde étape  $\text{SF}_6$  de 2 minutes également.

Une couche de passivation résistante peut être formée par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  lorsque les débits de gaz  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{O}_2$  sont de 50 sccm et 25 sccm respectivement. Que ce soit pour les tranchées d'ouverture  $50\text{ }\mu\text{m}$ ,  $10\text{ }\mu\text{m}$  ou  $2,5\text{ }\mu\text{m}$ , le silicium reste bien protégé latéralement de l'attaque par les radicaux fluor tandis que celle-ci est possible en fond de motif grâce au bombardement ionique. Pour les autres conditions testées, la couche  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$  permet de bloquer plus ou moins longtemps la gravure chimique latérale ; le film créé dans les proportions 50 sccm  $\text{SiCl}_4$  / 50 sccm  $\text{O}_2$  apporte également une passivation efficace mais la quantité de silicium gravée lors de la dernière étape de plasma  $\text{SF}_6$  est néanmoins supérieure à celle gravée après une étape de passivation dans les conditions 50 sccm  $\text{SiCl}_4$  / 25 sccm  $\text{O}_2$ .

On note qu'après une étape de plasma  $\text{SiCl}_4$  pur, les plus grandes tranchées sont bien protégées de la gravure chimique latérale. Cependant, les parois de la seconde cavité formée sont très

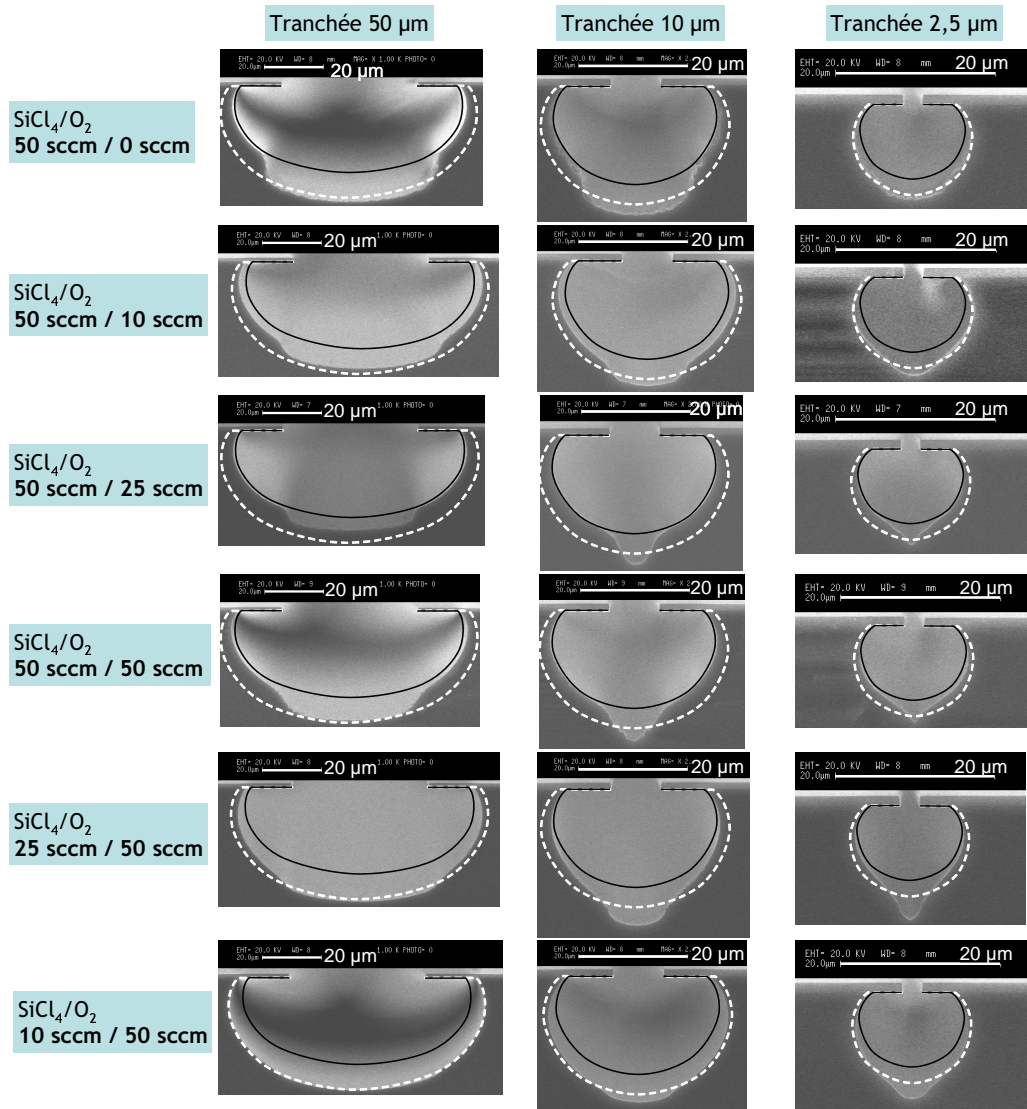


FIG. 6.6 – Influence des débits de  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{O}_2$  sur l'efficacité de la passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  (5 Pa, 1000 W, 0 V,  $-20^\circ\text{C}$ , 2 min). L'étape de plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  est insérée entre deux étapes de plasma  $\text{SF}_6$  (100 sccm, 5 Pa, 1000 W,  $-50^\circ\text{V}$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ) de 5 min puis 2 min. Le trait noir suit le contour des profils obtenus après la première étape de gravure  $\text{SF}_6$  de 5 min et le trait blanc en pointillés celui des profils obtenus après les deux étapes de gravure  $\text{SF}_6$  cumulées, soit 7 min.

rugueuses. Cette rugosité s'accroît pour les tranchées d'ouverture 10 µm. Pour les plus petites ouvertures, le profil résultant est aussi large que celui obtenu après les deux étapes de plasma SF<sub>6</sub> consécutives, avec encore une rugosité prononcée (voir figure 6.7). Les espèces SiCl<sub>x</sub> générées dans le plasma SiCl<sub>4</sub> pourraient retarder la gravure dans le cas des tranchées d'ouverture 50 µm, soit directement en s'adsorbant sur le silicium ou indirectement en modifiant temporairement la chimie du plasma lors de l'étape SF<sub>6</sub> suivante (c.f. partie 5.2.3). Les variations observées entre les différentes tailles de tranchées ne sont pas expliquées. Au final, la passivation la plus efficace, pour toutes les ouvertures de motifs, est mesurée pour un rapport de débits SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> de 2 : 1. Ce paramètre a été choisi pour les essais suivants.

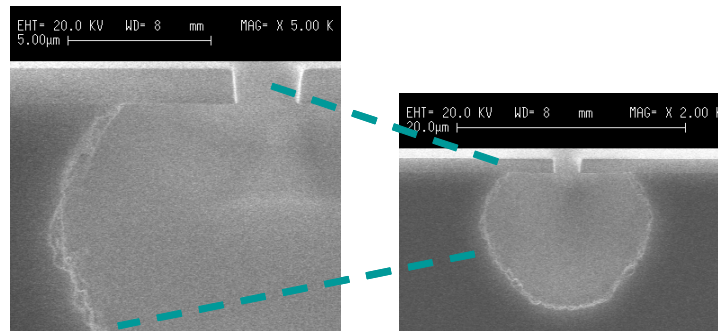


FIG. 6.7 – Tranchée d'ouverture 2,5 µm gravée par un procédé en trois étapes. Une étape de plasma SiCl<sub>4</sub> (50 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C, 2 min) est insérée entre deux étapes de plasma SF<sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V, -20 °C) de 5 min puis 2 min.

L'influence de la pression du plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> a été examinée. La figure 6.8 présente les profils de tranchées d'ouverture 10 µm obtenus en faisant varier la pression du plasma de passivation entre 1 et 5 Pa. La durée de l'étape de passivation est de 1 min 30 s et celle de la seconde étape de gravure de 2 min. La comparaison des profils montre que le film créé par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> à

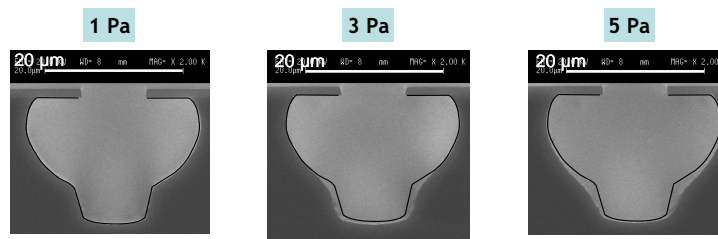


FIG. 6.8 – Influence de la pression sur l'efficacité de la passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (SiCl<sub>4</sub> 50 sccm, O<sub>2</sub> 25 sccm, 1000 W, 0 V, -20 °C, 1 min 30 s). L'étape de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> est insérée entre deux étapes de plasma SF<sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V, -20 °C) de 5 min puis 2 min. Le trait noir suit le contour du profil obtenu à pression de 1 Pa.

une pression de 1 Pa permet de protéger plus efficacement les parois des motifs que ceux déposés aux pressions supérieures, même si la différence est surtout notable en partie basse des cavités créées. Un temps de résidence des espèces plus court semble donc favorable à la formation d'une couche plus résistante au bombardement ionique puis à l'attaque chimique par les radicaux de

fluor.

La capacité de passivation en chimie plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ , pour des conditions de gravure en plasma  $\text{SF}_6$  données, dépend de la puissance source utilisée pour créer le plasma. Les images MEB de profils de tranchées de  $10\ \mu\text{m}$  présentées en figure 6.9 mettent en évidence une perte de résistance de la couche de passivation à la gravure lorsque la puissance source augmente de  $1000\ \text{W}$  à  $2000\ \text{W}$ , avec le développement de rugosité sur les parois. Le choix de la puissance source a certainement un impact sur le taux de dissociation des molécules, mais nous ne savons pas dans quelle mesure la hausse de puissance affecte la composition, la vitesse de dépôt ou encore la porosité du film  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$ .

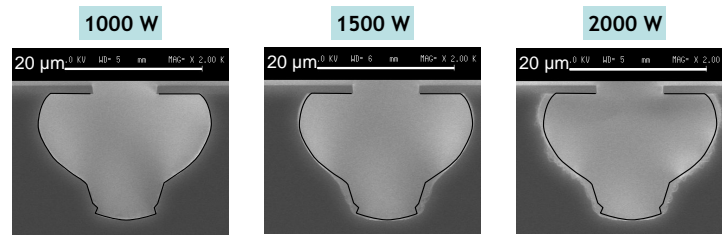


FIG. 6.9 – Influence de la puissance source sur l'efficacité de la passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ( $\text{SiCl}_4$  50 sccm,  $\text{O}_2$  25 sccm, 1 Pa, 0 V,  $-20\ ^\circ\text{C}$ , 1 min 30 s). L'étape de plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  est insérée entre deux étapes de plasma  $\text{SF}_6$  (100 sccm, 5 Pa, 1000 W,  $-50\ \text{V}$ ,  $-20\ ^\circ\text{C}$ ) de 5 min puis 2 min. Le trait noir suit le contour du profil obtenu à puissance source de  $1000\ \text{W}$ .

L'effet de la température de substrat sur la formation d'une couche de passivation sur les parois des motifs gravés dans le silicium et sa tenue lors de l'exposition à un plasma  $\text{SF}_6$  est présenté en figure 6.10. La température de substrat a été fixée pour la totalité de chacun des procédés à  $-20\ ^\circ\text{C}$ ,  $0\ ^\circ\text{C}$  ou  $+20\ ^\circ\text{C}$ . La vitesse de gravure du silicium par plasma  $\text{SF}_6$  est quasiment indépendante de la température sur cette plage de valeurs, aussi les variations observées sont caractéristiques de différences d'efficacité de passivation.

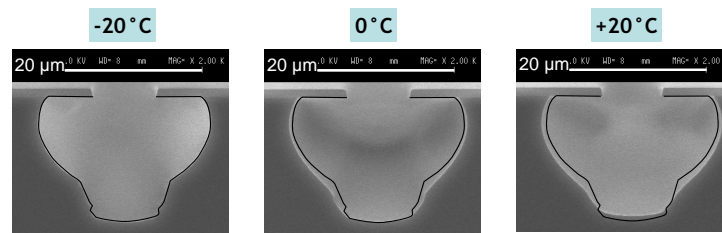


FIG. 6.10 – Influence de la température de substrat sur l'efficacité de la passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ( $\text{SiCl}_4$  50 sccm,  $\text{O}_2$  25 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V, 2 min). L'étape de plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  est insérée entre deux étapes de plasma  $\text{SF}_6$  (100 sccm, 5 Pa, 1000 W,  $-50\ \text{V}$ ) de 5 min puis 2 min. Le trait noir suit le contour du profil obtenu à température de  $-20\ ^\circ\text{C}$ .

Dans les conditions de plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  testées ( $\text{SiCl}_4$  50 sccm,  $\text{O}_2$  25 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V), la passivation est plus efficace à plus basse température. Cet effet pourrait s'expliquer par une probabilité d'absorption plus élevée des espèces  $\text{SiCl}_x$  et O à la surface du silicium lorsque



la température du substrat est plus faible. On note toutefois qu'une couche de passivation peut être créée à température ambiante, ce qui sous-entend qu'un film SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> se dépose également sur les parois du réacteur.

Ces études paramétriques sont utiles pour cerner la plage de paramètres expérimentaux qui permettent d'obtenir une passivation efficace des parois latérales des motifs en silicium. Elles constituent la base du développement de procédés de gravure du silicium alternant étapes de gravure par plasma SF<sub>6</sub> et étapes de passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, dont nous discutons dans la partie 6.3. Des diagnostics de caractérisation *in situ* seraient nécessaires pour analyser la composition chimique de la couche de passivation formée en fonction des débits de gaz, de la pression, de la puissance source, de la température de substrat, et pour mieux comprendre le mode de formation et de retrait de la couche de passivation. Dans la partie suivante, nous présentons les résultats de quelques analyses *ex situ* qui ont été effectuées pour essayer de déterminer la composition chimique, l'épaisseur et l'indice optique d'un film SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> et d'un film déposé dans les mêmes conditions puis exposé à un plasma de gravure SF<sub>6</sub>.

### 6.2.2 Analyses *ex situ* d'un film déposé par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, évolution de ses caractéristiques après exposition à un plasma SF<sub>6</sub>

Les essais de procédés de gravure par plasma SF<sub>6</sub> avec insertion d'une étape de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ont mis en évidence un optimum d'efficacité de passivation pour des débits de gaz SiCl<sub>4</sub> et O<sub>2</sub> de 50 sccm et 25 sccm respectivement, une pression de 1 Pa, une puissance source de 1000 W (bien que nous n'ayons pas fait d'essai à puissance inférieure) et une température du substrat de -20 °C. Rappelons que l'objectif est de proposer un procédé fonctionnant dans une gamme de températures strictement supérieure à -30 °C pour avoir la possibilité d'utiliser un système de refroidissement de type chiller tel qu'utilisé pour les procédés de gravure du silicium de type Bosch.

Le réacteur de gravure n'étant pas équipé d'outils de caractérisation de surface *in situ*, nous avons procédé à des analyses ellipsométriques, de spectroscopie FTIR et XPS sur deux films après leur remontée à température et pression ambiante. Les films ont été déposés sur substrat de silicium massif dans les mêmes conditions que celles permettant d'obtenir la passivation la plus efficace, la durée de dépôt étant de 5 minutes. Le second film a été exposé pendant 3 minutes à un plasma SF<sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C). La puissance bias au cours des étapes de dépôt et de gravure est nulle, afin de minimiser l'énergie des ions bombardant la surface et réduire le risque de rugosité à la surface des échantillons. A la fin des procédés plasma, les substrats encore positionnés sur le porte-substrat ont été ramenés progressivement à température ambiante. Ils ont ensuite été transférés dans le sas de chargement pour y rester environ une minute à pression intermédiaire ( $\approx 10^{-3}$  mbar) entre celle du réacteur ( $1-3 \cdot 10^{-7}$  mbar à vide) et la pression atmosphérique. Ces étapes ont été mises en place pour limiter les chocs thermiques et

de pression responsables en partie du craquellement et de la destruction de films lors des premiers essais. D'autre part, une étape intermédiaire entre l'arrêt du plasma et le réchauffage du substrat a été insérée, consistant en un flux d'argon pur dans le réacteur pendant quelques minutes. Cette étape a permis de réduire sensiblement la désorption de produits chlorés (sans doute sous forme de molécules  $\text{HCl}$ ) après remise à l'air des échantillons ; des espèces chlorées sont probablement physisorbées à la surface des substrats en fin de procédé et seraient désorbées et évacuées par le système de pompage grâce au flux d'argon.

La figure 6.11 présente les angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  expérimentaux et simulés en fonction de l'énergie des photons pour les deux films analysés. Les propriétés optiques des couches déposées ont été modélisées par un mélange  $\text{SiO}_2$  et vide. Ce modèle permet un ajustement des courbes avec une valeur pour le paramètre  $\chi^2$  réduite dans le cas d'un film non exposé à un plasma de gravure. En utilisant un modèle de dispersion de type oscillateur harmonique simple, les épaisseurs et indices optiques déterminés sont très semblables : l'absorption est négligeable et donc l'indice optique est réel, comme pour un mélange  $\text{SiO}_2$  et vide.

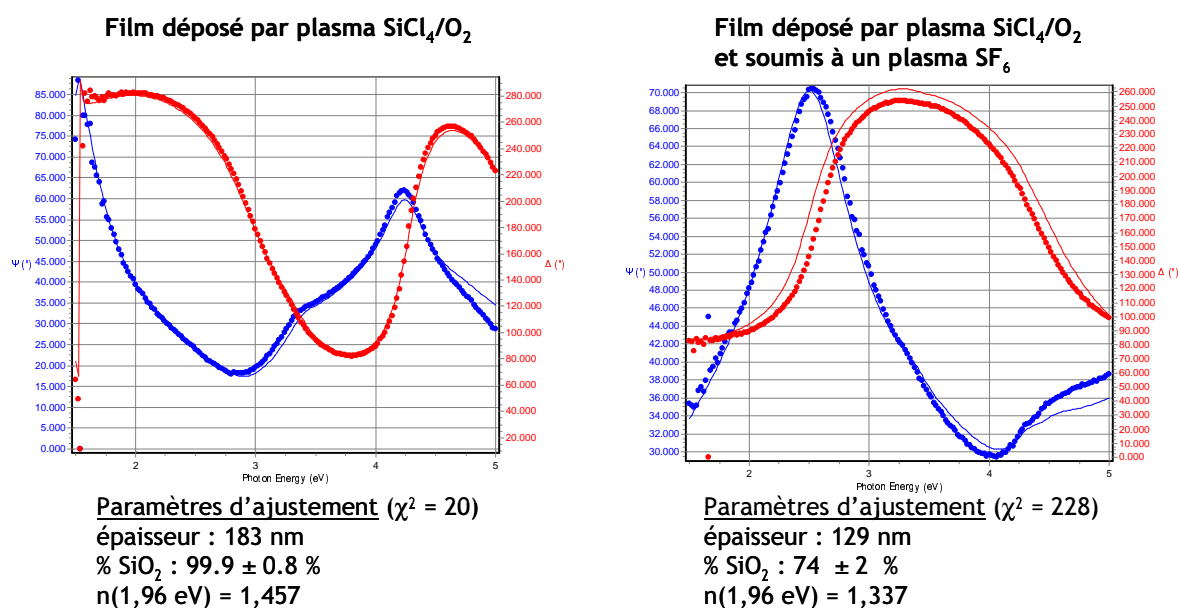


FIG. 6.11 – Angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  expérimentaux et simulés en fonction de l'énergie des photons pour un film déposé sur substrat de silicium massif par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ( $\text{SiCl}_4$  50 sccm,  $\text{O}_2$  25 sccm, 1 Pa, 1000 W, 0 V,  $-20$  °C, 5 min) et un film déposé dans les mêmes conditions puis exposé à un plasma  $\text{SF}_6$  (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V,  $-20$  °C, 3 min). Les paramètres d'ajustement ont été obtenus en utilisant un modèle mélangeant  $\text{SiO}_2$  et vide.

Les propriétés optiques du film déposé par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  sont très proches de la silice pure, avec un indice à 1,96 eV de 1,457. L'épaisseur déterminée par l'ajustement est de 183 nm, ce qui correspond à une vitesse de dépôt de plus de 36 nm/min. Le film exposé à un plasma  $\text{SF}_6$  présente des caractéristiques optiques bien différentes : l'ajustement avec ce modèle est moins

précis mais globalement on note une diminution à la fois de l'épaisseur et de l'indice optique, respectivement de 129 nm et de 1,337 à 1,96 eV. La vitesse de gravure est donc de 18 nm/min avec une tension d'autopolarisation nulle. La diminution d'indice optique pourrait être due à un accroissement de la porosité de la couche qui serait lié à l'incorporation de fluor [Han 97].

Les films ont été analysés par spectroscopie FTIR en mode de transmission. Les spectres ont été obtenus sur 64 scans avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Un premier spectre de référence a été acquis en présence du substrat de silicium nu, et un second avec le même substrat sur lequel était déposé le film par plasma. La combinaison des deux spectres nous permet de soustraire les informations relatives au silicium. Le passage d'un flux d'azote sec dans le spectromètre diminue progressivement l'absorption relative aux vapeurs d'eau et aux molécules  $\text{CO}_2$  de l'air. Nous avons enregistré les spectres infrarouge au bout de 20 minutes après insertion des échantillons dans le spectromètre à chaque expérience pour nous affranchir de ces bandes d'absorption. La figure 6.12 montre les spectres d'absorbance des films mesurés entre 400 et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , normalisés par les épaisseurs déterminées par mesures ellipsométriques.

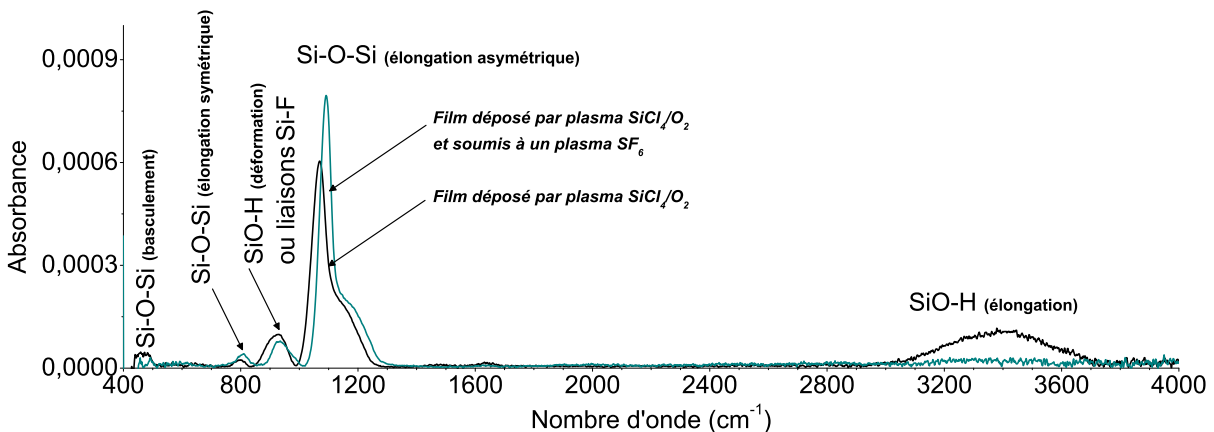


FIG. 6.12 – Spectres infrarouge d'un film déposé sur substrat de silicium massif par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ( $\text{SiCl}_4$  50 sccm,  $\text{O}_2$  25 sccm, 1 Pa, 1000 W, 0 V,  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 min) et d'un film déposé dans les mêmes conditions puis exposé à un plasma  $\text{SF}_6$  (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V,  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 min). Les spectres ont été normalisés par les épaisseurs déterminées par mesures ellipsométriques.

Le spectre infrarouge du film déposé par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  présente des caractéristiques d'un matériau  $\text{SiO}_x$ , comprenant deux pics d'absorption associés à des modes de vibrations de liaisons Si–O–Si, l'élongation asymétrique vers  $1070 \text{ cm}^{-1}$  et l'élongation symétrique vers  $800 \text{ cm}^{-1}$  [Kirk 88, Efimov 95]. Les modes de basculement des liaisons Si–O–Si vers  $460 \text{ cm}^{-1}$  sont peu visibles, notre spectromètre ne nous permettant pas de bien définir cette zone. Aucun pic caractéristique de liaisons Si–Cl n'a été détecté, celles-ci possédant des modes de vibrations dans la région  $600\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$  [Sneh 95, Ullal 02b]. Une bande d'absorption est en revanche détectée entre 3000 et  $3800 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux modes d'élongation de liaisons SiO–H [Han 97, Ullal 02b]. Les modes d'élongation SiO–H sont associés aux modes de déformation SiO–H autour de  $920 \text{ cm}^{-1}$ .

La présence de ces liaisons provient certainement de réactions entre la vapeur d'eau et la structure du silicium qui se produisent lorsque l'échantillon est remis à l'air et qui entraînent l'incorporation de groupements OH.

Le spectre infrarouge du film exposé à un plasma  $\text{SF}_6$  présente les mêmes pics caractéristiques de modes de vibrations de liaisons Si–O–Si. On remarque cependant que la bande associée aux modes d'élongation SiO–H est peu visible, tandis qu'une bande toujours intense est détectée entre 880 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière peut correspondre à des modes de vibrations typiques de liaisons Si–F [Lee 98, Jeong 03], formées lors de l'exposition du film  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$  au plasma  $\text{SF}_6$ . Ainsi, il semble que l'incorporation de fluor dans le film ralentit les réactions d'hydrolyse menant à la formation de liaisons SiO–H. Nous supposons que le film déposé par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  contient des liaisons chimiques Si–Cl mais que, au contact de l'air, celles-ci sont rapidement hydrolysées selon une réaction du type  $\text{SiCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SiOH} + \text{HCl}_{(\text{g})}$ . Lorsque le film est soumis à un plasma  $\text{SF}_6$ , les radicaux de fluor sont incorporés dans le film et remplacent les atomes de chlore [Ullal 02a]. Les liaisons Si–F formées, plus résistantes, réagiraient moins rapidement avec la vapeur d'eau, d'où la forte diminution de l'intensité de la bande entre 3000 et 3800  $\text{cm}^{-1}$ .

Les deux films ont enfin été analysés par spectroscopie XPS, à l'IMN de Nantes. Les spectres larges XPS des échantillons sont montrés en figure 6.13.

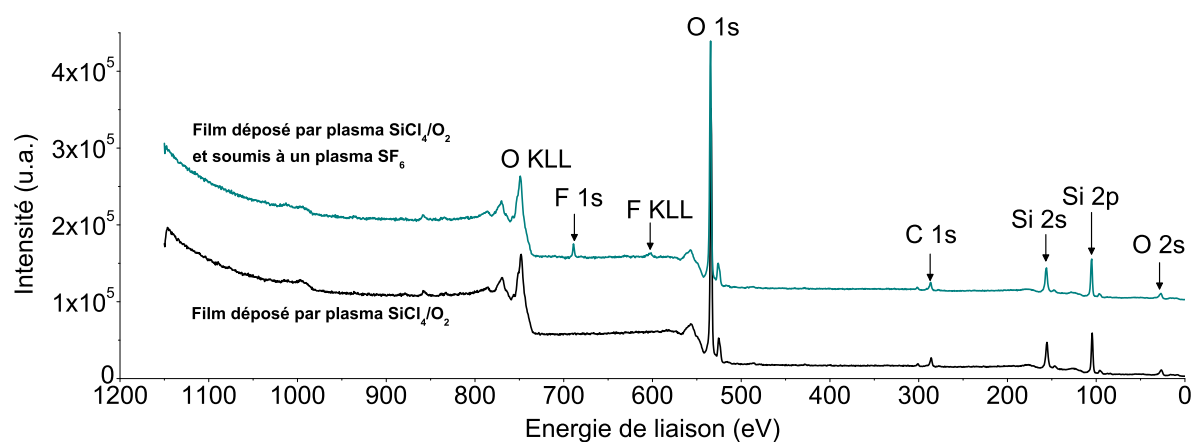


FIG. 6.13 – Spectres XPS d'un film déposé sur substrat de silicium massif par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ( $\text{SiCl}_4$  50 sccm,  $\text{O}_2$  25 sccm, 1 Pa, 1000 W, 0 V,  $-20^\circ\text{C}$ , 5 min) et d'un film déposé dans les mêmes conditions puis exposé à un plasma  $\text{SF}_6$  (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V,  $-20^\circ\text{C}$ , 3 min).

L'analyse révèle la présence d'atomes Si, O et C à l'extrême surface ( $\approx 10$  nm) du film déposé par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ , mais aucun pic caractéristique d'atomes Cl n'est visible. Le spectre de la surface du film exposé au plasma  $\text{SF}_6$  contient également des pics propres aux atomes F, ce qui confirme l'incorporation de fluor dans la couche. La présence du pic de carbone C 1s est attribuée à du carbone de contamination dû à l'exposition de l'échantillon à l'air. La figure 6.14 présente les spectres de zone centrés sur les pics O 1s, Si 2p, F 1s et C 1s.

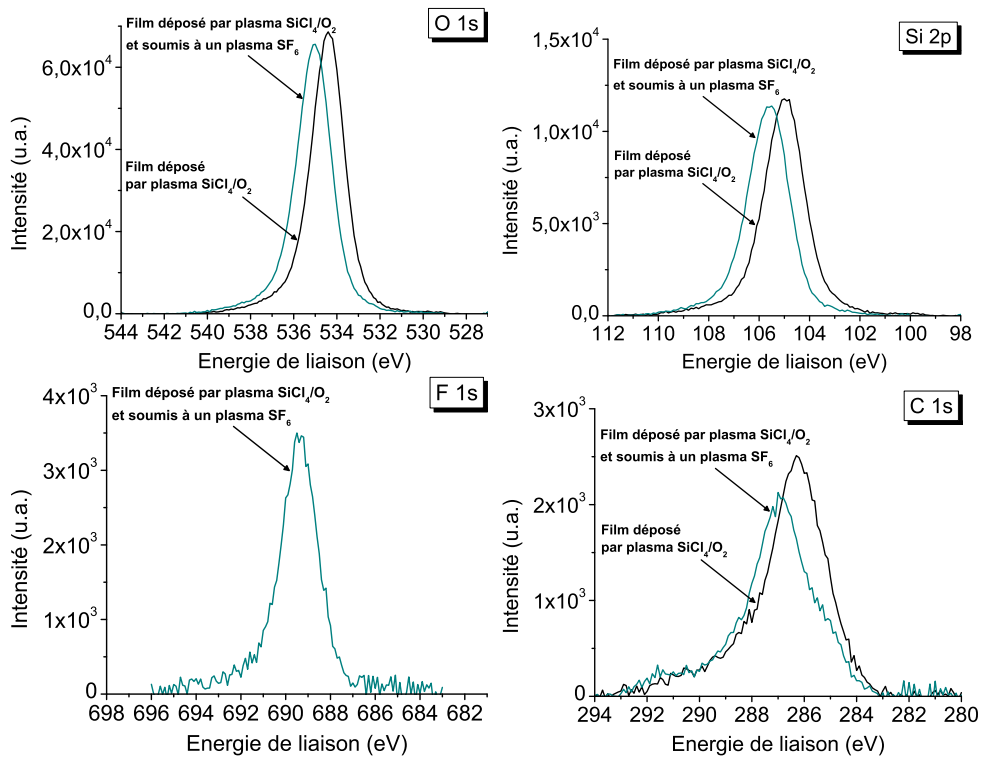


FIG. 6.14 – Spectres XPS centrés sur les pics O 1s, Si 2p, F 1s et C 1s pour un film déposé sur substrat de silicium massif par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (SiCl<sub>4</sub> 50 sccm, O<sub>2</sub> 25 sccm, 1 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C, 5 min) et un film déposé dans les mêmes conditions puis exposé à un plasma SF<sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C, 3 min).

Le décalage de position des maxima des pics O 1s, Si 2p et C 1s entre les deux films est constant et d'environ 1 eV, il résulte donc certainement d'une différence d'écoulement des charges entre les deux échantillons et n'est pas à attribuer à un décalage chimique. Le pic de niveau de coeur du silicium est centré vers 105–106 eV et a une largeur de l'ordre de 2 eV. Or, la position du pic Si 2p correspondant à une matrice de silicium émerge habituellement vers 99–100 eV. Ce décalage est attribué à un décalage chimique provenant de liaisons du silicium avec des atomes d'oxygène, ou de fluor pour le film exposé au plasma  $\text{SF}_6$ . Il est en effet difficile de distinguer les contributions Si–O des contributions Si–F puisque les décalages chimiques induits sont très proches. Les analyses FTIR ont confirmé la présence de liaisons Si–O–Si caractéristiques d'une structure  $\text{SiO}_x$  et de liaisons Si–F pour le film partiellement gravé, ce qui est cohérent avec l'apparition du pic F 1s en XPS.

Le tableau 6.1 rassemble les résultats de quantification atomique des éléments constituant l'extrême surface des films analysés.

TAB. 6.1 – Quantification atomique des éléments constituant le film déposé par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ( $\text{SiCl}_4$  50 sccm,  $\text{O}_2$  25 sccm, 1 Pa, 1000 W, 0 V,  $-20^\circ\text{C}$ , 5 min) et le film déposé dans les mêmes conditions puis exposé à un plasma  $\text{SF}_6$  (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V,  $-20^\circ\text{C}$ , 3 min)

Elément	Concentration (%) <i>Film déposé par plasma <math>\text{SiCl}_4/\text{O}_2</math></i>	Concentration (%) <i>Film déposé par plasma <math>\text{SiCl}_4/\text{O}_2</math> et soumis à un plasma <math>\text{SF}_6</math></i>
Si	30,0	29,7
O	61,2	60,4
F	non détecté	2,1
C	8,8	7,8

La fraction atomique de fluor incorporé dans le film après exposition au plasma  $\text{SF}_6$  est très faible, or les échantillons ont été analysés par spectroscopie XPS une semaine après dépôt sur substrat de silicium. Des analyses FTIR au GREMI sur des films  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  ont mis en évidence l'atténuation progressive des bandes d'absorption caractéristiques des liaisons Si–F et l'apparition de bandes propres à des modes de vibration de liaisons Si–H au fil des jours après exposition à l'air ambiant. Tout comme les liaisons Si–Cl, les liaisons Si–F seraient donc également hydrolysées mais sur des échelles de temps bien plus grandes. Il est donc probable que la fraction atomique de fluor à la surface du film exposé au plasma  $\text{SF}_6$  soit supérieure, juste après procédé plasma, à celle mesurée ici. Au final, la composition de l'extrême surface du film déposé par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  est très proche de la stœchiométrie  $\text{SiO}_2$ , et celle-ci est peu modifiée après gravure partielle par plasma  $\text{SF}_6$ .

Dans les conditions de plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  permettant d'obtenir une couche de passivation résistante, le film déposé est très riche en oxygène. Il n'a pas été possible de détecter de chlore

par ces analyses *ex situ*, mais les expériences laissent supposer que le film contient du chlore qui disparaît après exposition à l'air ambiant. Nous notons que les films déposés par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> tiennent bien à la remontée à température et pression ambiantes. Une fois de plus cela indique que les parois du réacteur se recouvrent également d'un dépôt SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> : un phénomène très similaire est observé en gravure du silicium par plasma Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, où les produits de gravure volatils participent aussi bien à la formation d'une couche de passivation sur les flancs des motifs de silicium qu'à la création d'un dépôt SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> sur les parois de la chambre plasma [Ullal 02b, Kogelschatz 04, Cunge 05]. Afin de limiter les dérives de procédés occasionnées par une accumulation de produits SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> sur les parois, nous avons mis en place des étapes de "nettoyage" par plasma SF<sub>6</sub> du réacteur entre chaque procédé de gravure du silicium. Le suivi du retrait du film par le plasma SF<sub>6</sub> est effectué, vanne de laminage en position fixe, en contrôlant la diminution puis la stabilisation de la pression dans la chambre de diffusion.

### 6.3 Développement de procédés alternés SF<sub>6</sub>-SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>

Les études paramétriques présentées en partie 6.2.1 ont permis de mettre en évidence, pour une température de substrat de -20 °C, les rapports de débits SiCl<sub>4</sub> et O<sub>2</sub>, la pression et la puissance source optimales pour créer un film SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> qui protège de la gravure les parois latérales des motifs en silicium. Pour développer des procédés de gravure profonde du silicium, d'autres paramètres entrent en jeu, les profils résultant de l'alternance de multiples étapes de gravure et de passivation.

#### 6.3.1 Premiers essais : alternance de quelques étapes de plasma SF<sub>6</sub> et de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>

Les premiers procédés testés consistent en l'alternance de 10 étapes de gravure par plasma SF<sub>6</sub> et 9 étapes de passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, et le plasma est éteint entre chaque étape. Les paramètres fixés pour l'ensemble de ces essais sont :

- étapes de plasma SF<sub>6</sub> : 100 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V, 30 s, -20 °C
- étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> : SiCl<sub>4</sub> 50 sccm, O<sub>2</sub> 25 sccm, 1000 W, -20 °C

La variable d'ajustement essentielle est le rapport cyclique gravure/passivation, c'est-à-dire le ratio des durées de chaque étape. La figure 6.15 présente les profils de tranchées de 10 µm gravées par alternances d'étapes de plasma SF<sub>6</sub> de durée 30 s et d'étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> de durée 10 s, 15 s et 25 s. La pression du plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> est ici de 5 Pa avec une tension d'autopolarisation de 0 V.

Pour les rapports cycliques gravure/passivation de 30/10 et 30/15, la couche de passivation ne protège pas suffisamment longtemps les parois de l'attaque chimique, ce qui contribue au développement d'undercut et de bowing supérieurs à 2,4 µm et 1,7 µm respectivement. Pour

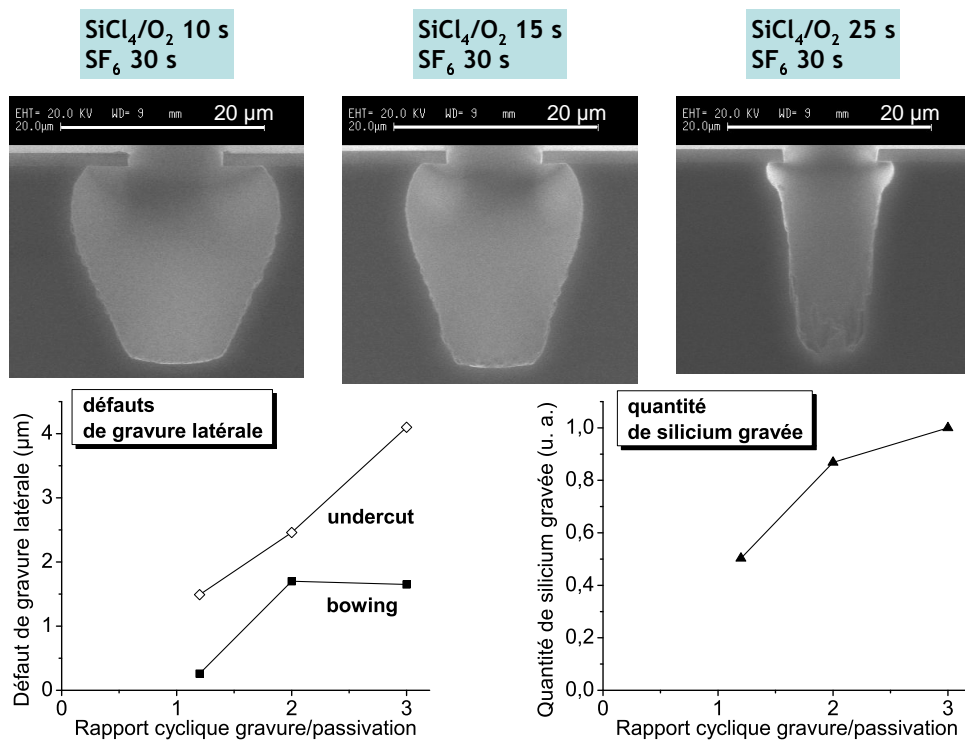


FIG. 6.15 – Influence de la durée des étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> sur les profils de tranchées d'ouverture 10 μm. Les motifs ont été gravés par un procédé alternant 10 étapes de gravure par plasma SF<sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V, 30 s, -20 °C) et 9 étapes de passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (SiCl<sub>4</sub> 50 sccm, O<sub>2</sub> 25 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C).



un rapport cyclique 30/25, la quantité de silicium gravée diminue sensiblement et des microstructures colonnaires apparaissent en fond de tranchée, signe que la passivation devient trop résistante. Les défauts de gravure latérale restent significatifs, car le procédé débute par une étape de plasma SF<sub>6</sub> de 30 s.

Les essais de procédés alternés suivants ont alors été effectués en diminuant la durée de la première étape de plasma SF<sub>6</sub> à 5 s. Le rapport cyclique gravure/passivation a été ajusté entre 30/15 et 30/25 pour augmenter le degré d'anisotropie des profils sans passer en régime de surpassivation. En figure 6.16 sont montrés des profils de tranchées obtenus en faisant varier la pression du plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>.

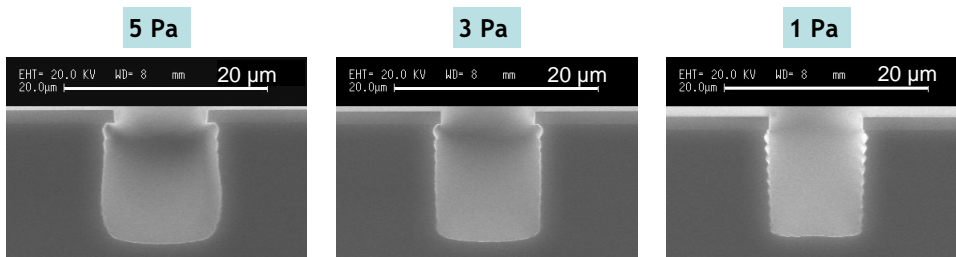


FIG. 6.16 – Influence de la pression au cours des étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> sur les profils de tranchées d'ouverture 10 µm. Les motifs ont été gravés par un procédé alternant 10 étapes de gravure par plasma SF<sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V, 30 s, -20 °C) et 9 étapes de passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (SiCl<sub>4</sub> 50 sccm, O<sub>2</sub> 25 sccm, 1000 W, 0 V, 22 s, -20 °C). La première étape de gravure SF<sub>6</sub> ne dure que 5 s.

Comme le démontraient les expériences de passivation sur cavités isotropes (c.f. figure 6.8), le film SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> créé à plus basse pression est plus résistant à la gravure par le plasma SF<sub>6</sub>. Ceci se manifeste ici par le redressement de la pente des profils, la diminution de la gravure latérale et l'apparition d'ondulations sur les flancs des motifs (scalloping). Il semble donc qu'un compromis existe entre la minimisation de la largeur des tranchées et la rugosité des parois.

L'ondulation des flancs des tranchées peut également être influencée par la tension d'autopolarisation au cours des étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. La figure 6.17 présente les profils de tranchées d'ouverture 10 µm obtenus pour plusieurs valeurs de tension bias, 0 V, -10 V et -30 V.

La variation de la tension d'autopolarisation au cours des étapes de passivation a pour effet de modifier la pente des profils ainsi que la forme et l'amplitude des ondulations des flancs. Lorsque la tension bias passe de 0 à -10 V, la pente augmente d'environ 79° à 84°, parallèlement l'ondulation des flancs devient plus apparente avec une valeur moyenne pour le scalloping passant de 200 à 300 nm. De -10 V à -30 V, la pente augmente encore, de 84° à 87°, et la forme des ondulations change, leur amplitude s'élevant à 310 nm en moyenne. Ces effets sont à lier à une variation de l'épaisseur et/ou de l'uniformité en épaisseur de la couche de passivation déposée au fond des motifs à chaque étape SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> en fonction de l'énergie des ions bombardant le substrat.

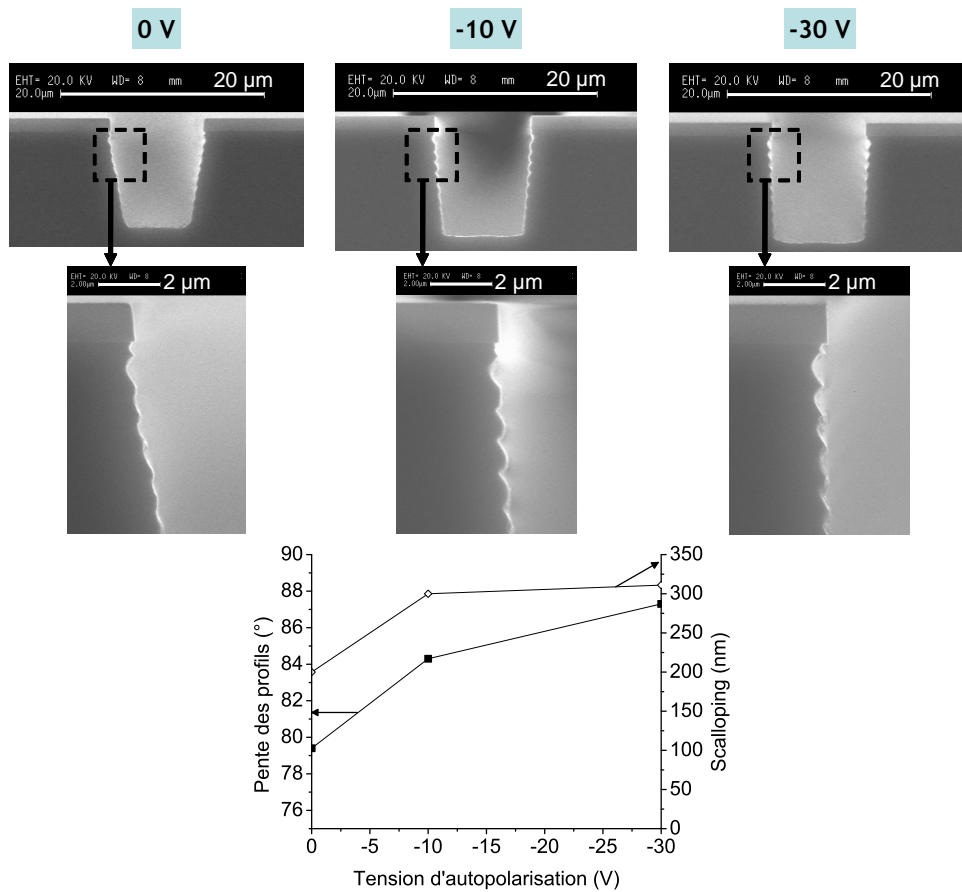


FIG. 6.17 – Influence de la tension d'autopolarisation au cours des étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> sur les profils de tranchées d'ouverture 10 μm. Les motifs ont été gravés par un procédé alternant 10 étapes de gravure par plasma SF<sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V, 30 s, -20 °C) et 9 étapes de passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (SiCl<sub>4</sub> 50 sccm, O<sub>2</sub> 25 sccm, 1 Pa, 1000 W, 22 s, -20 °C). La première étape de gravure SF<sub>6</sub> ne dure que 5 s.

Ces expériences montrent qu'en ajustant la durée des étapes de gravure et de passivation ainsi que la pression et la tension d'accélération des ions pendant les étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, un optimum peut être atteint pour la diminution de la gravure latérale, le contrôle de la pente des profils et l'amplitude du scalloping. La figure 6.18 présente les profils de tranchées d'ouverture 50 μm, 10 μm, 5 μm et 2,5 μm gravés dans les conditions suivantes :

- étapes de plasma SF<sub>6</sub> : 100 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V, 30 s, -20 °C
- étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> : SiCl<sub>4</sub> 50 sccm, O<sub>2</sub> 25 sccm, 1 Pa, 1000 W, -10 V, 20 s, -20 °C

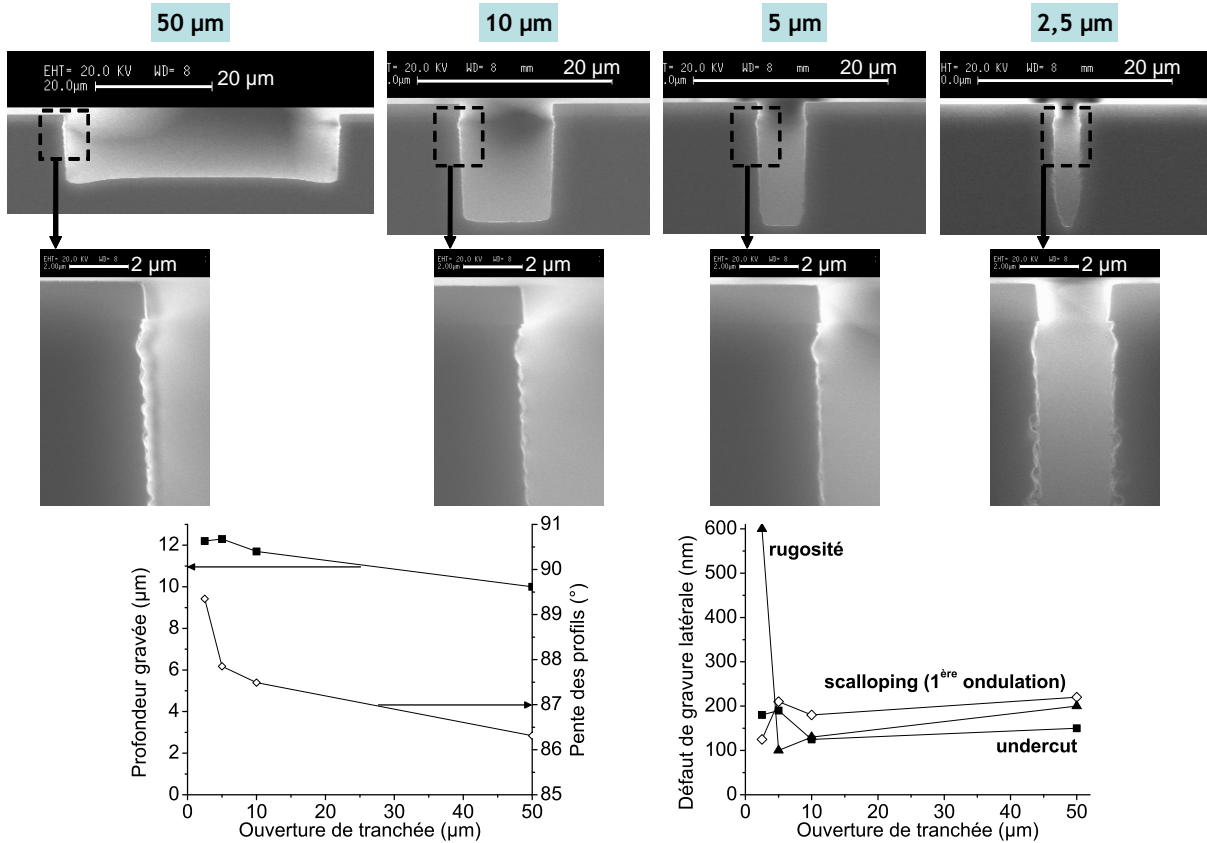


FIG. 6.18 – Profils de tranchées d'ouverture 50 μm, 10 μm, 5 μm et 2,5 μm obtenus par un procédé alternant 10 étapes de gravure par plasma SF<sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V, 30 s, -20 °C) et 9 étapes de passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (SiCl<sub>4</sub> 50 sccm, O<sub>2</sub> 25 sccm, 1 Pa, 1000 W, -10 V, 20 s, -20 °C). La première étape de gravure SF<sub>6</sub> ne dure que 5 s.

Le scalloping (première ondulation de plus grande amplitude) est compris entre 120 nm et 220 nm, l'undercut entre 120 nm et 180 nm et la pente des profils entre 86° et 89°. On remarque ici un effet ARDE inversé : la profondeur gravée augmente de 10,0 μm à 12,3 μm avec la diminution de l'ouverture des motifs de 100 μm à 5 μm. Ceci est possible en procédé alterné, car l'apport d'espèces réactives diminue avec le rapport d'aspect aussi bien pendant l'étape de gravure que pendant celle de passivation, d'où un équilibre global voire un renversement de la tendance de la vitesse de gravure. Dans le cas présent, la passivation est déficiente dans les motifs de plus faible ouverture, car une rugosité différente du scalloping apparaît, atteignant 600 nm en bas de

tranchée.

La vitesse de gravure verticale moyenne pour ce procédé est comprise entre 1,3 µm/min et 1,6 µm/min, en ne comptant que les durées d'allumage de plasmas ; plusieurs secondes sont nécessaires entre chaque étape afin de réguler la pression après injection des gaz. Pour augmenter la vitesse de gravure, les paramètres des étapes de plasma SF<sub>6</sub> sont à optimiser. Il serait également intéressant de se rapprocher des conditions de procédés industriels, pour lesquels les débits de gaz et autres paramètres expérimentaux sont alternés plus rapidement (quelques secondes), le plasma restant constamment allumé. La dernière partie présente quelques essais de procédés pulsés de gravure du silicium.

### 6.3.2 Procédés pulsés SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>-SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>

L'objectif étant d'améliorer les performances de vitesse de gravure, le débit de gaz SF<sub>6</sub> a été augmenté entre 200 et 300 sccm pour les essais de procédés pulsés. Les durées des étapes de gravure et de passivation ont été réduites, entre 4 s et 10 s maximum. Plutôt qu'ajuster la pression à une valeur donnée pour chaque étape, nous avons préféré commander directement la position de la vanne de laminage. De même, la puissance bias a été fixée au lieu d'asservir l'autopolarisation des substrats en tension. Ces choix permettent une stabilisation plus rapide de la pression et de la tension bias à chaque transition entre plasma de gravure et plasma de dépôt. Les premiers essais de procédés pulsés ont montré les limitations de la vitesse d'alternance du débit de gaz SiCl<sub>4</sub>. Le débitmètre de cette ligne est en effet situé à près de 8 m de la zone d'injection des gaz en haut de la source (1 m pour les autres lignes de gaz), ce qui entraîne un délai d'environ 3 s à l'établissement du débit maximal de 50 sccm. Pour pallier à ce problème, le débit de gaz SiCl<sub>4</sub> a été fixé à 50 sccm pendant toute la durée des procédés, et l'alternance se fait uniquement sur les gaz SF<sub>6</sub> et O<sub>2</sub>.

La figure 6.19 présente les profils de tranchées d'ouverture 50 µm, 10 µm, 5 µm et 2,5 µm gravés dans les conditions suivantes :

- étapes de plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> : SF<sub>6</sub> 250 sccm, SiCl<sub>4</sub> 50 sccm, ouverture de vanne 47,5 %, 1000 W source, 50 W bias, 10 s, -20 °C
- étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> : SiCl<sub>4</sub> 50 sccm, O<sub>2</sub> 25 sccm, ouverture de vanne 42 %, 1000 W source, 50 W bias, -20 °C

La durée des étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> a été fixée à 4 s, 7 s et 10 s. Les procédés commencent par une étape de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. La pression et la tension d'autopolarisation sont d'environ 1 Pa et -66 V en plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> et de 4 Pa et -36 V en plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Ces valeurs varient légèrement au cours d'une étape de gravure (0,2 Pa et 2 V en moyenne) : cela provient certainement d'une évolution de la chimie du plasma, car les radicaux de fluor gravent le dépôt formé sur le silicium mais aussi sur les parois du réacteur. Les procédés durent au total 10 minutes, donc ne comportent pas le même nombre d'étapes de gravure (entre 35 et 54). Nous avons choisi

de fixer la durée du procédé plutôt que le nombre d'alternances afin de pouvoir comparer plus facilement les vitesses de gravure verticale moyennes.

La passivation est insuffisante pour un rapport cyclique gravure/passivation de 7/4. Pour les tranchées d'ouverture 5 µm et 2,5 µm, les valeurs de l'undercut atteignent respectivement 7,2 µm et 4,9 µm, et 1,5 µm et 2,3 µm pour le bowing. Dans les conditions expérimentales testées, la durée des étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> doit être au moins aussi grande que celle des étapes SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> pour parvenir à protéger efficacement les parois latérales des structures de plus faible ouverture. La dépendance de l'efficacité de la passivation à l'ouverture des tranchées est encore plus forte que ce qui a été observé lors de la mise au point de procédés alternés SF<sub>6</sub>-SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (voir images MEB de la figure 6.18). Contrairement aux procédés de gravure en chimie plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> (c.f. exemple de profils gravés par plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> en figure 6.1), la couche de passivation est plus résistante dans les motifs de grande ouverture. Le transport des espèces SiCl<sub>x</sub> et O à l'intérieur des tranchées ne doit donc pas être affecté de la même manière par l'ouverture des motifs. Les images MEB de la figure 6.6 ont montré un ralentissement de l'attaque chimique par les radicaux de fluor, dans le cas des tranchées de 50 µm, après une étape de plasma SiCl<sub>4</sub>. Ces résultats indiquent que la couche de passivation SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> se crée à la surface du silicium : les espèces SiCl<sub>x</sub> s'adsorbent à la surface et les radicaux O réagissent avec elles en formant des liaisons Si-O plus résistantes. L'adsorption d'un plus grand nombre de précurseurs de passivation SiCl<sub>x</sub> dans les motifs de grande ouverture pourrait expliquer la formation d'une couche de passivation plus résistante que dans le cas de tranchées de faible dimension.

Pour les rapports cycliques gravure/passivation 7/7 et 7/10, les tranchées de 50 µm et 10 µm ne sont gravées que le long des parois. Cet effet est certainement lié à la formation d'un dépôt SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> plus épais au centre des motifs qu'aux bords ; cette inhomogénéité en épaisseur est courante pour les dépôts d'oxyde dans des structures anisotropes par PECVD lorsque les coefficients de collage des précurseurs de formation de l'oxyde sont élevés [Lieberman 05]. Le processus peut être amplifié par un flux ionique plus élevé le long des parois (trenching).

Les profondeurs atteintes après 10 minutes de procédé sont, pour les tranchées d'ouverture 5 µm et 2,5 µm, respectivement de 28,2 µm et 22,3 µm dans le cas d'étapes SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> de 7 s et de 22,3 µm et 20,1 µm dans le cas d'étapes de 10 s : les vitesses de gravure verticale moyennes sont donc supérieures à 2 µm/min. Le scalloping est compris entre 400 nm et 600 nm et la rugosité moyenne des parois latérales entre 200 nm et 300 nm. L'undercut est réduit de 950 nm à 640 nm pour les motifs d'ouverture 2,5 µm lorsque la durée de passivation passe de 7 s à 10 s. Globalement, le rapport cyclique gravure/passivation de 7/10 est celui qui permet d'obtenir les profils les plus droits sur toute la hauteur des tranchées.

Pour diminuer l'amplitude des défauts de gravure latérale, la puissance bias au cours des étapes de gravure comme de passivation serait à adapter, la tension d'autopolarisation s'élevant ici à -66 V en plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> et à -36 V en plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Le procédé peut donc être optimisé, et les paramètres plasma sont à ajuster pour chaque ouverture de motif.

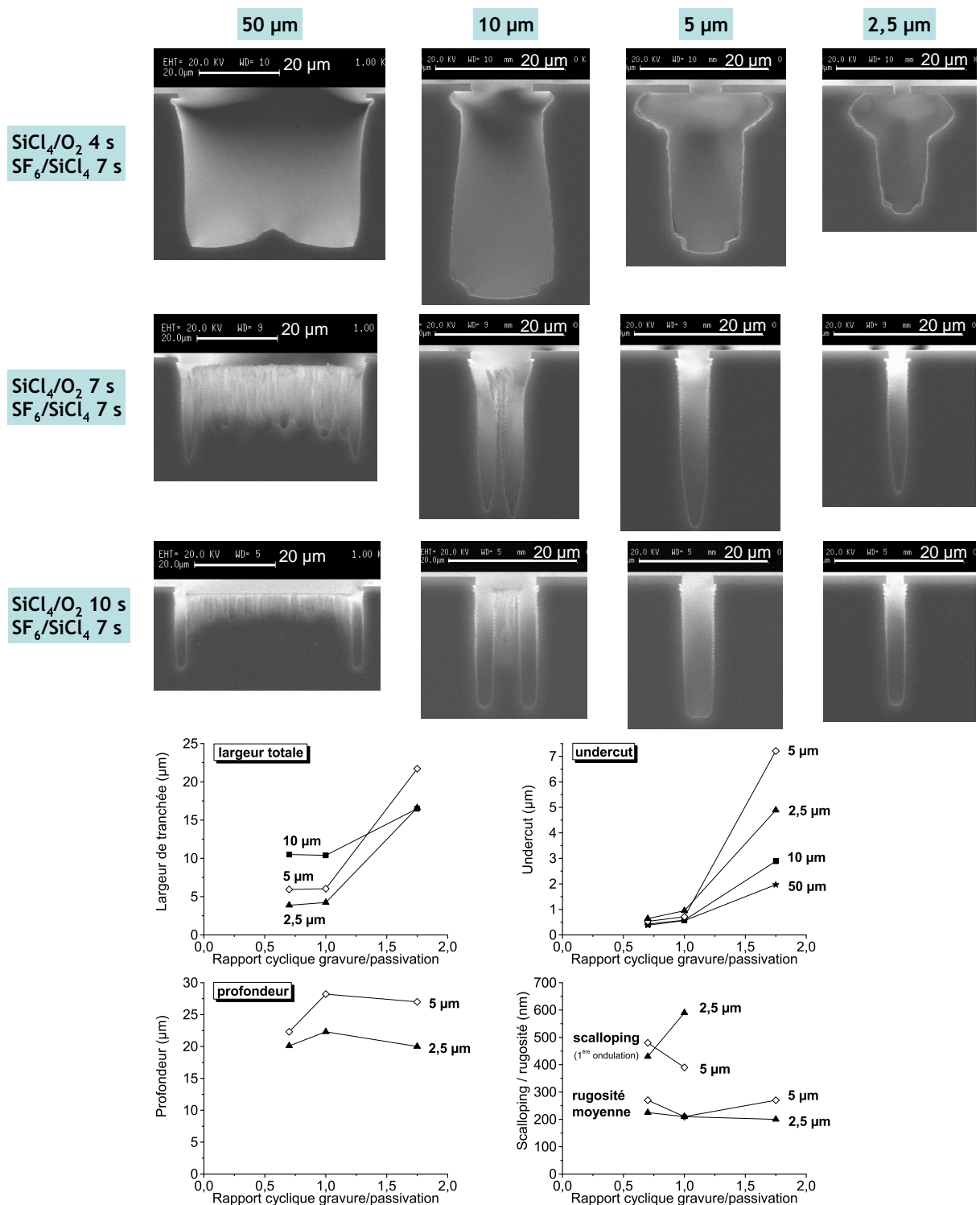


FIG. 6.19 – Influence de la durée des étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> sur les profils de tranchées d'ouverture 50  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  et 2,5  $\mu\text{m}$ . Les motifs ont été gravés par un procédé alterné pendant 10 minutes étapes de gravure par plasma SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> (SF<sub>6</sub> 250 sccm, SiCl<sub>4</sub> 50 sccm, vanne 47,5 %, 1000 W source, 50 W bias, 10 s, -20 °C) et étapes de passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (SiCl<sub>4</sub> 50 sccm, O<sub>2</sub> 25 sccm, vanne 42 %, 1000 W source, 50 W bias, -20 °C).

## 6.4 Conclusions

Afin d'évaluer les possibilités de gravure du silicium par plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>, nous avons étudié l'impact de l'ajout de SiCl<sub>4</sub> au mélange SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. A température de substrat de  $-75$  °C, l'injection d'un faible débit de SiCl<sub>4</sub> (1,5 % du débit total) réduit la résistance de la couche de passivation, favorisant l'attaque chimique latérale par les radicaux de fluor. A température de substrat de  $-20$  °C et avec un débit de O<sub>2</sub> égal à celui de SF<sub>6</sub>, la gravure latérale s'accroît également avec l'augmentation du pourcentage de SiCl<sub>4</sub>, tandis que la profondeur et la quantité de silicium gravée augmentent entre 0 et 11 % de SiCl<sub>4</sub> avant de diminuer pour des pourcentages supérieurs. Cette baisse du taux de gravure est attribuée à celle de la concentration de fluor, résultant de réactions avec les espèces SiCl<sub>x</sub> pour former des molécules SiF<sub>4</sub>. Le maximum de quantité de silicium gravée et l'apparition de défauts de gravure latérale seraient causés par des réactions à la surface du silicium : les atomes Cl entrent en compétition avec les atomes O pour l'adsorption sur les parois des motifs, et la couche de passivation ainsi créée serait moins résistante à l'attaque chimique par les atomes F. L'augmentation de la vitesse de gravure verticale pourrait aussi s'expliquer par un retrait plus efficace de la couche de passivation en fond de motif. Les performances de gravure du silicium en chimie plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> sont donc limitées.

Nous avons alors privilégié une approche utilisant des cycles de passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. Une étude paramétrique a permis de trouver les paramètres adéquats pour former, à température de substrat de  $-20$  °C, une couche de passivation résistante à l'attaque chimique latérale en plasma de gravure SF<sub>6</sub>. La passivation la plus efficace est obtenue pour un rapport de débits SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> de 2 : 1, une pression de 1 Pa et une puissance source de 1000 W. Des analyses *ex situ* sur un film déposé sur substrat de silicium massif dans les mêmes conditions montrent que celui-ci est très riche en oxygène ; le chlore contenu dans la couche disparaît après remontée à température et pression ambiantes. Ces analyses ainsi que des essais de passivation à plus haute température de substrat indiquent qu'un film SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> se dépose aussi sur les parois du réacteur. Des étapes de nettoyage du réacteur par plasma SF<sub>6</sub> doivent donc être insérées pour limiter l'accumulation de produits SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> sur les parois et éviter des dérives de procédés.

A partir de ces résultats, des procédés de gravure du silicium alternant étapes de gravure par plasma SF<sub>6</sub> et étapes de passivation par plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ont été développés. Les premières expériences montrent qu'il est possible de limiter la gravure latérale, contrôler la pente des profils et l'amplitude du scalloping en ajustant la durée des étapes de gravure et de passivation ainsi que la pression et la tension d'autopolarisation pendant les étapes de plasma SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. Des essais en conditions plus proches de procédés de gravure industriels ont permis d'atteindre des vitesses de gravure supérieures à 2 µm/min. L'efficacité de passivation est meilleure dans les tranchées de grande ouverture. Un plus grand nombre de précurseurs SiCl<sub>x</sub> peuvent probablement s'adsorber sur les parois latérales des motifs et mener, par réactions avec des atomes O, à la formation d'une couche de passivation plus résistante que dans le cas de tranchées de faible dimension.

## Chapitre 7

# Conclusion générale

L'objectif de l'étude présentée dans ce manuscrit consistait à développer un procédé de gravure profonde du silicium, qui fonctionne à plus haute température de substrat que le procédé cryogénique en chimie plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ , et qui présente une meilleure stabilité en température et en concentration de gaz passivant(s). Dans ce but, de nouvelles voies de passivation ont été explorées, en complément ou en remplacement de l'oxygène, et en conservant le gaz  $\text{SF}_6$  comme précurseur d'agents de gravure.

La première partie de cette thèse a porté sur l'étude des possibilités de passivation par le dioxyde de soufre en remplacement du dioxygène, toujours à température de substrat cryogénique. Des essais de gravure de tranchées dans le silicium ont été réalisés par plasma  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  comparativement à la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ , puis des mesures de densités relatives d'espèces neutres ont été effectuées par spectrométrie de masse et actinométrie pour mettre en évidence l'impact du changement de  $\text{O}_2$  vers  $\text{SO}_2$  sur la chimie du plasma, en présence ou non d'un substrat de silicium massif. Dans les deux chimies plasma, l'augmentation de la densité d'atomes O avec le pourcentage de gaz passivant ( $\text{O}_2$  ou  $\text{SO}_2$ ) favorise les réactions entre les espèces  $\text{SF}_x$  et O pour produire des espèces stables  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$  et  $\text{SOF}_4$ . En plasma  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$ , les réactions hétérogènes impliquant les espèces  $\text{SOF}$  et  $\text{SO}_2$  avec les atomes F sont privilégiées, créant ainsi davantage de molécules  $\text{SOF}_2$  et  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , mais consommant à cette occasion des atomes F. En plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ , un taux plus élevé de radicaux O disponibles pour réagir avec des espèces  $\text{SF}_x$ , et notamment  $\text{SF}_5$ , peut expliquer la concentration plus forte d'espèces  $\text{SOF}_4$ .

Les variations de schémas réactionnels que nous proposons entre les deux chimies plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  et  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  sont uniquement mesurables pour des concentrations de gaz passivant importantes (rapports de débits  $\text{O}_2/\text{SF}_6$  et  $\text{SO}_2/\text{SF}_6$  supérieurs à 0,1). Le seuil d'oxydation, au delà duquel une couche de passivation se forme et réduit fortement la vitesse de gravure, est ainsi atteint pour les mêmes débits de  $\text{O}_2$  et  $\text{SO}_2$ . Par conséquent, il est logique d'obtenir des profils de gravure similaires lorsque la gravure du silicium s'effectue à température de substrat



cryogénique avec un faible débit de gaz  $O_2$  ou  $SO_2$ . Le dioxyde de soufre peut donc très bien être utilisé en remplacement du dioxygène pour permettre la passivation des parois latérales des motifs, mais il n'est pas dissocié plus efficacement en radicaux oxygène. De plus, le procédé de gravure cryogénique par plasma  $SF_6/SO_2$  est aussi sensible que le procédé par plasma  $SF_6/O_2$  au pourcentage de gaz passivant, à la température de substrat et à l'effet de charge particulière.

La plus grande partie de ce travail de thèse a ensuite été consacrée à l'étude de la molécule  $SiCl_4$  comme précurseur de passivation. Les études précédemment réalisées au laboratoire sur la gravure du silicium par plasma  $SF_6/O_2$  ont montré que les produits de gravure  $SiF_4$  participent à la construction d'une couche de passivation  $SiO_xF_y$  qui désorbe notamment sous forme  $SiF_4$  à une température de  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ; l'idée a été d'évaluer si les molécules  $SiCl_4$ , produits de gravure majoritaires en plasma chloré, pourraient jouer un rôle similaire en aidant à la création d'une couche de passivation résistante, à plus haute température de substrat.

Préalablement aux recherches sur la gravure du silicium par plasma  $SF_6/SiCl_4/O_2$ , une analyse des interactions entre les espèces générées dans le plasma  $SF_6/SiCl_4$  s'est avérée nécessaire. Dans les conditions plasma que nous avons testées (débit total de gaz 50 sccm, pression 5 Pa, puissance source 1000 W, tension d'autopolarisation  $-50\text{ V}$ , température de substrat de  $0$  à  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ), l'augmentation du pourcentage de  $SiCl_4$  dans le mélange injecté entraîne une forte diminution de la vitesse de gravure du silicium et, dans une moindre mesure, contribue à améliorer l'anisotropie des profils de gravure. Pour expliquer cet effet, nous avons caractérisé les concentrations de différentes espèces neutres dans le plasma en interaction avec un substrat de silicium massif. En plasma  $SF_6/SiCl_4$ , les radicaux de fluor sont principalement consommés pour réagir avec les espèces  $SiCl_x$ . Ces réactions ont lieu au moins en partie sur les parois du réacteur, ce que nous avons démontré par des mesures résolues temporellement durant une étape de plasma  $SF_6$  suivant une étape de plasma  $SiCl_4$ . Le produit de ces réactions est majoritairement  $SiF_4$ , dont la concentration est maximale pour 60 % de  $SiCl_4$  injecté. En deça de ce pourcentage, les molécules  $SiCl_4$  sont toutes dissociées et au delà, les raies d'émission d'atomes de fluor ne sont plus détectables. Ainsi, la concentration atomique de fluor disponible pour la gravure est réduite, ce qui explique la chute rapide de la vitesse de gravure du silicium avec l'augmentation du pourcentage de  $SiCl_4$ . Cette forte réactivité entre atomes F et espèces  $SiCl_x$  a également un impact sur les concentrations des espèces  $SF_x$  et sur la création de nouvelles espèces, telles que  $ClF$ ,  $SF_5Cl$ ,  $S_2F/S_2F_2$  et  $Cl_2$ . Nous pensons que les molécules  $Cl_2$  formées en plasma  $SF_6/SiCl_4$  peuvent, après adsorption dissociative à la surface du silicium, participer à un effet de gravure assistée ioniquement et donc à l'amélioration de l'anisotropie, constatée pour les profils de tranchées.

L'étude du plasma  $SF_6/SiCl_4$  a permis de montrer que les réactions aux parois entre atomes F et espèces  $SiCl_x$  contrôlent la chimie du plasma et donc les propriétés de gravure du silicium. En plasma  $SF_6/O_2/SiCl_4$ , ces réactions sont encore importantes et contribuent à la diminution de la vitesse de gravure du silicium lorsque le débit de  $SiCl_4$  passe de 0 à 20 % du mélange. Les

essais de gravure de tranchées dans le silicium montrent que, pour des températures de substrat de  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , l'ajout de  $\text{SiCl}_4$  à  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  a aussi pour effet de favoriser l'attaque chimique latérale. L'apparition de défauts de gravure latérale serait causée par des réactions à la surface du silicium : les atomes Cl entrent en compétition avec les atomes O pour l'adsorption sur les parois des motifs, et la couche de passivation ainsi créée serait moins résistante à l'attaque chimique par les atomes F. Les tests paramétriques en chimie plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{SiCl}_4$  ont donc montré les limites d'une telle approche pour graver des structures à fort rapport d'aspect dans le silicium.

Nous avons alors exploré la possibilité de former une couche de passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  à température de substrat de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Une étude paramétrique a été menée en fonction des débits de gaz  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{O}_2$ , de la pression et de la puissance source pour trouver les paramètres adéquats à la formation d'une couche de passivation résistante à l'attaque chimique latérale en plasma de gravure  $\text{SF}_6$ . La passivation la plus efficace à température de substrat de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  est obtenue pour un rapport de débits  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  de 2 : 1, une pression de 1 Pa et une puissance source de 1000 W. Des analyses *ex situ* (ellipsométrie, spectroscopie FTIR et XPS) sur un film déposé sur substrat de silicium massif dans les mêmes conditions montrent que celui-ci est très riche en oxygène ; le chlore contenu dans la couche disparaît après remontée à température et pression ambiantes.

À partir de ces résultats, des procédés de gravure du silicium alternant étapes de gravure par plasma  $\text{SF}_6$  et étapes de passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ont été développés. Afin de limiter la gravure latérale, contrôler la pente des profils et l'amplitude du scalloping, il est nécessaire d'ajuster la durée des étapes de gravure et de passivation ainsi que la pression et la tension d'autopolarisation pendant les étapes de plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ . Quelques essais ont finalement été réalisés en conditions plus proches de procédés de gravure industriels. Des vitesses de gravure supérieures à  $2\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$  ont pu être atteintes. Cependant, le procédé est à adapter en fonction de l'ouverture du motif. L'efficacité de passivation est en effet meilleure dans les tranchées de grande ouverture. Un plus grand nombre de précurseurs  $\text{SiCl}_x$  peuvent probablement s'adsorber sur les parois latérales des motifs et mener, par réactions avec des atomes O, à la formation d'une couche de passivation plus résistante que dans le cas de tranchées de faible dimension. La variabilité des propriétés de gravure en fonction de l'ouverture des motifs est accentuée pour ces essais où le débit de  $\text{SiCl}_4$  a été fixé à 50 sccm pendant tout le procédé ; des procédés pulsés  $\text{SF}_6\text{-SiCl}_4/\text{O}_2$ , pour lesquels le débit de  $\text{SiCl}_4$  pourra être varié rapidement de 0 sccm en gravure à 50 sccm en passivation, permettront sans doute d'obtenir des profils plus homogènes pour des ouvertures de motifs variées.

Le procédé de gravure plasma du silicium alternant étapes  $\text{SF}_6$  et  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  a l'avantage de fonctionner à température de substrat de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sa sensibilité à la température n'a pas été encore éprouvée mais, d'après les résultats d'analyses *ex situ* de films  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$ , l'épaisseur de la couche de passivation est encore significative après remontée à température et pression ambiantes,

ce qui suggère une plus grande robustesse du procédé à des variations de température par rapport à un procédé de gravure cryogénique en chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ . Le premier inconvénient d'un tel procédé est la rugosité des flancs des motifs inhérente à l'alternance d'étapes de gravure et de passivation. Sur ce point, les études de ce procédé ne sont que préliminaires ; les défauts de gravure latérale peuvent certainement être réduits en optimisant le rapport cyclique gravure/passivation et la tension d'autopolarisation. Le second inconvénient de ce procédé est le dépôt d'un film  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$  sur les parois du réacteur. Pour limiter les dérives de procédé, nous insérons actuellement des étapes de plasma  $\text{SF}_6$  entre chaque procédé de gravure. Il serait certainement bénéfique d'installer un chemisage chauffant (liner) sur les parois du réacteur pour réduire l'adsorption d'espèces  $\text{SiCl}_x$ .

Les plus et les limitations du procédé de gravure proposé à l'issue de cette thèse semblent donc très proches de ce que est obtenu avec le procédé Bosch (alternance d'étapes de gravure  $\text{SF}_6$  et de passivation  $\text{C}_4\text{F}_8$ ), si ce n'est que le dépôt est de type  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$  et non carbonofluoré.

Vis à vis d'un procédé de gravure continu par plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  adapté à une température de substrat de  $-20$  °C, le procédé alterné  $\text{SF}_6\text{-SiCl}_4/\text{O}_2$  ne nécessite pas un débit de gaz passivant aussi élevé que celui de  $\text{SF}_6$  pour créer une couche de passivation résistante à l'attaque par les radicaux de fluor. En procédé continu, la gravure anisotrope est permise par la formation d'une couche de passivation  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  riche en oxygène [Oehrlein 89] et nécessite en permanence un bombardement ionique élevé pour empêcher la croissance de cette couche en fond de motif et ainsi permettre la gravure verticalement. Dans notre configuration, la vitesse de gravure en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  est limitée à  $1,5$   $\mu\text{m}/\text{min}$  et la sélectivité au masque  $\text{SiO}_2$  inférieure à 50. Le procédé alterné  $\text{SF}_6\text{-SiCl}_4/\text{O}_2$  permet d'optimiser séparément les paramètres plasma en gravure et en passivation ; la tension d'autopolarisation peut être réduite pour les étapes de plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  et le rapport cyclique gravure/passivation ajusté de manière à préserver l'intégrité du masque et optimiser la vitesse de gravure. Les essais préliminaires de gravure ont ainsi permis d'obtenir des vitesses de gravure supérieures à  $2$   $\mu\text{m}/\text{min}$  avec une sélectivité au masque  $\text{SiO}_2$  supérieure à 220.

Les résultats de ce travail de thèse ouvrent plusieurs perspectives de recherche.

- Concernant l'étude de la gravure du silicium par plasma  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ , nous avons remarqué que la diminution de la température de substrat a pour effet d'augmenter le degré d'anisotropie des profils gravés. Il serait intéressant de réaliser des essais de gravure à basse température (entre  $-70$  °C et  $-100$  °C) avec un pourcentage de  $\text{SiCl}_4$  compris entre 34 % et 56 %, et avec une tension d'autopolarisation beaucoup plus élevée pour déterminer si le degré d'anisotropie et la vitesse de gravure verticale peuvent être augmentés significativement.
- D'autre part, avec l'installation du nouveau spectromètre de masse acquis par le laboratoire, une étude complémentaire à celle réalisée sur les espèces neutres pourrait être effectuée pour caractériser la population ionique et la densité relative d'atomes de chlore

- (en travaillant au seuil d'ionisation), afin d'affiner la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu dans le plasma  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ .
- Parallèlement aux améliorations à apporter sur le procédé de gravure alterné  $\text{SF}_6\text{-SiCl}_4/\text{O}_2$ , une étude plus approfondie du mode de croissance de la couche de passivation et de sa gravure par plasma  $\text{SF}_6$  est à envisager ; l'ellipsomètre spectroscopique, qui sera installé sur la machine de gravure, pourra être utilisé pour étudier la cinétique de croissance de films  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$  selon les paramètres du plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  (débits de gaz, pression, puissance). De plus, en limitant l'exposition à l'air ambiant des films déposés lors du transfert vers le spectromètre FTIR (utilisation de boîtes à gant), l'analyse pourrait révéler la présence de liaisons Si-Cl et refléter plus fidèlement la composition initiale des films.



# Bibliographie

- [Aachboun 00] S. Aachboun. *Etude de la gravure profonde du silicium à très basse température : Application à la réalisation de caissons d'isolation pour la micro-électronique de puissance*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2000.
- [Aspnes 82] D. Aspnes. *Optical properties of thin films*. Thin Solid Films, vol. 89, no. 3, pages 249–262, mars 1982.
- [Bartha 95] J. W. Bartha, J. Greschner, M. Puech & P. Maquin. *Low temperature etching of Si in high density plasma using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>*. Microelec. Eng., vol. 27, pages 453–456, février 1995.
- [Bestwick 90] T. D. Bestwick & G. S. Oehrlein. *Reactive ion etching of silicon using bromine containing plasmas*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 8, no. 3, pages 1696–1701, mai/juin 1990.
- [Blanks 87] K. A. Blanks, A. E. Tabor & K. Becker. *Absolute cross sections for fluorine 3p → 3s line emissions following single electron impact on NF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, and SF<sub>6</sub>*. J. Chem. Phys., vol. 86, no. 9, pages 4871–4875, mai 1987.
- [Blauw 00] M. A. Blauw, T. Zijlstra, R. A. Bakker & E. van der Drift. *Kinetics and crystal orientation dependence in high aspect ratio silicon dry etching*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 18, no. 6, pages 3453–3461, novembre 2000.
- [Blauw 03] M.A. Blauw, E. van der Drift, G. Marcos & A. Rhallabi. *Modeling of fluorine-based high-density plasma etching of anisotropic silicon trenches with oxygen sidewall passivation*. J. Appl. Phys., vol. 94, no. 10, pages 6311–6318, novembre 2003.
- [Blauw 04] M. Blauw. *Deep anisotropic etching of silicon microstructures by high-density plasmas*. Thèse de Doctorat, Technische Universiteit Delft, 2004.
- [Booth 91] J. P. Booth, O. Joubert, J. Pelletier & N. Sadeghi. *Oxygen atom actinometry reinvestigated : Comparison with absolute measurements by resonance absorption at 130 nm*. J. Appl. Phys., vol. 69, no. 2, pages 618–626, janvier 1991.
- [Boufnichel 02] M. Boufnichel. *Gravure profonde cryogénique du silicium dans un réacteur ICP utilisant une chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> – Application pour la mise au point d'un procédé d'isolation électrique sur plaquette SOI*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2002.

- [Boufnichel 03] M. Boufnichel, S. Aachboun, P. Lefauchaux & P. Ranson. *Profile control of high aspect ratio trenches of silicon. II. Study of the mechanisms responsible for local bowing formation and elimination of this effect.* J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 21, no. 1, pages 267–273, janvier 2003.
- [Boufnichel 05] M. Boufnichel, P. Lefauchaux S. Aachboun, R. Dussart & P. Ranson. *Origin, control and elimination of undercut in silicon deep plasma etching in the cryogenic process.* Microelec. Eng., vol. 77, pages 327–336, 2005.
- [Brault 90] P. Brault, P. Ranson, H. Estrade-Szwarcopf & B. Rousseau. *Chemical physics of fluorine plasma-etched silicon surfaces : Study of surface contaminations.* J. Appl. Phys., vol. 68, no. 4, pages 1702–1709, août 1990.
- [Bruno 80] G. Bruno, P. Capezzuto, F. Cramarossa, R. d’Agostino & E. Molinari. *The ablation of quartz wall by SF<sub>6</sub> under radiofrequency discharge.* J. Fluorine Chem., vol. 16, no. 3, pages 209–227, septembre 1980.
- [Bruno 87] G. Bruno, P. Capezzuto, G. Cicala & F. Cramarossa. *Deposition of silicon films from SiCl<sub>4</sub> glow discharges : A kinetic model for the surface process.* J. Appl. Phys., vol. 62, no. 5, pages 2050–2056, septembre 1987.
- [Campo 95] A. Campo, C. Cardinaud & G. Turban. *Comparison of etching processes of silicon and germanium in SF<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> radio-frequency plasma.* J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 13, no. 2, pages 235–241, mars 1995.
- [Cardinaud 00] Ch. Cardinaud, M.-C. Peignon & P.-Y. Tessier. Appl. Surf. Sci., vol. 164, pages 72–83, septembre 2000.
- [Chabert 01] P. Chabert, A. J. Lichtenberg, M. A. Lieberman & A. M. Marakhtanov. *Instabilities in low-pressure electronegative inductive discharges.* Plasma Sources Sci. Technol., vol. 10, no. 3, pages 478–489, août 2001.
- [Chang 97] J. P. Chang, J. C. Arnold, G. C. H. Zau, H.-S. Shin & H. H. Sawin. *Kinetic study of low energy argon ion-enhanced plasma etching of polysilicon with atomic/molecular chlorine.* J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 15, no. 4, pages 1853–1863, juillet 1997.
- [Chen 02] F. F. Chen & J. P. Chang. Principles of Plasma Processing. Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2002.
- [Cheng 99] B.-M. Cheng & W.-C. Hung. *Photoionization efficiency spectrum and ionization energy of S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.* J. Chem. Phys., vol. 110, no. 1, pages 188–191, janvier 1999.
- [Coburn 79] J. W. Coburn & H. F. Winters. *Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching.* J. Appl. Phys., vol. 50, no. 5, pages 3189–3196, mai 1979.
- [Coburn 80] J. W. Coburn & M. Chen. *Optical emission spectroscopy of reactive plasmas : A method for correlating emission intensities to reactive particle density.* J. Appl. Phys., vol. 51, no. 6, pages 3134–3136, juin 1980.

- [Coburn 94] J. W. Coburn. *Chlorine-enhanced F-atom etching of silicon*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 12, no. 3, pages 617–619, mai/juin 1994.
- [Coburn 02] J. W. Coburn. *Plasma Etching and Reactive Ion Etching : the Fundamentals and Applications*. Annual International Course Program on Semiconductor Technology, CEI-Europe, 2002.
- [Craciun 02] G. Craciun, 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., vol. 12, no. 4, pages 390–394, juin 2002.
- [Cunge 05] G. Cunge, M. Kogelschatz, O. Joubert & N. Sadeghi. *Plasma-wall interactions during silicon etching processes in high-density HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasmas*. Plasma Sources Sci. Technol., vol. 14, no. 2, pages 42–52, mai 2005.
- [Cunge 07] G. Cunge, N. Sadeghi & R. Ramos. *Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl<sub>2</sub> inductively coupled plasmas : I. Without silicon etching*. J. Appl. Phys., vol. 102, page 093304, 2007.
- [d'Agostino 81] R. d'Agostino & D. L. Flamm. *Plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub> in SF<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> mixtures*. J. Appl. Phys., vol. 52, no. 1, pages 162–167, janvier 1981.
- [d'Agostino 85] R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedictis, F. Fracassi, L. Láska & K. Mašek. *On the use of actinometric emission spectroscopy in SF<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> radiofrequency discharges : Theoretical and experimental analysis*. Plasma Chem. Plasma Process., vol. 5, no. 3, pages 239–253, septembre 1985.
- [de Boer 02] M. J. de Boer, J. G. E. Gardeniers, H. V. Jansen, E. Smulders, M.-J. Gilde, G. Roelofs, J. N. Sasserath & M. Elwenspoek. *Guidelines for etching silicon MEMS structures using fluorine high-density plasmas at cryogenic temperatures*. J. MEMS, vol. 11, no. 4, pages 385–401, novembre 2002.
- [de Hoffmann 99] E. de Hoffmann, J. Charette & V. Stroobant. *Spectrométrie de masse, 2<sup>ème</sup> édition*. Dunod, 1999.
- [d'Emic 92] C. P. d'Emic, K. K. Chan & J. Blum. *Deep trench plasma etching of single crystal silicon using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> gas mixtures*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 10, no. 3, pages 1105–1110, mai/juin 1992.
- [Detter 03] X. Detter, R. Palla, I. Thomas-Boutherin, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert & L. Vallier. *Impact of chemistry on profile control of resist masked silicon gates etched in high density halogen-based plasmas*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 21, no. 5, pages 2174–2183, septembre 2003.
- [Donnelly 84] V. M. Donnelly, D. L. Flamm, W. C. Dautremont-Smith & D. J. Werder. *Anisotropic etching of SiO<sub>2</sub> in low-frequency CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and NF<sub>3</sub>/Ar plasmas*. J. Appl. Phys., vol. 55, no. 1, pages 242–252, janvier 1984.
- [Duluard 08] C. Y. Duluard, R. Dussart, T. Tillocher, L. E. Pichon, P. Lefauchaux, M. Puech & P. Ranson. *SO<sub>2</sub> passivating chemistry for silicon cryogenic*



- deep etching*. Plasma Sources Sci. Technol., vol. 17, no. 4, pages 045008–+, novembre 2008.
- [Duluard 09] C. Y. Duluard, P. Ranson, L. E. Pichon, E. H. Oubensaid, J. Pereira, P. Lefauchaux, M. Puech & R. Dussart. *Neutral species in inductively coupled SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> plasmas*. J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 42, no. 11, pages 115206–+, juin 2009.
- [Dussart 04] R. Dussart, M. Boufnichel, G. Marcos, P. Lefauchaux, A. Basillais, R. Benoit, T. Tillocher, X. Mellhaoui, H. Estrade-Szwarczopf & P. Ranson. *Passivation mechanisms in cryogenic SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> etching process*. J. Micromech. Microeng., vol. 14, no. 2, pages 190–196, février 2004.
- [Dussart 07] R. Dussart, P. Lefauchaux, X. Mellhaoui, L. J. Overzet, P. Ranson, T. Tillocher & M. Boufnichel. *Procédé de gravure profonde anisotrope du silicium*. FR2914782, 2007.
- [Efimov 95] A. M. Efimov. *Optical Constants of Inorganic Glasses*. CRC Press, 1995.
- [Ephrath 82] L. M. Ephrath & E. J. Petrillo. *Parameter and Reactor Dependence of Selective Oxide RIE in CF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>*. J. Electrochem. Soc., vol. 129, no. 10, pages 2282–2287, octobre 1982.
- [Field 05] T. A. Field, A. E. Slattery, D. J. Adams & D. D. Morrison. *Experimental observation of dissociative electron attachment to S<sub>2</sub>O and S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with a new spectrometer for unstable molecules*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., vol. 38, no. 3, pages 255–264, février 2005.
- [Flamm 81] Daniel L. Flamm, Vincent M. Donnelly, & John A. Mucha. *The reaction of fluorine atoms with silicon*. J. Appl. Phys., vol. 52, no. 5, pages 3633–3639, mai 1981.
- [Flamm 90] D. L. Flamm. *Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas*. Pure & Appl. Chem., vol. 62, pages 1709–1720, 1990.
- [Fuller 01] N. C. M. Fuller, I. P. Herman & V. M. Donnelly. *Optical actinometry of Cl<sub>2</sub>, Cl, Cl<sup>+</sup> and Ar<sup>+</sup> densities in inductively coupled Cl<sub>2</sub>-Ar plasmas*. J. Appl. Phys., vol. 90, no. 7, pages 3182–3191, octobre 2001.
- [Gaboriau 06] F. Gaboriau, G. Cartry, M.-C. Peignon & Ch. Cardinaud. *Etching mechanisms of Si and SiO<sub>2</sub> in fluorocarbon ICP plasmas : analysis of the plasma by mass spectrometry, Langmuir probe and optical emission spectroscopy*. J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 39, no. 9, pages 1830–1845, mai 2006.
- [Gomez 05] S. Gomez, R. J. Belen, M. Kiehlbauch & E. S. Aydil. *Etching of high aspect ratio features in Si using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr and SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> plasma*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 23, no. 6, pages 1592–1597, novembre 2005.
- [Granier 94] A. Granier, D. Chéreau, K. Henda, R. Safari & P. Leprince. *Validity of actinometry to monitor oxygen atom concentration in microwave discharges*

- created by surface wave in O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures.* J. Appl. Phys., vol. 75, no. 1, pages 104–114, janvier 1994.
- [Granier 04] A. Granier. *Pièges en spectrométrie de masse.* Plasmas Froids - Génération, caractérisation et technologies, pages 275–295, 2004.
- [Han 97] S. M. Han & E. S. Aydil. *Structure and chemical composition of fluorinated SiO<sub>2</sub> films deposited using SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> plasmas.* J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 15, no. 6, pages 2893–2904, novembre/décembre 1997.
- [Harland 69] P. Harland & J. C. J. Thynne. *Ionization and dissociation of pentafluoro-sulfur chloride by electron impact.* J. Phys. Chem., vol. 73, no. 12, pages 4031–4035, décembre 1969.
- [Hays 99] D. C. Hays, K. B. Jung, Y. B. Hahn, E. S. Lambers, S. J. Pearton, J. Donahue, D. Johnson & R. J. Shulc. *Comparison of F<sub>2</sub>-Based Gases for High-Rate Dry Etching of Si.* J. Electrochem. Soc., vol. 146, no. 10, pages 3812–3816, octobre 1999.
- [Heinecke 75] R. A. H. Heinecke. *Control of relative etch rates of SiO<sub>2</sub> and Si in plasma etching.* Solid State Electron., vol. 18, no. 12, pages 1146–1147, décembre 1975.
- [Herron 80] J. T. Herron & R. E. Huie. *Rate constants at 298 K for the reactions SO+SO+M → (SO)<sub>2</sub>+M and SO+(SO)<sub>2</sub> → SO<sub>2</sub>+S<sub>2</sub>O.* Chem. Phys. Lett., vol. 76, no. 2, pages 322–324, décembre 1980.
- [Humbird 04] D. Humbird & D. B. Graves. *Atomistic simulations of spontaneous etching of silicon by fluorine and chlorine.* J. Appl. Phys., vol. 96, no. 1, pages 791–798, juillet 2004.
- [Humbird 05] D. Humbird & D. B. Graves. *Atomistic simulations of Ar<sup>+</sup>-ion assisted etching of silicon by fluorine and chlorine.* J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 23, no. 1, pages 31–38, janvier-février 2005.
- [Jansen 01] H. Jansen, M. de Boer, H. Wensink, B. Kloock & M. Elwenspoek. *The black silicon method. VIII. A study of the performance of etching silicon using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>-based chemistry with cryogenical wafer cooling and a high density ICP source.* Microelectronics Journal, vol. 32, no. 9, pages 769–777, septembre 2001.
- [Jeong 03] S.-H. Jeong, J. N., H.-R. Park, J.-K. Kim & B.-T. Lee. *Influence of fluorine doping on SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> films prepared from a TEOS/O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> mixture using a plasma enhanced chemical vapor deposition system.* Surf. Coatings Technol., vol. 168, pages 51–56, mai 2003.
- [Kirk 88] C. T. Kirk. *Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica.* Phys. Rev. B, vol. 38, no. 2, pages 1255–1273, juillet 1988.

- [Kogelschatz 04] M. Kogelschatz, G. Cunge & N.Sadeghi. *Analysis of the chemical composition and deposition mechanism of the  $\text{SiO}_x\text{-Cl}_y$  layer on the plasma chamber walls during silicon gate etching*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 22, no. 3, pages 624–635, mai 2004.
- [Konuma 93] M. Konuma & E. Bauser. *Mass and energy analysis of gaseous species in  $\text{NF}_3$  plasma during silicon reactive ion etching*. J. Appl. Phys., vol. 74, no. 1, pages 62–67, juillet 1993.
- [Kuczkowski 63] R. L. Kuczkowski & E. B. Wilson. *Microwave and Mass Spectra of Sulfur Monofluoride*. J. Am. Chem. Soc., vol. 85, pages 2028–2029, 1963.
- [Laermer 96] F. Laermer & A. Schilp. U.S. Patent, mars 1996. 5498312.
- [Lee 98] S. Lee & J.-W. Park. *Effect of fluorine on moisture absorption and dielectric properties of  $\text{SiOF}$  films*. Materials Chemistry and Physics, vol. 53, pages 150–154, mai 1998.
- [Lieberman 05] M. A. Lieberman & A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Material Processing, Second Edition*. Wiley Interscience, 2005.
- [Lindley 98] R. A. Lindley, C. H. Björkman, H. Shan, K.-H. Ke, K. Doan, R. R. Mett & M. Welch. *Magnetic field optimization in a dielectric magnetically enhanced reactive ion etch reactor to produce an instantaneously uniform plasma*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 16, no. 3, pages 1600–1603, mai 1998.
- [Lovas 74] F. J. Lovas, E. Tiemann & D. R. Johnson. *Spectroscopic studies of the  $\text{SO}_2$  discharge system. II. Microwave spectrum of the  $\text{SO}$  dimer*. J. Chem. Phys., vol. 60, no. 12, pages 5005–2010, juin 1974.
- [Malyshev 00] M. V. Malyshev & V. M. Donnelly. *Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas : Measurement of  $\text{Cl}_2$  and  $\text{Cl}$  number densities*. J. Appl. Phys., vol. 88, no. 11, pages 6207–6215, décembre 2000.
- [Marcos 02] G. Marcos. *Simulation numérique par méthode Monte Carlo de la gravure du silicium en plasma fluoré. Etude du rôle de l'oxygène dans la passivation. Comparaison avec des résultats expérimentaux*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2002.
- [Matsuo 99] P. J. Matsuo, B. E. E. Kastenmeier, G. S. Oehrlein & J. G. Langan. *Silicon etching in  $\text{NF}_3/\text{O}_2$  remote microwave plasmas*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 17, no. 5, pages 2431–2437, septembre 1999.
- [Mellhaoui 05] X. Mellhaoui, R. Dussart, T. Tillocher, P. Lefaucheux, P. Ranson, M. Boufnichel & L. J. Overzet.  *$\text{SiO}_x\text{F}_y$  passivation layer in silicon cryoetching*. J. Appl. Phys., vol. 98, no. 10, page 104901, novembre 2005.
- [Mellhaoui 06] X. Mellhaoui. *Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2006.

- [Moghab 78] C. J. Moghab, A. C. Adams & D. L. Flamm. *Plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub> – The effect of oxygen additions to CF<sub>4</sub> plasmas*. J. Appl. Phys., vol. 49, no. 7, pages 3796–3803, juillet 1978.
- [Mullins 94] C. B. Mullins & J. W. Coburn. *Ion-beam assisted etching of Si with fluorine at low temperatures*. J. Appl. Phys., vol. 76, no. 11, pages 7562–7566, décembre 1994.
- [Mutsukura 90] N. Mutsukura & G. Turban. *Mass spectrometric study of SF<sub>6</sub>-N<sub>2</sub> plasma during etching of silicon and tungsten*. Plasma Chem. Plasma Process., vol. 10, no. 1, pages 27–47, mars 1990.
- [Ninomiya 85] Ken Ninomiya, Keizo Suzuki, Shigeru Nishimatsu & Osami Okada. *Reaction of atomic fluorine with silicon*. J. Appl. Phys., vol. 58, no. 3, pages 1177–1182, août 1985.
- [NIST 08] S.E. Stein director NIST Mass Spec Data Center. Mass Spectra, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, 2008.
- [Nordine 74] P. C. Nordine. *Dissociation energy of chlorine monofluoride*. J. Chem. Phys., vol. 61, no. 1, pages 224–226, juillet 1974.
- [Oehrlein 87] G. S. Oehrlein & H. L. Williams. *Silicon etching mechanisms in a CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> glow discharge*. J. Appl. Phys., vol. 62, pages 662–672, juillet 1987.
- [Oehrlein 89] G. S. Oehrlein, K. K. Chan, M. A. Jaso & G. W. Rubloff. *Surface analysis of realistic semiconductor microstructures*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 7, no. 3, pages 1030–1034, mai/juin 1989.
- [Ogryzlo 90] E. A. Ogryzlo, D. E. Ibbotson, D. L. Flamm & J. A. Mucha. J. Appl. Phys., vol. 67, page 3115, 1990.
- [Pereira 09] J. Pereira, L. E. Pichon, R. Dussart, C. Cardinaud, C. Y. Duluard, E. H. Oubensaid, P. Lefauchaux, M. Boufnichel & P. Ranson. *In situ XPS analysis of SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> passivation layer obtained in a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> cryoetching process*. Appl. Phys. Lett., vol. 94, no. 4, page 071501, février 2009.
- [Petri 95] R. Petri, N. Sadeghi & D. Henry. *Measurement of the amount of oxygen generated by quartz source walls in a SF<sub>6</sub> dense plasma : Application to a helicon reactor*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 13, no. 6, pages 2930–2934, novembre/décembre 1995.
- [Picard 86] A. Picard, G. Turban & B. Grolleau. *Plasma diagnostics of a SF<sub>6</sub> radiofrequency discharge used for the etching of silicon*. J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 19, no. 6, pages 991–1005, juin 1986.
- [Plumb 86] I. C. Plumb & K. R. Ryan. *Gas-Phase Reactions of SF<sub>5</sub>, SF<sub>2</sub>, and SOF with O(<sup>3</sup>P) : Their Significance in Plasma Processing*. Plasma Chem. Plasma Process., vol. 6, no. 3, pages 247–258, septembre 1986.

- [Plummer 00] J. D. Plummer, M. D. Deal & P. B. Griffin. *Silicon VLSI Technology, Fundamentals, Practice and Modeling*. Prentice Hall, 2000.
- [Puech 96] M. Puech & Ph. Maquin. *Low temperature etching of Si and PR in high density plasmas*. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 100-101, no. 2, pages 579–582, juillet 1996.
- [Puech 04] M. Puech. PCT Patent : WO 2004008477, 2004.
- [Rai-Choudhury 00] P. Rai-Choudhury. *MEMS and MOEMS Technology and Applications*. SPIE Press, 2000.
- [Ralchenko 07] Yu. Ralchenko, F. C. Jou, D. E. Kelleher, A. E. Kramida, A. Musgrove, J. Reader, W. L. Wiese & K. Olsen. *NIST Atomic Spectra Database*. 2007.
- [Rangelow 95] I. W. Rangelow & Loeschner. *Reactive Ion Etching for MEMS fabrication*. *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 13, page 2394, 1995.
- [Ranson 87] P. Ranson. *Diagnostics en volume par spectroscopie d'émission : potentialités et limitations de l'actinométrie*. *Interactions Plasmas froids-Matériaux*, pages 25–51, 1987.
- [Ryan 84] K. R. Ryan & I. C. Plumb. *Gas-phase reactions of  $CF_2$  with  $O(^3P)$  to produce COF : Their significance in plasma processing*. *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 4, no. 4, pages 271–283, décembre 1984.
- [Ryan 88] K. R. Ryan & I. C. Plumb. *Gas-Phase Reactions in Plasmas of  $SF_6$  with  $O_2$  in He*. *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 8, no. 3, pages 263–280, septembre 1988.
- [Ryan 89] K. R. Ryan. *Aspects of the chemistry of  $SF_6/O_2$  plasmas*. *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 9, no. 4, pages 483–496, décembre 1989.
- [Ryan 90] K. R. Ryan & I. C. Plumb. *A Model for the Etching of Silicon in  $SF_6/O_2$  Plasmas*. *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 10, no. 2, pages 207–229, juin 1990.
- [Sellamuthu 87] R. Sellamuthu, J. Barkanic & R. Jaccodine. *A study of anisotropic trench etching of Si with  $NF_3$ -halocarbon*. *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 5, no. 1, pages 342–346, janvier 1987.
- [Shindo 91] H. Shindo, T. Hashimoto & Y. Horiike. *Si Etching with Low Ion Energy in Low-Pressure Electron Cyclotron Resonance Plasma Generated by Longitudinal and Multipole Magnetic Fields*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, pages 882–885, 1991.
- [Sneh 95] O. Sneh, M. L. Wise, A. W. Ott, L. A. Okada & S. M. George. *Atomic layer growth of  $SiO_2$  on  $Si(100)$  using  $SiCl_4$  and  $H_2O$  in a binary reaction sequence*. *Surf. Sci.*, vol. 334, pages 135–152, 1995.
- [Snijkers 91] R. J. M. M. Snijkers, J. F. Coulon & G. Turban. *Mass spectrometric detection of  $S_2F$  and  $S_2F_2$  in  $SF_6$ - $^{18}O_2$  RF discharges*. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 24, no. 7, pages 1098–1101, juillet 1991.

- [St-Onge 95] L. St-Onge, N. Sadeghi, J. P. Booth, J. Margot & C. Barbeau. *On the formation and loss of  $S_2$  molecules in a reactive ion etching reactor operating with  $SF_6$* . J. Appl. Phys., vol. 78, no. 12, pages 6957–6966, décembre 1995.
- [Swift 70] J. D. Swift & M. J. R. Schwar. Electrical probes for plasma diagnostics. Iliffe Books Ltd., London, 1<sup>st</sup>, 1970.
- [Tachi 88] S. Tachi, K. Tsujimoto & S. Okudaira. *Low-temperature reactive ion etching and microwave plasma etching of silicon*. Appl. Phys. Lett., vol. 52, no. 8, pages 616–618, février 1988.
- [Tessier 99] P. Y. Tessier, T. Chevolleau, C. Cardinaud & B. Grolleau. *An XPS study of the  $SF_6$  reactive ion beam etching of silicon at low temperatures*. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, vol. 155, no. 3, pages 280–288, 1999.
- [Tillocher 06a] T. Tillocher. *Gravure profonde du silicium par le procédé cryogénique. Application à la réalisation de trous traversants. Optimisation du procédé, mécanismes réactionnels en phase gazeuse et interaction plasma / silicium*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2006.
- [Tillocher 06b] 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. A, vol. 24, no. 4, pages 1073–1082, juillet 2006.
- [Tillocher 08] T. Tillocher, R. Dussart, L. J. Overzet, X. Mellhaoui, P. Lefauchaux, M. Boufnichel & P. Ranson. *Two Cryogenic Processes Involving  $SF_6$ ,  $O_2$ , and  $SiF_4$  for Silicon Deep Etching*. J. Electrochem. Soc., vol. 155, no. 3, pages D187–D191, 2008.
- [Tsujimoto 91] K. Tsujimoto, S. Okudaira & S. Tachi. *Low-Temperature Microwave Plasma Etching of Crystalline Silicon*. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30, pages 3319–3326, 1991.
- [Ullal 02a] S. J. Ullal, H. Singh, J. Daugherty, V. Vahedi & E. S. Aydil. *Maintaining reproducible plasma reactor wall conditions :  $SF_6$  plasma cleaning of films deposited on chamber walls during  $Cl_2/O_2$  plasma etching of Si*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 20, no. 4, pages 1195–1201, juillet 2002.
- [Ullal 02b] S. J. Ullal, H. Singh, V. Vahedi & E. S. Aydil. *Deposition of silicon oxychloride films on chamber walls during  $Cl_2/O_2$  plasma etching of Si*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 20, no. 2, pages 499–506, mars/avril 2002.
- [Wagner 81] J. J. Wagner & W. W. Brandt. *DC Plasma Etching of Silicon by Sulphur Hexafluoride. Mass Spectrometric Study of the Discharge Products*. Plasma Chem. Plasma Process., vol. 1, no. 2, pages 201–215, juin 1981.
- [Walker 01] M. J. Walker. *Comparison of Bosch and cryogenic processes for patterning high aspect ratio features in silicon*. In Proc. SPIE, volume 4407, page 89, 2001.

- [Walkup 86] R. E. Walkup, K. L. Saenger & G. S. Selwyn. *Studies of atomic oxygen in  $O_2 + CF_4$  rf discharges by two-photon laser-induced fluorescence and optical emission spectroscopy*. J. Chem. Phys., vol. 84, no. 5, pages 2668–2674, mars 1986.
- [Wells 97] T. Wells, M. M. el Gomati & J. Wood. *Low temperature reactive ion etching of silicon with  $SF_6/O_2$  plasmas*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 15, no. 2, pages 434–438, mars/avril 1997.
- [Winters 07] H. F. Winters, D. B. Graves, D. Humbird & S. Tougaard. *Penetration of fluorine into the silicon lattice during exposure to F atoms,  $F_2$ , and  $XeF_2$  : Implications for spontaneous etching reactions*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 25, no. 1, pages 96–103, janvier 2007.

# Table des figures

2.1	Différence entre un motif isotrope et un motif anisotrope. . . . .	16
2.2	Profil positif ( $\theta < 90^\circ$ ) et profil négatif ( $\theta > 90^\circ$ ). . . . .	16
2.3	Mécanismes de gravure par plasma : I. pulvérisation physique, II. gravure purement chimique, III. gravure assistée énergétiquement par les ions et IV. gravure avec formation d'une couche inhibitrice et assistée par les ions (source : [Flamm 90]).	17
2.4	Procédé de gravure Bosch. . . . .	27
2.5	Procédé de gravure cryogénique. . . . .	27
2.6	Défauts de gravure. . . . .	28
2.7	Zone de formation de MSC/black silicon en fonction de la température du silicium et du pourcentage de O <sub>2</sub> (source : [Jansen 01]). . . . .	30
2.8	Effet cristallographique en cryogravure (source : [Blauw 04]). . . . .	31
2.9	Performances obtenues pour des tranchées d'ouverture 2 $\mu\text{m}$ et d'ouverture 100 $\mu\text{m}$ avec (a) le procédé mis au point lors de la thèse de S. Aachboun et (b) le nouveau procédé (source : [Boufnichel 02]). . . . .	33
2.10	Mécanismes de formation de la couche de passivation en cryogravure (source : [Mellhaoui 06]). . . . .	35
2.11	Gravure de vias traversant (diamètre initial 12 $\mu\text{m}$ ) réalisée avec le procédé mis au point par T. Tillocher (source : [Tillocher 06a]). La qualité de l'image est altérée par les difficultés liées au clivage au milieu de trous et ce, sur toute l'épaisseur du substrat (400 $\mu\text{m}$ ). . . . .	36
3.1	Réacteur de gravure Alcatel 601 E. . . . .	41
3.2	Porte-substrat cryogénique. . . . .	43
3.3	Configuration du masquage des échantillons utilisés pour les essais de gravure par plasma SF <sub>6</sub> /SO <sub>2</sub> , la majorité des tests en chimie SF <sub>6</sub> /SiCl <sub>4</sub> et les premiers essais en chimie SF <sub>6</sub> /SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> . . . . .	44
3.4	Configuration du masquage des plaques utilisées pour certaines gravures par plasma SF <sub>6</sub> /SiCl <sub>4</sub> . . . . .	45
3.5	Configuration du masquage des plaques utilisées pour la plupart des gravures par plasma SF <sub>6</sub> /SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> . . . . .	45
3.6	Structure d'un spectromètre de masse à quadripôle. . . . .	47
3.7	Spectromètre de masse avec écrêteur et système de pompage différentiel. . . . .	48



3.8	Schéma de la chambre d'ionisation. . . . .	48
3.9	Filtre de masse quadripolaire. . . . .	49
3.10	Multiplicateur d'électrons secondaires à dynodes discrètes. . . . .	50
3.11	Spectre de masse du gaz SF <sub>6</sub> . . . . .	52
3.12	Sections efficaces d'excitation des niveaux de Ar et F utilisés en actinométrie (source : [Ranson 87]). . . . .	55
3.13	Configuration du spectromètre Jobin Yvon TRIAX 550. . . . .	57
3.14	Interféromètre de Michelson. . . . .	61
3.15	Géométrie d'une mesure ellipsométrique. Les vecteurs champ d'indice p sont parallèles au plan d'incidence, les vecteurs champ d'indice s perpendiculaires à ce plan. . . . .	62
3.16	Schéma de l'ellipsomètre à modulation de phase Jobin-Yvon FUV200. . . . .	63
3.17	Schéma de l'appareillage XPS. . . . .	67
3.18	Déconvolution du pic Si 2p mettant en évidence la contribution des espèces SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> de la couche de passivation et du silicium du substrat (source : [Pereira 09]). . . . .	68
4.1	Profils de gravure obtenus par plasmas SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> et SF <sub>6</sub> /SO <sub>2</sub> (tranchées d'ouvertures 100 μm, 10 μm et 2 μm). . . . .	70
4.2	Effet de la température de substrat sur la gravure par plasma SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> (tranchées d'ouverture 10 μm). . . . .	71
4.3	Effet de charge particulaire sur la gravure par plasma SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> (tranchées d'ouverture 10 μm). . . . .	72
4.4	(a) Intensité du signal SiF <sub>3</sub> <sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> ou SO <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (b) Intensité du signal F <sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> ou SO <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (c) Rapport d'émission optique I <sub>F 703,7 nm</sub> /I <sub>Ar 750,4 nm</sub> en fonction du rapport de débits O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> ou SO <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W (lignes en pointillés : position du seuil d'oxydation). . . . .	75
4.5	Spectre de masse (a) du gaz SO <sub>2</sub> , (b) du plasma SO <sub>2</sub> . . . . .	76
4.6	(a) Intensité du signal SOF <sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> ou SO <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (b) Intensité du signal SOF <sub>2</sub> <sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> ou SO <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (c) Intensité du signal SOF <sub>3</sub> <sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> ou SO <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (d) Intensité du signal SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> ou SO <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W (lignes en pointillés : position du seuil d'oxydation). . . . .	77
4.7	(a) Intensité du signal SF <sub>5</sub> <sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> ou SO <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (b) Intensité du signal SF <sub>4</sub> <sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> ou SO <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (c) Intensité du signal SF <sub>3</sub> <sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> ou SO <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. (d) Intensité du signal SF <sub>3</sub> <sup>+</sup> en fonction du rapport de débits O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> ou SO <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> pour 3 Pa, 1000 W. Le signal a été corrigé pour ne représenter que les radicaux SF <sub>4</sub> . Des barres d'erreurs sont ajoutées (lignes en pointillés : position du seuil d'oxydation). . . . .	79

4.8	(a) Intensité du signal $\text{SiO}^+$ en fonction du rapport de débits $\text{O}_2/\text{SF}_6$ ou $\text{SO}_2/\text{SF}_6$ pour 3 Pa, 1000 W. (b) Rapport d'émission optique $I_{\text{O } 844,6 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750,4 \text{ nm}}$ en fonction du rapport de débits $\text{O}_2/\text{SF}_6$ ou $\text{SO}_2/\text{SF}_6$ pour 3 Pa, 1000 W (ligne en pointillés : position du seuil d'oxydation).	80
4.9	Schémas réactionnels en plasmas $\text{SF}_6/\text{O}_2$ et $\text{SF}_6/\text{SO}_2$ conduisant à la création de $\text{SOF}_2$ , $\text{SOF}_4$ et $\text{SO}_2\text{F}_2$ .	84
5.1	Influence des pourcentages de débits de gaz sur les profils de tranchées d'ouverture 10 $\mu\text{m}$ gravées par plasma $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ (50 sccm, 5 Pa, 1000 W, $-50 \text{ V}$ , $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	86
5.2	Influence de la température de substrat sur les profils de tranchées d'ouverture 10 $\mu\text{m}$ gravées par plasma $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ (50 sccm, 5 Pa, 1000 W, $-50 \text{ V}$ ) pour 0 % et 34 % de $\text{SiCl}_4$ .	87
5.3	Quantité de silicium gravée et degré d'anisotropie pour des tranchées d'ouverture 10 $\mu\text{m}$ en fonction du pourcentage de $\text{SiCl}_4$ dans le plasma $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ (50 sccm, 5 Pa, 1000 W, $-50 \text{ V}$ ) et pour plusieurs températures de substrat.	87
5.4	Influence de la température de substrat sur les profils de tranchées d'ouverture 10 $\mu\text{m}$ gravées par plasma $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ (50 sccm, 5 Pa, 1000 W, $-50 \text{ V}$ ) pour 44 % et 56 % de $\text{SiCl}_4$ .	88
5.5	Influence du débit de gaz $\text{SiCl}_4$ sur les profils de tranchées d'ouverture 10 $\mu\text{m}$ gravées par plasma $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ (5 Pa, 1000 W, $-50 \text{ V}$ , $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	89
5.6	Spectre de masse du gaz $\text{SiCl}_4$ .	91
5.7	Spectre de masse d'un mélange $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ dans les proportions 66/34 % avec (courbe grise) et sans plasma (courbe noire).	92
5.8	Intensité du signal $\text{SiF}_3^+$ en fonction du pourcentage de $\text{SiCl}_4$ dans le plasma $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm). La ligne en tirets représente la différence entre les intensités des signaux $\text{SiF}_3^+$ obtenus avec un substrat Si et un substrat $\text{SiO}_2$ .	95
5.9	Rapport d'émission optique $I_{\text{F } 703,7 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750,4 \text{ nm}}$ en fonction du pourcentage de $\text{SiCl}_4$ dans le plasma $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm).	96
5.10	Intensité du signal $\text{SiF}_2^+$ en fonction du pourcentage de $\text{SiCl}_4$ dans le plasma $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm).	96
5.11	Intensité du signal $\text{SiCl}_3^+$ en fonction du pourcentage de $\text{SiCl}_4$ dans le plasma $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm).	97
5.12	Intensité des signaux (a) $\text{SF}_5^+$ , (b) $\text{SF}_4^+$ , (c) $\text{SF}_3^+$ en fonction du pourcentage de $\text{SiCl}_4$ dans le plasma $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm). Le signal $\text{SF}_5^+$ brut est représenté avec le signal corrigé représentatif des molécules $\text{SF}_6$ . Le signal $\text{SF}_3^+$ brut a été corrigé en (d) pour ne représenter que les radicaux $\text{SF}_4$ (des barres d'erreur sont ajoutées).	98
5.13	Intensité du signal $\text{SF}_4\text{Cl}^+$ en fonction du pourcentage de $\text{SiCl}_4$ dans le plasma $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm).	99

5.14	Intensité du signal $S_2F^+$ en fonction du pourcentage de $SiCl_4$ dans le plasma $SF_6/SiCl_4$ (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm). . . . .	100
5.15	Intensité des signaux (a) $S_2Cl^+$ et (b) $S_2Cl_2^+$ en fonction du pourcentage de $SiCl_4$ dans le plasma $SF_6/SiCl_4$ (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm). . . . .	101
5.16	Intensité du signal $(^{37}Cl)_2^+$ ( $m/z=74$ ) en fonction du pourcentage de $SiCl_4$ dans le plasma $SF_6/SiCl_4$ (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm). . . . .	102
5.17	Intensité du signal $^{37}ClF^+$ ( $m/z=56$ ) en fonction du pourcentage de $SiCl_4$ dans le plasma $SF_6/SiCl_4$ (1000 W, 5,2 Pa, 50 sccm). . . . .	103
5.18	Evolution cinétique (a) de la pression, (b) des rapports d'émission optique $I_{F\ 703,7\ nm}/I_{Ar\ 750,4\ nm}$ et $I_{Cl\ 822\ nm}/I_{Ar\ 750,4\ nm}$ , (c) des signaux $SiF_3^+$ , $SiCl_3^+$ , $SF_5^+$ et $SF_3^+$ , (d) des signaux $S_2F^+$ , $S_2Cl^+$ , $S_2Cl_2^+$ , $SF_4Cl^+$ et $ClF^+$ au cours de l'étape de plasma $SF_6$ (1000 W, 50 sccm) suivant une étape de plasma $SiCl_4$ . . . . .	105
5.19	Schémas réactionnels pendant l'étape de plasma $SiCl_4$ et pour les premières 140 s de l'étape de plasma $SF_6$ qui s'ensuit. . . . .	107
6.1	Influence du débit de $SiCl_4$ sur les profils de tranchées gravées par plasma $SF_6/O_2/SiCl_4$ (5 Pa, 1000 W, $-50$ V, $-75$ °C). . . . .	110
6.2	Influence du débit de $SiCl_4$ sur les profils de tranchées d'ouverture 10 $\mu m$ gravées par plasma $SF_6/O_2/SiCl_4$ (3 Pa, 1500 W, $-75$ V, $-20$ °C). . . . .	112
6.3	Spectre de masse d'un mélange $SF_6/O_2/SiCl_4$ dans les proportions 40/40/20 % avec (courbe grise) et sans plasma (courbe noire). . . . .	113
6.4	(a) Intensité du signal $SiF_3^+$ , rapport d'émission optique (b) $I_{F\ 703,7\ nm}/I_{Ar\ 750,4\ nm}$ , (c) $I_{O\ 844,6\ nm}/I_{Ar\ 750,4\ nm}$ , (d) $I_{Cl\ 822\ nm}/I_{Ar\ 750,4\ nm}$ en fonction du pourcentage de $SiCl_4$ dans le plasma $SF_6/O_2/SiCl_4$ en présence d'un substrat de silicium massif (1500 W, 3,1 Pa, $-75$ V, $-20$ °C). . . . .	114
6.5	Principe de l'expérience permettant d'évaluer la formation et la résistance d'une couche de passivation par plasma $SiCl_4/O_2$ . . . . .	116
6.6	Influence des débits de $SiCl_4$ et $O_2$ sur l'efficacité de la passivation par plasma $SiCl_4/O_2$ (5 Pa, 1000 W, 0 V, $-20$ °C, 2 min). L'étape de plasma $SiCl_4/O_2$ est insérée entre deux étapes de plasma $SF_6$ (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, $-50$ V, $-20$ °C) de 5 min puis 2 min. Le trait noir suit le contour des profils obtenus après la première étape de gravure $SF_6$ de 5 min et le trait blanc en pointillés celui des profils obtenus après les deux étapes de gravure $SF_6$ cumulées, soit 7 min. . . . .	117
6.7	Tranchée d'ouverture 2,5 $\mu m$ gravée par un procédé en trois étapes. Une étape de plasma $SiCl_4$ (50 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V, $-20$ °C, 2 min) est insérée entre deux étapes de plasma $SF_6$ (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, $-50$ V, $-20$ °C) de 5 min puis 2 min. . . . .	118

6.8	Influence de la pression sur l'efficacité de la passivation par plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (SiCl <sub>4</sub> 50 sccm, O <sub>2</sub> 25 sccm, 1000 W, 0 V, -20 °C, 1 min 30 s). L'étape de plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> est insérée entre deux étapes de plasma SF <sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V, -20 °C) de 5 min puis 2 min. Le trait noir suit le contour du profil obtenu à pression de 1 Pa. . . . .	118
6.9	Influence de la puissance source sur l'efficacité de la passivation par plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (SiCl <sub>4</sub> 50 sccm, O <sub>2</sub> 25 sccm, 1 Pa, 0 V, -20 °C, 1 min 30 s). L'étape de plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> est insérée entre deux étapes de plasma SF <sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V, -20 °C) de 5 min puis 2 min. Le trait noir suit le contour du profil obtenu à puissance source de 1000 W. . . . .	119
6.10	Influence de la température de substrat sur l'efficacité de la passivation par plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (SiCl <sub>4</sub> 50 sccm, O <sub>2</sub> 25 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V, 2 min). L'étape de plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> est insérée entre deux étapes de plasma SF <sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V) de 5 min puis 2 min. Le trait noir suit le contour du profil obtenu à température de -20 °C. . . . .	119
6.11	Angles ellipsométriques $\Psi$ et $\Delta$ expérimentaux et simulés en fonction de l'énergie des photons pour un film déposé sur substrat de silicium massif par plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (SiCl <sub>4</sub> 50 sccm, O <sub>2</sub> 25 sccm, 1 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C, 5 min) et un film déposé dans les mêmes conditions puis exposé à un plasma SF <sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C, 3 min). Les paramètres d'ajustement ont été obtenus en utilisant un modèle mélangeant SiO <sub>2</sub> et vide. . . . .	121
6.12	Spectres infrarouge d'un film déposé sur substrat de silicium massif par plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (SiCl <sub>4</sub> 50 sccm, O <sub>2</sub> 25 sccm, 1 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C, 5 min) et d'un film déposé dans les mêmes conditions puis exposé à un plasma SF <sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C, 3 min). Les spectres ont été normalisés par les épaisseurs déterminées par mesures ellipsométriques. . . . .	122
6.13	Spectres XPS d'un film déposé sur substrat de silicium massif par plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (SiCl <sub>4</sub> 50 sccm, O <sub>2</sub> 25 sccm, 1 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C, 5 min) et d'un film déposé dans les mêmes conditions puis exposé à un plasma SF <sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C, 3 min). . . . .	123
6.14	Spectres XPS centrés sur les pics O 1s, Si 2p, F 1s et C 1s pour un film déposé sur substrat de silicium massif par plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (SiCl <sub>4</sub> 50 sccm, O <sub>2</sub> 25 sccm, 1 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C, 5 min) et un film déposé dans les mêmes conditions puis exposé à un plasma SF <sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C, 3 min). . . . .	124
6.15	Influence de la durée des étapes de plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> sur les profils de tranchées d'ouverture 10 $\mu$ m. Les motifs ont été gravés par un procédé alternant 10 étapes de gravure par plasma SF <sub>6</sub> (100 sccm, 5 Pa, 1000 W, -50 V, 30 s, -20 °C) et 9 étapes de passivation par plasma SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (SiCl <sub>4</sub> 50 sccm, O <sub>2</sub> 25 sccm, 5 Pa, 1000 W, 0 V, -20 °C). . . . .	127

- 6.16 Influence de la pression au cours des étapes de plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  sur les profils de tranchées d'ouverture  $10\ \mu\text{m}$ . Les motifs ont été gravés par un procédé alternant 10 étapes de gravure par plasma  $\text{SF}_6$  (100 sccm, 5 Pa, 1000 W,  $-50\ \text{V}$ , 30 s,  $-20\ ^\circ\text{C}$ ) et 9 étapes de passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ( $\text{SiCl}_4$  50 sccm,  $\text{O}_2$  25 sccm, 1000 W, 0 V, 22 s,  $-20\ ^\circ\text{C}$ ). La première étape de gravure  $\text{SF}_6$  ne dure que 5 s. . . . . 128
- 6.17 Influence de la tension d'autopolarisation au cours des étapes de plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  sur les profils de tranchées d'ouverture  $10\ \mu\text{m}$ . Les motifs ont été gravés par un procédé alternant 10 étapes de gravure par plasma  $\text{SF}_6$  (100 sccm, 5 Pa, 1000 W,  $-50\ \text{V}$ , 30 s,  $-20\ ^\circ\text{C}$ ) et 9 étapes de passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ( $\text{SiCl}_4$  50 sccm,  $\text{O}_2$  25 sccm, 1 Pa, 1000 W, 22 s,  $-20\ ^\circ\text{C}$ ). La première étape de gravure  $\text{SF}_6$  ne dure que 5 s. . . . . 129
- 6.18 Profils de tranchées d'ouverture  $50\ \mu\text{m}$ ,  $10\ \mu\text{m}$ ,  $5\ \mu\text{m}$  et  $2,5\ \mu\text{m}$  obtenus par un procédé alternant 10 étapes de gravure par plasma  $\text{SF}_6$  (100 sccm, 5 Pa, 1000 W,  $-50\ \text{V}$ , 30 s,  $-20\ ^\circ\text{C}$ ) et 9 étapes de passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ( $\text{SiCl}_4$  50 sccm,  $\text{O}_2$  25 sccm, 1 Pa, 1000 W,  $-10\ \text{V}$ , 20 s,  $-20\ ^\circ\text{C}$ ). La première étape de gravure  $\text{SF}_6$  ne dure que 5 s. . . . . 130
- 6.19 Influence de la durée des étapes de plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  sur les profils de tranchées d'ouverture  $50\ \mu\text{m}$ ,  $10\ \mu\text{m}$ ,  $5\ \mu\text{m}$  et  $2,5\ \mu\text{m}$ . Les motifs ont été gravés par un procédé alternant pendant 10 minutes étapes de gravure par plasma  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  ( $\text{SF}_6$  250 sccm,  $\text{SiCl}_4$  50 sccm, vanne 47,5 %, 1000 W source, 50 W bias, 10 s,  $-20\ ^\circ\text{C}$ ) et étapes de passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  ( $\text{SiCl}_4$  50 sccm,  $\text{O}_2$  25 sccm, vanne 42 %, 1000 W source, 50 W bias,  $-20\ ^\circ\text{C}$ ). . . . . 133

## Annexes

### Publications relatives au manuscrit

# SO<sub>2</sub> passivating chemistry for silicon cryogenic deep etching

C Y Duluard<sup>1,2</sup>, R Dussart<sup>1</sup>, T Tillocher<sup>1</sup>, L E Pichon<sup>1</sup>, P Lefauchaux<sup>1</sup>, M Puech<sup>2</sup> and P Ranson<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GREMI, Université d'Orléans/CNRS, 14 rue d'Issoudun, BP 6744, 45067 Orléans Cedex 2, France

<sup>2</sup> Alcatel Micro Machining Systems, 98 avenue de Brogny, BP 2069, 74009 Annecy Cedex, France

E-mail: [remi.dussart@univ-orleans.fr](mailto:remi.dussart@univ-orleans.fr)

Received 23 November 2007, in final form 12 June 2008

Published 26 August 2008

Online at [stacks.iop.org/PSST/17/045008](http://stacks.iop.org/PSST/17/045008)

## Abstract

Cryogenic deep etching of silicon is investigated using SO<sub>2</sub> for passivating the sidewalls of the etched features. The passivating efficiency of SO<sub>2</sub> in a SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> inductively coupled plasma is assessed comparatively with the traditional SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> chemistry by means of mass spectrometry and optical emission spectroscopy diagnostics. Emphasis is placed on the evolution of the density of various neutral species (e.g. SiF<sub>4</sub>, F, O, SO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, SF<sub>x</sub>). These measurements allow us to determine the SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> and O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> gas flow ratios above which a passivation layer forms and inhibits silicon etching. Furthermore, different reaction schemes are proposed to explain the variations in relative densities measured for the two plasma chemistries. In SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasmas, surface reactions involving SOF and SO<sub>2</sub> species with F radicals are favoured, providing a greater number of SOF<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> molecules in the gas phase. In SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasmas, a higher rate of O radicals available for reacting with SF<sub>x</sub> species can account for the greater concentration in SOF<sub>4</sub> molecules. However, these trends are significant for high passivating gas concentrations only. This is consistent with the similar etch results obtained for both chemistries when etching silicon at cryogenic temperatures with a low percentage of passivating gas.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

## 1. Introduction

The cryogenic etching process that uses SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma chemistry offers an attractive alternative to the Bosch process [1] for etching high aspect ratio patterns into silicon, both for its high etch rate, its cleanliness and the absence of scalloping effects on sidewalls. In this process, the silicon substrate is cooled down to very low temperatures ( $\approx -100^\circ\text{C}$ ) so as to enhance adsorption of O radicals and allow the creation of a SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>-type layer on the silicon surface. Ideally, this passivation layer prevents lateral etching by F radicals while vertical etching proceeds thanks to ion bombardment. Because the etching and passivation mechanisms occur simultaneously, the balance required to obtain vertical profiles is very delicate. Moreover, it is particularly sensitive to substrate temperature.

In a recent publication [2], a correlation was proposed between the relative neutral densities measured by mass spectrometry and the etch properties in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> inductively

coupled plasmas (ICP). Above a threshold in oxygen content, etching was strongly reduced as evidenced by the drop in production of SiF<sub>4</sub> etch products and the formation of columnar microstructures (the so-called 'black silicon') [3]. This oxidation threshold was impacting on various molecule densities and depended on source power, substrate temperature and self-bias voltage. In particular, the oxidation threshold was shifted to higher O<sub>2</sub> percentages as the substrate self-bias voltage (hence the ion energy) increased. This effect has been related to trench etching in silicon: on trench sidewalls the ion bombardment is limited, so the oxidation threshold is reached for lower O<sub>2</sub> percentages than for the bottom of the trench. As a consequence, vertical features can be etched in silicon by setting a percentage of O<sub>2</sub> which corresponds to a passivating regime on vertical sidewalls and an etching regime at the bottom of the features.

In this paper, the evidence of an oxidation threshold has been investigated for another O-containing gas, SO<sub>2</sub>, in

order to assess its passivating efficiency. Several studies have demonstrated that sulphur is not a necessary element for growing a passivation layer [4], and it may even have a retarding effect on the formation of such layer [5]. However, we wanted to know whether  $\text{SO}_2$  could bring more O radicals for forming the passivation layer, and evaluate how the change from  $\text{O}_2$  to  $\text{SO}_2$  would affect the plasma chemistry. To do so, mass spectrometry and actinometric measurements were carried out comparatively between  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  and  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  chemistries. We measured the depletion of etch reactants, i.e. F radicals, and the formation of  $\text{SiF}_4$  etch by-products. The relative O concentrations in the two plasma chemistries were determined by the actinometric technique. Additionally, the concentrations of  $\text{SO}_x\text{F}_y$  and  $\text{SF}_x$  neutral species were measured by mass spectrometry. Though not directly involved in the silicon etching reactions, their concentrations in the plasma are highly affected by the etching process [2]. Moreover, knowing the evolution of their concentrations gives information on the reaction schemes in  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  plasmas as compared with  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  plasmas. Finally, some results on trench etching in both mixtures are included in this paper and are related to the neutral densities measured.

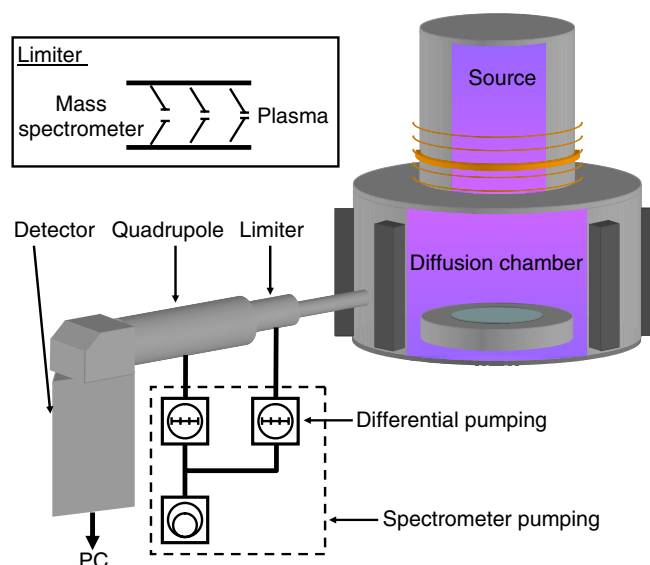
## 2. Experimental set-up

An industrial ICP reactor from Alcatel (601 E) was used for our experiments. The plasma is created in the alumina tube of the source, using a single-ring antenna powered by a 13.56 MHz generator. A magnetic field of some tens of gauss generated by a coil helps to confine the plasma in the source. Additionally, permanent magnets confine the post-discharge in the diffusion chamber. The wafer is electrostatically clamped to a substrate holder in the diffusion chamber and negatively self-biased by a second 13.56 MHz generator. The substrate holder is cooled by liquid nitrogen and warmed by a heating element; this allows us to control the temperature over the  $-150$  to  $+40^\circ\text{C}$  range. A flow of helium ensures the thermal contact between the substrate holder and the wafer.

Gases were injected at the top of the source through mass flow controllers delivering up to 1000 sccm  $\text{SF}_6$ , 50 sccm  $\text{O}_2$  and 100 sccm Ar. A fourth mass flow controller calibrated for  $\text{O}_2$  with a maximum flow of 200 sccm was used for the injection of  $\text{SO}_2$ . We used the conversion factors at  $20^\circ\text{C}$ , 1 atm to set the  $\text{SO}_2$  gas flow correspondingly. The pressure was regulated in the 1–10 Pa range with a throttle valve.

### 2.1. Mass spectrometry

Mass spectra were acquired with a quadrupolar mass spectrometer (Balzers QMS 200), the entrance of which was located roughly 7 cm above the bottom of the diffusion chamber. Neutrals entered the ionization chamber of the mass spectrometer after passing through a limiter, as depicted in figure 1. This device consists of a series of three diaphragms and is connected to a turbomolecular pump assisted by a dry primary pump. It discards molecules whose trajectories are not parallel to the spectrometer axis and might recombine on inner surfaces before being ionized



**Figure 1.** Experimental set-up showing the quadrupolar mass spectrometer with the limiter and the differential pumping system.

and detected. With a second turbomolecular pump installed just before the secondary emission multiplier detector, a residual pressure of  $(1-2) \times 10^{-8}$  mbar can be obtained in the mass spectrometer. Our differential pumping system allows us to work in the 1–10 Pa range without exceeding the pressure of  $10^{-5}$  mbar recommended for mass spectrometry analysis. For our experiments, the ionization energy was set to 70 eV, which corresponds to most fragmentation spectra published. Nonetheless, we performed experimental determination of fragmentation spectra for  $\text{SF}_6$  and  $\text{SO}_2$  because the ratios of the different peaks can vary sensibly from one spectrometer set-up to another.

### 2.2. Optical emission spectroscopy (OES) using the actinometry technique

Optical emission was recorded with a Jobin Yvon TRIAX 550 spectrometer equipped with a CCD camera (Andor DU 440). Light emitted by the plasma was collected by an optical fibre roughly 7 cm above the bottom of the diffusion chamber and sent to the entrance slit of the spectrometer. Optical emission spectra were acquired with a 1200 grooves  $\text{mm}^{-1}$  grating blazed at 630 nm, which allowed a spectral resolution better than 0.1 nm.

Argon actinometry was used to obtain information on the atomic fluorine and oxygen concentrations. This technique, introduced by Coburn and Chen [6], consists of adding a small amount of rare gas for which we monitor the intensity of a specific line.

Provided the emitting excited state  $X^*$  of a species  $X$  is only populated by electron impact excitation from the ground state and only depleted by radiative deexcitation, the measured light intensity  $I_{ij}^X$  at wavelength  $\lambda_{ij}$  is equal to

$$I_{ij}^X = C^X(\lambda_{ij}) N^X n_e \int_{\epsilon_X}^{\infty} \sigma_X(\epsilon) f(\epsilon) \sqrt{\frac{2\epsilon}{m_e}} d\epsilon, \quad (1)$$



where  $N^X$  is the density of species  $X$  in the ground state,  $n_e$  the electron density,  $\sigma_X(\epsilon)$  the electron excitation cross section,  $\epsilon_X$  the threshold energy for the process considered,  $f(\epsilon)$  the function of distribution of electrons in energy (FDEE) and  $m_e$  the mass of electron.  $C^X(\lambda_{ij})$  is a quantity that depends both on the response of the spectrometer and the light collection system at the wavelength  $\lambda_{ij}$  and on physical data on transition probabilities and radiative lifetimes.

If the lines of the emitting species  $X$  and of the actinometer  $A$  are carefully chosen so that the excitation cross sections have similar trends in energy (in particular similar threshold energies), one can write

$$N^X \propto \frac{I_{ij}^X}{I_{kl}^A} N^A \quad (2)$$

with  $I_{kl}^A$  the measured intensity for the actinometer line chosen and  $N^A$  the actinometer density.

Argon actinometry on fluorine atoms is widely used in low pressure plasmas. Usually the F 703.7 nm and the Ar 750.4 nm lines are chosen for monitoring the F concentration [7, 8] because these emitting states are both excited electronically from the ground state and because they have not too different threshold energies (13.47 eV and 14.74 eV for Ar and F, respectively). The technique was validated for CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and NF<sub>3</sub>/Ar plasmas by the titration method [9]. We did not have the possibility to validate the technique in our experimental conditions but we expected that the dissociation rate in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> ICP plasmas was high enough for F\* excited atoms to be mostly produced by electron impact with ground-state F atoms. It was shown indeed by Blanks *et al* [10] that the F 703.7 nm line is not among the strongest line emissions produced by electron impact induced dissociation of SF<sub>6</sub>.

The actinometry technique is less reliable for monitoring oxygen atom density. Oxygen emitting states can be populated both by electronic impact with the ground state atoms and by dissociative excitation of O<sub>2</sub> molecules. Walkup *et al* [11] pointed out that the O 844.6 nm line was less influenced by dissociative excitation than the O 777 nm line. Moreover, in plasmas where oxygen is mixed with other gases and is therefore highly dissociated, the actinometric signal  $I_{O\,844.6\text{ nm}}/I_{Ar\,750.4\text{ nm}}$  is well correlated with oxygen atomic concentration [12, 13].

In order to verify that the Ar emitting state of the 750.4 nm line (the 2p<sub>1</sub> state in Paschen notation) was not populated from metastable states, we checked that the density of metastable argon atoms was low. If the population of argon atoms in metastable states is high, emission lines that terminate on metastable states can be re-absorbed. A simple way to estimate the significance of re-absorption is to measure the optical emission ratio  $I_{Ar\,763.5\text{ nm}}/I_{Ar\,800.6\text{ nm}}$ . Both these lines are emitted by the upper level 2p<sub>6</sub>. The lower state of the 763.5 nm line is the 1s<sub>5</sub> metastable state, and the oscillator strength for the 1s<sub>5</sub> → 2p<sub>6</sub> transition is high enough ( $1.25 \times 10^{-1}$  [14]). The lower state of the 800.6 nm line is the 1s<sub>4</sub> resonance state, which is radiatively coupled to the ground state and is therefore less populated than the 1s<sub>5</sub> state. The oscillator strength for the 1s<sub>4</sub> → 2p<sub>6</sub> transition is lower ( $7.85 \times 10^{-2}$  [14]).

The optical emission ratio  $I_{Ar\,763.5\text{ nm}}/I_{Ar\,800.6\text{ nm}}$  measured did not change along our experiment and corresponded to the branching fraction for these two lines ( $\approx 5$  [14]). Therefore, we assumed that re-absorption of the 763.5 nm line was negligible. We concluded that the density of metastable argon atoms was low. Consequently, excitation of the 2p<sub>1</sub> state from the metastable states was not significant compared with excitation from the ground state by electron impact.

### 2.3. Experimental methodology

To assess the influence of silicon etching on the plasma neutral densities, we used bulk silicon wafers for our experiments. To compare this to a regime where no silicon is being etched, SiO<sub>2</sub>-coated silicon wafers were used. SiO<sub>2</sub> is traditionally employed as a hard mask for silicon etching, so its etch rate is expected to be negligible compared with the silicon etch rate, especially when no bias is applied. Si substrates were cooled down to  $-85^\circ\text{C}$  and biased to  $-35\text{ V}$ . The temperature regulation for SiO<sub>2</sub>-coated substrates was set to room temperature and no bias was applied.

The SF<sub>6</sub> gas flow was fixed in the 50–500 sccm range and O<sub>2</sub> or SO<sub>2</sub> was progressively added such that the O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> and SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> flow ratios increased from 0 to 0.25. The source power and the pressure were set to 1000 W and 3 Pa, respectively. In these conditions the pressure in the mass spectrometer rose to  $1 \times 10^{-7}$  mbar.

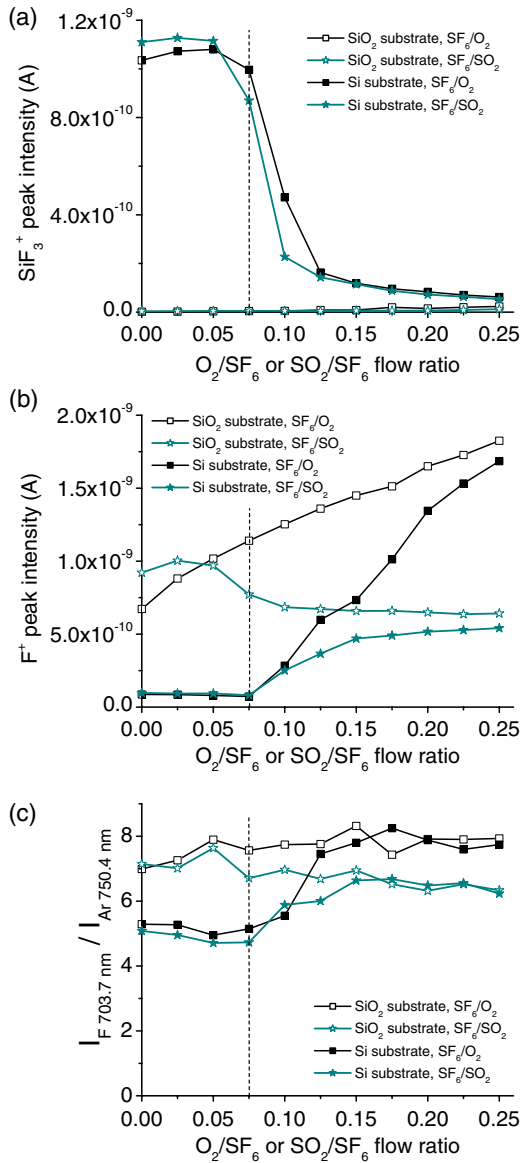
The procedure was as follows. For each set of gas flow parameters, the throttle valve was fixed in order to obtain a pressure of 3 Pa with the plasma on. Then, a small amount of argon was added until the pressure increased to 3.10 Pa. Optical emission spectra were acquired for several wavelength ranges so as to record the F 703.7 nm line, the Ar 750.3 nm line and the O 844.6 nm line. After that, argon injection was suspended, the plasma being still switched on. Then the procedure started again with the other passivating gas flow setting. In this way, partial pressure of argon was fixed all along the experiment to ensure the validity of actinometric conditions. Throughout the experiment, ion peaks of interest were recorded with the mass spectrometer set in multi ion detection analysis. This allowed us to obtain the ion signal intensities as a function of passivating gas content in a single experiment.

## 3. Results

### 3.1. Oxidation threshold

The reaction of fluorine radicals with silicon leads to the formation of SiF<sub>4</sub> volatile etch products. These are mainly detected as SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> ions in the mass spectrometer, and the intensity of their signal is a good indicator of etch speed [15].

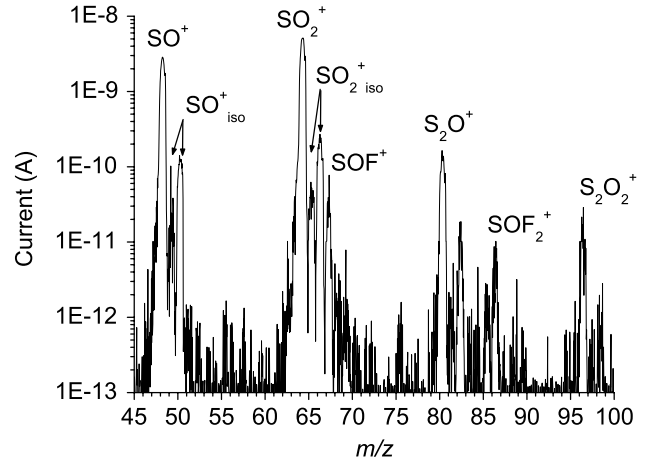
Figure 2(a) shows the SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> signal intensity evolution versus the passivating gas content. With a SiO<sub>2</sub>-coated silicon wafer, SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> signal intensities are low, and slowly increase with passivating gas content. SiF<sub>4</sub> production is much higher with a bare silicon wafer cooled down to  $-85^\circ\text{C}$  and negatively biased at  $-35\text{ V}$ . The SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> signal intensities are stable up to



**Figure 2.** (a) SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> signal intensity versus passivating gas content for 3 Pa, 1000 W. (b) F<sup>+</sup> signal intensity versus passivating gas content for 3 Pa, 1000 W. (c) I<sub>F703.7 nm</sub>/I<sub>Ar750.4 nm</sub> optical emission ratio versus passivating gas content for 3 Pa, 1000 W (dashed lines: position of the oxidation threshold).

O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> and SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ratios of 0.075. Then, they decrease abruptly, which means that passivating regimes are reached.

The oxidation threshold is also detectable on the evolution of F<sup>+</sup> signal intensity, as depicted in figure 2(b). Fluorine radicals are consumed for etching silicon, therefore the F<sup>+</sup> signal intensities are lower with a bulk silicon wafer until the passivating regime is reached. F<sup>+</sup> ions can arise from various molecules because of dissociative ionization in the mass spectrometer. However, the trends observed are consistent with actinometric measurements I<sub>F703.7 nm</sub>/I<sub>Ar750.4 nm</sub>, as shown in figure 2(c). Globally, with a SiO<sub>2</sub>-coated silicon wafer, increasing the O<sub>2</sub> percentage results in an increase in F concentration. We observe the contrary effect while increasing the SO<sub>2</sub> percentage, so that the F concentration is lower in SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasma than in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma.

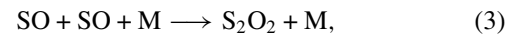


**Figure 3.** SO<sub>2</sub> plasma mass spectrum.

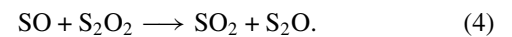
Relative measurements of SiF<sub>4</sub> and F densities show that the oxidation threshold is reached for the same contents of O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>, within experimental uncertainty. One can ask to what extent reaction schemes in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasmas differ from each other.

### 3.2. Radicals in SO<sub>2</sub> plasmas

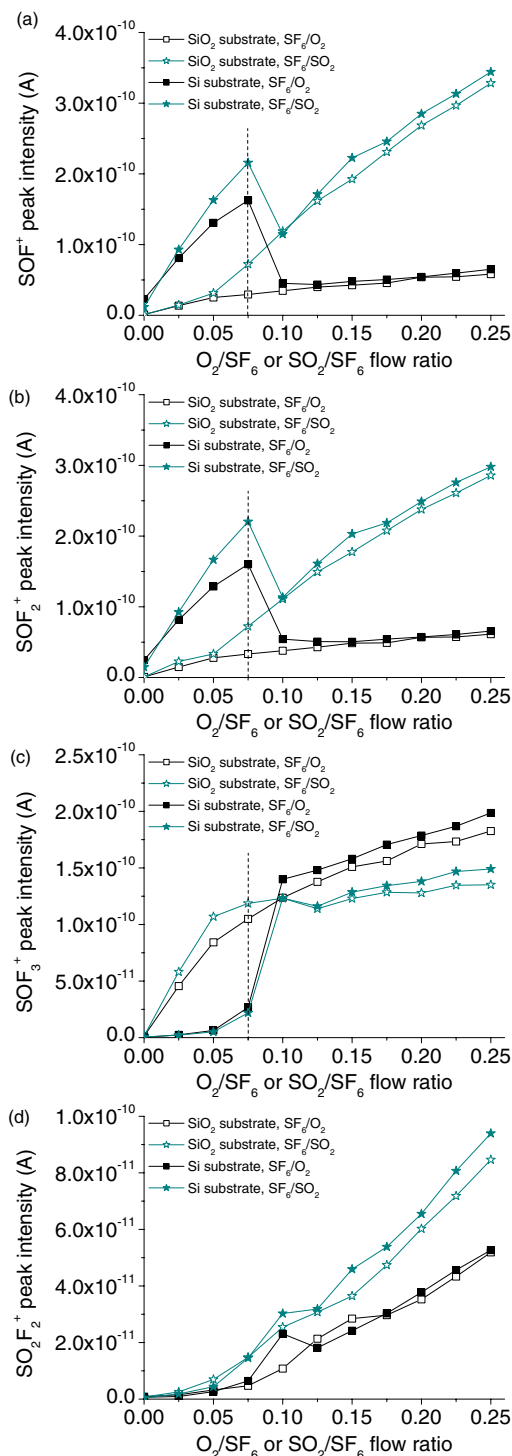
Before going into the details of the chemical mechanisms in SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasmas, it is important to identify what radicals are brought comparatively with O<sub>2</sub>. Figure 3 shows a SO<sub>2</sub> plasma mass spectrum, acquired with an ionisation energy of 70 eV. The spectrum features SO<sub>2</sub><sup>+</sup> peak at m/z = 64 and its isotopes (m/z = 65 and 66). The SO<sup>+</sup> peak (at m/z = 48) can stem from various molecules, including SO<sub>2</sub>, SO radicals or heavier species. Other ions are detected at m/z = 80 and 96. The latter ion is attributed to S<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> whereas the former one may correspond to S<sub>2</sub>O<sup>+</sup> or SO<sub>3</sub><sup>+</sup>. Several papers lead us to believe it can be attributed to S<sub>2</sub>O<sup>+</sup>. Lovas *et al* [16] and then Field *et al* [17] clearly identified SO, S<sub>2</sub>O and S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radicals in microwave discharges of SO<sub>2</sub>. Cheng and Hung [18] generated S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S<sub>2</sub>O radicals from SO, which was previously produced by reaction of oxygen atoms with CS<sub>2</sub> and OCS. Reactions of formation of S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S<sub>2</sub>O from SO radicals were studied by Herron and Huie [19]:



where S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is stabilized by collision with a third body M.



Weak ion signals are also measured at m/z = 67 and 86. They correspond to SOF<sup>+</sup> and SOF<sub>2</sub><sup>+</sup>, respectively. Though we only inject SO<sub>2</sub> gas in the reactor, the ionization chamber of the mass spectrometer is already contaminated with fluorine atoms, which can desorb when the filament is switched on. As a consequence, species created in SO<sub>2</sub> plasma can react with fluorine atoms to form SO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> species. We believe SO or other radicals are the source of SOF<sup>+</sup> and SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> ions since none of these are detected in SO<sub>2</sub> gas mass spectra. Therefore we expect a higher production of SO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> species in SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasmas compared with SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasmas.



**Figure 4.** (a)  $\text{SOF}^+$  signal intensity versus passivating gas content for 3 Pa, 1000 W. (b)  $\text{SOF}_2^+$  signal intensity versus passivating gas content for 3 Pa, 1000 W. (c)  $\text{SOF}_3^+$  signal intensity versus passivating gas content for 3 Pa, 1000 W. (d)  $\text{SO}_2\text{F}_2^+$  signal intensity versus passivating gas content for 3 Pa, 1000 W (dashed lines: position of the oxidation threshold).

### 3.3. Evolution of neutral concentrations in $\text{SF}_6/\text{O}_2$ and $\text{SF}_6/\text{SO}_2$ plasmas

**3.3.1.  $\text{SO}_x\text{F}_y$  species.** Figure 4 shows the evolution of ion signal intensities measured at  $m/z = 67, 86, 102$  and  $105$ . These peaks are attributed to  $\text{SOF}^+$ ,  $\text{SOF}_2^+$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2^+$  and

$\text{SOF}_3^+$ , respectively. The  $\text{SOF}_2^+$  signal has been corrected to remove the contribution of the  $\text{SiF}_3^+$  isotope signal, which represents 4.7% of the  $\text{SiF}_3^+$  signal and is thus not negligible.

The  $\text{SOF}_2^+$  ion appears in the fragmentation spectrum of  $\text{SOF}_2$  and  $\text{SOF}_4$  [20, 21]. The latter is mostly dissociated into  $\text{SOF}_3^+$  in the mass spectrometer [21]. Moreover,  $\text{SOF}_3^+$  ions are only detected in the cracking pattern of  $\text{SOF}_4$  species [20, 21], so we can probe the relative evolution of this species directly. The  $\text{SOF}_2^+$  signal does not have the same variations as the  $\text{SOF}_3^+$  signal, thus we conclude it mainly reflects the behaviour of the  $\text{SOF}_2$  molecules.

$\text{SOF}^+$  ions appear in the fragmentation spectra of several species, including  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$  and  $\text{SOF}_4$  [20, 21].  $\text{SOF}^+$  is the main product ion in  $\text{SOF}_2$  mass spectrum [21] and the evolution of its signal is really similar to that of  $\text{SOF}_2^+$ , so we suppose its signal mostly reflects the behaviour of  $\text{SOF}_2$  species.

The  $\text{SO}_2\text{F}_2^+$  ion only comes from the  $\text{SO}_2\text{F}_2$  molecule [20, 21]. There is some ambiguity on the  $m/z = 102$  signal as it could also correspond to  $\text{S}_2\text{F}_2$  species. These molecules have been clearly detected in  $\text{SF}_6$  and  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  discharges [22]. However, because the signal here is too low for pure  $\text{SF}_6$  plasma, we assume that the ion detected contains O atoms so that the  $m/z = 102$  peak characterizes the behaviour of the  $\text{SO}_2\text{F}_2$  molecule.

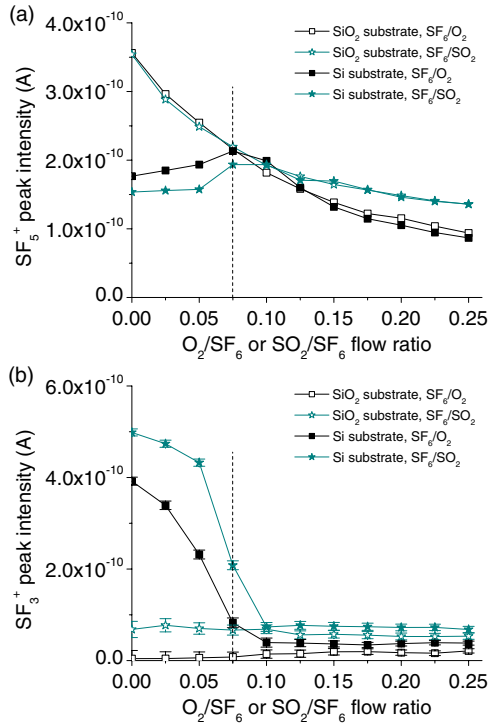
As seen on  $\text{SOF}^+$  and  $\text{SOF}_2^+$  signals,  $\text{SOF}_2$  production is higher with a bare silicon wafer. The signal intensities increase up to the oxidation threshold and then sharply decrease to reach the levels obtained with a  $\text{SiO}_2$ -coated wafer. It is noticeable that  $\text{SOF}_2$  formation is enhanced in  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  plasma.

The  $\text{SOF}_3^+$  signals have a different shape: their intensities are lower with a bulk silicon substrate up to the oxidation threshold, where they increase. For this species,  $\text{SOF}_4$  production is lower with a  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  plasma than with a  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  plasma.

Finally, the  $\text{SO}_2\text{F}_2^+$  signal intensities continuously increase with passivating gas content and do not depend on the nature of the substrate, which makes us assume that  $\text{SO}_2\text{F}_2$  formation does not depend on  $\text{SOF}_2$  concentration.  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  plasma brings more  $\text{SO}_2\text{F}_2$  molecules than  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  plasma does.

**3.3.2.  $\text{SF}_x$  species.** The  $\text{SF}_x$  neutral concentrations are also influenced by the etching regime. Studies on  $\text{SF}_6$  plasmas have shown the presence of  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SF}_4$  and  $\text{SF}_2$  as stable species [23, 24]. Moreover, the reactivity of  $\text{SF}_3$  and  $\text{SF}_5$  radicals is very high [21, 25] so we expect that the  $\text{SF}_5^+$  ions, whose signal is shown in figure 5(a), come primarily from the dissociative ionization of  $\text{SF}_6$  molecules. The  $\text{SF}_4^+$  signal, not represented here, shows the same trends as the  $\text{SF}_5^+$  signal. The  $\text{SF}_4^+$  ions are thus expected to stem mainly from  $\text{SF}_6$  molecules. From the literature, we assume that the  $\text{SF}_3^+$  ions stem from the  $\text{SF}_6$  and  $\text{SF}_4$  molecules. The  $\text{SF}_3^+$  signal represented in figure 5(b) has been corrected thanks to  $\text{SF}_6$  gas fragmentation data measured experimentally, and reflects the behaviour of  $\text{SF}_4$  radicals only.

With a  $\text{SiO}_2$ -coated wafer, the concentrations of  $\text{SF}_6$  molecules decrease as the passivating gas contents go up. This can be explained by the higher rate of reaction of  $\text{SF}_x$  radicals with O atoms to form  $\text{SO}_x\text{F}_y$  species. However, the  $\text{SF}_3^+$  signals



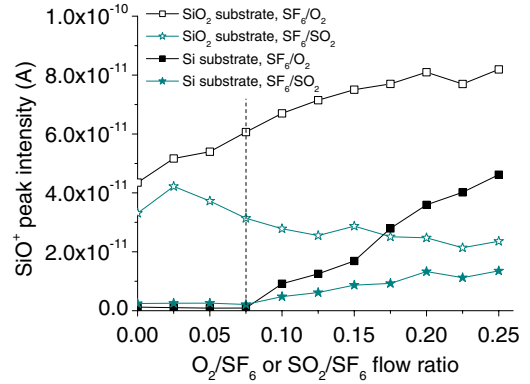
**Figure 5.** (a) SF<sub>5</sub><sup>+</sup> signal intensity versus passivating gas content for 3 Pa, 1000 W. (b) SF<sub>3</sub><sup>+</sup> signal intensity versus passivating gas content for 3 Pa, 1000 W. Signal has been corrected to represent SF<sub>4</sub> radicals only. Error bars are added (dashed lines: position of the oxidation threshold).

do not seem to be really affected by the increase in passivating gas flow.

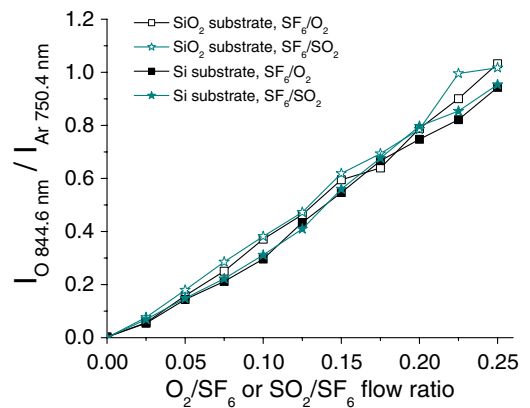
With a bulk silicon substrate, there is initially a greater SF<sub>4</sub> concentration, at the expense of SF<sub>6</sub>. This effect is due to the consumption of fluorine atoms for silicon etching, which results in a lower probability of recombination of SF<sub>x</sub> radicals. Similar trends were observed by Wagner and Brandt [23] and Picard *et al* [24]. As the passivating gas contents go up, the SF<sub>6</sub> concentrations rise until the oxidation threshold, where they reach the levels measured on a SiO<sub>2</sub>-coated wafer. Meanwhile, the SF<sub>4</sub> concentrations decrease, which suggests a higher recombination rate of SF<sub>x</sub> radicals with F atoms to form SF<sub>6</sub> back.

We also notice that at high passivating gas contents, the SF<sub>x</sub> concentrations are higher in SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasma than in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma.

**3.3.3. SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> species and O density.** On silicon surface, O atoms react with SiF<sub>x</sub> sites to create SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> species which constitute the passivation layer [26]. Detection of such species is hardly achievable with our mass spectrometer. We do however record some interesting features on the SiO<sup>+</sup> signal, represented in figure 6. The signal intensities measured with a SiO<sub>2</sub>-coated substrate can be due to SiO<sub>2</sub> etching. It is noticeable that with a silicon substrate, the signal intensities are very low until the oxidation threshold is reached. Afterwards, they increase, which we ascribe to some SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> species contained in the passivation layer.



**Figure 6.** SiO<sup>+</sup> signal intensity versus passivating gas content for 3 Pa, 1000 W (dashed line: position of the oxidation threshold).

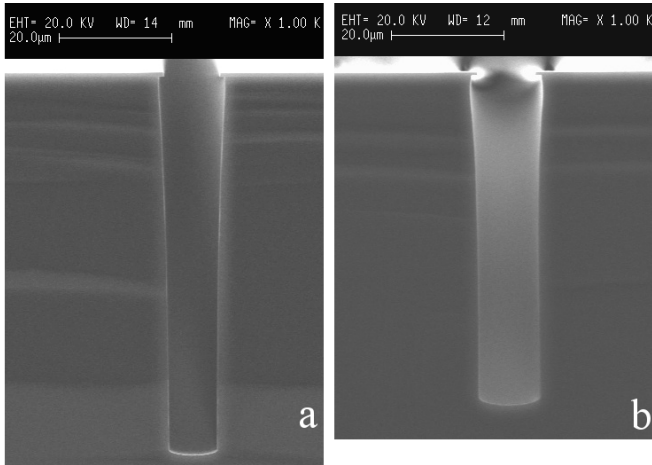


**Figure 7.** I<sub>O 844.6 nm</sub> / I<sub>Ar 750.4 nm</sub> optical emission ratio versus passivating gas content for 3 Pa, 1000 W (dashed line: position of the oxidation threshold).

Figure 7 shows that the O relative densities measured by actinometry are similar, whatever the passivating gas or the nature of the substrate. This means that for the two chemistries evaluated, the equilibrium between production and loss of O radicals leads to the same concentrations in the gas phase. At the highest passivating gas flow rates, SO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> species concentrations differ according to the gas mixture, so reaction pathways must involve O or SO<sub>x</sub> species in different proportions for SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasmas. This result also signifies that, even though a passivation layer forms on the silicon substrate, the amount of O atoms participating to this layer is negligible compared with the amount of O radicals involved in the gas phase and other surface reactions.

#### 3.4. Etch profiles in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> chemistries

Figure 8 shows SEM images of 10 μm wide trenches etched with SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> (image (a)) and SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasma (image (b)). The pressure, source power, self-bias and substrate temperature were the same as for plasma characterization experiments with a silicon wafer. O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> and SO<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> gas flow ratios were fixed to 0.065. We obtained anisotropic profiles with very slightly tapered sidewalls. Etched trenches were about 70 μm and



**Figure 8.** 10  $\mu\text{m}$  wide trenches etched for 10 min at 3 Pa, 1000 W,  $-35$  V bias,  $-85$   $^{\circ}\text{C}$ . (a)  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  plasma with  $\text{O}_2/\text{SF}_6$  gas flow ratio of 0.065. (b)  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  plasma with  $\text{SO}_2/\text{SF}_6$  gas flow ratio of 0.065.

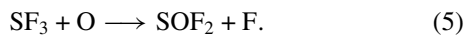
61  $\mu\text{m}$  deep, and lateral etching defects were about 1.0  $\mu\text{m}$  and 1.4  $\mu\text{m}$  for  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  and  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$ , respectively. Hence, sidewall passivation is a little more efficient with  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  chemistry, but the etch properties are really similar whatever the passivating gas.

#### 4. Discussion

In this part, reaction schemes which lead to the formation of  $\text{SO}_x\text{F}_y$  species in  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  and  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  plasmas are detailed. Alternative pathways are proposed for the case of  $\text{SO}_2$  passivating chemistry to explain the differences in neutral concentrations measured. Then, a correlation is made with the etch results obtained.

##### 4.1. $\text{SOF}_2$

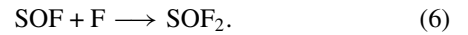
The  $\text{SOF}_2$  molecule can be formed via the following reaction, proposed in [21, 27]:



In these papers reaction (5) is considered to operate in volume; the  $\text{SF}_3$  radicals are produced by dissociation of  $\text{SF}_4$  and react very quickly with oxygen atoms. This reaction can also occur on reactor walls and the rate of creation of  $\text{SOF}_2$  molecules increases as the O content increases. In our experimental conditions, the  $\text{SOF}_2$  production is favoured as long as a silicon substrate is being etched. Tessier *et al* [28] reported the presence of  $\text{SF}_3$  and  $\text{SF}_4$  radicals adsorbed on silicon surfaces.  $\text{SF}_3$  radicals can be issued from dissociative adsorption of  $\text{SF}_4$  species. They may then react with atomic oxygen and desorb as  $\text{SOF}_2$ . When the oxidation threshold is reached, the silicon surface covers with a  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ -type layer: this is evidenced by the rise in  $\text{SiO}^+$  signal intensity with both chemistries. The growth of this layer lowers the probability of adsorption of  $\text{SF}_x$  species [29] and induces the fall in  $\text{SOF}_2^+$  signal intensity.

In  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  chemistry, additional creation of  $\text{SOF}_2$  molecules can be explained through surface reactions

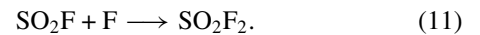
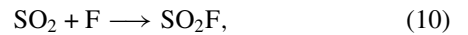
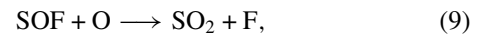
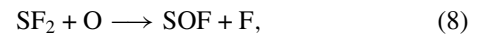
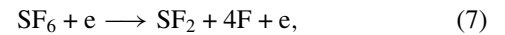
involving  $\text{SOF}$  with F radicals [30]:



This second mechanism must be efficient since  $\text{SOF}^+$  and  $\text{SOF}_2^+$  ions were detected in the mass spectra of pure  $\text{SO}_2$  plasmas, simply due to the fluorine contamination in the ionization chamber of the mass spectrometer.

##### 4.2. $\text{SO}_2\text{F}_2$

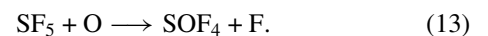
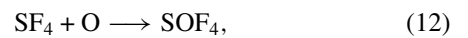
In [27], the creation of  $\text{SO}_2\text{F}_2$  molecules was proposed from the reaction of  $\text{SOF}_2$  and O radicals. However, our experimental measurements make us believe that the  $\text{SO}_2\text{F}_2$  molecules must be formed via another reaction pathway. Ryan proposed the following sequence of reactions involving  $\text{SF}_2$  radicals [31]. These radicals may be formed directly from  $\text{SF}_6$  molecules by electron impact [30]:



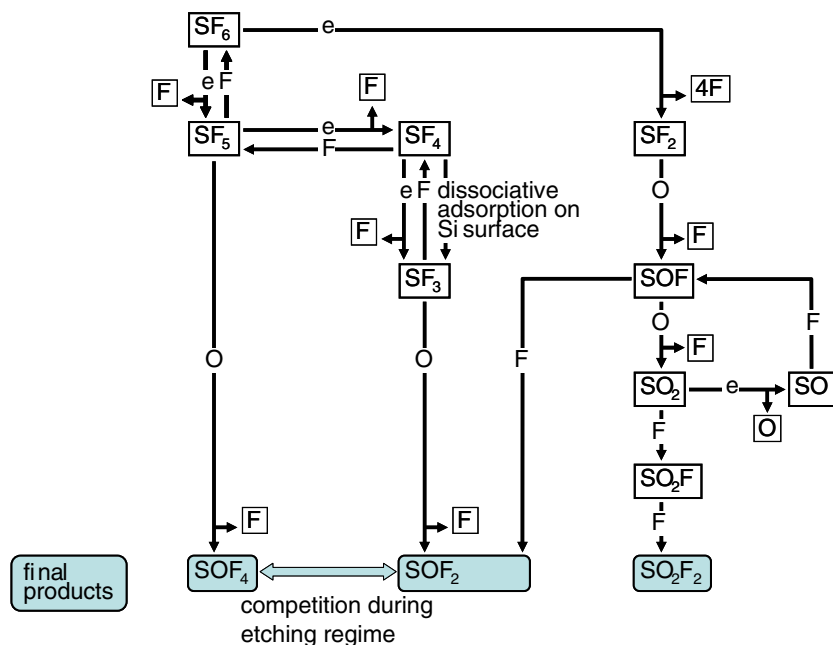
$\text{SF}_6/\text{SO}_2$  plasmas should provide a greater number of  $\text{SOF}$  and  $\text{SO}_2$  precursors for the formation of  $\text{SO}_2\text{F}$  and then  $\text{SO}_2\text{F}_2$ . The  $\text{SO}_2^+$  signals detected are very low for the two chemistries evaluated. Nonetheless, in pure  $\text{SO}_2$  plasma,  $\text{SO}_2^+$  peak at  $m/z = 64$  is the most intense ion signal detected, so we think the low intensities recorded in  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  and  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  plasmas are due to the high reactivity of  $\text{SO}_2$  with F atoms.

##### 4.3. $\text{SOF}_4$

The  $\text{SOF}_4$  molecules can be formed from the reaction of  $\text{SF}_x$  radicals with O:



Reaction (13) is much faster than reaction (12) according to [21, 25], so we assume that it is the predominant pathway to create  $\text{SOF}_4$  species.  $\text{SF}_5$  radicals can be issued either from dissociation of  $\text{SF}_6$  or by heterogeneous recombination of  $\text{SF}_4$  radicals with F atoms. As seen before,  $\text{SF}_4$  radicals may also dissociate into  $\text{SF}_3$ , notably on silicon surface. These in turn can react with O atoms to form  $\text{SOF}_2$ . Consequently, there must be a competition between reactions leading to the creation of  $\text{SOF}_2$  and  $\text{SOF}_4$  species. Once the oxidation threshold is attained, adsorption of  $\text{SF}_x$  radicals on silicon decreases so reaction (13) is favoured at the expense of reaction (5). Hence the  $\text{SOF}_3^+$  peak intensity increases jointly with the decrease in  $\text{SOF}_2^+$  peak intensity.



**Figure 9.** Reaction schemes in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasmas leading to the creation of SOF<sub>2</sub>, SOF<sub>4</sub> and SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. The SOF and SO<sub>2</sub> precursors are in higher concentration in SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> chemistry.

#### 4.4. Reaction schemes and correlation with etch profiles in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasmas

In SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasmas, the rise in O density with the increase in passivation gas percentage enhances reactions between SF<sub>x</sub> species and O radicals to produce SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and SOF<sub>4</sub> molecules, which induces the fall in SF<sub>6</sub> concentration. Globally, these reactions release F atoms in the gas phase. In SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasmas, surface reactions involving SOF and SO<sub>2</sub> with F atoms are favoured, providing a greater number of SOF<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> molecules, but also consuming F atoms. These alternative pathways can then explain the lower F density measured in SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasmas. Interestingly, the concentration of SOF<sub>4</sub> species is lower in SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> plasmas than in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasmas. Since these molecules are formed from the reaction of SF<sub>5</sub> with O radicals, this result implies a higher rate of O radicals available for reacting with SF<sub>x</sub> species in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> chemistry. This is in agreement with the lower concentration of SF<sub>6</sub> molecules in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasmas. The reaction schemes leading to the formation of SOF<sub>2</sub>, SOF<sub>4</sub> and SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> species in the two chemistries are depicted in figure 9.

Finally, we have only measured significant differences in neutral densities for high passivating gas concentrations. This is particularly true for F and O radical densities, which are nearly equal during the etching regime for the two chemistries. Thus it is consistent to observe similar etch properties when etching at cryogenic substrate temperatures with a low percentage of passivating gas.

#### Acknowledgment

We acknowledge financial support from Alcatel Micro Machining Systems.

#### References

- [1] Laermer F and Schilp A 1996 *US Patent* 5498312
- [2] Tillocher T, Dussart R, Mellhaoui X, Lefaucheur P, Maaza N M, Ranson P, Boufnichel M and Overzet L J 2006 *J. Vac. Sci. Technol. A* **24** 1073–82
- [3] Dussart R, Mellhaoui X, Tillocher T, Lefaucheur P, Volatier M, Socquet-Clerc C, Brault P and Ranson P 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 3395–402
- [4] Dussart R, Boufnichel M, Marcos G, Lefaucheur P, Basillais A, Benoit R, Tillocher T, Mellhaoui X, Estrade-Szwarckopf H and Ranson P 2004 *J. Micromech. Microeng.* **14** 190–6
- [5] Ninomiya K, Suzuki K, Nishimatsu S and Okada O 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 1459–68
- [6] Coburn J W and Chen M 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 3134–6
- [7] d'Agostino R, Cramarossa F, Benedictis S D, Fracassi F, Lska L and Mašek K 1985 *Plasma Chem. Plasma Process.* **5** 239–53
- [8] Gaboriau F, Cartry G, Peignon M-C and Cardinaud Ch 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 1830–45
- [9] Donnelly V M, Flamm D L, Dautremont-Smith W C and Werder D J 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 242–52
- [10] Blanks K A, Tabor A E and Becker K 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 4871–5
- [11] Walkup R E, Saenger K L and Selwyn G S 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 2668–74
- [12] Booth J P, Joubert O, Pelletier J and Sadeghi N 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 618–26
- [13] Granier A, Chéreau D, Henda K, Safari R and Leprince P 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 104–14
- [14] Ralchenko Y, Jou F C, Kelleher D E, Kramida A E, Musgrove A, Reader J, Wiese W L and Olsen K 2007 *NIST Atomic Spectra Database* <http://physics.nist.gov/asd3>
- [15] Puech M and Maquin P 1996 *Appl. Surf. Sci.* **100–101** 579–82
- [16] Lovas F J, Tiemann E and Johnson D R 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 5005–5010
- [17] Field T A, Slattery A E, Adams D J and Morrison D D 2005 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38** 255–64

- [18] Cheng B M and Hung W C 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 188–91
- [19] Herron J T and Huie R E 1980 *Chem. Phys. Lett.* **76** 322–4
- [20] Mutsukura N and Turban G 1990 *Plasma Chem. Plasma Process.* **10** 27–47
- [21] Ryan K R and Plumb I C 1988 *Plasma Chem. Plasma Process.* **8** 263–80
- [22] Snijkers R J M M, Coulon J F and Turban G 1991 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 1098–101
- [23] Wagner J J and Brandt W W 1981 *Plasma Chem. Plasma Process.* **1** 201–15
- [24] Picard A, Turban G and Grolleau B 1986 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19** 991–1005
- [25] Plumb I C and Ryan K R 1986 *Plasma Chem. Plasma Process.* **6** 247–58
- [26] Mellhaoui X, Dussart R, Tillocher T, Lefauchaux P, Ranson P, Boufnichel M and Overzet L J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 104901
- [27] d'Agostino R and Flamm D L 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 162–7
- [28] Tessier P Y, Chevolleau T, Cardinaud C and Grolleau B 1999 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **155** 280–8
- [29] Campo A, Cardinaud C and Turban G 1995 *J. Vac. Sci. Technol. B* **13** 235–41
- [30] Ryan K R and Plumb I C 1990 *Plasma Chem. Plasma Process.* **10** 207–29
- [31] Ryan K R 1989 *Plasma Chem. Plasma Process.* **9** 483–96

# Neutral species in inductively coupled SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> plasmas

C Y Duluard<sup>1,2</sup>, P Ranson<sup>1</sup>, L E Pichon<sup>1</sup>, E H Oubensaid<sup>1</sup>, J Pereira<sup>1</sup>,  
P Lefauchaux<sup>1</sup>, M Puech<sup>2</sup> and R Dussart<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GREMI, Université d'Orléans/CNRS, 14 rue d'Issoudun, BP 6744, 45067 Orléans Cedex 2, France

<sup>2</sup> Alcatel Micro Machining Systems, 98 avenue de Brogny, BP 2069, 74009 Annecy Cedex, France

E-mail: [remi.dussart@univ-orleans.fr](mailto:remi.dussart@univ-orleans.fr)

Received 18 February 2009, in final form 22 April 2009

Published 15 May 2009

Online at [stacks.iop.org/JPhysD/42/115206](http://stacks.iop.org/JPhysD/42/115206)

## Abstract

Inductively coupled SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> plasmas interacting with a bulk silicon substrate and a SiO<sub>2</sub>-coated substrate have been investigated. Mass spectrometry and optical emission spectroscopy diagnostics were used to characterize the neutral population in the diffusion chamber. SiF<sub>4</sub> molecules were detected as the dominant species, and their formation has been attributed to the high reactivity of F radicals with SiCl<sub>x</sub> species. In a complementary experiment, a silicon chloride layer was deposited on the reactor walls during a SiCl<sub>4</sub> plasma step and subsequently etched by a SF<sub>6</sub> plasma. Time-resolved measurements of the neutral densities during the SF<sub>6</sub> plasma step showed the importance of heterogeneous reactions between impinging F radicals and SiCl<sub>x</sub> species deposited on the reactor walls. In SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> plasmas, these reactions lead to a depletion in F radicals, which results in a decrease in the silicon substrate etch rate. Furthermore, this impacts on the concentration of SF<sub>x</sub> species and on the creation of new species, such as ClF, SF<sub>5</sub>Cl and S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

## 1. Introduction

Etching of high aspect ratio structures into silicon can be achieved by a cryogenic process using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma chemistry. In this process, anisotropic etching is favoured at low substrate temperature ( $\approx -100^\circ\text{C}$ ) by the creation of a SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>-type layer which inhibits lateral etching by F radicals, while vertical etching proceeds thanks to ion bombardment. This passivation layer mostly desorbs when the substrate is warmed to ambient temperature [1, 2], hence the feature sidewalls and the reactor walls stay clean. The absence of scalloping effects on sidewalls is another advantage which makes the cryogenic process an attractive alternative to the Bosch process [3]. However, the cryogenic etching process is very sensitive to oxygen flow and silicon temperature. A study demonstrated that SiF<sub>4</sub> etch products participate in the formation of the passivation layer and that SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> plasmas can create a similar layer [4]. Based on these results, two new processes were investigated to improve the efficiency of the passivation. They consist in the alternation of isotropic

or anisotropic etching steps (SF<sub>6</sub> or SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> respectively) with SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> passivation plasma steps [5]. In a parallel approach, we aim to investigate the possibility of using SiCl<sub>4</sub> as a passivating precursor. SiCl<sub>4</sub> molecules are indeed the main etch products in Cl-based chemistries for silicon etching, and their subsequent dissociation in the plasma leads to SiCl<sub>x</sub> radicals which can participate in the formation of a SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>-type passivation layer [6].

Before studying the etching of silicon in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> plasma chemistry, we wish to get a better understanding of the interactions between species generated in SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> plasmas. It would also be interesting to combine the advantage of fast etch rate usually obtained in F-containing plasma to the properties of anisotropy achieved by ion-enhanced etching in Cl-containing plasma [7]. This paper reports on mass spectrometry and optical emission spectroscopy (OES) measurements carried out in SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> inductively coupled plasmas (ICP). We characterized the neutral population in the diffusion chamber with a silicon substrate and a SiO<sub>2</sub>-coated substrate and propose reaction schemes to explain the relative densities measured.



## 2. Experimental set-up

An industrial ICP reactor from Alcatel (601 E) was used for our experiments. The plasma was created in the alumina tube of the source, using a single-ring antenna powered by a 13.56 MHz generator. A magnetic field of some tens of gauss generated by a coil helped to confine the plasma in the source. Additionally, permanent magnets confined the post-discharge in the diffusion chamber. The wafer was electrostatically clamped to a substrate holder in the diffusion chamber and negatively self-biased by a second 13.56 MHz generator. The substrate holder was cooled by liquid nitrogen and warmed by a heating element; this allowed the control of the temperature over the  $-150$  to  $+40$  °C range. A flow of helium ensured the thermal contact between the substrate holder and the wafer. Gases were injected at the top of the source through mass flow controllers delivering up to 500 sccm SF<sub>6</sub>, 50 sccm SiCl<sub>4</sub> and 100 sccm Ar. The pressure was regulated in the 1–10 Pa range by means of a throttle valve.

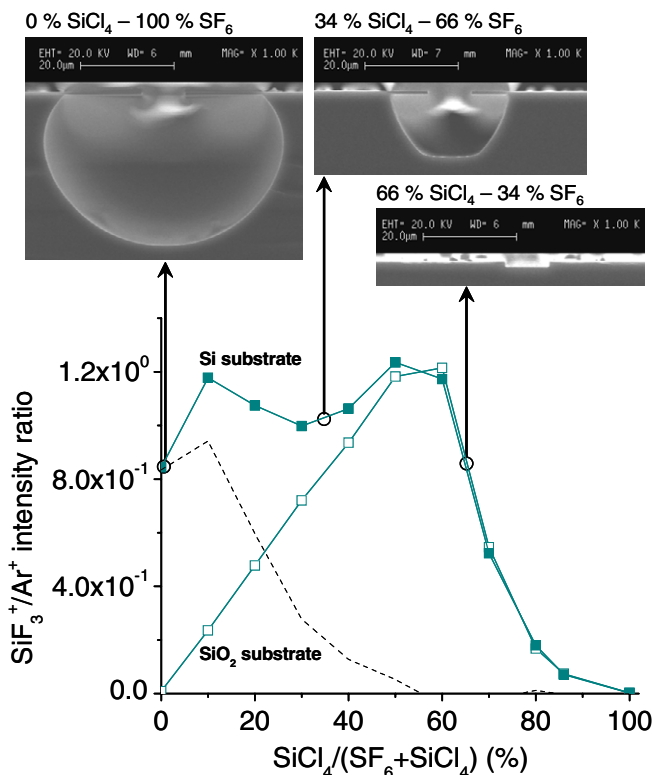
Mass spectra were acquired with a quadrupolar mass spectrometer (Balzers QMS 200), the entrance of which was located roughly 7 cm above the bottom of the diffusion chamber. Neutrals entered the ionization chamber of the mass spectrometer after passing through a limiter [8], which discards molecules whose trajectories are not parallel to the spectrometer axis and might recombine on inner surfaces before being ionized and detected. A differential pumping system allowed us to work in the 1–10 Pa range without exceeding the pressure of  $10^{-5}$  mbar recommended for mass spectrometry analysis. For our experiments, the ionization energy was set to 70 eV, which corresponds to most fragmentation spectra published. Nonetheless, we performed experimental determination of fragmentation spectra for SF<sub>6</sub>, SiCl<sub>4</sub> and SiF<sub>4</sub> because the ratios of the different peaks can vary appreciably from one spectrometer set-up to another. The fragmentation data were used to quantify the contribution of possible parent molecules to the ion signal intensities measured. Furthermore, we took into account the presence of Cl, Si and S isotopes for the assignment of the ion peaks. Most ions (in particular Cl-containing ions) were detected for several  $m/z$  ratios, so we calculated their relative abundance, knowing the natural abundance ratios for the three elements. These data were useful to determine and remove the contribution of minor isotopes to the signals measured, when the main isotope peak intensities could be measured independently. The mass spectrometer could not be used to study the plasma ions, as no significant signal was measured when operating with the ionization chamber filament turned off.

OES was performed with a Jobin Yvon TRIAX 550 spectrometer equipped with a CCD camera (Andor DU 440). Light emitted by the plasma was collected by an optical fibre roughly 7 cm above the bottom of the diffusion chamber and sent to the entrance slit of the spectrometer. Optical emission spectra were acquired with a 1200 grooves mm<sup>-1</sup> grating blazed at 630 nm, which allowed a spectral resolution better than 0.1 nm. Argon actinometry was used to obtain information on the atomic fluorine concentration. The validity of this technique, introduced by Coburn and Chen [9], was discussed in detail in a previous publication [8].

In a first series of experiments, we studied the formation of neutral species in ICP SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> plasmas. The total SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> gas flow was fixed to 50 sccm, the SiCl<sub>4</sub> gas flow percentage varying from 0% to 100%. The source power and the pressure were set to 1000 W and 5 Pa respectively. In these conditions the pressure in the mass spectrometer rose to  $(1-2) \times 10^{-7}$  mbar. To assess the influence of silicon etching on the plasma neutral densities, we used bulk silicon wafers for our experiments. To compare this with a regime where no silicon is being etched, SiO<sub>2</sub>-coated silicon wafers were used. SiO<sub>2</sub> being traditionally employed as a hard mask for silicon etching, its etch rate is expected to be negligible compared with the silicon etch rate. Substrates were cooled down to 0 °C and biased to  $-50$  V.

The experimental procedure was as follows. For each set of gas flow parameters, the throttle valve was fixed in order to obtain a pressure of 5 Pa with the plasma on. Then, a small amount of argon was added until the pressure increased to 5.20 Pa. The pressure was monitored by measuring the voltage across the baratron gauge. The simple conversion from voltage to pressure units ( $100$  mV = 1 Pa) allowed a precision of 0.01 Pa on the measurement. Optical emission spectra were acquired for several wavelength ranges so as to record the F 703.7 nm line and the Ar 750.4 nm line. After that, argon injection was suspended, the plasma being still switched on. Then the procedure was started again with the other gas flow settings. In this way, partial pressure of argon was fixed all through the experiment to ensure the validity of actinometric conditions. Throughout the experiment, ion peaks of interest were recorded with the mass spectrometer set in multi ion detection analysis. To account for variations in the response of the mass spectrometer, all peak intensities were subsequently divided by the argon peak intensity.

A second series of experiments was carried out to show reactions on reactor walls. In a first step, a SiCl<sub>4</sub> plasma (1000 W, 5.2 Pa, 50 sccm, bias voltage  $-50$  V) was ignited for 10 min with a SiO<sub>2</sub>-coated substrate. A second step followed consisting of a 10 min SF<sub>6</sub> plasma (1000 W, 50 sccm, no bias voltage). In this case the pressure was not regulated but instead the throttle valve was fixed (the pressure was 5.2 Pa with the plasma off). During the second step, mass spectrometry and OES measurements were carried out in kinetic mode. Fewer ion peak intensities were measured by the mass spectrometer and the scanning rate was increased to keep a resolution better than 5 s. Emission spectra were recorded every second. The experiment was repeated several times to record each emission line. Baratron gauge voltage was simultaneously measured every 2 s and the recording converted to pressure units. A small amount of argon (6 sccm) was added to SF<sub>6</sub> and the mass spectra were subsequently normalized to the argon peak intensity. Similarly, the  $I_{F\ 703.7\text{nm}}$  and  $I_{Cl\ 822\text{nm}}$  line intensities were divided by the  $I_{Ar\ 750.4\text{nm}}$  line intensity. In this series of experiments, the pressure was not controlled so we could not make sure that argon partial pressure was kept constant and that actinometric conditions were satisfied. Nonetheless, normalization of the results was carried out to stay consistent with previous results. Furthermore, the information that we were looking for was the appearance and vanishing time scales of the various species detected during the SF<sub>6</sub> plasma step.



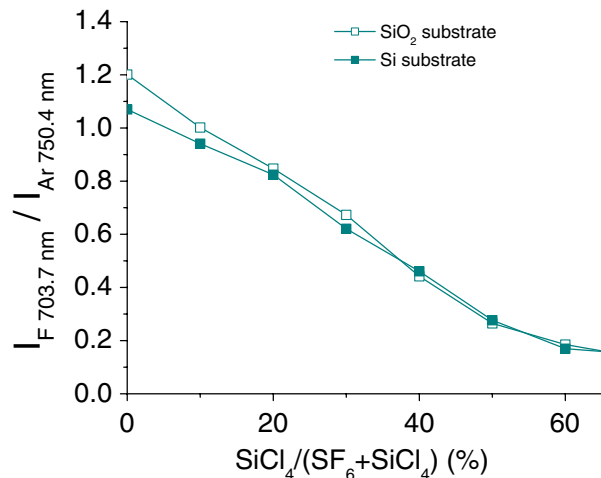
**Figure 1.**  $\text{SiF}_3^+$  signal intensity versus the  $\text{SiCl}_4$  percentage in  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasma (1000 W, 5.2 Pa, 50 sccm). Dashed line represents the difference between  $\text{SiF}_3^+$  signal intensities obtained with a Si substrate and a  $\text{SiO}_2$  substrate.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Evolution of neutral densities in $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ plasmas

**3.1.1.  $\text{SiF}_x$ ,  $\text{SiCl}_x$  species and F radicals.** Figure 1 shows the  $\text{SiF}_3^+$  signal ( $m/z = 85$ ) intensity evolution versus the  $\text{SiCl}_4$  percentage.  $\text{SiF}_3^+$  being the main product ion in the cracking pattern of  $\text{SiF}_4$ , its signal is useful to measure the formation of  $\text{SiF}_4$  etch products [8, 10–12]. When pure  $\text{SF}_6$  plasma is ignited in the chamber,  $\text{SiF}_4$  molecules are only detected in the presence of a silicon substrate. In  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  mixtures, however,  $\text{SiF}_4$  species are created whatever the substrate (we have checked that no  $\text{SiF}_3^+$  ions are detected in the absence of plasma), and their production peaks at 60% of  $\text{SiCl}_4$ . The higher signal measured with a silicon substrate corresponds to the etch product  $\text{SiF}_4$  from the reaction of fluorine radicals with silicon. The difference between  $\text{SiF}_3^+$  signal intensities obtained with a silicon and a  $\text{SiO}_2$ -coated substrate is represented by a dashed line in figure 1. Increasing the  $\text{SiCl}_4$  content from 0% to 10% seems to result in a slight increase in the silicon etch rate. A similar effect was reported by Coburn [13], who observed that F etching of silicon was enhanced by the addition of  $\text{Cl}_2$ . As the  $\text{SiCl}_4$  percentage is increased further, the excess of  $\text{SiF}_4$  slowly decreases. Beyond 50% of  $\text{SiCl}_4$  there is no excess  $\text{SiF}_4$ , indicating no etching by fluorine radicals.

This result is correlated with the etch profiles, shown in the accompanying scanning electron microscope (SEM) pictures in figure 1. 10  $\mu\text{m}$  wide trenches were etched with  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$

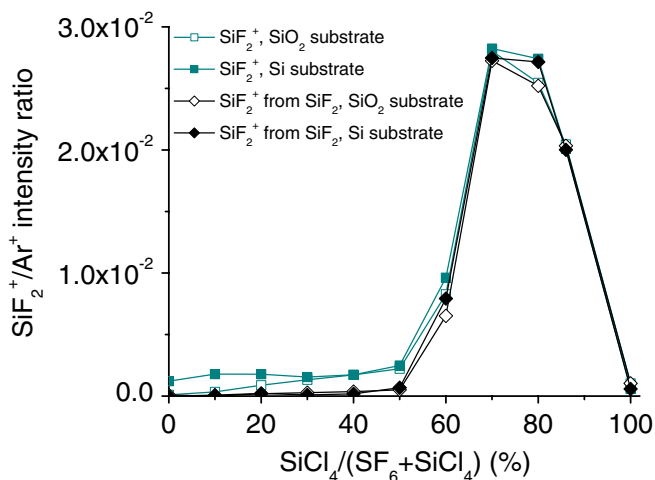


**Figure 2.**  $I_{\text{F } 703.7 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4 \text{ nm}}$  optical emission ratio versus the  $\text{SiCl}_4$  percentage in  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasma (1000 W, 5.2 Pa, 50 sccm).

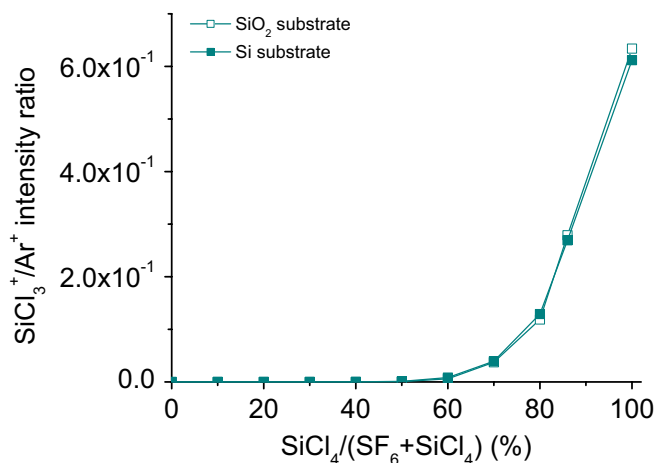
plasma for 10 min. The pressure was 5 Pa and the source power, self-bias and substrate temperature were the same as for plasma characterization experiments. For pure  $\text{SF}_6$  plasma, the depth etched is 34.7  $\mu\text{m}$  and the profile is isotropic. When the  $\text{SiCl}_4$  percentage increases to 34%, the depth etched is reduced to 14.3  $\mu\text{m}$ . The bottom of the trench is slightly flatter, but overall the profile is still isotropic. By measuring on SEM pictures the surfaces of the profiles etched, we estimate that the amount of silicon etched by the plasma is divided by 5.3. This is coherent with the differential  $\text{SiF}_3^+$  signal intensity which is reduced by a factor of about 4 from 0% to 34% of  $\text{SiCl}_4$ . Finally with 66% of  $\text{SiCl}_4$ , the depth etched sharply decreases to 450 nm. Hence in our experimental conditions, silicon substrates are mostly etched by fluorine radicals, and the excess production of  $\text{SiF}_4$  molecules is a good indicator of the etch rate.

The consumption of F radicals for etching the silicon substrate should be visible on the actinometric signal  $I_{\text{F } 703.7 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4 \text{ nm}}$ , represented in figure 2. The difference between the curves obtained in the presence of a silicon substrate and with a  $\text{SiO}_2$ -coated substrate is very small; however, we notice a higher consumption of F radicals with a silicon substrate up to 40% of  $\text{SiCl}_4$ . The optical emission ratio is displayed only for  $\text{SiCl}_4$  percentages lower than 60% because the  $I_{\text{F } 703.7 \text{ nm}}$  line intensity was not measurable beyond that point. These measurements support the idea that the F atoms are mostly consumed for reacting with  $\text{SiCl}_x$  species brought by  $\text{SiCl}_4$  feed gas.

Beyond 60% of  $\text{SiCl}_4$ , the production of  $\text{SiF}_4$  molecules decreases. Other  $\text{SiF}_x$  species with lower fluorine content can still be created. Figure 3 shows the  $\text{SiF}_2^+$  ion signal. The initial signal measured at  $m/z = 66$  was corrected to remove the minor isotopic contributions of  $\text{SiCl}^+$  (main isotope at  $m/z = 63$ ) and  $\text{S}_2^+$  (main isotope at  $m/z = 64$ ). The  $\text{SiF}_2^+$  ions can arise both from  $\text{SiF}_4$  molecules and from  $\text{SiF}_2$  radicals. Using  $\text{SiF}_4$  fragmentation data obtained experimentally, the  $\text{SiF}_2^+$  ion signal coming from  $\text{SiF}_2$  radicals can be estimated. The resulting signals are displayed with raw  $\text{SiF}_2^+$  ion signals in figure 3. This shows that  $\text{SiF}_2^+$  ions mostly stem from  $\text{SiF}_2$  radicals, and these are detected for high percentages of  $\text{SiCl}_4$ .



**Figure 3.**  $\text{SiF}_2^+$  signal intensity versus the  $\text{SiCl}_4$  percentage in  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasma (1000 W, 5.2 Pa, 50 sccm).



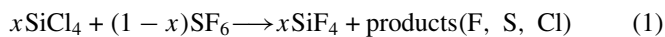
**Figure 4.**  $\text{SiCl}_3^+$  signal intensity versus the  $\text{SiCl}_4$  percentage in  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasma (1000 W, 5.2 Pa, 50 sccm).

The creation of  $\text{SiF}_4$  species in  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasmas should be at the expense of  $\text{SiCl}_4$  concentration. These molecules are detected mainly as  $\text{SiCl}_3^+$  ions in the mass spectrometer. In figure 4, whatever the substrate, the  $\text{SiCl}_3^+$  signal ( $m/z = 133$ ) is not significant for a  $\text{SiCl}_4$  gas flow lower than 60%, indicating that the  $\text{SiCl}_4$  molecules are all dissociated under this percentage.

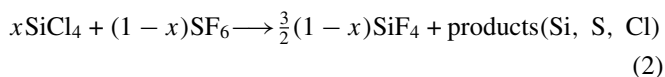
No  $\text{SiF}_x\text{Cl}_y$  molecules were detected in  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasmas.  $\text{SiFCl}_y^+$  ions were detected for 100%  $\text{SiCl}_4$  but these ion signals were also present with the plasma off. These are assumed to be created in the ionization chamber of the mass spectrometer, which is contaminated with fluorine atoms. This effect further indicates that Si–Cl bonds can be easily broken and replaced by Si–F bonds.

In summary, we measured in  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasmas the formation of  $\text{SiF}_4$  molecules. Up to 60% of  $\text{SiCl}_4$ , the rate of production of  $\text{SiF}_4$  species increases. Beyond that percentage, the concentration of  $\text{SiF}_4$  molecules drops to the benefit of  $\text{SiF}_x$  species with  $x < 4$ . The fact that  $\text{SiCl}_4$  molecules are all dissociated under 60% of  $\text{SiCl}_4$  and that the  $I_{F\ 703.7\text{nm}}$  line intensity is not detected for higher percentages allows us

to put forward the following hypothesis: for  $\text{SiCl}_4$  gas flow percentages comprised between 0% and 60%, the production of  $\text{SiF}_4$  molecules is limited by the amount of Si species brought by the  $\text{SiCl}_4$  feed gas. For higher percentages of  $\text{SiCl}_4$ , this production is limited by the amount of F radicals brought by the  $\text{SF}_6$  feed gas. Depending on the nature of the limiting reacting species, global reactions can be written for the formation of  $\text{SiF}_4$  molecules ( $0 \leq x \leq 1$ ):



when  $\text{SiF}_4$  production is limited by  $\text{SiCl}_4$ , and

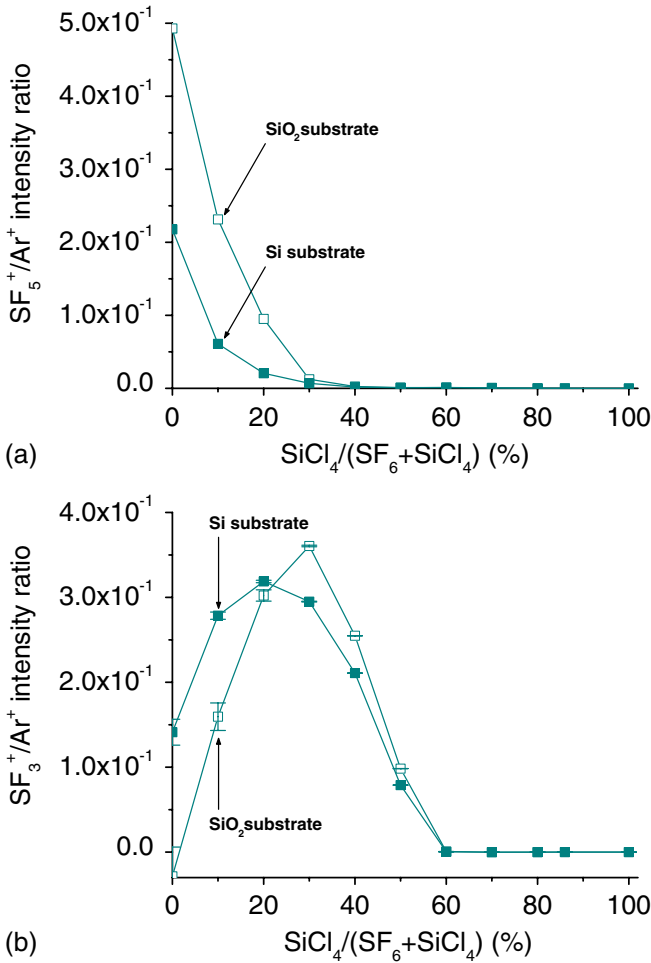


when  $\text{SiF}_4$  production is limited by  $\text{SF}_6$ . We will see later that among the products there are  $\text{SF}_5\text{Cl}$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{F}/\text{S}_2\text{F}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

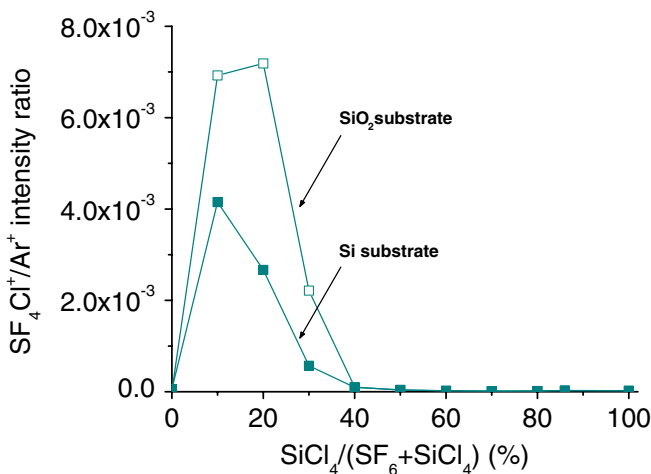
The maximal production of  $\text{SiF}_4$  molecules is obtained for  $x = \frac{3}{2}(1 - x)$ , that is  $x = 0.6$ . This stoichiometric ratio agrees well with the experimental results on  $\text{SiF}_3^+$  signal intensity. In the following paragraphs, it will be shown how the depletion of F radicals impacts on the concentration of  $\text{SF}_x$  species and on the creation of new species.

**3.1.2.  $\text{SF}_x\text{Cl}_y$  species.** Figure 5 shows the evolution of  $\text{SF}_5^+$  and  $\text{SF}_3^+$  ion signal intensities. Studies on  $\text{SF}_6$  plasmas have shown the presence of  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SF}_4$  and  $\text{SF}_2$  as stable species [14, 15]. The reactivity of  $\text{SF}_3$  and  $\text{SF}_5$  radicals being very high [16, 17], we assume that in pure  $\text{SF}_6$  plasma the  $\text{SF}_5^+$  ions come primarily from the dissociative ionization of  $\text{SF}_6$  molecules. In  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  mixtures,  $\text{SF}_5^+$  ions also stem from the stable molecule  $\text{SF}_5\text{Cl}$ , which was identified by the presence of  $\text{SF}_4\text{Cl}^+$  ions. Using  $\text{SF}_5\text{Cl}$  fragmentation data from the literature [18] and the  $\text{SF}_4\text{Cl}^+$  signal intensities measured (see figure 6), the  $\text{SF}_5^+$  ion signal ( $m/z = 127$ ) represented in figure 5(a) was corrected to represent  $\text{SF}_6$  molecules only. The  $\text{SF}_4^+$  ion signal, not represented here, follows a similar trend to the  $\text{SF}_5^+$  signal, thereby reflecting the behaviour of the  $\text{SF}_6$  molecules. The  $\text{SF}_3^+$  ion signal has a different evolution. The  $\text{SF}_3^+$  ions can indeed stem from  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SF}_5\text{Cl}$  and  $\text{SF}_4$  molecules. Other  $\text{SF}_x\text{Cl}_y$  species (e.g.  $\text{SF}_3\text{Cl}$ ) which could contribute to the  $\text{SF}_3^+$  signal were neglected because no ions of higher mass were detected. Hence the  $\text{SF}_3^+$  signal intensity ( $m/z = 89$ ) was corrected by removing the contribution of  $\text{SF}_5\text{Cl}$  [18] and  $\text{SF}_6$  (gas fragmentation data measured experimentally) to reflect the behaviour of  $\text{SF}_4$  radicals only.

With a bulk silicon substrate, there is initially a greater  $\text{SF}_4$  concentration, at the expense of  $\text{SF}_6$ . This effect is due to the consumption of fluorine atoms for silicon etching, which results in a lower probability of recombination of  $\text{SF}_x$  radicals. Similar trends were observed by Wagner and Brandt [14] and Picard *et al* [15]. As the  $\text{SiCl}_4$  percentage increases, the  $\text{SF}_6$  concentration quickly decreases, the  $\text{SF}_5^+$  signal intensity being negligible beyond 30% of  $\text{SiCl}_4$ . The corrected  $\text{SF}_3^+$  signal intensity first rises up to 30%, then it decreases and becomes very low after 60% of  $\text{SiCl}_4$ . This increase in the ratio of the densities of  $\text{SF}_4$  to  $\text{SF}_6$  species also has to be linked to the depletion of fluorine radicals.

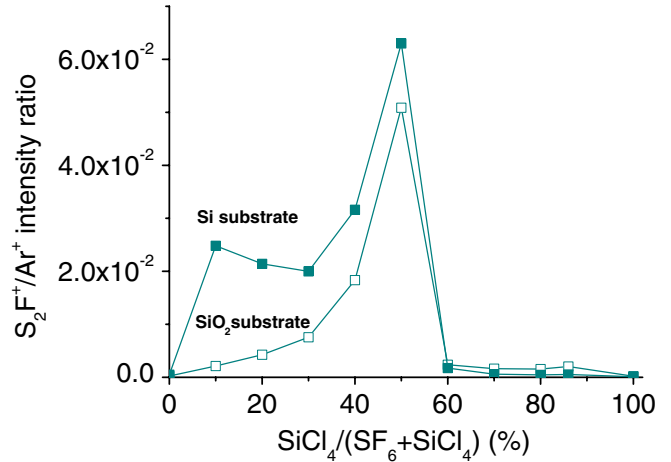


**Figure 5.** (a) SF<sub>5</sub><sup>+</sup> signal intensity and (b) SF<sub>3</sub><sup>+</sup> signal intensity versus the SiCl<sub>4</sub> percentage in SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> plasma (1000 W, 5.2 Pa, 50 sccm). SF<sub>5</sub><sup>+</sup> signal was corrected to represent SF<sub>6</sub> molecules only. SF<sub>3</sub><sup>+</sup> signal was corrected to represent SF<sub>4</sub> radicals only (error bars are added).



**Figure 6.** SF<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup> signal intensity versus the SiCl<sub>4</sub> percentage in SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> plasma (1000 W, 5.2 Pa, 50 sccm).

Considering global reaction (1), we deduce from the law of mass conservation that the products contain (1 - x) S atoms and (6(1 - x) - 4x) F atoms, since 4x F atoms are used to create SiF<sub>4</sub> molecules. The concentration of SF<sub>4</sub> radicals should be



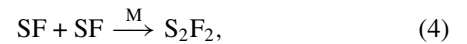
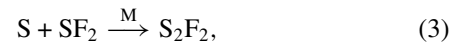
**Figure 7.** S<sub>2</sub>F<sup>+</sup> signal intensity versus the SiCl<sub>4</sub> percentage in SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> plasma (1000 W, 5.2 Pa, 50 sccm).

maximal when  $6(1 - x) - 4x = 4(1 - x)$ , that is  $x = 0.33$ . This ratio is consistent with the peak concentration of SF<sub>4</sub> species measured at 30% of SiCl<sub>4</sub> in the case of a SiO<sub>2</sub>-coated wafer.

The SF<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup> ion signal ( $m/z = 143$ ), shown in figure 6, is representative of the SF<sub>5</sub>Cl molecules. The formation of these species is enhanced for low percentages of SiCl<sub>4</sub> and with a SiO<sub>2</sub>-coated substrate, similarly to the concentration of SF<sub>6</sub> molecules.

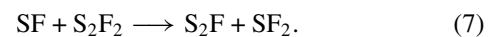
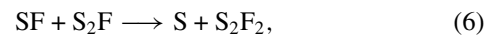
Figure 7 represents the ion signal intensity measured at  $m/z = 83$ . This peak is attributed to S<sub>2</sub>F<sup>+</sup> ions, which can come either from S<sub>2</sub>F radicals or from the dissociative ionization of S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> molecules. Both species have been detected in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasmas in the presence of a fluorine consuming material (silicon or tungsten) [19]. Though the literature on S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> cracking pattern is available [20], it was not possible to discriminate between these two species because the ion signal measured at  $m/z = 102$  can also correspond to SCl<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Nonetheless, both S<sub>2</sub>F and S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> species are formed from SF<sub>x</sub> precursors with  $x \leq 2$  [21]. Possible three-body reactions include

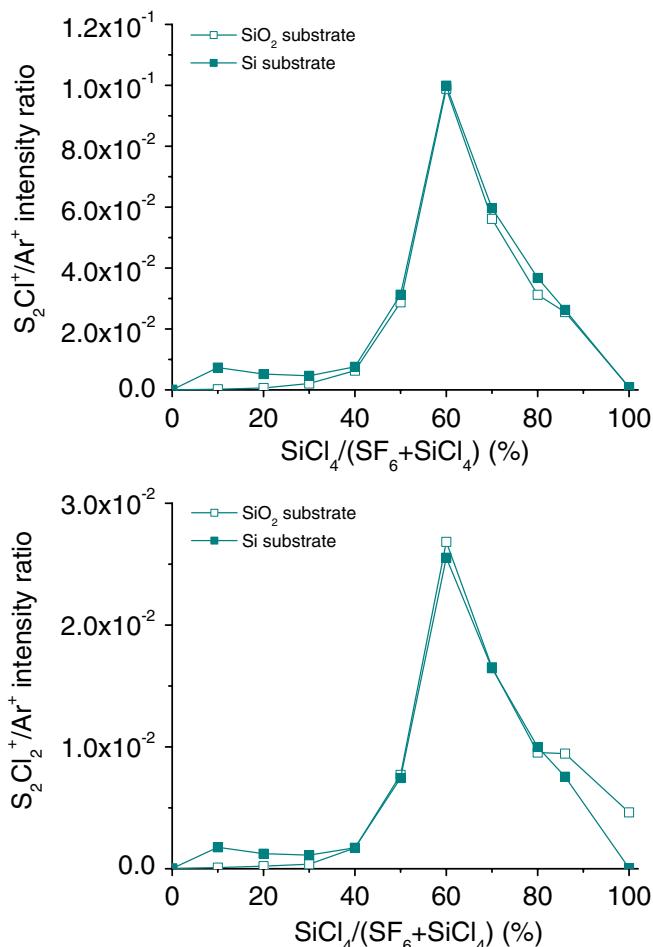


where M is a third body which does not participate in the reaction.

Gas phase reactions with SF radicals can convert S<sub>2</sub>F into S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, and inversely:



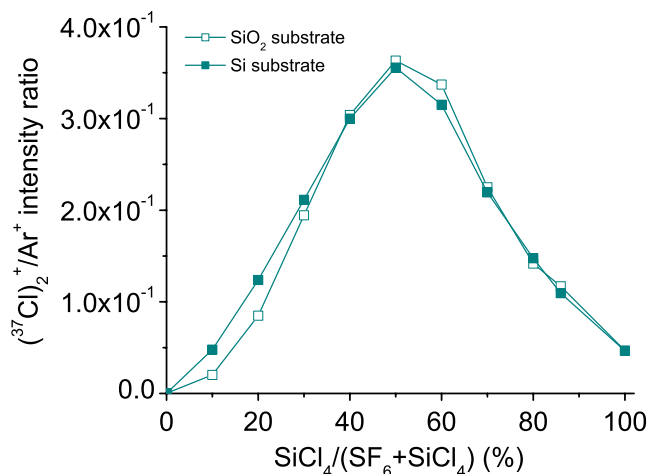
The detection of SF radicals is challenging with our mass spectrometer, as the SF<sup>+</sup> ion signal measured can stem from various species, including SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>Cl, SF<sub>4</sub>, SF<sub>2</sub> and even S<sub>2</sub>F and S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. However, when comparing the evolution of the concentrations of SF<sub>4</sub> radicals with SF<sub>6</sub> molecules, we can logically expect a shift towards lower F-containing SF<sub>x</sub> species as the SiCl<sub>4</sub> percentage increases. Moreover, from reaction (1)



**Figure 8.**  $S_2Cl^+$  signal intensity and  $S_2Cl_2^+$  signal intensity versus the  $SiCl_4$  percentage in  $SF_6/SiCl_4$  plasma (1000 W, 5.2 Pa, 50 sccm).

we estimate that  $SF_2$  and  $SF$  concentrations should be maximal for  $x = 0.5$  and  $x = 0.55$ , respectively. Consequently, the peak concentration of  $S_2F/S_2F_2$  species at 50% of  $SiCl_4$  is consistent with previous results. Furthermore, the higher rate of production of these species in the presence of a silicon substrate supports the fact that F radicals are not necessary precursors for their formation.

Stable  $S_xCl_y$  species can be created in  $SF_6/SiCl_4$  plasmas. Figure 8 shows the  $S_2Cl^+$  and  $S_2Cl_2^+$  ion signals, detected at  $m/z = 99$  and 134, respectively. The signal intensity measured at  $m/z = 134$  was corrected to remove the isotopic contribution of  $SiCl_3^+$ , and the contribution of  $SiCl_2^+$  (main isotope at  $m/z = 98$ ) was subtracted from the signal intensity measured at  $m/z = 99$ . Both  $S_2Cl^+$  and  $S_2Cl_2^+$  ions appear in the fragmentation spectrum of  $S_2Cl_2$  [22] and the evolution of their signal is really similar. Therefore, we assume that they reflect the behaviour of  $S_2Cl_2$  molecules. The production of  $S_2Cl_2$  is slightly enhanced when a silicon substrate is being etched. The  $S_2Cl^+$  and  $S_2Cl_2^+$  peak intensities at 60% of  $SiCl_4$  coincide with the extinction of the  $SF_x^+$  and  $S_2F^+$  signal intensities. Indeed, the excess of  $SiCl_4$  consumes the majority of F radicals in producing  $SiF_x$  species. S atoms have a lower probability of recombining with F atoms and may therefore react with chlorine atoms or molecules to form  $S_2Cl_2$ .

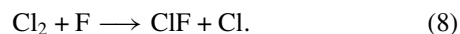


**Figure 9.**  $(^{37}Cl)_2^+$  ( $m/z = 74$ ) signal intensity versus the  $SiCl_4$  percentage in  $SF_6/SiCl_4$  plasma (1000 W, 5.2 Pa, 50 sccm).

**3.1.3.  $Cl_2$  and  $ClF$  species.** The formation of  $Cl_2$  molecules is attested by the presence of  $Cl_2^+$  ions in the mass spectrometer. Figure 9 shows the isotopic signal collected at  $m/z = 74$ , which is not affected by the  $SF_2^+$  signal ( $m/z = 70$ ). As the  $SiCl_4$  percentage increases, the concentration of  $Cl_2$  molecules rises up to 50% of  $SiCl_4$  and then decreases. For low percentages of  $SiCl_4$  in the feed gas,  $SiCl_4$  molecules are all dissociated to produce  $SiF_4$  species. These reactions leave Cl atoms which in turn can recombine into  $Cl_2$ . Therefore it is consistent to measure an increase in  $Cl_2^+$  signal intensity as the  $SiCl_4$  percentage goes from 0 to 50%. The subsequent drop in  $Cl_2^+$  signal intensity may be due to several factors. From 50 to 86% of  $SiCl_4$ , the reactivity of S atoms with Cl or  $Cl_2$  becomes very high since  $S_2Cl_2$  molecules are detected (figure 8). Additionally,  $SiCl_4$  molecules start to be detected at 60% of  $SiCl_4$  and their concentration increases as the gas mixture tends to pure  $SiCl_4$ . Hence the lower  $Cl_2^+$  signal intensity detected for 100% of  $SiCl_4$  can be correlated with the decrease in the dissociation rate of  $SiCl_4$ .

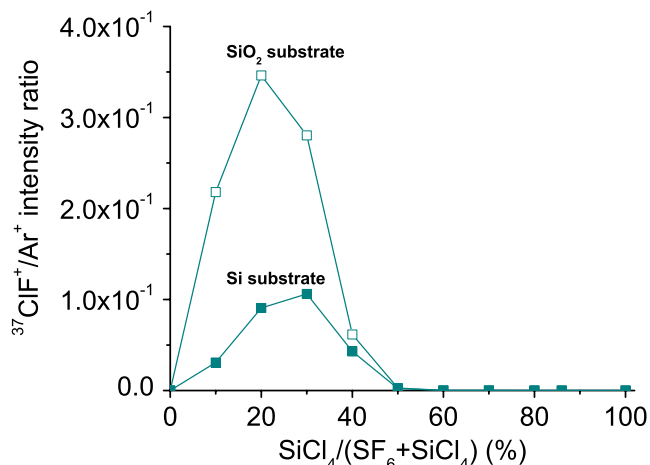
Figure 10 shows the ion signal collected at  $m/z = 56$ , which is attributed to  $^{37}ClF^+$  ions. This signal is more reliable than the one measured at  $m/z = 54$  since it does not overlap with  $SF_4^{2+}$  peak contribution.  $ClF^+$  ions are assumed to stem from  $ClF$ , which have been reported as dominant species in  $F_2/Cl_2$  microwave discharges [13]. Moreover, we do not detect ions of greater  $m/z$  ratio which could point to the presence of  $ClF_3$  molecules for example. In our experimental conditions,  $ClF$  species preferably form without a silicon substrate. Their production peaks around 20–30% of  $SiCl_4$  and is very low after 50% of  $SiCl_4$ .

$ClF$  may be generated by gas phase reaction of  $Cl_2$  with F atoms [23]:



It may also be created by three-body recombination of Cl and F. In both cases, the formation of these species requires F atoms, which explains the higher rate of production in the absence of a silicon substrate and for low percentages of  $SiCl_4$ .

In conclusion, mass spectrometry measurements have shown the presence of various neutral species in  $SF_6/SiCl_4$



**Figure 10.**  $^{37}\text{ClF}^+$  ( $m/z = 56$ ) signal intensity versus the  $\text{SiCl}_4$  percentage in  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasma (1000 W, 5.2 Pa, 50 sccm).

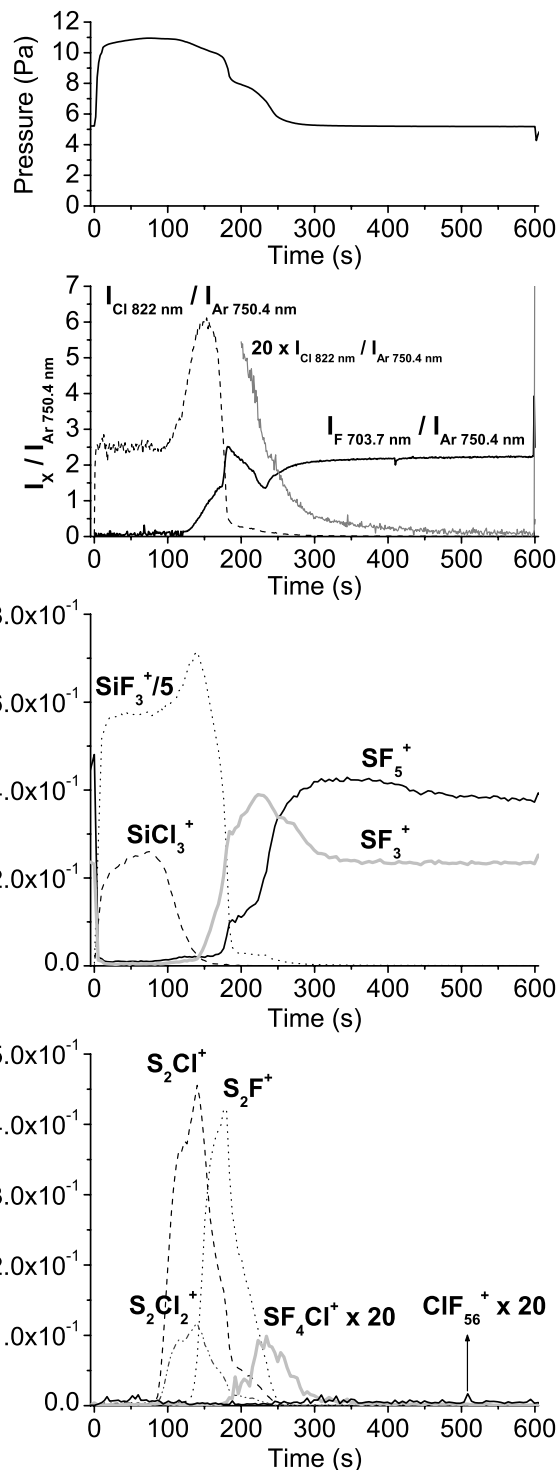
plasmas. The high reactivity of F radicals with  $\text{SiCl}_x$  species promotes the creation of  $\text{SF}_5\text{Cl}$  and  $\text{ClF}$  for low percentages of  $\text{SiCl}_4$ . Above 40% of  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SF}_6$  molecules and  $\text{SF}_4$  radicals are in low concentration, hence we assume that most  $\text{SF}_x$  species are S, SF or  $\text{SF}_2$ , which are precursors for the formation of  $\text{S}_2\text{F}/\text{S}_2\text{F}_2$  species. The production of  $\text{Cl}_2$  molecules increases up to 50% of  $\text{SiCl}_4$ , then above that percentage Cl atoms or  $\text{Cl}_2$  molecules quickly react with S atoms to form  $\text{S}_x\text{Cl}_y$  species such as  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Finally, dissociation of  $\text{SiCl}_4$  and recombinations of Cl atoms into  $\text{Cl}_2$  should account for the significant concentration of  $\text{Cl}_2$  molecules measured for pure  $\text{SiCl}_4$  plasma. In the next section, a second series of experiments is presented to show reactions which occur on surfaces, mostly reactor walls.

### 3.2. Surface reactions on the reactor walls

As explained in detail in the experimental set-up section, mass spectrometry and OES measurements were carried out during a  $\text{SF}_6$  plasma step subsequently to a  $\text{SiCl}_4$  plasma step.  $\text{SiO}_2$ -coated substrates were used to protect the substrate holder and no bias voltage was applied during the  $\text{SF}_6$  plasma step. The throttle valve was fixed and the variations in pressure were also recorded. The experimental results are presented in figure 11.

Figure 11(a) shows an increase in pressure up to 11 Pa during the first 5 min of the  $\text{SF}_6$  plasma step. This rise in pressure indicates the desorption of a film from the reactor walls due to the action of radicals and ions created in  $\text{SF}_6$  plasma.

Figure 11(b) represents the evolution of  $I_{\text{F } 703.7 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4 \text{ nm}}$  and  $I_{\text{Cl } 822 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4 \text{ nm}}$  optical emission ratios. As soon as the  $\text{SF}_6$  plasma is switched on, emission from Cl atoms is detected, whereas no significant emission from F atoms is measured. The  $I_{\text{Cl } 822 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4 \text{ nm}}$  optical emission ratio is stable for the first 100 s, then increases for the following 50 s. From 150 to 180 s, it drops by a factor of 10. Afterwards, the decrease is much slower (see the grey curve on figure 11(b)), and we estimate that the line vanishes around 400 s. The  $I_{\text{F } 703.7 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4 \text{ nm}}$  optical emission ratio rises from 120 s onwards and stabilizes around 400 s. The sudden rise followed



**Figure 11.** Kinetic evolution of (a) pressure, (b)  $I_{\text{F } 703.7 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4 \text{ nm}}$  and  $I_{\text{Cl } 822 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4 \text{ nm}}$  optical emission ratios, (c)  $\text{SiF}_3^+$ ,  $\text{SiCl}_3^+$ ,  $\text{SF}_5^+$  and  $\text{SF}_3^+$  ion signals, (d)  $\text{S}_2\text{F}^+$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{SF}_4\text{Cl}^+$  and  $\text{ClF}^+$  ion signals during  $\text{SF}_6$  plasma (1000 W, 5.2 Pa, 50 sccm) after  $\text{SiCl}_4$  plasma step.

by the drop in  $I_{\text{F } 703.7 \text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4 \text{ nm}}$  between 170 and 230 s is not well understood, and may be related to the decrease in pressure and to the transition from a chlorinated plasma to a fluorinated plasma.

Various species are created and detected in our mass spectrometer during the  $\text{SF}_6$  plasma step. Figure 11(c) shows

a sharp rise in  $\text{SiCl}_3^+$  and mostly  $\text{SiF}_3^+$  signal intensities at the plasma onset. The  $\text{SiCl}_3^+$  signal peaks at about 80 s, while the  $\text{SiF}_3^+$  signal reaches its maximum at 140 s. As the  $\text{SiCl}_3^+$  signal intensity decreases,  $\text{S}_2\text{Cl}^+$  and  $\text{S}_2\text{Cl}_2^+$  ion signals begin to be detected (see figure 11(d)), hence  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  molecules are formed. The  $\text{S}_2\text{Cl}^+$  and  $\text{S}_2\text{Cl}_2^+$  signal intensities peak at 140 s, then they decrease and become negligible beyond 250 s. The  $\text{S}_2\text{F}^+$  ion signal rises from 120 s, simultaneously to  $I_{\text{F } 703.7\text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4\text{ nm}}$ .  $\text{S}_2\text{F}/\text{S}_2\text{F}_2$  production peaks at 180 s, and then quickly decreases. The  $\text{SF}_3^+$  ion signal starts to increase 10 s after  $I_{\text{F } 703.7\text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4\text{ nm}}$ . It is soon followed by the rise in  $\text{SF}_5^+$  signal. The delay between the two  $\text{SF}_x^+$  species indicates that some  $\text{SF}_4$  radicals are formed prior to  $\text{SF}_6$  molecules. Finally, the  $\text{SF}_4\text{Cl}^+$  ion signal detected proves that  $\text{SF}_5\text{Cl}$  molecules are created from 180 s onwards. The decrease in their signal is slow enough and may be correlated with the residual presence of Cl atoms in the reactor.

Some reaction schemes can be proposed for the  $\text{SiCl}_4$  and  $\text{SF}_6$  plasma steps. When the  $\text{SF}_6$  plasma is switched on, no fluorine atoms are detected in the gas phase by OES, and the  $\text{SF}_5^+$  and  $\text{SF}_3^+$  ion signal intensities are very low (50 times lower than before the ignition of the plasma). Furthermore, no  $\text{S}_2\text{F}^+$  ions are detected, which suggests that the concentrations of  $\text{S}_2\text{F}/\text{S}_2\text{F}_2$  precursors, namely SF and  $\text{SF}_2$  radicals, are also very low. Therefore, it seems that most  $\text{SF}_6$  molecules are completely dissociated at the very beginning of the  $\text{SF}_6$  plasma step. Indeed, F radicals created from electron impact dissociation of  $\text{SF}_x$  species are all consumed to react with species deposited on the reactor walls during the  $\text{SiCl}_4$  plasma step. These reactions release  $\text{SiCl}_4$  and  $\text{SiF}_4$  molecules, which contribute to the rise in pressure.

The etching of the film deposited should be initiated by incorporation of F atoms and replacement of Cl atoms. Such a phenomenon was observed during the exposure of  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$  films to  $\text{SF}_6$  plasma [24, 25]. Since we do not measure a significant  $\text{ClF}^+$  signal intensity (see figure 11(d)), we assume direct substitution of Si–Cl bonds by Si–F bonds:



Cl atoms might be released in the gas phase, as depicted by OES measurements, but their concentration must be low enough during the first 100 s, because no  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  molecules are created. Instead, experimental results suggest that Cl atoms preferentially react with Cl-rich  $\text{SiCl}_x$  species at the surface of the film to form  $\text{SiCl}_4$  molecules, which are volatile at 5 Pa. Meanwhile, silicon is progressively etched and released as  $\text{SiF}_4$  in the plasma phase.

As the fluorination of the film proceeds further, Cl atoms have a lower probability of reacting with  $\text{SiCl}_x$  sites to form volatile species. This explains the shorter duration of production of  $\text{SiCl}_4$  molecules compared with  $\text{SiF}_4$  molecules. The rise in the  $I_{\text{Cl } 822\text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4\text{ nm}}$  optical emission ratio is synchronous with the increase in  $\text{S}_2\text{Cl}^+$  and  $\text{S}_2\text{Cl}_2^+$  signal intensities. This indicates that more Cl atoms are released in the plasma phase and can react with S atoms to form  $\text{S}_x\text{Cl}_y$  species such as  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

From 140 s onwards, the fluorination of the film is complete and the  $\text{SiF}_4$  concentration decreases. At this stage, Cl atoms and  $\text{S}_x\text{Cl}_y$  molecules see their concentration

drop sharply. Then,  $\text{S}_2\text{F}^+$ ,  $\text{SF}_3^+$ ,  $\text{SF}_5^+$  and  $\text{SF}_4\text{Cl}^+$  ions are successively detected in the mass spectrometer: from unsaturated radicals we progressively approach the conditions of pure  $\text{SF}_6$  plasma. The stabilization of pressure,  $I_{\text{F } 703.7\text{ nm}}/I_{\text{Ar } 750.4\text{ nm}}$  optical emission ratio and  $\text{SF}_3^+$  and  $\text{SF}_5^+$  signal intensities around 400 s are good indicators of the complete removal of the film deposited on the reactor walls.

Silicon deposited during the  $\text{SiCl}_4$  plasma step is mostly converted to  $\text{SiF}_4$  volatile molecules during the  $\text{SF}_6$  plasma step. The measured  $\text{SiF}_3^+$  signal intensity would also be obtained in  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasma with several tens of sccm of  $\text{SiCl}_4$ . This equivalent  $\text{SiCl}_4$  gas flow, brought for a duration of 180 s (beyond 180 s the  $\text{SiF}_3^+$  signal intensity becomes negligible), corresponds to the quantity of  $\text{SiCl}_x$  species polymerized on the reactor walls [26]. The thickness of this film can then be roughly estimated, knowing the surface of the inner walls of the reactor, to several hundred nanometres. The growth of a thick  $\text{SiCl}_x$  film is possible because electron impact dissociation and ionization of  $\text{SiCl}_4$  molecules creates depositing species, such as  $\text{SiCl}$ , Si,  $\text{SiCl}^+$  and  $\text{Si}^+$  [27]. If the Cl concentration was higher in the  $\text{SiCl}_4$  plasma, silicon would be recycled as  $\text{SiCl}_2$  and  $\text{SiCl}_4$  volatile species, and the reactor walls would stay clean [27].

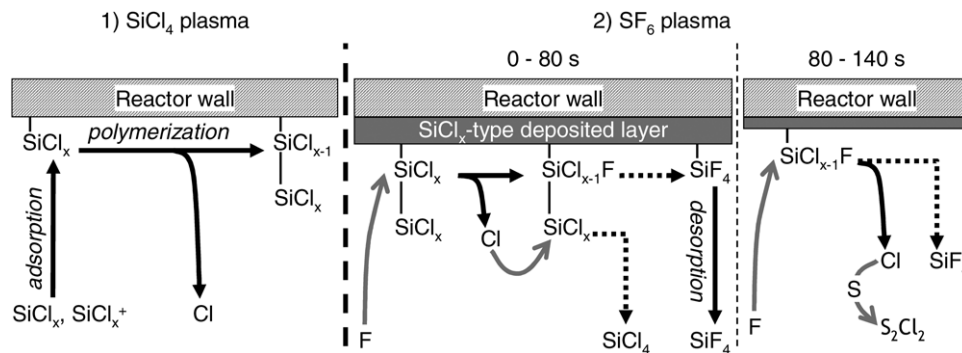
This second series of experiments has shown the importance of reactions on reactor walls between impinging F radicals and adsorbed  $\text{SiCl}_x$  species. Some mechanisms for the deposition of the  $\text{SiCl}_x$ -type film and its subsequent etching in  $\text{SF}_6$  plasma have been proposed and are depicted in figure 12. In  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasmas, deposition of  $\text{SiCl}_x$  species on surfaces and etching by F radicals occur simultaneously. Therefore, we believe that polymerization of  $\text{SiCl}_x$  species on surfaces is prevented for low percentages of  $\text{SiCl}_4$  by such high reactivity.

### 3.3. Correlation with etch characteristics in $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ plasmas

F radicals created in the  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasma quickly react with  $\text{SiCl}_x$  species, possibly on surfaces. Consequently, the atomic fluorine concentration available for etching the silicon substrate is reduced. This explains the fast drop in silicon etch rate with the increase in  $\text{SiCl}_4$  percentage. The slight improvement in anisotropy may be attributable to the presence on the silicon surface of chlorine atoms, which require ion bombardment to create volatile  $\text{SiCl}_4$  etch products. In our experimental conditions, the ion energy is too low (bias  $-50$  V) to achieve a substantial etch rate in  $\text{SiCl}_4$ -rich plasma though. Moreover, the second series of experiments suggests that Cl density in  $\text{SiCl}_4$  plasmas is limited because polymerization occurs on reactor walls. Therefore, in this type of configuration, the addition of  $\text{SiCl}_4$  to  $\text{SF}_6$  limits the silicon etch rate more than it enhances the anisotropy.

## 4. Conclusion

In summary, we have demonstrated that in ICP  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasmas, F radicals created from electron impact dissociation of  $\text{SF}_x$  species are mostly consumed to react with  $\text{SiCl}_x$  species. These reactions can take place on surfaces such as reactor



**Figure 12.** Reaction schemes during the  $\text{SiCl}_4$  plasma step and the first 140 s of the subsequent  $\text{SF}_6$  plasma step.

walls, and release volatile  $\text{SiF}_4$  molecules. Because of this high reactivity, the plasma is depleted in F radicals, leading to a reduction in the silicon substrate etch rate. Moreover, this impacts on the concentrations of  $\text{SF}_x$  species and on the creation of new species. For low percentages of  $\text{SiCl}_4$ , we measured the formation of  $\text{ClF}$  and  $\text{SF}_5\text{Cl}$  molecules. As the  $\text{SiCl}_4$  percentage increases, the  $\text{SF}_x$  species become more dissociated and  $\text{S}_2\text{F}/\text{S}_2\text{F}_2$  species form. Cl atoms, produced both from the dissociation of  $\text{SiCl}_x$  species and from substitution reactions of Si–Cl bonds by F atoms, recombine into  $\text{Cl}_2$  and can also react with S atoms, generating  $\text{S}_x\text{Cl}_y$  species such as  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Finally,  $\text{SiCl}_4$  molecules are all dissociated in  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasmas containing less than 60% of  $\text{SiCl}_4$ .

### Acknowledgment

The authors acknowledge financial support from Alcatel Micro Machining Systems.

### References

- [1] Dussart R, Boufnichel M, Marcos G, Lefaucheur P, Basillais A, Benoit R, Tillocher T, Mellhaoui X, Estrade-Szwarczopf H and Ranson P 2004 *J. Micromech. Microeng.* **14** 190–6
- [2] Pereira J, Pichon L E, Dussart R, Cardinaud C, Dulaud C Y, Oubensaid E H, Lefaucheur P, Boufnichel M and Ranson P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 1–3
- [3] Laermer F and Schilp A 1996 *US Patent* 5498312
- [4] Mellhaoui X, Dussart R, Tillocher T, Lefaucheur P, Ranson P, Boufnichel M and Overzet L J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 104901
- [5] Tillocher T, Dussart R, Overzet L J, Mellhaoui X, Lefaucheur P, Boufnichel M and Ranson P 2008 *J. Electrochem. Soc.* **155** D187–91
- [6] Vallier L, Foucher J, Detter X, Pargon E, Joubert O, Cunge G and Lill T 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 904–11
- [7] Winters H F and Coburn J W 1992 *Surf. Sci. Rep.* **14** 162–269
- [8] Dulaud C Y, Dussart R, Tillocher T, Pichon L E, Lefaucheur P, Puech M and Ranson P 2008 *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 045008
- [9] Coburn J W and Chen M 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 3134–6
- [10] Konuma M and Bauser E 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 62–7
- [11] Campo A, Cardinaud C and Turban G 1995 *J. Vac. Sci. Technol. B* **13** 235–41
- [12] Tillocher T, Dussart R, Mellhaoui X, Lefaucheur P, Maaza N M, Ranson P, Boufnichel M and Overzet L J 2006 *J. Vac. Sci. Technol. A* **24** 1073–82
- [13] Coburn J W 1994 *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 617–9
- [14] Wagner J J and Brandt W W 1981 *Plasma Chem. Plasma Process.* **1** 201–15
- [15] Picard A, Turban G and Grolleau B 1986 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19** 991–1005
- [16] Plumb I C and Ryan K R 1986 *Plasma Chem. Plasma Process.* **6** 247–58
- [17] Ryan K R and Plumb I C 1988 *Plasma Chem. Plasma Process.* **8** 263–80
- [18] Harland P and Thynne J C J 1969 *J. Phys. Chem.* **73** 4031–5 ISSN 0022-3654
- [19] Snijkers R J M M, Coulon J F and Turban G 1991 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 1098–101
- [20] Kuczowski R L and Wilson E B 1963 *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2028–9
- [21] St-Onge L, Sadeghi N, Booth J P, Margot J and Barbeau C 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6957–66
- [22] NIST 2008 *NIST Chemistry WebBook (NIST Standard Reference Database Number 69)* (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology) URL <http://webbook.nist.gov>
- [23] Nordine P C 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 224–6
- [24] Ullal S J, Singh H, Daugherty J, Vahedi V and Aydil E S 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1195–201
- [25] Kogelschatz M, Cunge G and Sadeghi N 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 624–35
- [26] Bruno G, Capezzuto P, Cicala G and Cramarossa F 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 2050–6
- [27] Cunge G, Kogelschatz M, Joubert O and Sadeghi N 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** S42–52



**Corinne DULUARD**

**Etude de nouvelles voies de passivation non polymérisante  
pour la gravure profonde du silicium**

**Résumé**

La gravure plasma de structures à fort rapport d'aspect dans le silicium est une étape clé dans la fabrication de microsystèmes et de composants de microélectronique de puissance. L'objectif de ce travail est de développer un procédé de gravure profonde du silicium, qui fonctionne à plus haute température de substrat que le procédé cryogénique en chimie plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  et qui présente une meilleure stabilité en température et en concentration de gaz passivant(s). Dans ce but, de nouvelles voies de passivation non polymérisante ont été explorées. Nous avons évalué les possibilités de passivation par l'apport de  $\text{SO}_2$  en remplacement de  $\text{O}_2$ . A température cryogénique, les propriétés de gravure sont semblables en plasma  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  et  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ ; elles sont corrélées aux densités de neutres mesurées par spectrométrie de masse et actinométrie. La majeure partie des recherches a été consacrée à l'étude de la molécule  $\text{SiCl}_4$  comme précurseur de passivation. Nous avons au préalable analysé les interactions entre espèces générées en plasma  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ . Les expériences de caractérisation du plasma montrent que les réactions aux parois entre atomes F et espèces  $\text{SiCl}_x$  contrôlent la chimie du plasma et donc les propriétés de gravure du silicium. En mélange  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{SiCl}_4$ , ces réactions influent également sur la vitesse de gravure du substrat, mais l'ajout de  $\text{SiCl}_4$  à  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  a surtout pour effet de favoriser l'attaque chimique latérale. Nous avons finalement étudié la possibilité de former une couche de passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  à température de substrat de  $-20^\circ\text{C}$ . Les résultats de cette étude permettent de proposer un nouveau procédé, basé sur l'alternance d'étapes de gravure par plasma  $\text{SF}_6$  et d'étapes de passivation par plasma  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ .

Mots-clés : silicium, plasma, gravure, passivation, spectrométrie de masse, actinométrie (spectroscopie d'émission optique),  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ ,  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$ ,  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ .

**Study of new non polymerising passivation methods  
for deep silicon etching**

**Abstract**

Plasma etching of high aspect ratio structures in silicon is a key step for the fabrication of microsystems and power microelectronic devices. This thesis aimed to develop a silicon deep etching process, working at a higher substrate temperature than the cryogenic process in  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  plasma chemistry, and showing a better stability to drifts in temperature and passivating gas concentration. To this purpose, we investigated new methods of passivating the structure sidewalls by non polymerising chemistries. We studied the possibility of passivation by  $\text{SO}_2$  instead of  $\text{O}_2$ . At cryogenic temperatures, etch properties are similar in  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$  and  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  plasmas. They are correlated to the neutral densities measured by mass spectrometry and actinometry. Most of the research was then dedicated to the study of  $\text{SiCl}_4$  as a passivation precursor. First we analysed the interactions between species generated in  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$  plasma. Characterisation experiments show that reactions on reactor walls between F radicals and  $\text{SiCl}_x$  species control the plasma chemistry, thereby the silicon etch properties. In  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{SiCl}_4$  mixtures, these reactions also impact the substrate etch rate. However, the addition of  $\text{SiCl}_4$  to  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  mostly enhances lateral chemical etching. We finally studied the possibility of forming a passivation layer by  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  plasma at a substrate temperature of  $-20^\circ\text{C}$ . The results of this study enabled the development of a new process, based on alternating the etching steps in  $\text{SF}_6$  plasma with the passivation steps in  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  plasma.

Keywords: silicon, plasma, etching, passivation, mass spectrometry, actinometry (optical emission spectroscopy),  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ ,  $\text{SF}_6/\text{SO}_2$ ,  $\text{SF}_6/\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ .

