



**HAL**  
open science

**Etude fondamentale des mécanismes physico-chimiques  
de gravure plasma basés sur les effets stériques et de  
diffusion. Comportements prévisionnels de la gravure  
des éléments de la colonne IV et des composés III-V par  
les halogènes : loi de similitude**

Thanh Long Phan

► **To cite this version:**

Thanh Long Phan. Etude fondamentale des mécanismes physico-chimiques de gravure plasma basés sur les effets stériques et de diffusion. Comportements prévisionnels de la gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V par les halogènes : loi de similitude. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENY021 . tel-01062182

**HAL Id: tel-01062182**

**<https://theses.hal.science/tel-01062182v1>**

Submitted on 9 Sep 2014

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique appliquée**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Thành Long PHAN**

Thèse dirigée par **Ana LACOSTE**  
co-encadrée par **Jacques PELLETIER**

préparée au sein du **Laboratoire de Physique Subatomique et de  
Cosmologie (LPSC)**  
dans l'**École Doctorale de Physique**

**Étude fondamentale des mécanismes  
physico-chimiques de gravure plasma basés sur les  
effets stériques et de diffusion**

**Comportements prévisionnels de la gravure des éléments de la  
colonne IV et des composés III-V par les halogènes : lois  
de similitude**

Thèse soutenue publiquement le **23 octobre 2013**,  
devant le jury composé de :

**Mr Christophe CARDINAUD**

Directeur de Recherche, CNRS, Nantes, Rapporteur

**Mr Rémi DUSSART**

Professeur, Université d'Orléans, Orléans, Rapporteur

**Mr Laïfa BOUFENDI**

Professeur, Université d'Orléans, Orléans

**Mr Pierre BENECH**

Professeur, Grenoble INP - Phelma, Grenoble

**Mr Jacques PELLETIER**

Directeur de Recherche Émérite, CNRS, Grenoble, Co-encadrant

**Mme Ana LACOSTE**

Professeur, UJF, Grenoble, Directrice de thèse





## Remerciements

Ce travail, effectué au sein du groupe Plasmas-Matériaux-Nanostructures (CRPMN) du Laboratoire de Physique Subatomique et de Cosmologie (LPSC), a été dirigé par Madame Ana Lacoste, Professeur à l'Université Joseph Fourier (UJF), et co-encadré par Monsieur Jacques Pelletier, Directeur de Recherche émérite du CNRS. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'ils n'ont cessé de me témoigner, l'aide efficace et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués avec bonne humeur durant ces trois années.

J'adresse mes plus vifs remerciements aux rapporteurs, Monsieur Christophe Cardinaud, Directeur de Recherche au CNRS et Monsieur Rémi Dussart, Professeur à l'Université d'Orléans, pour avoir accepté d'arbitrer mon travail dans des délais très courts. Qu'ils soient assurés de toute ma gratitude.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Laïfa Boufendi, Professeur à l'Université d'Orléans et Monsieur Pierre Benech, Professeur à Grenoble INP, Directeur de Phelma, qui ont accepté de participer à mon jury comme examinateurs.

J'exprime aussi ma plus vive gratitude à Monsieur Hervé Rouch (INOPRO) qui a financé une partie de ma bourse, qui m'a initié aux mystères du logiciel COMSOL Multiphysics, et qui m'a guidé dans les études de simulation effectuées au cours de ma thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur Bertrand Cheynet (Thermodata) pour toutes les données utiles et tous les calculs thermodynamiques effectués avec le logiciel spécialisé de Thermodata.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Thierry Fournier, Ingénieur de Recherche, et tous les personnels de Nanofab : Bruno Fernandez, Sébastien Dufresnes, Gwénaëlle Julie, et Thierry Crozes, pour leur aide et leur disponibilité dans la préparation de mes échantillons.

Un grand remerciement à Alexandre Bès et Huy Lê Quốc qui m'ont beaucoup soutenu dans mon travail de thèse et pour mon accueil à Grenoble, ainsi qu'à tous les membres du CRPMN : Stéphane Béchu, Laurent Bonny, Guillaume Regnard, Alexandru Todoran, Pierre Baële, Codrin Prahoveanu et Rémy Maurau.

Bien entendu, mes remerciements s'adressent également à tous les amis qui m'ont accompagné durant mes séjours à Grenoble, et particulièrement Nguyễn Bá Đoàn qui m'a aidé à la caractérisation au MEB de mes très nombreux échantillons.

Pour finir, je voudrais remercier ma famille pour son soutien et ses encouragements indéfectibles tout au long de ma thèse.



# Table des matières

<b>1. Introduction</b>	<b>5</b>
<b>2. Modèles de gravure plasma</b>	<b>13</b>
2.1. Études expérimentales et modélisations de la gravure du silicium : état de l'art	13
2.1.1. <i>Introduction et généralités</i>	13
2.1.2. <i>Les modèles de gravure du silicium : chronologie</i>	13
2.1.3. <i>Commentaires sur l'évolution et l'état actuel de la modélisation</i>	20
2.2. Modèle de gravure de <b>Petit et Pelletier</b>	<b>21</b>
2.2.1. <i>Généralités</i>	21
2.2.2. <i>Modèle de gravure spontanée</i>	23
2.2.3. <i>Modèle de gravure plasma</i>	29
2.2.4. <i>Évolutions futures</i>	37
2.3. Problématiques liées à la généralisation des modèles de gravure	38
<b>3. Bibliographie des résultats expérimentaux de gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas d'halogènes</b>	<b>40</b>
3.1. Gravure du silicium dans les plasmas d'halogènes	40
3.1.1. <i>Gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor</i>	40
3.1.2. <i>Gravure du silicium dans les plasmas de chlore, de brome ou d'iode</i>	44
3.2. Gravure des éléments de la colonne IV dans les plasmas d'halogènes	46
3.2.1. <i>Gravure du diamant</i>	47
3.2.2. <i>Gravure du germanium</i>	48
3.2.3. <i>Récapitulatif des résultats de la colonne IV</i>	50
3.3. Gravure des composés de type zinc-blende dans les plasmas d'halogènes	51
3.3.1. <i>Gravure des composés III-V</i>	51
3.3.2. <i>Gravure du SiC</i>	56
3.3.3. <i>Récapitulatif des résultats des composés III-V</i>	56
3.4. Conclusion sur la bibliographie	58
<b>4. Aspects thermodynamiques de la gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas d'halogènes</b>	<b>60</b>
4.1. Équilibre thermodynamique des systèmes colonne IV / halogènes	61
4.1.1. <i>Systèmes "silicium / halogènes"</i>	61
4.1.2. <i>Systèmes "diamant / halogènes"</i>	62
4.1.3. <i>Systèmes "germanium / halogènes"</i>	63
4.1.4. <i>Systèmes "étain / halogènes"</i>	64
4.2. Équilibre thermodynamique des systèmes "composés III-V / halogènes"	64
4.2.1. <i>Systèmes "c-BN / halogènes"</i>	65
4.2.2. <i>Systèmes "GaAs / halogènes"</i>	66
4.2.3. <i>Systèmes "InP / halogènes"</i>	67
4.2.4. <i>Systèmes "InSb / halogènes"</i>	68
4.3. Pressions de vapeur saturante des produits de réaction	69
4.3.1. <i>Éléments de la colonne IV</i>	69
4.3.2. <i>Composés III-V</i>	70
4.4. Conclusion sur les résultats thermodynamiques	73

<b>5. Gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas d'halogènes : lois de similitude et comportements prévisionnels</b>	<b>75</b>
5.1. Rappels sur les liaisons chimiques et les représentations spatiales des molécules	75
5.1.1. Configurations électroniques des éléments des colonnes III, IV, V et VII	75
5.1.2. Principaux types de liaisons chimiques	76
5.1.3. Structure spatiale des produits de gravure	77
5.2. Structure cristalline des éléments de la colonne IV et des composés III-V	79
5.2.1. Structures cristallines de types diamant et zinc-blende	79
5.2.2. Structure des surfaces (100), (111) et (110)	82
5.3. Conditions de diffusion des atomes d'halogènes dans les réseaux cristallins de types diamant et zinc-blende : systèmes mono-couche et multi-couches et premières lois de similitude	85
5.3.1. Problématique et approche générale	85
5.3.2. Analyse et synthèse des études antérieures sur les interactions physico-chimiques entre halogènes et éléments de la colonne IV et composés III-V	86
5.3.3. Diamètres des atomes d'halogènes à prendre en compte en fonction des différents mécanismes réactionnels et de diffusion en volume	90
5.3.4. Surface de plus facile pénétration dans les réseaux cristallins de types diamant et zinc-blende	90
5.3.5. Diffusion des adatoms d'halogènes dans les structures diamant des éléments de la colonne IV : première loi de similitude	92
5.3.6. Diagramme prévisionnel de la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des halogènes dans les structures diamant (colonne IV)	96
5.3.7. Diffusion des adatoms d'halogènes dans les structures zinc-blende des composés III-V : première loi de similitude	99
5.3.8. Diagramme prévisionnel de la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des halogènes dans les structures zinc-blende (composés III-V)	101
5.3.9. Diagramme prévisionnel général de la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des halogènes (éléments de la colonne IV et composés III-V)	107
5.4. Diagrammes prévisionnels de gravure dans les plasmas d'halogènes : secondes lois de similitude	108
5.4.1. Effets stériques dans l'adsorption des halogènes sur Si et conséquences sur les caractéristiques de gravure	108
5.4.2. Diagramme prévisionnel de gravure pour les éléments de la colonne IV : secondes lois de similitude	110
5.4.3. Diagramme prévisionnel de gravure pour les composés III-V : seconde loi de similitude	118
5.5 Conclusion sur le chapitre	120
<b>6. Scénarios de gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas d'halogènes</b>	<b>122</b>
6.1. Gravure dans les systèmes avec adsorption de type mono-couche	122
6.1.1. Éléments de la colonne IV	122
6.1.2. Composés III-V	125
6.2. Gravure dans les systèmes avec adsorption de type multi-couches	128
6.2.1. Scénario de diffusion en volume	128
6.2.2. Mécanismes réactionnels de gravure en volume : exemples de scénarios	130
6.3. Conclusion sur le chapitre	132

<b>7. Études expérimentales</b>	<b>135</b>	
7.1. Dispositif expérimental et procédure	135	
7.1.1. <i>Dispositif expérimental</i>	135	
7.1.2. <i>Préparation et caractérisation des échantillons</i>	140	
7.1.3. <i>Caractérisation du plasma de brome</i>	142	
7.1.4. <i>Caractérisation du plasma d'iode</i>	148	
7.2. Études expérimentales de gravure	154	
7.2.1. <i>Gravure du silicium en plasma de brome : réexamen des résultats antérieurs</i>	154	
7.2.2. <i>Gravure du germanium en plasma de brome</i>	157	
7.2.3. <i>Gravure du germanium en plasma d'iode</i>	160	
7.2.4. <i>Gravure de l'étain en plasma d'iode</i>	162	
7.3. Analyse des résultats : validation des diagrammes prévisionnels	164	
<b>8. Simulation numérique des procédés de gravure plasma</b>	<b>166</b>	
8.1. Présentation du logiciel de gravure	166	
8.1.1. <i>Choix du modèle et hypothèses simplificatrices</i>	166	
8.1.2. <i>Approche numérique</i>	169	
8.1.3. <i>Validation du modèle numérique</i>	170	
8.2. Validation de l'hypothèse de diffusion en surface des adatoms d'halogènes	172	
8.3. Conclusion sur la simulation de la gravure	174	
<b>9. Conclusions et perspectives</b>	<b>176</b>	
9.1. Conclusions	176	
9.2. Perspectives	179	
<b>Annexe A</b>	De la gravure humide à la gravure sèche	181
<b>Annexe B</b>	Rappels : liaisons chimiques et structure spatiale des molécules	183
<b>Annexe C</b>	Plan de plus facile pénétration pour les composés III-V et 3C-SiC	189
<b>Annexe D</b>	Diagramme prévisionnel unique de la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption en fonction des groupes de maille	190
<b>Annexe E</b>	Représentation moléculaire des surfaces (100) de $\alpha$ -Sn, GaAs et InP saturées en adatoms d'halogènes	192
<b>Annexe F</b>	Sonde de Langmuir cylindrique fine	194
<b>Annexe G</b>	Élaboration des masques durs de Cr et de Ni	196
<b>Annexe H</b>	Réflectométrie laser : application à la gravure de Sn	200
<b>Annexe I</b>	Simulation de la gravure : résumé de l'état de l'art	202
<b>Annexe J</b>	Calcul des flux aléatoires reçus à la surface des tranchées	209



# 1. Introduction

L'industrie des semi-conducteurs est une industrie fondamentale et, malgré un caractère cyclique, à croissance très rapide. Son revenu en 2011 s'élève à 300 milliards de dollars et le taux de croissance annuel prévisionnel de 2011 à 2016 est estimé à 4,8 %.

Le développement de cette industrie est associé à la loi de Moore qui a été proposée par le cofondateur de Intel, Gordon Moore, en 1965 [1], dans laquelle il prédisait que le nombre de transistors par puce double tous les 18 mois. Cette loi a été vérifiée grâce aux innovations technologiques qui ont permis une miniaturisation des circuits et d'accroître le nombre de composants par puce.

Parmi les étapes élémentaires de fabrication des circuits intégrés, la gravure par plasma constitue l'une des clefs de cette miniaturisation car, lorsque la dimension des motifs décroît vers les échelles du nanomètre, la gravure plasma doit relever de nombreux défis. En effet, le transfert de motifs nanométriques sur un substrat exige, à titre d'exemples, une gravure strictement anisotrope et une grande sélectivité par rapport au masque utilisé, afin d'obtenir une diminution des dimensions critiques des motifs à des valeurs inférieures à quelques dizaines de nanomètres et des surfaces gravées sans contamination ni apparition de dommages cristallins. Ceci conduit à un contrôle du processus de gravure de plus en plus difficile, et, exige bien entendu une connaissance très approfondie des mécanismes impliqués dans les processus de gravure.

Au début des années 1970, la gravure du Si dans un plasma RF de  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  à 13,56 MHz fut la première application industrielle de gravure par plasma [2]. Depuis, de nombreux progrès en gravure plasma ont été obtenus, depuis l'identification du rôle respectif des paramètres plasma tels que la température, le flux et l'énergie de bombardement ionique, jusqu'au choix de mélanges de gaz complexes d'où sont issus les espèces chimiques réactives, sans oublier les améliorations des réacteurs plasma, en vue d'obtenir les profils de gravure souhaités. À ce jour, d'innombrables études, incluant des études théoriques et expérimentales, ainsi que de nombreux modèles de gravure ont été proposés pour expliquer les mécanismes d'interaction plasma-surface qui se déroulent lors des processus de gravure. Toutefois, jusqu'à présent, tout n'a pas été clairement compris et de nombreux points restent encore inexplicables ou, du moins, ne font pas totalement consensus au sein de la communauté scientifique.

La complexité de l'étude des mécanismes fondamentaux de la gravure provient de la très grande diversité des paramètres physiques et chimiques pouvant intervenir dans un procédé de gravure donné, et surtout de leurs nombreuses et très fortes interactions. Une autre origine de cette complexité résulte du fait que, dans un procédé de gravure, on fait interagir un milieu très complexe, le plasma, avec une très grande variété de matériaux à graver caractérisés par des compositions chimiques, des

configurations cristallographiques, et des propriétés physiques très différentes. La conjugaison de tous les paramètres à prendre en compte a longtemps constitué un frein à la modélisation de la gravure, que ce soit au niveau de l'élaboration de modèles généraux de gravure plasma ou au niveau de la modélisation numérique des procédés de gravure.

Cependant, l'intérêt que la gravure plasma a suscité dès l'origine était l'amélioration de l'anisotropie de gravure obtenue, par rapport à la gravure humide de nature isotrope, sous l'effet d'un bombardement ionique perpendiculaire aux surfaces à graver. Cette observation a très vite conduit, en gravure plasma, à ajouter une composante de gravure induite par le bombardement ionique des surfaces à la composante de gravure isotrope, purement chimique.

A partir de cette première étape, le développement de modèles de gravure plasma capables de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux (cinétiques, anisotropie, analyse des surfaces, analyse des produits de réaction) issus d'un procédé de gravure donné (à commencer par la gravure du Si dans les plasmas à base de fluor) a nécessité de poser un certain nombre d'hypothèses sur les mécanismes physico-chimiques de surface intervenant en gravure plasma. Aujourd'hui, il est désormais connu et admis que, dans un procédé de gravure plasma, les principaux paramètres d'interaction plasma-surface sont au nombre de quatre, à savoir le flux d'espèces (chimiques) réactives, le flux d'ions bombardant la surface, l'énergie de bombardement, et la température de la surface. Le flux d'électrons et le flux de photons issus du plasma sur la surface à graver n'ont, *a priori*, et sauf exception, qu'un rôle marginal sur la gravure plasma. La limitation au nombre de quatre des paramètres d'interaction plasma-surface a permis de rendre compte de manière simple de certaines cinétiques de gravure.

Toutefois, le développement de modèles de gravure plus élaborés a nécessité ensuite de comprendre de manière plus fine les mécanismes réactionnels de surface en prenant en compte aussi bien les aspects physiques (cristallographie, interaction ion-matière, diffusion des espèces) que chimiques (équilibres thermodynamiques, mécanismes du type Eley-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood, activation thermique des réactions). Ces modèles de gravure, qui s'appuient donc nécessairement sur un certain nombre d'hypothèses, doivent être validés à partir de la comparaison des résultats issus du modèle avec les résultats expérimentaux portant en particulier sur les cinétiques de gravure, l'anisotropie et les profils de gravure, l'identification des produits de réaction, les analyses de surface, etc... en fonction des quatre paramètres pertinents d'interaction plasma-surface définis précédemment.

Ce travail de modélisation a fait l'objet d'études très nombreuses en ce qui concerne la gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor et, à un degré moindre, dans les plasmas à base de chlore et de brome, pour lesquels les cinétiques et/ou les profils de gravure diffèrent notablement de ceux observés avec le fluor. Pour rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux, il a fallu en particulier prendre en compte la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des atomes

d'halogènes sur le silicium, la nature des mécanismes réactionnels sur la surface (Eley-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood), les aspects thermodynamiques et les cinétiques réactionnelles conduisant aux produits de réaction, le caractère statique ou dynamique des modèles avec la prise en compte ou non de la diffusion des espèces réactives... Dans le cas du silicium, les principales caractéristiques de gravure obtenues avec les halogènes, c'est-à-dire leurs cinétiques et leurs anisotropies, peuvent désormais être modélisées et interprétées à partir d'hypothèses validées par les études expérimentales et où les effets de taille, ou effets stériques, des différents atomes d'halogènes utilisés pour la gravure du silicium jouent un rôle primordial.

De manière générale, quelle que soit la modélisation de la gravure plasma développée et validée pour la gravure du silicium par les halogènes, celle-ci doit pouvoir s'appliquer à d'autres systèmes chimiques à condition de vérifier pour chaque système les hypothèses qui gouvernent la gravure (nature chimique et cristallographique du matériau à graver, nature mono-couche ou multi-couches du système considéré, mécanismes réactionnels, produits de réaction...). Ainsi, à titre d'exemples, le modèle de gravure développé par Petit et Pelletier pour la gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor [3-7] a pu être généralisé à la gravure du silicium par le chlore, le brome et l'iode [8], et appliqué avec succès à la gravure des polymères [9-10] dans les plasmas à base d'oxygène, à la gravure du tungstène [11-12] et aussi, malgré une plus grande complexité, à celle du SiO<sub>2</sub> [13] dans les plasmas à base de fluor.

En particulier, l'étude expérimentale paramétrique de la gravure du silicium dans les plasmas à base d'halogènes [8], ainsi que de nombreuses autres études, ont démontré que les caractéristiques de gravure, cinétiques et anisotropies, dépendaient fortement de la nature des espèces réactives à l'origine de la gravure du Si et que ces différences pouvaient être attribuées à la taille des atomes des espèces réactives [8] qui, en fonction de leur encombrement sur la surface à graver, pouvaient jouer un rôle très important au niveau des mécanismes d'interaction plasma-surface. En jouant sur les effets stériques, il était donc apparu possible d'obtenir des profils de gravure capables de répondre aux exigences les plus variées imposées pour l'élaboration de micro-nanosystèmes.

Compte tenu de la gamme toujours plus large des matériaux entrant dans les dispositifs des micro-nanotechnologies, l'extension des modèles de gravure existants à des systèmes chimiques très variés et de plus en plus complexes peut certes apporter une aide considérable à la mise au point et à l'optimisation de nouveaux procédés de gravure, mais constitue un réel défi au niveau de la compréhension des mécanismes généraux mis en jeu dans la gravure. Avec les effets stériques, d'autres phénomènes comme la diffusion des adatoms en surface, qui participe au contrôle des profils de gravure, ou leur diffusion en volume, qui définit la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption, doivent être pris en considération pour une compréhension fine des mécanismes de gravure.

Dans ce contexte, mon travail de thèse a donc pour objectif d'étudier la possibilité d'étendre la modélisation de la gravure du silicium par les halogènes à d'autres systèmes chimiques, et ce, à partir de l'étude fondamentale, au niveau microscopique, des mécanismes physico-chimiques de gravure plasma basés, de manière générale, sur la réactivité chimique des espèces réactives du plasma vis-à-vis de la surface à graver (aspect thermodynamiques, aspects cinétiques, énergies d'activation) et, plus particulièrement, sur les effets de diffusion en surface ou en volume et des effets stériques qui prennent en compte la taille des atomes réactifs par rapport à la maille élémentaire du réseau cristallin. Dans cet exercice, il a été prévu dès le départ de se limiter à la gravure par les halogènes (colonne VII du tableau de Mendeleïev) des éléments qui présentent des structures cristallines similaires à celle du silicium, c'est-à-dire des phases cristallines de type cubique face centrée comme les structures diamant ou zinc-blende. Cela concerne donc la plupart des éléments de la colonne IV du tableau de Mendeleïev et aussi la plupart des composés III-V.

Pour ce qui concerne les effets stériques, il conviendra, pour modéliser, calculer, et rendre compte des cinétiques et des anisotropies observées expérimentalement, de considérer, d'une part, la nature de l'halogène utilisé pour la gravure, et, d'autre part, la taille de la maille élémentaire de l'élément ou du composé à graver, comme paramètres structurels principaux de la gravure. Les halogènes, éléments de la colonne VII, qui ne peuvent donc former que des liaisons de covalence monovalentes, apportent de ce point de vue un élément de simplification idéal, unique, pour explorer la manière dont les comportements de gravure (adsorption de type mono-couche ou multi-couches, gravure anisotrope ou isotrope) dépendent de la taille des adatoms. La comparaison systématique des résultats expérimentaux obtenus selon la série d'halogènes peut ainsi constituer un support précieux pour identifier les influences des effets stériques sur les différentes étapes des processus de gravure.

Pour ce qui concerne la diffusion en volume des adatoms, ce mécanisme doit à l'évidence prendre en compte les effets stériques décrits précédemment, c'est-à-dire, les tailles respectives des halogènes comparées à la maille des matériaux considérés. Pour ce qui concerne la diffusion en surface des adatoms, comme mentionnée précédemment, elle s'avère fondamentale pour rendre compte des profils de gravure généralement observés. La nécessité de sa prise en compte dans une modélisation complète des processus de gravure devra donc être validée, par exemple dans une situation expérimentale simple et démonstrative, car ce mécanisme fondamental reste encore, à ce jour, rejeté ou ignoré par un certain nombre de spécialistes de la gravure.

Suite à cette **Introduction** qui constitue le Chapitre 1, mon mémoire de thèse comporte huit Chapitres.

Après un certain nombre de généralités, de définitions et de rappels, le **Chapitre 2** propose une revue critique des toutes premières études expérimentales de la gravure du silicium et des modélisations relatives aux mécanismes réactionnels de la gravure du silicium et aux cinétiques de gravure qui en découlent. En particulier, la validité de ces premiers modèles de gravure et de certains modèles actuels

est appréciée en les confrontant aux résultats expérimentaux disponibles. C'est le cas en particulier pour ce qui concerne le mécanisme de formation des produits de gravure où les deux types de mécanismes de Eley-Rideal et Langmuir-Hinshelwood sont généralement invoqués. Une partie importante de ce chapitre est ensuite consacrée à une description synthétique du modèle de gravure de *Petit et Pelletier* avec un rappel des hypothèses et leurs conséquences sur les cinétiques de gravure en fonction des paramètres d'interaction plasma-surface. Ce chapitre se termine par des considérations sur les problématiques abordées dans ce travail : effets stériques et diffusion des adatoms en surface et en volume ainsi que leurs influences sur les processus de gravure.

Une étude bibliographique des principaux résultats expérimentaux relatifs à la gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas d'halogènes est rassemblée dans le **Chapitre 3**. La majorité des travaux concerne la gravure du silicium, matériau de base de la microélectronique et de la plupart des micro-nanotechnologies. Beaucoup moins nombreux sont les résultats relatifs, d'une part, à la gravure des autres éléments de la colonne IV, tels que le diamant et le germanium, et, d'autre part, aux composés qui cristallisent sous la forme cristallographique de type zinc-blende, tels les composés III-V et le carbure du silicium 3C-SiC, matériaux importants pour leurs applications dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques et de composants électroniques de puissance.

En gravure par voie chimique, humide ou sèche, on met en présence le matériau à graver avec un réactant, liquide ou gazeux, afin d'obtenir l'érosion du matériau par formation de produits de réaction éliminés au fur et à mesure de leur formation pour que la réaction soit complète (règles de Berthollet, 1803). Il est donc important de connaître, à partir de conditions initiales données d'un système chimique, l'état final stable de ce système, et donc, quels en sont les produits de réaction. Dans ce contexte, l'étude thermodynamique des systèmes chimiques considérés doit constituer un préalable incontournable à toute étude de procédé de gravure. Les résultats des études thermodynamiques relatives à la gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V par les halogènes, effectuées par Thermodata [14], sont rassemblés et analysés dans le **Chapitre 4**. En outre, une condition nécessaire à la gravure sèche étant l'existence de produits de réaction volatils, ce même chapitre donne l'évolution en fonction de la température de la pression de vapeur saturante des produits de réaction finaux issus des études thermodynamiques.

Le **Chapitre 5** constitue le cœur de mon mémoire de thèse. Après des rappels de base sur les liaisons chimiques et les représentations spatiales des molécules, ce chapitre présente par le détail les structures cristallines de type diamant (et zinc-blende) et leur représentation en fonction des principales orientations cristallines. Cela permet ainsi d'aborder plus aisément les processus d'adsorption des atomes d'halogène à la surface des éléments de la colonne IV ou des composés III-V. Pour commencer, l'étude des effets stériques sur les conditions de diffusion en volume des adatoms d'halogènes permet d'établir des premières lois de similitude délimitant, en fonction des rayons ioniques des halogènes et des paramètres de maille, les systèmes dont la nature de l'adsorption est de

type, soit mono-couche, soit multi-couches. Ensuite, l'étude des effets stériques sur l'adsorption des halogènes à la surface (100) des éléments de la colonne IV et des composés III-V aboutit à une série de secondes lois de similitude définissant, en fonction des rayons covalents des halogènes et des paramètres de maille, différents comportements prévisionnels de gravure. Naturellement, les lois de similitude déterminées dans ce chapitre doivent être validées, d'une part, à partir des résultats expérimentaux antérieurs, et, d'autre part, grâce aux études expérimentales complémentaires effectuées dans le cadre de ce travail.

Toutefois, avant d'aborder ces études expérimentales, l'ensemble des résultats à caractère fondamental résumés dans les lois de similitude précédentes sont exploités dans le *Chapitre 6* afin de proposer un certain nombre de scénarios de gravure basés sur des mécanismes réactionnels à l'échelle moléculaire. Les scénarios les plus simples concernent les systèmes où l'adsorption est de type mono-couche : dans ce premier cas, le réseau cristallin sous-jacent n'est pas altéré et les réactions se déroulent uniquement en surface. Des scénarios beaucoup plus complexes concernent les systèmes où l'adsorption est de type multi-couches : dans ce second cas, l'adsorption peut s'effectuer par étapes suivie d'une reconstruction de la structure cristalline, et les mécanismes réactionnels peuvent se dérouler simultanément en surface, sur la couche superficielle, et sur plusieurs sous-couches.

Comme indiqué précédemment, les lois de similitude obtenues doivent être validées par des études expérimentales de gravure, en particulier pour les systèmes où les données expérimentales font grandement défaut. C'est le cas en particulier de la gravure du germanium dans les plasmas de brome et d'iode, d'où l'étude expérimentale menée dans le *Chapitre 7*. L'étude expérimentale des caractéristiques de gravure des composés III-V ne seront pas abordés dans ma thèse et on se limitera donc aux éléments de la colonne IV, les seuls matériaux visés par cette étude. Ce chapitre comporte néanmoins, bien que l'étain ne cristallise à température ambiante que dans une structure de type tétragonal, une étude de gravure de l'étain en plasma d'iode afin de vérifier le caractère mono-couche de l'adsorption de l'iode sur l'étain. Après une description du dispositif expérimental et des procédures, puis la caractérisation des plasmas de brome et d'iode, les caractéristiques de gravure, cinétiques et anisotropies en fonction des paramètres plasma sont présentés. Les résultats obtenus permettent de valider et de préciser les comportements prévisionnels de gravure décrits à partir des lois de similitude.

Comme déjà indiqué, l'hypothèse de diffusion des adatoms en surface reste encore très controversée et mérite d'être examinée de façon objective en s'appuyant sur l'expérience. Toutefois, cette hypothèse de diffusion ne peut que très difficilement résulter d'une observation directe et doit donc être déduite d'observations indirectes, comme par exemple de la comparaison des profils de gravure expérimentaux et des profils de gravure obtenus par simulation. C'est l'objet du *Chapitre 8* dans lequel des simulations de la gravure du silicium ont été effectuées à partir d'un programme reprenant les hypothèses du modèle de gravure de Petit et Pelletier et basé sur le logiciel "COMSOL Multi-

Physiques". Dans la première partie du chapitre, après une courte présentation du programme de gravure qui reprend les grandes lignes de celui développé au CNET au début des années 1990 par Anne Géroddolle [15], la validation du modèle numérique est obtenue par comparaison directe des profils de gravure obtenus avec les deux logiciels. Dans la seconde partie du chapitre, la comparaison des profils de gravure obtenus pour le silicium avec et sans diffusion de surface démontre sans ambiguïté que l'hypothèse de la diffusion des adatoms en surface ne peut être occultée.

Mon mémoire de thèse s'achève par un chapitre de *Conclusions et Perspectives* qui résume d'abord les principaux acquis obtenus au cours de ce travail relatifs aux effets stériques et de diffusion sur la gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas à base d'halogènes, et qui propose ensuite une méthodologie pour généraliser ces résultats à la gravure de nouveaux matériaux.



## 2. Modèles de gravure plasma

### 2.1. Études expérimentales et modélisations de la gravure du silicium : état de l'art

#### 2.1.1. Introduction et généralités sur la gravure sèche

Le passage de la gravure humide à la gravure sèche à partir des années 70 a été dicté par un certain nombre d'exigences nouvelles en termes d'évolutions techniques (miniaturisation des composants, nouveaux matériaux, introduction de nouveaux procédés ou étapes de fabrication, contrôle in situ en temps réel des procédés) et d'impératifs supplémentaires en termes de rendement et de coût (reproductibilité, productivité), de sécurité (manipulation de produits dangereux), et d'impact environnemental (transport et stockage de masses importantes de produits chimiques liquides, traitement des effluents liquides). Parmi ces exigences, la miniaturisation des composants imposa la gravure plasma car, sans gravure plasma anisotrope, la réduction continue des dimensions critiques des transistors suivant la *loi de Moore* (cf. Annexe A) n'aurait pas été possible.

Alors que la gravure par voie humide (liquide) est obtenue par réaction entre une phase liquide et la surface solide à graver, la gravure chimique par voie sèche (gazeuse) résulte de l'interaction entre une phase gazeuse (gaz, plasma) et la surface solide. En gravure par voie humide, les produits de réaction peuvent se retrouver sous forme liquide (complexes), de précipité solide, et / ou de gaz. En gravure chimique par voie sèche (gaz, plasma), les produits de réaction doivent être gazeux et éliminés par pompage au fur et à mesure de leur formation, d'où la condition nécessaire de l'existence de composés volatils du matériau à graver. En plasma, grâce aux ions présents dans la phase gazeuse, l'anisotropie de gravure peut en outre être obtenue sous l'effet d'un bombardement ionique normal à la surface.

En général, la gravure plasma sous bombardement ionique à basse énergie (en l'absence de pulvérisation significative) englobe deux mécanismes généraux : la gravure par réaction chimique spontanée et la gravure par réaction chimique induite par le bombardement ionique. A ce jour, la compréhension approfondie des processus de gravure reste encore un sujet controversé sur de nombreux points. Pour cette raison, il est utile d'effectuer une synthèse récapitulative des travaux menés par de très nombreux auteurs et consacrés à des aspects différents et complémentaires de la gravure plasma.

#### 2.1.2. Les modèles de gravure du silicium : chronologie

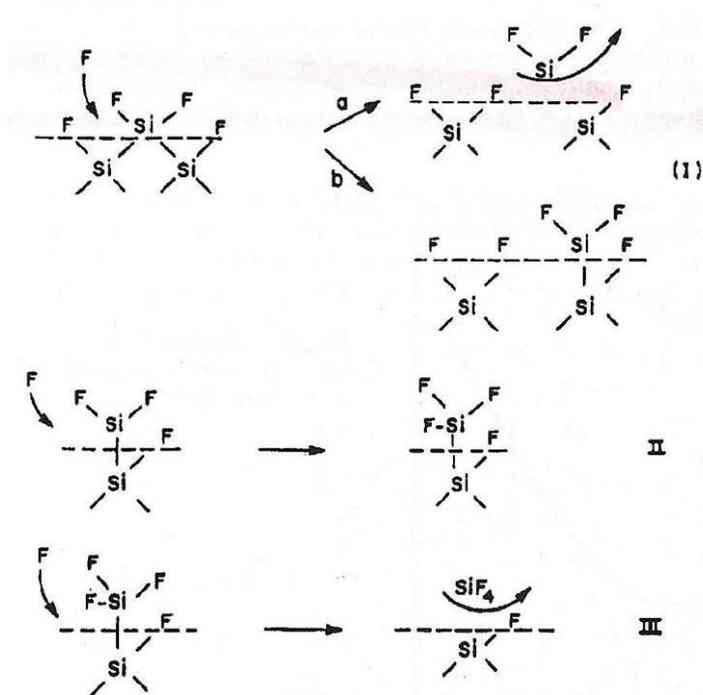
L'objectif de cette section n'est pas de proposer une liste exhaustive des modèles de gravure plasma élaborés depuis les débuts de la gravure plasma, mais plutôt de montrer les différentes approches et surtout les **principales étapes de la modélisation** de la gravure et aussi d'en donner une **chronologie** aussi exacte que possible. En effet, compte tenu des effets conjugués des paramètres d'interaction entre le plasma et la surface, l'interprétation des résultats expérimentaux fut loin d'être aisée et les premiers pas de la modélisation de la gravure ont été pour le moins balbutiants. En fait, on trouve trois

principaux types d'approches pour la modélisation : les approches purement cinétiques concernant, soit la gravure chimique spontanée, soit la gravure chimique induite par le bombardement ionique, celles basées sur les mécanismes réactionnels de surface, et plus récemment, des approches basées sur des simulations de dynamique moléculaire *ab initio*.

Une des toutes premières tentatives de modélisation en 1978 est celle de Mauer, Logan, Zielinski et Schwartz [16], centrée essentiellement sur des aspects cinétiques utilisant des coefficients de réaction. Dans cette étude, les auteurs ont constaté expérimentalement que la vitesse de gravure observée est supérieure à la vitesse d'érosion purement ionique et à la vitesse d'érosion chimique spontanée et ils ont suggéré que le mécanisme responsable de l'augmentation de la vitesse de gravure est l'**érosion ionique chimiquement activée** (*chemically enhanced physical sputtering*).

L'année suivante, Coburn et Winters [17] ont mis en évidence pour la première fois des **effets de synergie** spectaculaires en gravure chimique assistée par bombardement ionique par expositions successives du silicium à un gaz réactif ( $\text{XeF}_2$  ou chlore), à un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  de 450 eV, puis à leur combinaison. En effet, lorsqu'on combine action chimique et bombardement ionique, l'augmentation de vitesse de gravure observée va bien au-delà de la simple addition de l'action chimique et de la pulvérisation ionique. Toutefois, si l'accélération de la vitesse de gravure par le bombardement ionique est universellement constatée et reconnue, le mécanisme par lequel le bombardement ionique accélère la cinétique de gravure reste encore un sujet de controverse. Aussi, en 1981, Tu, Chuang et Winters [18] rediscutent ces effets de synergie afin de comprendre les mécanismes responsables de l'augmentation des vitesses de gravure sous l'effet du bombardement ionique. Ils suggèrent, d'une part, que, dans le cas de l'adsorption dissociative de  $\text{XeF}_2$ , le bombardement ionique conduit à un accroissement du coefficient de collage de la molécule, ce qui est tout à fait plausible, et, d'autre part, que le bombardement ionique, en provoquant la rupture de nombreuses liaisons chimiques, induit des réactions chimiques entre deux espèces  $\text{SiF}_2$  pour donner Si et  $\text{SiF}_4$  qui, faiblement lié à la surface, désorbe spontanément. Ils nomment ce processus **pulvérisation chimique** (*chemical sputtering*). Ils montrent en outre que, dans le cas du silicium, la vitesse de gravure ne dépend que très peu de la nature chimique ou non des ions. En parallèle, Gerlach-Meyer [19], en s'appuyant sur les mêmes effets de synergie, développe un modèle cinétique de gravure basé sur les temps caractéristiques et durées de vie des mécanismes considérés. Plus tard, à partir de leur propres résultats expérimentaux, Yarmoff et McFeely [20] arrivent à une conclusion similaire.

Fin 1981, **Flamm et Donnelly** proposent un modèle [21] de gravure du silicium par le fluor atomique basé sur des mécanismes moléculaires se déroulant à la surface du silicium. Dans ce modèle, ils supposent que le fluor atomique peut pénétrer dans le réseau cristallin du Si, provoquer la rupture des liaisons arrières Si-Si et finalement libérer le silicium sous forme de deux produits de désorption volatils : un radical libre,  $\text{SiF}_2$ , et un produit stable  $\text{SiF}_4$ . La fluoruration du silicium par étapes peut ainsi être schématisée comme indiqué sur la Fig. 2.1



**Figure 2.1.** Mécanisme de gravure du silicium par les atomes de fluor (d'après Flamm et Donnelly [21]) : I) Rupture simultanée des liaisons Si-Si conduisant à SiF<sub>2</sub> gazeux ; II et III) Fluorurations successives conduisant à SiF<sub>4</sub> gazeux.

Ce modèle de gravure spontanée de *Flamm et Donnelly* appelle les remarques suivantes : 1) le mécanisme de fluorurations successives correspond en fait à un mécanisme de type *Eley-Rideal*, qui, *a priori*, ne requiert pas d'activation thermique sachant que chaque chimisorption d'atome de fluor apporte une énergie significative, contrairement à la chimisorption dissociative des molécules qui requiert généralement une activation thermique pour passer de l'état physisorbé (état précurseur) à l'état chimisorbé, d'où des cinétiques de gravure très différentes entre fluor atomique et gaz fluorés moléculaires ; 2) ce même mécanisme suppose que les atomes de fluor peuvent traverser la couche de surface du silicium ; 3) toutes les données expérimentales semblent indiquer que le produit de réaction final de la gravure spontanée est bien SiF<sub>4</sub>. Flamm et Donnelly supposent par ailleurs que le bombardement ionique provoque des réactions entre groupes SiF<sub>2</sub> sur la surface pour former SiF<sub>4</sub>. Dans ce modèle, le bombardement ionique purge ainsi la surface du silicium des groupes SiF<sub>2</sub> qui y sont adsorbés, ce qui laisse cette surface nettoyée prête pour une nouvelle fluoration.

*Winters, Coburn et Chuang* (W.C.C.) proposent en 1983 un nouveau modèle [22] dans lequel ils supposent que la gravure du Si par les halogènes avec formation d'halogénures est analogue à la formation des oxydes. L'origine de cette analogie est que les atomes d'halogène et d'oxygène ont tendance à former des ions négatifs à la surface. Ils suggèrent donc que les mécanismes mis en jeu sont du type de ceux décrits par *Mott-Cabrera* pour l'oxydation qui impliquent l'échange d'anions et de cations par substitution et diffusion sous l'effet de champs électriques. Le modèle est accompagné

d'un certain nombre d'hypothèses, comme par exemple, le fait que la gravure s'effectue à partir d'une surface reconstruite, l'absence de gravure spontanée si la chimisorption n'excède pas la mono-couche, ou encore la formation de produits de réactions saturés (par exemple  $\text{SiF}_4$  et non  $\text{SiF}_x$  ( $x < 4$ )). En ce qui concerne le rôle du bombardement ionique dans l'augmentation des cinétiques de gravure, les auteurs réactualisent l'hypothèse suivant laquelle l'adsorption serait amplifiée par les dommages causés par le bombardement ionique sur les surfaces [17,21].

En effet, Coburn et Winters [17] avaient supposé que les défauts induits à la surface du silicium par le bombardement ionique favorise l'adsorption dissociative des espèces réactives, augmentant ainsi la cinétique de gravure. Flamm et Donnelly [21] avaient aussi discuté cette idée en détail et s'étaient accordé pour conclure que c'était un mécanisme dominant dans un grand nombre de cas. L'argument avancé était que la probabilité de réaction sur une surface endommagée est beaucoup plus grande que sur une surface parfaite. Toutefois, en 1985, Winters et Coburn [23] mettent en évidence que l'augmentation de la vitesse de gravure sous l'effet du bombardement ionique résulte de l'accélération de l'étape de formation des produits de réaction et non de l'accélération de la chimisorption par les dommages de surface. Dans cet article, les auteurs se posent la question de l'importance du recouvrement en fluor pour caractériser la gravure et du découplage de la vitesse de gravure entre une composante spontanée et une composante assistée par le bombardement ionique. Sur ce point, les premiers modèles de cinétiques de gravure décrits précédemment opéraient déjà cette distinction.

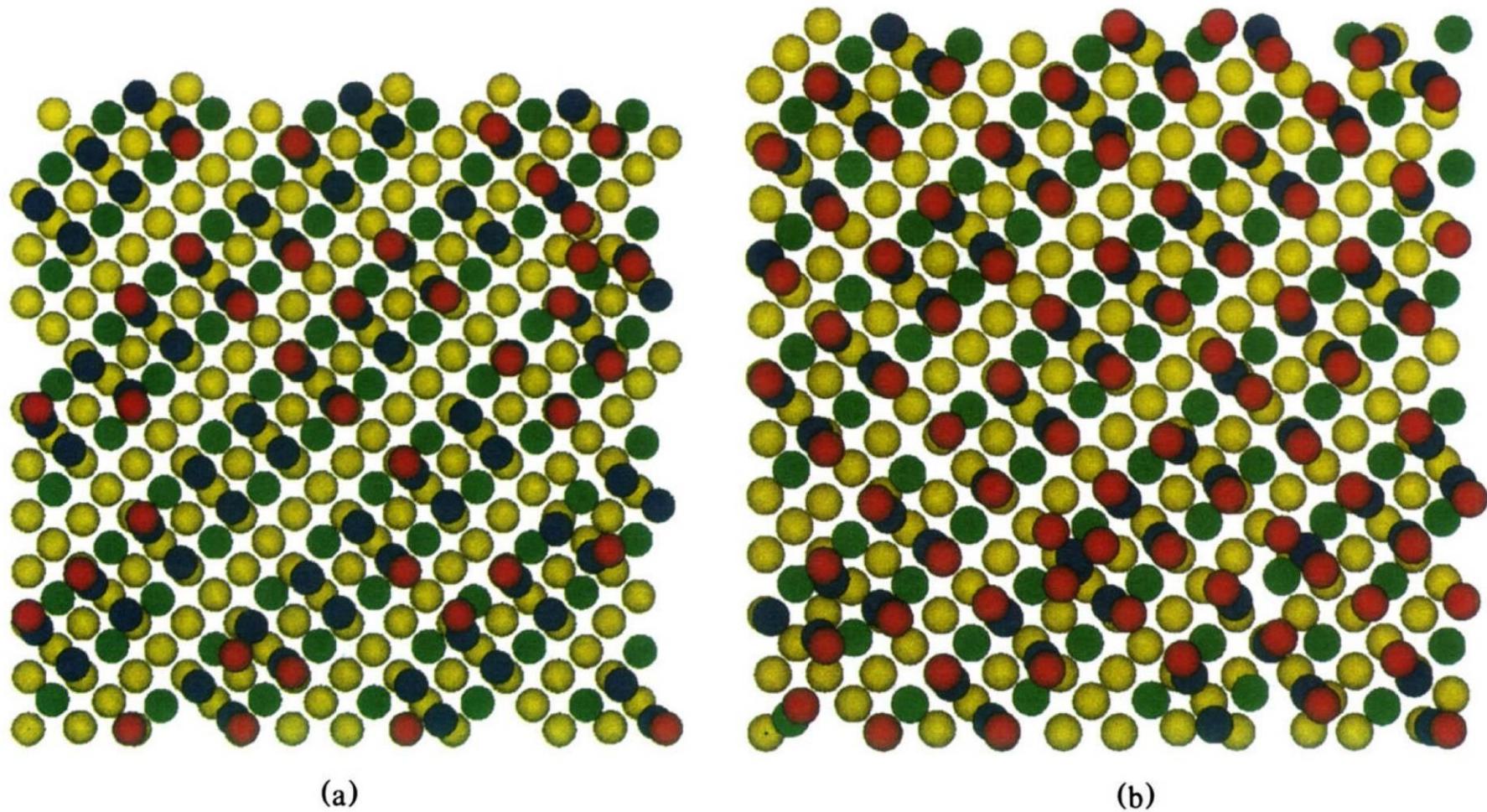
De leur côté, en 1986, Tachi et Okudaira [24] proposent un modèle cinétique de pulvérisation chimique auquel ils associent la notion de **nano-cratère réactif** (*reactive spot model*) où les adatoms réactifs réagissent avec les atomes de la surface avec une forte probabilité de réaction sous l'effet d'un impact ionique. Après impact ( $10^{-14}$  s), les réactions en surface se déroulent sur une durée inférieure à  $10^{-12}$  s, temps extrêmement court comparé à l'intervalle de temps moyen requis entre deux impacts ioniques successifs à un même endroit de la surface, entre  $10^{-3}$  s et une fraction de seconde suivant l'énergie des ions (diamètre et profondeur du cratère) et leur densité de courant.

Toujours en 1986, *Petit et Pelletier* présentent un **modèle cinétique** de gravure du silicium basé sur de nouveaux **mécanismes moléculaires** de surface et des hypothèses supplémentaires [3-5]. Ainsi, le recours à une adsorption de type multi-couches du fluor sur le silicium permet de rendre compte de façon simple des effets de synergie très importants mis en évidence par Winters et Coburn [17] en 1979. Dans ce modèle, la gravure spontanée est obtenue par formation des produits de réaction  $\text{SiF}_4$  à partir de la réaction de groupes  $\text{SiF}_2$  adsorbés en positions de plus proches voisins selon un mécanisme du type *Langmuir-Hinshelwood*. La première hypothèse supplémentaire, celle d'une répulsion forte entre adatoms F chimisorbés sur deux atomes voisins de la surface du silicium, les réactions de gravure spontanées ne peuvent se déclencher qu'au-delà d'un recouvrement critique  $\theta_c$  en fluor ( $\theta_c = 3/4$  pour la surface Si(100) en prenant pour recouvrement unité une couche  $\text{SiF}_2$  complète). La seconde hypothèse, celle de la diffusion des adatoms en surface, permet d'une part, de relier de façon

simple, à travers le recouvrement  $\theta$ , la composante de gravure spontanée, purement chimique, et la composante résultant du bombardement ionique, et, d'autre part, d'expliquer la transition gravure isotrope - gravure anisotrope mise en évidence pour la première fois en faisant varier les paramètres plasma. Dans ce modèle, la composante de gravure produite par bombardement ionique, ou **gravure induite par bombardement ionique** (*ion induced etching*), résulte du **désordre transitoire et local** induit le long d'une cascade de collision près de la surface ou à la surface (à basse énergie) par chaque impact ionique. De ce point de vue, cette interprétation est très proche de celle du "*reactive spot model*" de Tachi et Okudaira [24].

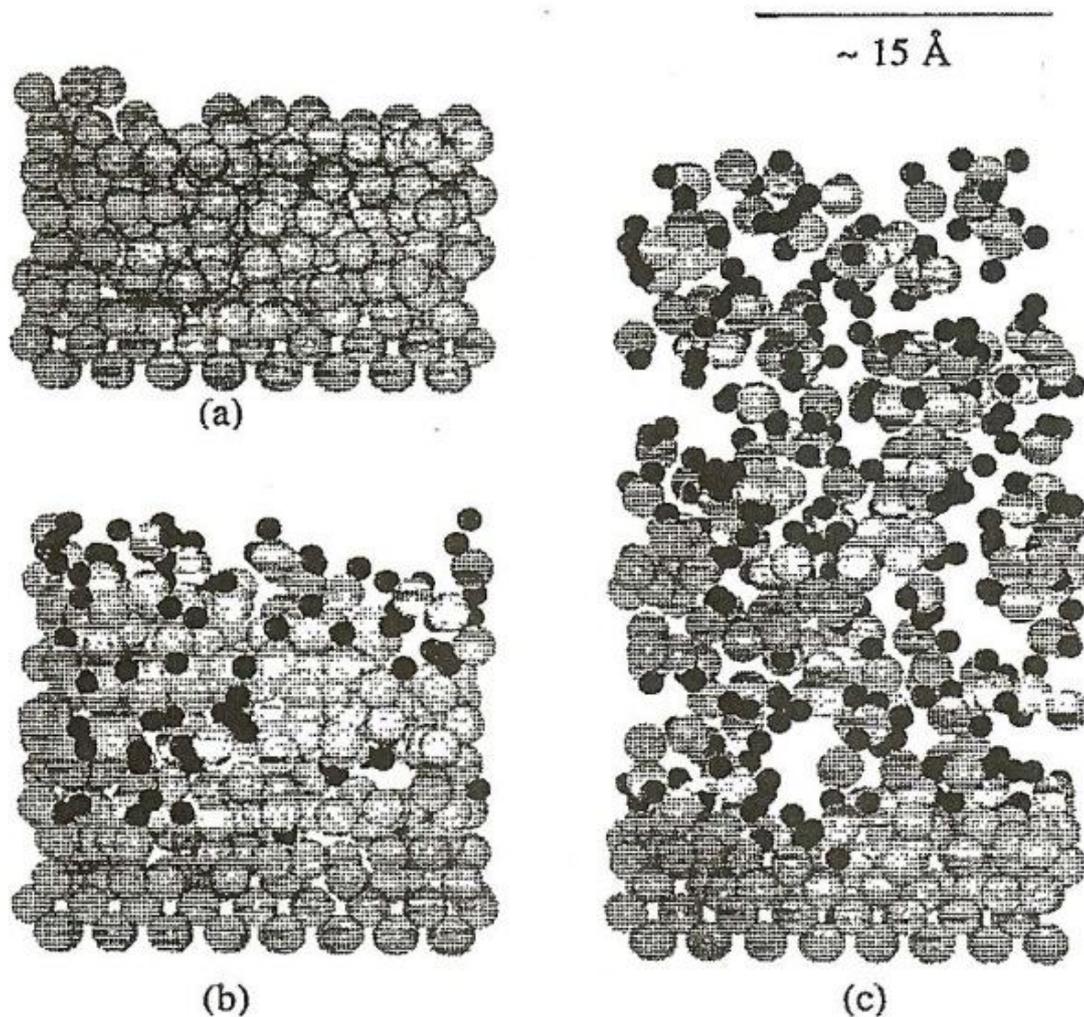
En 1993, Gray, Tepermeister et Sawin [25] montrent que, lorsque l'énergie  $E_i$  de bombardement des ions  $\text{Ar}^+$  augmente, le rendement de gravure par ion du Si fluoré (et du  $\text{SiO}_2$ ) augmente suivant une loi en  $(E_i^{1/2} - E_{th}^{1/2})$ , où  $E_{th}$  est l'énergie seuil de gravure induite. La valeur extrapolée de cette énergie seuil se situe entre 2 et 4 eV pour le silicium (et pour  $\text{SiO}_2$ ), c'est-à-dire une valeur très inférieure à une énergie seuil de pulvérisation purement physique. Cette valeur expérimentale est à rapprocher de l'énergie seuil de gravure induite de 20 eV observée dans une décharge de  $\text{CF}_4$  où les ions  $\text{CF}_3^+$  sont majoritaires [26], ce qui correspond à 5 eV par nucléon.

Les avancées les plus récentes de la modélisation de la gravure du silicium concernent les simulations *ab initio* de dynamique moléculaire. Le travail publié en 1992 par Weakliem, Wu, et Carter [27] présente une simulation de la réaction du fluor avec la surface  $\text{Si}(100)$ . Bien que les auteurs mentionnent que ce type d'approche est critique pour l'obtention de résultats corrects au niveau de la physique, un certain nombre de mécanismes ont pu être mis en évidence (Fig. 2.2) comme l'adsorption séquentielle du fluor due aux interactions répulsives entre adatoms de fluor (mono-couche  $\text{SiF}$  ordonnée), la diffusion en surface des adatoms, leur diffusion en volume, et l'absence de réaction effective de gravure en raison d'un recouvrement en fluor encore insuffisant (pas de groupes  $\text{SiF}_2$  en positions de proches voisins).



**Figure 2.2.** Configurations instantanées de simulations longue durée (d'après la référence [27]). Les sphères en rouge sont les adatoms F, les sphères bleues sont les atomes de Si de la couche superficielle, les sphères vertes sont les atomes de Si de la seconde couche, et les sphères jaunes les atomes de Si des sous-couches suivantes. (a)  $\theta = 0,5$  mono-couche ( $\theta = 1$  pour une mono-couche SiF) ; (b)  $\theta = 1,1$  mono-couche.

En 1995, des simulations de dynamique moléculaire ont été menées par Barone et Graves [28-29] sur le bombardement de couches de silicium amorphe fluorées à différents niveaux d'incorporation par des ions argon de faible énergie (20, 50 et 200 eV). Cette simulation présente beaucoup d'intérêt car elle correspond assez bien à une situation de gravure plasma. Les résultats montrent en particulier que les seuils de pulvérisation purement physique et de pulvérisation chimique (*chemical sputtering*) sont cohérents avec les résultats expérimentaux antérieurs. En revanche, le désordre de la couche après bombardement en présence d'une forte fluoration (Fig. 2.3) n'est absolument pas compatible avec certains résultats expérimentaux de gravure plasma (*cf.* Chapitre 3). En effet, la simulation ne rend pas compte des reconstructions inévitables, surtout en présence d'une forte fluoration, qui se déroulent dans l'intervalle de temps (fraction de seconde) entre deux impacts (durée d'impact de  $10^{-12}$  s) consécutifs sur un même point de la surface.



**Figure 2.3.** (a) Vue de côté de la couche de silicium amorphe ; (b) vue de la couche avec  $F/Si = 0,39$  après bombardement ionique ; (c) vue d'une couche hautement fluoré avec  $F/Si = 0,91$  après bombardement ionique (d'après la référence [28]).

### **2.1.3. Commentaires sur l'évolution et l'état actuel de la modélisation**

Le travail de compilation décrit précédemment n'avait pas pour objectif d'effectuer une bibliographie exhaustive des centaines de travaux publiés depuis 35 ans, mais d'en extraire une chronologie des principales étapes de la modélisation de la gravure du silicium. La difficulté de ce travail résidait essentiellement dans le recoupement des informations issues des différents groupes menant des travaux dans ce domaine et du trop grand nombre de publications redondantes effectuées par les mêmes groupes d'auteurs.

Un grand nombre de travaux de modélisation cités dans cette chronologie ont porté sur des études expérimentales de gravure du silicium utilisant des gaz halogénés, des faisceaux d'ions, et leurs combinaisons et ont permis en quelque sorte une séparation des paramètres de gravure plus difficiles à maîtriser dans un environnement plasma. Malgré cela, ils ont permis de fournir des résultats extrêmement précieux sur différents aspects de la modélisation de la gravure plasma. Un certain nombre d'autres travaux ont porté sur des modèles cinétiques basés uniquement sur des coefficients réactionnels ou des temps caractéristiques et destinés à rendre compte de résultats expérimentaux obtenus dans des situations spécifiques très difficiles à généraliser.

Les autres études de modélisation, les plus prometteuses et susceptibles de généralisation, pouvant aussi servir de base solide pour des modèles cinétiques, ont porté essentiellement sur la compréhension des mécanismes moléculaires de surface basés sur les aspects physico-chimiques de la gravure. Deux modèles de gravure qui appartiennent à cette catégorie sont ceux élaborés par *Flamm et Donnelly* en 1981, et par *Petit et Pelletier* en 1986. Le premier est basé sur un mécanisme réactionnel de formation de  $\text{SiF}_4$  du type *Eley-Rideal* tandis que le second sur un mécanisme du type *Langmuir-Hinshelwood*, d'où une incompatibilité entre les deux modèles en termes de cinétiques réactionnelles. Seuls les résultats expérimentaux, pris dans leur globalité, peuvent permettre de trancher entre les deux types de mécanismes réactionnels. A ce jour, le modèle de *Petit et Pelletier* n'a été invalidé par aucun résultat expérimental et il a même permis de prévoir un certain nombre de résultats expérimentaux (*cf.* Chapitre 3). C'est pour cette raison que le modèle de *Petit et Pelletier* a été retenu pour étudier, dans le cadre de ma thèse, la généralisation de ce modèle à la gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V.

## 2.2. Modèle de gravure de Petit et Pelletier

### 2.2.1. Généralités

**Préambule.** Le modèle de gravure élaboré par Brigitte Petit et Jacques Pelletier en 1985 dans le cadre de la thèse de Brigitte Petit [30] a bénéficié, d'une part, des très nombreuses données expérimentales disponibles sur la gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor, et, d'autre part, des tentatives de modélisation précédentes. A l'évidence, au début des années 80, les modèles de gravure n'apportaient le plus souvent que des éléments de réponse partiels aux résultats expérimentaux obtenus. En effet, construire un modèle complet de gravure, c'est-à-dire un modèle décrivant de façon fine les mécanismes réactionnels et leurs cinétiques, exige une identification claire de chacun des éléments connus, puis de les rassembler dans un modèle global. Ce modèle, basé sur un nouvel ensemble d'hypothèses, a permis en particulier d'expliquer la totalité des résultats expérimentaux entièrement nouveaux que Brigitte Petit a obtenus au cours de sa thèse. Ce même modèle, dont les conséquences sur le plan expérimental ont été complètement validées par différents auteurs, a encore permis, en 2008, dans le cadre de la thèse de Koo Min [31], d'expliquer les cinétiques de gravure du silicium dans les gaz moléculaires  $F_2$  et  $XeF_2$  mesurées respectivement par Mucha, Donnelly, Flamm et Webb [32] en 1981 et par Ibbotson, Flamm, Mucha et Donnelly [33] en 1984.

**Principe de la gravure sèche.** Les processus de gravure (sèche ou humide) procèdent par ablation de matière. La gravure sèche est obtenue par création de produits de réaction volatils à partir de l'interaction entre la surface solide à graver et les espèces actives (molécules, atomes, radicaux, ions) de la phase gazeuse (gaz ou plasma). La gravure sèche exige donc l'existence, à la température de travail, d'au moins un composé volatil entre le matériau à graver et un gaz. A titre d'exemples, le silicium forme de nombreux composés volatils comme  $SiF_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiBr_4$  ou  $SiH_4$ . Dans le cas contraire, en l'absence de composés volatils, on observe généralement la formation en surface de produits de réaction solides (par exemple, formation de  $AlF_3$ , solide réfractaire, par réaction entre Al et le fluor) et il n'y a donc pas gravure.

**Notion de volatilité.** A une température donnée, on peut dire qu'un gaz est plus volatil qu'un autre gaz lorsque sa pression de vapeur saturante est plus élevée : à titre d'exemple,  $SiH_4$  est plus volatil que  $SiF_4$ . Par ailleurs, dans le cadre d'un procédé de gravure où la surface du solide est maintenue à une température donnée, quel critère retenir pour considérer un produit de réaction comme volatil ? Par définition, la pression de vapeur saturante à une température donnée résulte de l'équilibre solide  $\leftrightarrow$  gaz (ou liquide  $\leftrightarrow$  gaz). La pression de vapeur saturante d'un composé est atteinte lorsque le flux d'évaporation de gaz à partir de la surface de sa phase solide équilibre le flux de condensation du gaz à la surface du solide. Aussi, pour qu'un produit de réaction soit considéré comme volatil, le flux d'évaporation doit être capable d'évacuer la quantité de produits de réaction formés à la surface du

solide à graver. Un rapide calcul d'ordre de grandeur tenant compte de la stœchiométrie des produits de réaction, du taux de dissociation du gaz dans le plasma, et de la probabilité d'adsorption des espèces réactives sur la surface montre que la pression de vapeur saturante des produits de réaction doit atteindre au moins une fraction significative (par exemple un dixième) de la pression partielle du gaz réactif dans le plasma. Autrement dit, la notion de volatilité d'un produit de réaction est toute relative, car dépendant des conditions opératoires du procédé en termes de température et de pression.

**Formation des produits de réaction volatils.** Si l'existence de produits de réaction volatils est une condition nécessaire pour la gravure sèche, elle ne constitue pas pour autant une condition suffisante. Ainsi, bien que  $\text{SiH}_4$  soit plus volatil que  $\text{SiF}_4$ , la gravure du silicium par l'hydrogène n'est pas un procédé efficient contrairement à la gravure du silicium par les halogènes. La raison en est que, dans les conditions normales de gravure, l'hydrogène ne réagit pas avec le silicium pour former  $\text{SiH}_4$ . En effet, l'étude de l'équilibre thermodynamique du système  $\text{Si}/\text{H}_2$  [14] montre que l'état final stable du système n'est pas  $\text{SiH}_4$  puisque :



mais bien  $\text{Si}$  et  $\text{H}_2$ . Dans ce cas, il est clair que le produit de réaction volatil  $\text{SiH}_4$  est moins stable que les produits initiaux et, logiquement, la réaction de gravure n'a que peu de chances de se produire. En plasma, l'hydrogène moléculaire est dissocié, mais l'état final du système est, bien entendu, identique :



puisque l'état final stable d'un système ne dépend pas de ses conditions initiales. En revanche, comme  $\text{SiF}_4$  est le produit de réaction final stable donné par l'équilibre thermodynamique selon la réaction complète :



la gravure du silicium par le fluor selon cette réaction est très efficiente.

Autrement dit, une condition favorable à la formation d'un produit de réaction volatil est sa stabilité à l'équilibre thermodynamique dans les conditions opératoires, pression et température, du procédé de gravure. Malgré cela, les expériences ont montré que, dans certains cas, la gravure ne peut pas se produire. C'est les cas par exemple de la gravure du silicium par le chlore moléculaire  $\text{Cl}_2$  [34] ou en plasma d'iode [8]. En fait, il est important de noter que, bien qu'une étude thermodynamique indique les produits finaux d'un système, elle ne donne aucune indication sur la cinétique des réactions permettant de former ces produits et donc sur la vitesse de gravure. Seule l'expérience peut permettre de déterminer ces cinétiques.

**Plan de présentation.** Ce chapitre est consacré à la simple présentation du modèle de gravure de *Petit et Pelletier*, car il serait trop long ici de discuter dans le détail du bien-fondé de toutes les hypothèses et des termes qui sont pris en compte dans le modèle. Donc, après un rappel des hypothèses du modèle, on résumera les processus physico-chimiques fondamentaux se déroulant à la surface (100) du silicium et on en déduira les cinétiques de gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor. Pour cela, on procédera par étapes, en élaborant dans un premier temps un modèle de gravure spontanée en l'absence de bombardement, puis dans un deuxième temps en examinant comment les cinétiques de gravure peuvent être modifiées par la prise en compte du bombardement ionique. Enfin, on discutera les limites de validité, ainsi que la possibilité d'extension de ce modèle à d'autres systèmes chimiques.

### 2.2.2. Modèle de gravure spontanée

**Mécanismes fondamentaux.** Il convient avant tout de rappeler que la gravure plasma se déroule en deux étapes parfaitement résumées par la réaction complète (Eq. 2.3) de gravure du silicium par le fluor. Si l'on considère plus généralement la gravure du silicium dans les plasmas d'halogènes, ces deux étapes peuvent être résumées comme suit :

- 1) étape de chimisorption des atomes d'halogène X à la surface du silicium
- 2) étape de formation et désorption des produits de réaction volatils  $\text{SiX}_4$ .

Clairement, ces deux mécanismes gouvernent la vitesse de la gravure spontanée. En régime permanent, le flux  $v$  des atomes d'halogène adsorbés sur le silicium est égal au flux  $\rho$  des atomes d'halogène désorbés sous forme de produit de réaction, soit :

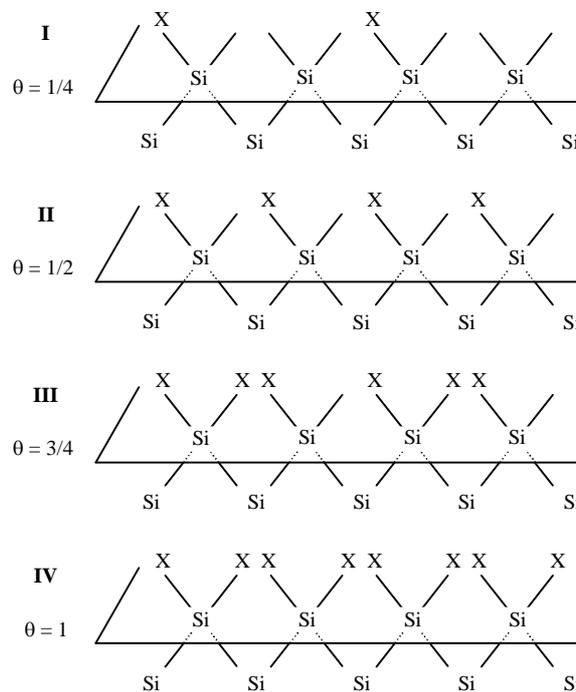
$$v(\theta) = \rho(\theta) \quad (2.4)$$

où  $\theta$  est le taux recouvrement en adatoms d'halogène X à la surface du silicium défini par le rapport de la densité des sites d'adsorption occupés (par des adatoms d'halogène) à la densité totale de sites d'adsorption (de chimisorption) sur la surface (100) du Si. Ainsi qu'on le verra plus loin, comme  $v(\theta)$  est une fonction décroissante du recouvrement et  $\rho(\theta)$  une fonction croissante de ce recouvrement, le recouvrement est donc parfaitement déterminé par l'Eq. 2.4. Pour établir cette équation de bilan des flux d'atomes X, il est donc nécessaire d'établir de manière indépendante les expressions des flux d'adsorption et de désorption des atomes X. Pour cela, il est indispensable de bien connaître leurs mécanismes d'adsorption et de désorption.

**Mécanisme d'adsorption.** Dans leur modèle de gravure, *Petit et Pelletier* ont proposé un mécanisme séquentiel d'adsorption basé sur deux hypothèses fondamentales. La première, qui est celle d'**interactions répulsives fortes** entre adatoms d'halogènes X adsorbés à la surface du silicium, résulte du caractère très électronégatif des halogènes. Ces interactions latérales entre adatoms proches voisins sur la surface sont supposées fortes si l'énergie d'interaction  $\varepsilon$  est telle que  $\varepsilon > kT$ , où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température de la surface. Dans ce cas, le processus d'adsorption des

atomes X sur la surface est fortement influencé par les interactions latérales entre adatoms en positions de proches voisins qui conduisent à l'établissement d'un **mécanisme séquentiel d'adsorption** des adatoms lorsque le recouvrement augmente. La deuxième hypothèse, la **diffusion des adatoms en surface**, qui permet aux adatoms adsorbés au hasard sur les sites d'adsorption restés disponibles de se déplacer et de se positionner sur la surface pour minimiser les interactions répulsives entre voisins, est, elle aussi, indispensable à l'établissement de ce mécanisme séquentiel d'adsorption.

Dans le cas de l'adsorption sur la surface (100) du silicium, chaque atome de la surface possède deux sites d'adsorption (deux liaisons pendantes), et le mécanisme séquentiel d'adsorption résultant des hypothèses précédentes est schématisé sur la Fig. 2.4. Ce mécanisme peut être divisé en quatre séquences. La première séquence aboutit à une couche parfaitement ordonnée SiX-Si-SiX-Si pour le recouvrement  $\theta = 1/4$ . La seconde séquence aboutit à une couche uniforme SiX-SiX-SiX-SiX elle aussi parfaitement ordonnée, pour  $\theta = 1/2$ . A leur tour, les troisième et quatrième séquences aboutissent à des couches ordonnées et uniformes SiX-SiX<sub>2</sub>-SiX-SiX<sub>2</sub> et SiX<sub>2</sub>-SiX<sub>2</sub>-SiX<sub>2</sub>-SiX<sub>2</sub> respectivement pour les recouvrements  $\theta = 3/4$  et  $\theta = 1$ . A ce stade du recouvrement, toutes les liaisons pendantes à la surface du Si(100) sont alors occupées par des adatoms X.



**Figure 2.4.** Mécanisme séquentiel d'adsorption en fonction du recouvrement  $\theta$  en adatoms d'halogène X sur la surface (100) du silicium [31].

Toutefois, si les adatoms X peuvent pénétrer dans le réseau cristallin du silicium, comme c'est le cas du système fluor/silicium, ils peuvent casser les liaisons arrières entre les atomes de silicium de la

surface et ceux de la première sous-couche pour former  $\text{SiX}_3$  suivant un mécanisme analogue suggéré par Donnelly et Flamm [21] et, ainsi de suite, former  $\text{SiX}_2$  sur plusieurs sous-couches. Ce mécanisme d'**adsorption multi-couches**, qui sera discuté plus en détail dans le Chapitre 5, permet d'atteindre des recouvrements de plusieurs unités ( $\theta > 1$ ). Au contraire, si les adatoms X ne peuvent pas pénétrer dans le réseau cristallin du silicium, l'adsorption est limitée à la couche superficielle, d'où un mécanisme d'**adsorption mono-couche** comme c'est le cas du système chlore/silicium.

En résumé, l'existence de fortes interactions répulsives entre adatoms d'halogène en positions de proches voisins et la diffusion en surface de ces adatoms sont les deux hypothèses de base du modèle de gravure *Petit et Pelletier*. Ces deux hypothèses entraînent d'importantes conséquences sur les mécanismes réactionnels d'adsorption et de désorption, ainsi que sur leurs cinétiques.

**Adsorption dissociative des molécules.** En général, et sauf exceptions, la chimisorption des molécules est dissociative. Un cas simple, correspond à la chimisorption du chlore moléculaire  $\text{Cl}_2$  sur  $\text{Si}(100)$ . L'adsorption dissociative de  $\text{Cl}_2$  nécessite donc deux sites d'adsorption vides en position de proches voisins au point d'arrivée de la molécule sur la surface. Avec cette hypothèse, en s'appuyant sur le schéma de la Fig. 2.4, on s'aperçoit que, à partir du recouvrement  $\theta = 1/2$ , il n'existe plus deux sites d'adsorption vides en positions de proches voisins sur la surface, et donc l'adsorption des molécules  $\text{Cl}_2$  sur  $\text{Si}(100)$  est terminée : leur cinétique d'adsorption est alors nulle. Ainsi, Matsuo *et al.* [35] et Szabo *et al.*[36] ont montré qu'une seule couche de  $\text{SiCl}$  est formée après exposition de la surface  $\text{Si}(100)$  au chlore moléculaire. Si on suppose des mécanismes d'adsorption similaires pour les systèmes  $\text{Br}/\text{Si}$  et  $\text{Cl}_2/\text{Ge}$ , on peut aussi expliquer la limitation de l'adsorption à une couche complète de  $\text{Br}$  sur  $\text{Si}(100)$  [37] et de  $\text{GeCl}$  sur  $\text{Ge}(100)$  [38].

Pour aller au-delà du recouvrement  $\theta = 1/2$ , les deux solutions possibles consistent, soit à chauffer la surface pour jusqu'à  $kT \approx \varepsilon$  pour créer du désordre dans la phase adsorbée, soit à produire des atomes de chlore par dissociation du chlore moléculaire dans un plasma. Dans ce cas, comme l'adsorption des atomes ne requiert qu'un seul site d'adsorption, l'adsorption de  $\text{Cl}$  peut donc se poursuivre au-delà de  $\theta = 1/2$ , et ce jusqu'au recouvrement total de la surface  $\text{Si}(100)$ , c'est-à-dire jusqu'à saturation du recouvrement ( $\theta = 1$  pour  $\text{Cl}$  sur  $\text{Si}$ ). Une conséquence importante est que, dans un plasma de chlore où subsistent des molécules  $\text{Cl}_2$  non dissociées, la cinétique d'adsorption des molécules  $\text{Cl}_2$  est généralement nulle.

**Cinétiques d'adsorption des atomes.** Si les cinétiques d'adsorption des molécules peuvent être généralement ignorées dans le cas de la gravure plasma, le calcul du flux  $\nu(\theta)$  des espèces réactives adsorbées se limite donc à celui des atomes réactifs.

Le flux aléatoire  $\phi_x$  d'atomes incidents X sur la surface a pour expression :

$$\phi_x = \frac{n_x \langle v_x \rangle}{4}, \quad (2.5)$$

où

$$\langle v_x \rangle = \left( \frac{8kT_x}{\pi m_x} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

est la vitesse moyenne des atomes X,  $m_x$  leur la masse,  $T_x$  et  $n_x$  leur température et leur concentration dans la phase gazeuse. Lorsqu'un atome arrive sur la surface, il ne peut pas être adsorbé si le site d'adsorption à sont point d'arrivée est déjà occupé. Il peut au contraire être adsorbé (chimisorbé) si le site d'adsorption est vacant, et, dans ce cas, sa probabilité d'adsorption est égale au coefficient de collage  $c_0$  ( $0 < c_0 < 1$ ). Le flux adsorbé est alors proportionnel à la fraction de sites d'adsorption vides, c'est-à-dire à  $(1 - \theta)$  dans le cas d'une adsorption mono-couche et à  $(s - \theta) / s$  dans le cas d'une adsorption de type multi-couches où  $s$  est le nombre de couches correspondant à la saturation du recouvrement. Le flux adsorbé  $\nu(\theta)$  a donc pour expression :

$$\nu(\theta) = \phi_x c_0 \left( \frac{s - \theta}{s} \right) = \frac{n_x \langle v_x \rangle}{4} c_0 \left( \frac{s - \theta}{s} \right) = n_x \left( \frac{kT_x}{2\pi m_x} \right)^{1/2} c_0 \left( \frac{s - \theta}{s} \right). \quad (2.7)$$

En fonction de la pression partielle  $p_x$  des atomes d'halogène dans le plasma, on obtient :

$$\nu(\theta) = \frac{c_0}{(2\pi m_x kT_x)^{1/2}} p_x \left( \frac{s - \theta}{s} \right) \quad (2.8)$$

ou encore :

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

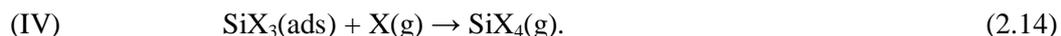
où  $\kappa$  est la constante d'adsorption. On peut vérifier sur les Eqs. (2.7) à (2.9) que, de manière générale, le flux adsorbé  $\nu(\theta)$  est fonction décroissante de  $\theta$ . Deux cas particuliers sont à considérer, à savoir le cas de l'adsorption mono-couche, avec  $s = 1$ , qui correspond au modèle d'adsorption de Langmuir, et le cas  $s$  infini ( $s \rightarrow \infty$ ) qui correspond modèle d'adsorption B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) [3]. Dans la mesure où  $s$  est très grand devant  $\theta$  ( $s \gg \theta$ ), le flux adsorbé se réduit donc à :

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

Dans ce cas, le flux adsorbé, proportionnel à la pression partielle des atomes X dans le plasma (ou à leur concentration), est donc indépendant du taux de recouvrement  $\theta$ .

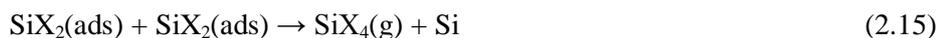
**Mécanisme de formation et de désorption des produits de réaction.** Comme pour les mécanismes d'adsorption, l'identification des mécanismes moléculaires responsables de la formation et de la désorption des produits de réaction est essentielle pour le calcul des cinétiques de désorption correspondantes. Sachant que le produit de réaction de la gravure du silicium par le fluor (et de manière plus générale par les halogènes X) est  $\text{SiF}_4$  (ou  $\text{SiX}_4$ ), la formation de  $\text{SiF}_4$  peut être

interprétée par deux mécanismes différents. Le premier mécanisme, proposé par *Flamm et Donnelly* [21] et décrit précédemment, est un mécanisme du type *Eley-Rideal*. Il suppose des fluorurations successives du silicium :



jusqu'à la formation de  $\text{SiX}_4$ , espèce volatile, qui peut donc désorber spontanément à partir d'un état physisorbé.

Le second mécanisme, proposé par *Petit et Pelletier* pour la gravure spontanée, est un mécanisme du type *Langmuir-Hinshelwood*, proposé premièrement par Chuang en présence d'un bombardement ionique [39], basé sur des réactions bi-moléculaires à la surface entre **espèces adsorbées  $\text{SiX}_2$  (ou  $\text{SiX}_3$ ) en positions de plus proches voisins** :



Ce mécanisme de désorption, via des états précurseurs, est un mécanisme de désorption associative, (processus inverse de la chimisorption dissociative), dont la cinétique est généralement régie par activation thermique, contrairement à un mécanisme de *Eley-Rideal*. Par ailleurs, selon le mécanisme séquentiel d'adsorption présenté sur la Fig. 2.4, la formation de  $\text{SiF}_4$  (ou  $\text{SiCl}_4$ ) par réaction entre deux groupes  $\text{SiF}_2$  (ou  $\text{SiCl}_2$ ) adsorbées en positions de plus proches voisins requiert un recouvrement  $\theta$  supérieur au **recouvrement seuil** (ou recouvrement critique)  $\theta_c = 3/4$ .

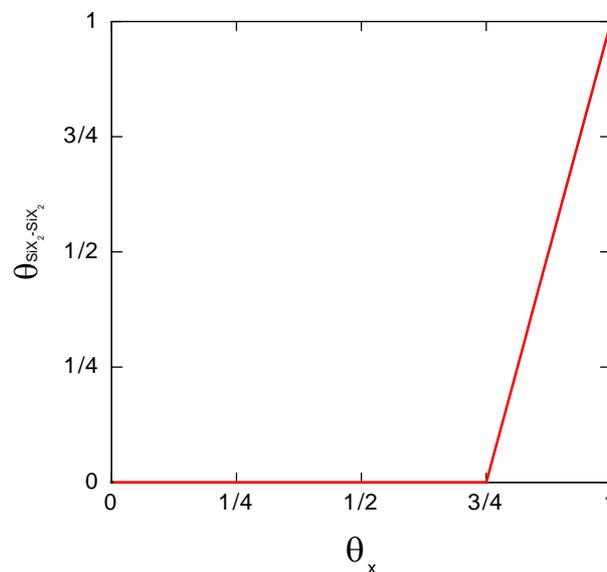
Ce résultat permet en particulier d'expliquer de façon très simple l'absence de gravure du silicium par  $\text{Cl}_2$  à température ambiante : en effet, l'adsorption de  $\text{Cl}_2$  sur  $\text{Si}(100)$  s'arrête lorsque le recouvrement atteint la valeur  $\theta = 1/2$ , comme discuté précédemment, tandis que la formation de  $\text{SiCl}_4$  à partir de deux groupes  $\text{SiCl}_2$  proches voisins ne peut s'amorcer qu'à partir de  $\theta_c = 3/4$ , d'où, finalement, une cinétique de gravure nulle.

En plasma de chlore où l'adsorption des atomes de chlore  $\text{Cl}$  peut se poursuivre au-delà de  $\theta = 1/2$ , et ce, jusqu'au recouvrement  $\theta = 1$  (couche  $\text{SiCl}_2(\text{ads})$  complète), la formation de  $\text{SiCl}_4$  à partir de deux groupes  $\text{SiCl}_2$  proches voisins est possible, d'où une cinétique de gravure non nulle. En revanche, si l'on admet que les atomes de chlore  $\text{Cl}$  ne peuvent pas, à l'instar du fluor, pénétrer dans le réseau

cristallin du silicium, il n'y a pas, selon le modèle de *Flamm et Donnelly*, possibilité de former  $\text{SiCl}_3$  et *a fortiori*  $\text{SiCl}_4$  par rupture des liaisons arrière avec la sous-couche de silicium. Dans le cadre de ce modèle, la cinétique de gravure spontanée du silicium en plasma de chlore serait nulle, ce qui est démenti quotidiennement par l'expérience.

Par ailleurs, le choix du mécanisme de *Langmuir-Hinshelwood* dans le modèle de gravure de *Petit et Pelletier* est supporté par un ensemble d'arguments détaillés et discutés, par exemple dans la référence [6]. C'est donc ce mécanisme qui est retenu pour le calcul de la cinétique de désorption.

**Cinétique de désorption spontanée.** Si on l'admet désormais que  $\text{SiF}_4$  (ou  $\text{SiX}_4$ ), le produit final de réaction de la gravure du silicium avec le fluor (ou les halogènes), est formé par réaction de surface entre deux groupes  $\text{SiF}_2$  (ou  $\text{SiX}_2$ ) en positions de proches voisins selon un mécanisme du type Langmuir-Hinshelwood, on peut alors calculer le flux d'atomes de fluor (ou d'halogènes)  $\rho(\theta)$  désorbés sous forme de produit de réaction volatil  $\text{SiF}_4$  (ou  $\text{SiX}_4$ ). D'après la Fig. 2.4, la réaction (2.15) a lieu uniquement pour un recouvrement  $\theta$  supérieur au recouvrement critique  $\theta_c = 3/4$ . Par conséquent, si  $\theta_c < 3/4$ , la cinétique de gravure est strictement zéro. Si  $\theta_c > 3/4$ , la cinétique de gravure spontanée est proportionnelle au nombre de groupes  $\text{SiX}_2$  en positions de proches voisins sur la surface, c'est-à-dire au recouvrement  $\theta_{\text{SiX}_2-\text{SiX}_2}$  en paires  $\text{SiX}_2\text{-SiX}_2$  à la surface du silicium (Fig. 2.5), lui-même proportionnel à  $(\theta - \theta_c)$ .



**Figure 2.5.** Taux de recouvrement  $\theta_{\text{SiX}_2-\text{SiX}_2}$  en paires  $\text{SiX}_2\text{-SiX}_2$  en fonction du taux de recouvrement  $\theta$  du silicium en adatoms  $X$  [31].

Selon la valeur du recouvrement  $\theta$  par rapport au recouvrement critique  $\theta_c$ , les flux d'adatoms  $X$  désorbés sous forme de produits de réaction  $\text{SiX}_4$  ont pour expressions,

$$\theta < \theta_c, \quad \rho(\theta) = 0 \quad (2.18)$$

$$\theta > \theta_c, \quad \rho(\theta) = \frac{\sigma_0(\theta - \theta_c)}{\tau} \quad (2.19)$$

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

$$\tau = \tau_0 \exp(R / kT) \quad (2.20)$$

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

**Cinétique de gravure spontanée.** Nous sommes maintenant en position de résoudre l'Eq. (2.4) du bilan des flux d'atomes d'halogène X sur la surface Si(100) à partir de l'Eq. (2.9) pour le flux d'atomes chimisorbés et des Eqs. (2.18) et (2.19) pour les flux d'atomes désorbés sous forme de produit de réaction  $\text{SiX}_4$ . En se plaçant dans le cas général, les équations de bilan (Eq. 2.4) en fonction de la valeur du recouvrement  $\theta$ , s'écrivent, en régime permanent :

$$\theta < \theta_c, \quad v(\theta) = \rho(\theta) = 0, \quad (2.21)$$

$$\theta > \theta_c, \quad v(\theta) = \kappa p_x \left( \frac{s - \theta}{s} \right) = \rho(\theta) = \frac{\sigma_0(\theta - \theta_c)}{\tau}. \quad (2.22)$$

Bien entendu, pour  $\theta < \theta_c$ , la vitesse de gravure est nulle. Pour  $\theta > \theta_c$ , l'Eq. (2.22) fournit la valeur  $\theta$  d'équilibre qui, reportée dans  $\rho(\theta)$ , fournit le flux d'atomes X désorbés sous forme du produit de réaction  $\text{SiX}_4$ . Sachant que le flux de silicium correspondant est le quart de celui des atomes d'halogène, on en déduit immédiatement la vitesse de gravure du silicium (voir Eq. 2.25).

### 2.2.3. Modèle de gravure plasma

**Rôle du bombardement ionique en gravure par plasma.** A ce jour, il n'est plus nécessaire de donner de preuves que la gravure est activée dans un environnement plasma. Sauf exception, la vitesse de gravure obtenue en phase plasma est souvent très supérieure à celle obtenue dans un milieu gazeux non activé. Il est donc primordial de savoir comment le plasma accélère la gravure. En dehors de la dissociation des molécules déjà abordée dans le modèle de gravure spontanée, l'excitation des espèces moléculaires et radicalaires, qui peut augmenter d'un ou plusieurs ordres de grandeur leur coefficient de collage sur les surfaces, et surtout le bombardement ionique des surfaces sont responsables de cette accélération. En effet, la formation, puis la désorption des produits de réaction dans un processus de gravure plasma sont accélérés par le bombardement ionique accompagnés d'effets de synergie

importants. Comme déjà mentionné en 2.1.2, la gravure activée par les défauts induits n'est plus un mécanisme retenu comme significatif car, bien évidemment, le bombardement ionique ne peut modifier qu'à la marge la densité d'atomes de Si par unité de surface et le nombre de liaisons pendantes par atome. Aussi, selon Flamm et Donnelly [21], c'est bien la formation et la désorption des produits de réaction par le bombardement ionique qui permettent de purger la surface du silicium des groupes  $\text{SiF}_2$  qui y sont adsorbés, ce qui laisse cette surface appauvrie en fluor (diminution du recouvrement  $\theta$ ) et prête pour une nouvelle fluoration, d'où un accroissement corrélatif de la cinétique d'adsorption selon l'équation de bilan (Eq. 2.4).

**Mécanismes de désorption induite par bombardement ionique.** Dans un plasma isotrope où le bombardement ionique est normal à la surface bombardée, le bombardement est caractérisé principalement par la densité de courant et l'énergie des ions et, accessoirement, par la nature atomique ou moléculaires des ions et leur masse. L'énergie des ions (ou leur quantité de mouvement) est un élément essentiel dans la description des effets induits. Dans la gamme des très basses énergies (une dizaine à quelques dizaines d'eV), seuls des **déplacements d'atomes de la surface ou d'espèces adsorbées** peuvent avoir lieu sous l'impact des ions. Au contraire, à plus haute énergie (à partir de la centaine d'eV et au-delà), des déplacements d'atomes ont lieu tout le long des cascades de collisions formées autour des trajectoires ioniques dans le solide. Dans ce domaine d'énergie, des mécanismes de pulvérisation purement physique commencent à apparaître, mais les cinétiques d'érosion correspondantes sont souvent négligeables devant les vitesses de gravure observées.

Dans le domaine des basses énergies, les déplacements d'atomes près de la surface (incluant les adatoms d'halogène et les espèces  $\text{SiX}_x$  adsorbés) peuvent induire autour du point d'impact un ensemble de réaction chimiques favorisant la formation de produits de réaction  $\text{SiX}_x$  et leur désorption. Ainsi, comme déjà suggéré par Chuang [39], des groupes  $\text{SiX}_2$  (ou  $\text{SiX}_3$ ) déjà en positions de proches voisins, peuvent réagir puis désorber sous forme de produit de réaction  $\text{SiX}_4$ . De même, des groupes  $\text{SiX}_2$  qui ne sont pas en positions de proches voisins, peuvent franchir la barrière d'énergie à la diffusion de surface séparant deux sites d'adsorption, réagir et désorber sous forme de produit de réaction  $\text{SiX}_4$ . A plus haute énergie, surtout dans le cas d'un recouvrement clairsemé, les groupes  $\text{SiX}_x$  ( $x < 4$ ) présents à la surface peuvent aussi franchir la barrière d'énergie à la désorption et désorber directement.

D'un point de vue phénoménologique, l'effet du bombardement ionique est double : i) transfert de quantité de mouvement aux atomes et espèces situées à la surface ou proche d'elle ; ii) autour de chaque point d'impact ionique, destruction de l'ordre à courte distance instauré par les interactions répulsives entre atomes d'halogène, ou autrement dit, création à chaque impact ionique d'un désordre local et transitoire favorable à la formation et désorption de produits de réaction.

**Cinétique de désorption induite.** Aux basses énergies de bombardement ionique (typiquement au-dessous de 100 eV), la pulvérisation physique est très faible, de telle sorte que la cinétique de gravure peut être réduite à la seule cinétique de désorption des produits de réaction induite par le bombardement ionique.

Avant de passer au calcul de la cinétique de désorption induite par le bombardement ionique, il est primordial de vérifier si, en présence de bombardement ionique, les cinétiques de désorption spontanée calculées précédemment (Eqs. 2.21 et 2.22) restent valables. Pour cela, il est indispensable de calculer certains ordres de grandeur caractéristiques, à commencer par la celui de la fréquence des impacts ioniques par atome de la surface. De manière très générale, si l'on considère que, en moyenne, la densité d'atomes sur une surface est de l'ordre de  $10^{15}$  atomes par  $\text{cm}^2$ , et que la densité de courant d'ions sur cette surface est de  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ , (soit un flux de  $0,625 \times 10^{15}$  ions/ $\text{cm}^2$ ), chaque atome de la surface reçoit moins d'un impact ionique par seconde. Par ailleurs, si l'on considère qu'un impact ionique qui dure  $10^{-14}$  s déclenche des oscillations de période de l'ordre de  $10^{-13}$  s (inverse de la fréquence de phonons) et qu'il faut une dizaine d'oscillations pour que la surface revienne à l'équilibre, la durée totale de la perturbation locale créée par un impact ionique peut donc être estimée à  $10^{-12}$  s. Ce rapide calcul d'ordres de grandeur indique, d'une part, que deux impacts ioniques au même point de la surface sont des événements indépendants, et, d'autre part, qu'entre deux impacts, l'adsorption et la désorption spontanée peuvent se poursuivre telles qu'elles ont été calculées dans le cas d'une gravure sans bombardement ionique (gravure purement spontanée).

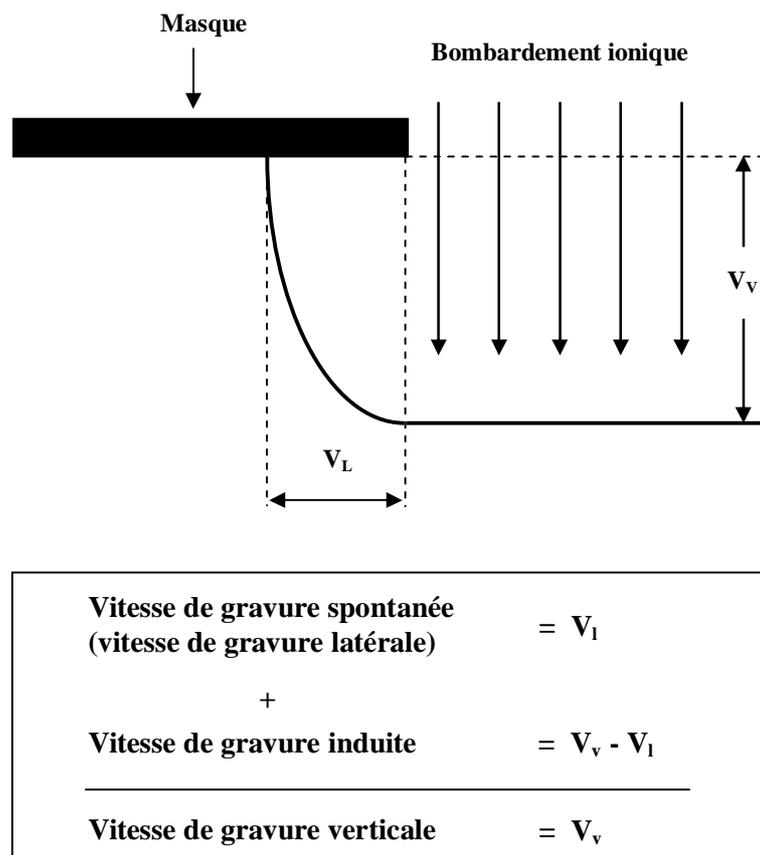
Comme la pulvérisation physique, la cinétique de désorption induite par bombardement ionique peut être supposée proportionnelle à la densité de courant ionique. On peut aussi supposer que, le flux d'atomes d'halogène X désorbés sous forme de produits de réaction est proportionnel à leur densité  $\sigma = \sigma_0 \theta$  sur la surface. En termes de collisions, le flux de désorption induit par le bombardement ionique est donc égal au produit du flux d'ions (égal à  $j / e$  où  $e$  est la charge élémentaire) et de la densité  $\sigma_0 \theta$  des adatoms d'halogènes adsorbés sur la surface (cibles), le tout multiplié par une section efficace  $b$  de collisions. Comme, en pratique, on mesure la densité de courant d'ions, le flux d'atomes d'halogène désorbés sous forme induite par le bombardement ionique peut donc s'exprimer sous la forme :

$$\frac{jb\sigma_0\theta}{e} = \eta j\sigma_0\theta \quad (2.23)$$

où  $\eta$ , constante de réaction ionique, qui dépend, entre autres grandeurs, de la masse et de l'énergie des ions, est un coefficient qui inclut, outre la section efficace  $b$ , la stœchiométrie des produits de réaction désorbés.

Naturellement, dans l'équation de bilan (Eq. 2.4), le flux d'atomes X désorbés sous forme induite (Eq. 2.23) s'ajoute au flux d'atomes X désorbés sous forme spontanée (Eq. 2.21 ou 2.22) dans l'expression du flux total  $\rho(\theta)$  d'atomes X désorbés.

**Situation réelle de gravure.** Un exemple de gravure concret, tel que représenté sur la Fig. 2.6, comporte généralement des zones qui sont soumises au bombardement ionique (les fonds de gravure et le masque) et d'autres qui sont exemptes de bombardement ionique (les parois latérales protégées par le masque). Une telle situation génère inévitablement sur les surfaces des gradients de densité d'espèces adsorbés qui engendrent sur la surface des flux de diffusion de ces espèces adsorbés, en cohérence avec l'hypothèse de diffusion du modèle de gravure. De plus, comme on peut le voir sur la Fig. 2.6, la vitesse de gravure peut être séparée en deux composantes : la gravure latérale (sur les parois latérales) sous le masque, qui est due uniquement à la gravure spontanée, et la gravure verticale qui résulte de l'addition de la gravure spontanée et de la gravure induite.



**Figure 2.6.** Exemple de gravure plasma effectuée pendant une unité de temps (par exemple, la minute). Le fond de gravure est soumis au bombardement ionique alors que les parois latérales sont protégées du bombardement par le masque. Définition des différentes composantes de vitesse de gravure et leurs relations.

**Modèle de diffusion.** A partir de la situation réelle de gravure décrite précédemment, on comprend la nécessité d'un modèle de gravure plasma capable de prendre en compte la diffusion des adatoms en surface, dans lequel les flux d'adsorption et de désorption de ces adatoms en un point de la surface sont contrôlés par leur flux de diffusion en surface. En régime permanent, l'équation de bilan à une dimension du modèle de diffusion prend alors la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) + v(\theta) - \rho(\theta) = 0 \quad (2.24)$$

où  $D$  est la constante de diffusion et  $x$  une coordonnée de la surface.

En fait, l'Eq. (2.24) de ce modèle de diffusion se simplifie considérablement si l'on suppose que la gravure est effectuée sur un motif de grandes dimensions (pas d'effet bi-dimensionnel) où l'épaisseur gravée est petite par rapport aux dimensions du motif et à la longueur de diffusion des adatoms sur la surface. Il est à noter que ces conditions sont toujours vérifiées en début de gravure. Dans ce cas, le recouvrement  $\theta$  peut alors être considéré comme uniforme sur le fond de gravure et sur les parois latérales et la valeur du recouvrement calculée sur le fond de gravure. Si l'hypothèse d'un taux de recouvrement  $\theta$  uniforme est valide, le terme de diffusion dans l'Eq. (2.24) s'annule et on est alors ramené à l'Eq. (2.4) initiale. Bien entendu, dans le cas général, l'Eq. (2.24) peut être résolue par voie numérique [15] (voir Chapitre 8).

**Calcul des cinétiques de gravure plasma.** Les cinétiques d'adsorption  $v(\theta)$  et de désorption  $\rho(\theta)$  ont été établies dans les paragraphes précédents dans différents cas de figure, *e.g.* adsorption de type mono-couche ou multi-couches, désorption avec ou sans bombardement ionique. Il est donc possible désormais de calculer les vitesses de gravure et en particulier les vitesses de gravure du silicium dans les plasmas de chlore ou à base de fluor. Si l'on admet que  $\text{SiX}_4$  est le produit de réaction unique de la gravure du silicium dans les plasmas d'halogènes, le flux d'atomes de silicium désorbés dans un processus de gravure est donc égal à  $\rho(\theta) / 4$ , ce qui, en termes de flux, correspond à l'égalité :

$$n_{\text{Si}} V_{\text{Si}} = \frac{\rho(\theta)}{4} \quad (2.25)$$

où  $V_{\text{Si}}$  est la vitesse de gravure du silicium et  $n_{\text{Si}}$  densité des atomes de Si dans le silicium massif. On en déduit la vitesse de gravure du silicium :

$$V_{\text{Si}} = \frac{\rho(\theta)}{4n_{\text{Si}}} \quad (2.26)$$

Si on considère le cas général de la gravure d'un matériau M par des atomes d'halogène X, dont le produit de réaction final est  $\text{MX}_x$  (par exemple,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ...), la vitesse de gravure s'écrit comme suit :

$$V_M = C \rho(\theta) \quad (2.27)$$

avec

$$C = \frac{1}{x n_M}, \quad (2.28)$$

où  $x$  est la stœchiométrie du produit de réaction final et  $n_M$  la densité d'atomes dans le matériau massif.

Il convient de rappeler que, en régime permanent, le flux d'atomes d'halogène adsorbés est égal au flux d'atomes d'halogène désorbés (Eq. 2.4). La vitesse de gravure s'obtient donc en calculant d'abord le taux de recouvrement  $\theta$  à partir de l'Eq. (2.4), puis en reportant cette valeur de  $\theta$  dans  $\rho(\theta)$  (cf. Eq. 2.27).

Dans le cas général de la gravure d'un motif des grandes dimensions, compte tenu des Eqs. (2.9), (2.19) et (2.23), l'Eq. (2.4) s'écrit :

$$\begin{array}{ccc} \text{flux adsorbé} & & \text{flux desorbé} \\ \kappa p \frac{s-\theta}{s} & = & \frac{\sigma_0}{\tau} (\theta - \theta_c) + \eta j \sigma_0 \theta \\ & & \begin{array}{cc} \text{gravure} & \text{gravure} \\ \text{spontanée (latérale)} & \text{induite} \end{array} \\ & & \text{gravure verticale} \end{array} \quad (2.29)$$

Si  $\theta < \theta_c$ , la vitesse de gravure spontanée (gravure latérale) est nulle ( $V_L = 0$ ). L'Eq. (2.29) devient :

$$\theta < \theta_c, \quad \kappa p \frac{s-\theta}{s} = 0 + \eta j \sigma_0 \theta, \quad (2.30)$$

d'où l'expression de la vitesse de gravure verticale :

$$\theta < \theta_c, \quad V_V = C \left( \frac{\kappa p \eta j \sigma_0}{\frac{\kappa p}{s} + \eta j \sigma_0} \right). \quad (2.31)$$

Au contraire, dans le cas où  $\theta > \theta_c$ , les vitesses de gravure latérale et verticale ont pour expressions, respectivement :

$$\theta > \theta_c, \quad V_L = C \left( \frac{\kappa p \eta j \sigma_0}{\frac{\kappa p}{s} + \eta j \sigma_0} \right), \quad (2.32)$$

$$\theta > \theta_c, \quad V_V = C \kappa p \left( \frac{\eta j \sigma_0 + \frac{\sigma_0}{\tau} \left(1 - \frac{\theta_c}{s}\right)}{\frac{\kappa p}{s} + \frac{\sigma_0}{\tau} + \eta j \sigma_0} \right). \quad (2.33)$$

Les Eqs. (2.31) et (2.33) donnent les expressions de la vitesse de gravure verticale dans le cas général. Si l'on applique ces formules à des systèmes de gravure dans lesquels l'adsorption des atomes est du type multi-couches avec  $s \rightarrow \infty$  (par exemple F/Si, Cl/Al, Br/Al...), la vitesse de gravure verticale se réduit à :

$$s \rightarrow \infty \quad V_V = C \kappa p. \quad (2.34)$$

L'Eq. (2.34) montre que la vitesse de gravure verticale est proportionnelle à la seule pression partielle  $p_X$  des atomes X (ou leur concentration  $n_X$ ) dans la phase gazeuse du plasma. Elle est donc indépendante des autres paramètres de gravure, c'est-à-dire la densité de courant ionique  $j$ , l'énergie de bombardement ionique, et la température  $T$  de la surface (et aussi, le cas échéant, le dopage). Le seul paramètre d'ajustement qui dépend des conditions opératoires est le recouvrement  $\theta$ . Ce résultat remarquablement simple a été vérifié expérimentalement pour le cas F / Si sur trois décades de pression de fluor atomique [40]. En fait, on peut expliquer simplement ce résultat en supposant que, **en régime permanent**, tout atome X qui arrive sur la surface à graver, est chimisorbé sur la surface, puis désorbé ensuite sous forme de produits de réaction volatils.

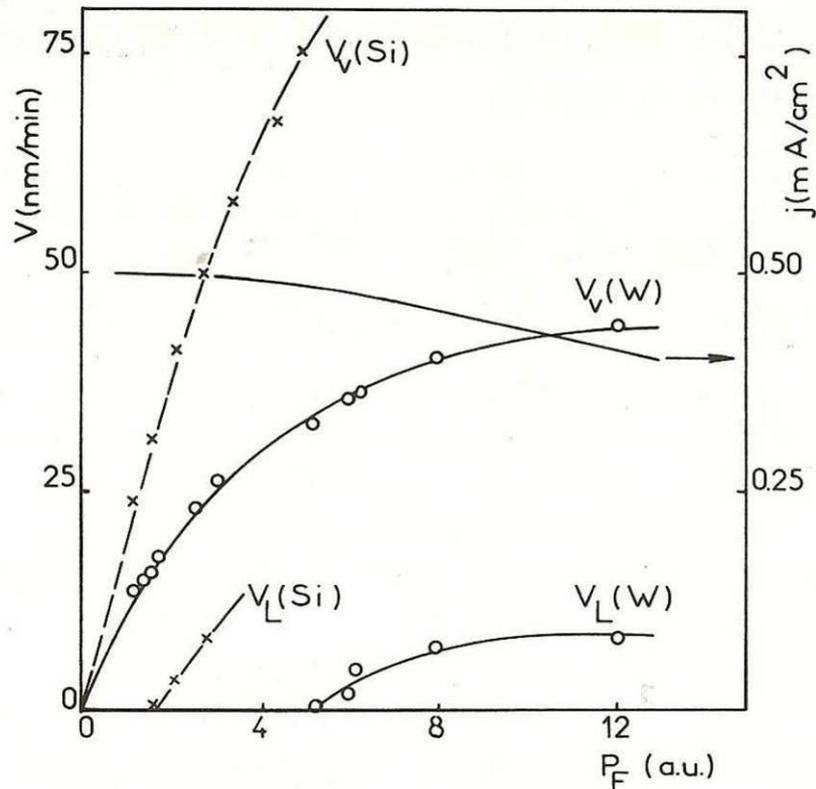
Au contraire, dans les systèmes de gravure dans lesquels l'adsorption est de type mono-couche ( $s = 1$ ), comme par exemple Cl / Si, la vitesse de gravure verticale a pour expressions, suivant la valeur de  $\theta$  (Eqs. 2.31 et 2.33) :

$$\theta < \theta_c, \quad V_V = C \left( \frac{\kappa p \eta j \sigma_0}{\kappa p + \eta j \sigma_0} \right), \quad (2.35)$$

$$\theta > \theta_c \quad V_V = C \kappa p \left( \frac{\eta j \sigma_0 + \frac{\sigma_0}{\tau} (1 - \theta_c)}{\kappa p + \frac{\sigma_0}{\tau} + \eta j \sigma_0} \right). \quad (2.36)$$

L'expression des vitesses de gravure verticales dans les Eqs. (2.35) et (2.36) résultent d'une cinétique d'adsorption du type isotherme de Langmuir. Cela signifie que la cinétique d'adsorption et en conséquence la vitesse de gravure saturent lorsque la pression partielle d'atomes X dans le plasma tend vers l'infini ( $p \rightarrow \infty$ ). On peut vérifier qu'il en est de même pour les autres paramètres de gravure (énergie des ions, courant d'ions). Par ailleurs, ces Eqs. (2.35) et (2.36) montrent aussi que la vitesse de gravure, en dehors de la saturation, présente une variation avec chacun de ces paramètres (à autres paramètres constants). Ces résultats contrastent avec ceux obtenus dans les systèmes où l'adsorption est de type multi-couches. Cette différence est illustrée sur la Fig. 2.7, où les systèmes fluor/Si et fluor/W sont respectivement des systèmes avec adsorption de type multi-couches et de type mono-couche [11].

Remarque. L'Eq. (2.36) montre que, lorsque le temps de réaction  $\tau$  est très court ( $\tau \rightarrow 0$ ), la vitesse de gravure verticale présente une variation proportionnelle à la pression partielle d'atomes réactifs dans le plasma, similaire à celle de l'Eq. (2.34) relative aux systèmes avec adsorption de type multi-couches. En cas de doute en présence d'une cinétique de ce type, il est nécessaire de s'assurer que la variation de la vitesse de gravure est indépendante de la température avant de conclure à une adsorption de type multi-couches.



**Figure 2.7.** Évolution des vitesses de gravure verticales  $V_V(\text{Si})$  et  $V_V(\text{W})$  et des vitesses de gravure latérales  $V_L(\text{Si})$  et  $V_L(\text{W})$  en fonction de la pression partielle de fluor atomique en plasma de  $\text{SF}_6$ . L'évolution corrélative de la densité de courant ionique est tracée [11].

**Définition de l'anisotropie.** L'anisotropie de gravure  $A$ , définie à partir du rapport des vitesses de gravure latérale et verticale [4] mesurées sur le profil d'un motif :

$$A = 1 - \frac{V_L}{V_V}, \quad (2.37)$$

permet de relier vitesses de gravure spontanée et induite (voir Fig. 2.6). C'est une mesure directe de leurs vitesses relatives. On obtient une anisotropie parfaite de gravure,  $A = 1$ , si la vitesse latérale est nulle et une isotropie parfaite,  $A = 0$ , si les vitesses latérale et verticale sont égales.

**Calcul de l'anisotropie.** Dans le cas de la gravure de motifs de grandes dimensions (pas d'effet bi-dimensionnel, épaisseur gravée faible devant les dimensions du motif), et avec l'hypothèse d'un recouvrement uniforme (calculé sur le fond de gravure), la vitesse de gravure spontanée peut être supposée identique sur les parois latérales et sur le fond de gravure. Dans ce cas, les Eqs. (2.29) et (2.30) décrivent parfaitement la gravure : sur les parois latérales, la gravure ne peut être que spontanée ( $j = 0$ ) ; sur le fond de la gravure, la gravure est la somme des deux composantes : la composante spontanée, égale à la précédente ( $j = 0$ ), et la composante induite, toujours présente ( $j \neq 0$ ). L'anisotropie s'écrit alors :

$$A = 1 - \frac{\rho(j=0)}{\rho(j \neq 0)}. \quad (2.38)$$

Elle prend les valeurs suivantes :

$$\theta < \theta_c, \quad A = 1 \quad (2.39)$$

$$\theta > \theta_c, \quad A = \frac{1}{1 + \frac{1}{\eta j \tau} \left(1 - \frac{\theta_c}{\theta}\right)}. \quad (2.40)$$

Selon l'Eq. (2.40), la condition d'obtention d'une anisotropie unité est bien  $\theta = \theta_c$ . En faisant  $\theta = \theta_c$  dans l'une des Eqs. (2.29) ou (2.30), cette condition s'écrit :

$$j_c = \frac{\kappa p \left(1 - \frac{\theta_c}{s}\right)}{\eta \sigma_0 \theta_c}. \quad (2.41)$$

Il convient de noter que la densité de courant critique  $j_c$  est proportionnelle à la pression partielle d'atomes réactifs dans le plasma. Autrement dit, quand on accroît la pression partielle d'espèces réactives pour augmenter la vitesse de gravure, une augmentation du même ordre de  $j_c$  est nécessaire afin de maintenir une anisotropie unité. Par ailleurs, si la densité de courant  $j$  est inférieure à la valeur critique  $j_c$ , la pression partielle d'atomes doit être alors abaissée pour obtenir à nouveau une anisotropie parfaite. L'anisotropie est donc essentiellement contrôlée par la densité de courant de bombardement ionique.

#### 2.2.4. Évolutions futures

Ce modèle de diffusion pour la gravure plasma, qui prend en compte les très nombreux faits expérimentaux observés en gravure plasma, a d'abord été appliqué à la gravure du silicium monocristallin, et ensuite à la gravure d'autres matériaux, tels que les matériaux poly-cristallins (Si-poly, W) et amorphes (SiO<sub>2</sub>, polymères). Dans le cadre de mon travail de thèse, l'objectif est d'étendre ce modèle aux matériaux qui cristallisent selon des structures cristallines de type diamant ou zinc-

blende en appliquant les hypothèses du modèle aux mécanismes moléculaires impliqués dans la généralisation du modèle (*cf.* Chapitres 5 et 6). Un tel modèle ne peut pas, bien sûr, être étendu à des systèmes chimiques très différents sans grandes précautions, particulièrement dans le cas de la gravure avec des matériaux nouveaux ou avec des mélanges de gaz, mais il peut être considéré comme un guide utile pour les comportements de gravure en général et le développement de nouveaux procédés.

### **2.3. Problématiques liées à la généralisation des modèles de gravure**

Dans le cadre de l'extension d'un modèle de gravure du silicium à la gravure par les halogènes des éléments de la colonne IV et des composés III-V, les principales problématiques à prendre en compte concernent les effets stériques qui rentrent nécessairement en ligne de compte lorsqu'on étudie, au niveau moléculaire, les mécanismes de diffusion des adatoms d'halogènes et les mécanismes réactionnels de surface pour la formation des produits volatils de la gravure.

Dans un processus de gravure, les effets stériques concernent les effets de taille et d'encombrement des espèces réactives adsorbées sur la surface dans les mécanismes réactionnels (adsorption, réaction à la surface, désorption) de gravure. En fait, il existe plusieurs types d'effets stériques en gravure plasma, dans lesquels la notion d'encombrement stérique est la plus importante. Cela signifie que, dans un processus de gravure, les adatoms de plus grande taille peuvent gêner ou même inhiber l'approche et l'adsorption des autres espèces réactives aux sites d'adsorption vides. Cet encombrement peut influencer la réaction, puis la désorption des espèces adsorbées sous forme de produits de réaction volatils, et donc la cinétique de gravure. Le cas le plus spectaculaire est donné par la gravure du silicium par les halogènes (en phase de plasma ou gazeuse). En fait, la vitesse de gravure spontanée du silicium peut être modifiée de façon spectaculaire en changeant les espèces chimiques de gravure. A titre d'exemples, le fluor atomique grave très rapidement le Si à température ambiante, le chlore atomique beaucoup moins vite, tandis que le brome ne peut pas graver spontanément Si et l'iode atomique ne pas graver du tout Si [8]. Ces résultats ont pu déjà être expliqués par la question de l'encombrement stérique : la taille de l'atome de brome est plus grande que celles des atomes de fluor et de chlore, et il n'est pas possible de placer deux paires  $\text{SiBr}_2$  en positions de proches voisins pour produire  $\text{SiBr}_4$  de façon spontanée. Dans ce cas du plasma d'iode, la taille de l'atome d'iode est tellement grande que l'on ne peut donc même pas trouver d'espèces adsorbées  $\text{SiI}_2$  sur la surface du silicium, d'où une cinétique de gravure nulle. Ce type d'effets stériques peut être appliqué à d'autres systèmes chimiques de gravure où, naturellement, d'autres effets stériques comme ceux liés au paramètre de maille de la structure cristalline peuvent se manifester. Toutes ces problématiques seront abordées ultérieurement dans le Chapitre 5 en partant du modèle de gravure du silicium de *Petit et Pelletier*.



### **3. Bibliographie des résultats expérimentaux de gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas d'halogènes**

Dans le chapitre précédent, consacré à la description de différents modèles de gravure plasma, un grand nombre de travaux de référence relatifs à la modélisation de la gravure du silicium ont déjà été présentés. Le modèle de *Petit et Pelletier* a permis en outre d'établir, à partir des caractéristiques générales d'un système de gravure donné (nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption, volatilité et stœchiométrie des produits de réaction, structure cristalline), des conclusions importantes portant sur les différences de caractéristiques générales de gravure, principalement en termes de cinétiques, d'anisotropie, et de recouvrement en espèces réactives.

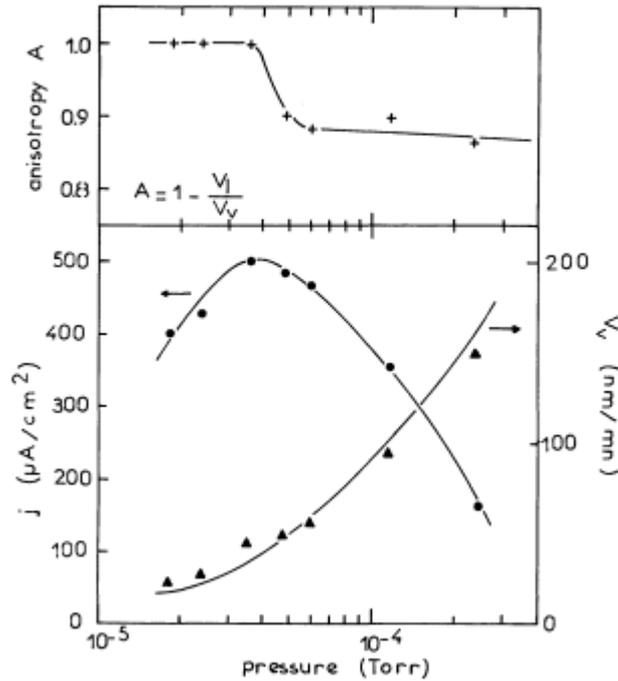
Ainsi, ce chapitre a pour objectif, d'une part, de valider les conclusions de ce modèle de gravure sur les caractéristiques de gravure à partir des résultats expérimentaux, principalement la gravure du silicium dans les plasmas d'halogènes, et, d'autre part, d'exploiter ce modèle pour l'interprétation des résultats obtenus lors de la gravure, dans les plasmas d'halogènes, des matériaux qui cristallisent selon une structure de type diamant ou zinc-blende (diamant, Ge, 3C-SiC, composés III-V).

#### **3.1. Gravure du silicium dans les plasmas d'halogènes**

##### **3.1.1. Gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor**

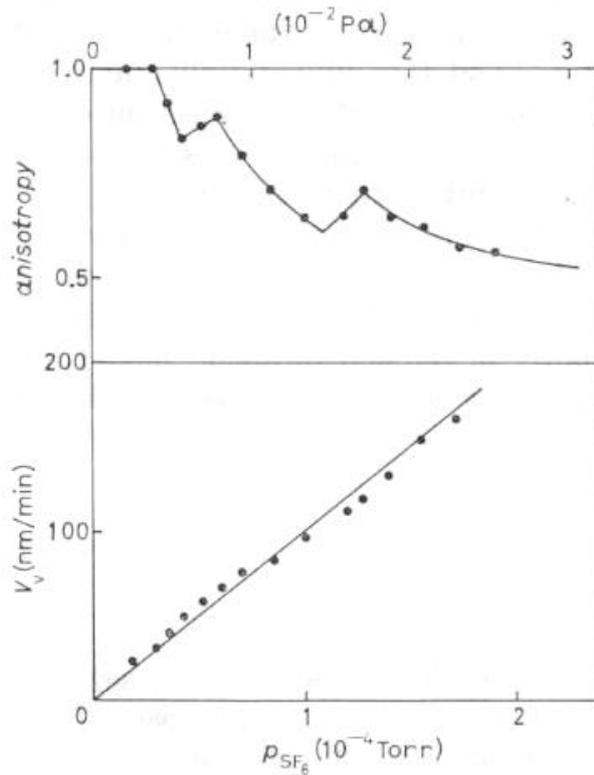
La gravure du Si dans les plasmas à base de fluor (principalement  $\text{CF}_4$  et  $\text{SF}_6$ ) est le système de gravure qui, de loin, a été le plus étudié. Parmi les résultats confirmés, on peut citer l'existence d'une transition gravure isotrope - gravure anisotrope [4-5,7,41-42] et une adsorption du fluor de type multi-couches [43-44] et, comme conséquences, une vitesse de gravure du silicium proportionnelle à la concentration d'atomes de fluor en plasma de  $\text{CF}_4$  [45] ou en plasma de  $\text{SF}_6$  [4-5,7,41] indépendante du flux [5] et de l'énergie [42] de bombardement ionique (Figure 3.1), et de la température [46].

A titre d'exemple, la Fig. 3.1 montre l'évolution de la vitesse de gravure verticale  $V_V$  et l'anisotropie de gravure  $A$  du Si en fonction de la pression du plasma de  $\text{SF}_6$  [5]. Il est évident qu'aucune corrélation n'existe entre la vitesse de gravure verticale  $V_V$  et la densité de courant ionique collecté  $j$ . Par ailleurs, on peut observer, d'une part, l'augmentation régulière de la vitesse de gravure verticale  $V_V$  lorsque la pression  $\text{SF}_6$  augmente, et, d'autre part, la transition d'une anisotropie de gravure parfaite ( $A = 1$ ) vers une gravure isotrope au-dessus de  $4 \times 10^{-5}$  Torr de  $\text{SF}_6$ .

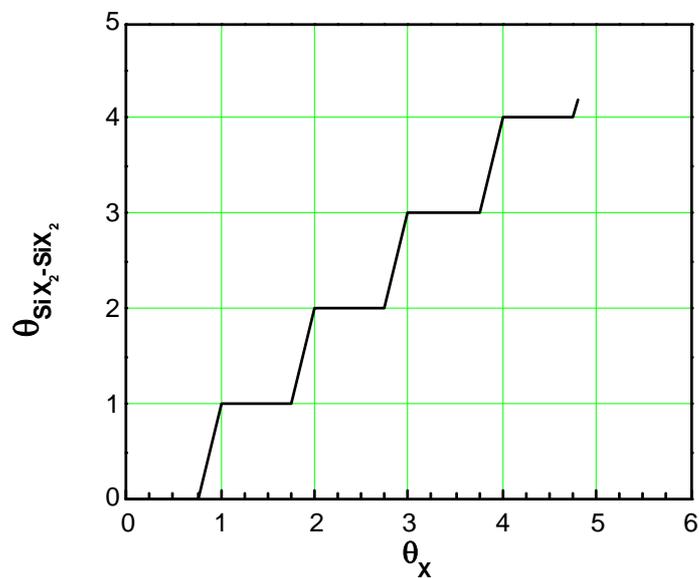


**Figure 3.1.** Évolution de la vitesse de gravure verticale, de l'anisotropie A et de la densité de courant ionique j en fonction de la pression du plasma de  $\text{SF}_6$  [5].

La présence d'un point aberrant, reproductible, sur la courbe d'anisotropie de la Fig. 3.1 a conduit les auteurs à reprendre cette étude expérimentale [7] dont les résultats sont présentés sur la Fig. 3.2. Cette fois, les mesures ont été effectuées en prenant de très nombreux points intermédiaires et en mesurant par actinométrie la concentration relative de fluor atomique dans le plasma de  $\text{SF}_6$ . Les résultats confirment la variation proportionnelle de la vitesse de gravure avec la concentration relative de fluor atomique dans le plasma, l'existence d'une transition gravure anisotrope-gravure isotrope, mais surtout mettent en évidence pour la première fois une variation en marche d'escalier de l'anisotropie dans le domaine de gravure isotrope. Ce résultat spectaculaire démontre : i) que le système de gravure fluor/silicium est du type adsorption multi-couches (variation de la vitesse de gravure proportionnelle à la concentration de fluor atomique dans le plasma) ; ii) que l'adsorption s'effectue bien de manière séquentielle sur la première couche (transition gravure anisotrope-gravure isotrope) ; iii) que l'adsorption se poursuit de manière séquentielle sur les sous-couches (anisotropie en marche d'escalier) ; iv) que les premières sous-couches conservent un ordre structural manifeste ; v) et enfin, que l'adsorption s'effectue couche après couche, et non dans le désordre. Toutes ces caractéristiques valident complètement, et au-delà, les hypothèses et caractéristiques de gravure du modèle de *Petit et Pelletier*.



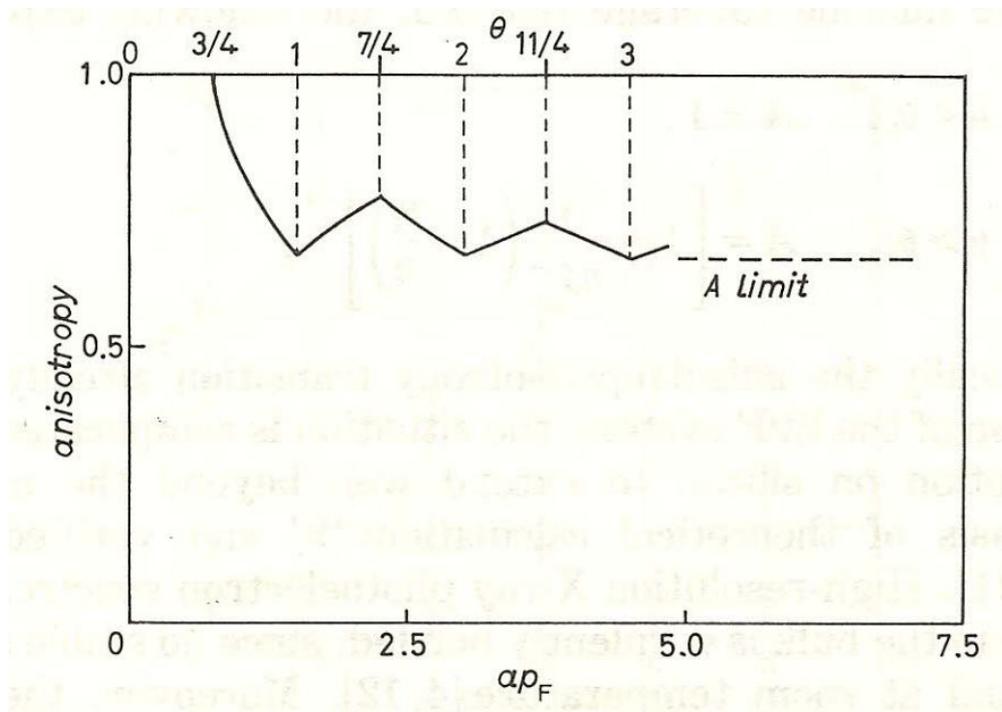
**Figure 3.2.** Évolution de la vitesse de gravure verticale et de l'anisotropie  $A$  en fonction de la concentration relative de fluor dans le plasma de  $\text{SF}_6$  [7].



**Figure 3.3.** Évolution du recouvrement  $\theta_{\text{SiX}_2\text{-SiX}_2}$  en paires  $\text{SiX}_2\text{-SiX}_2$  en fonction du taux de recouvrement  $\theta$  en fluor, dans un modèle sans interaction entre couches [7].

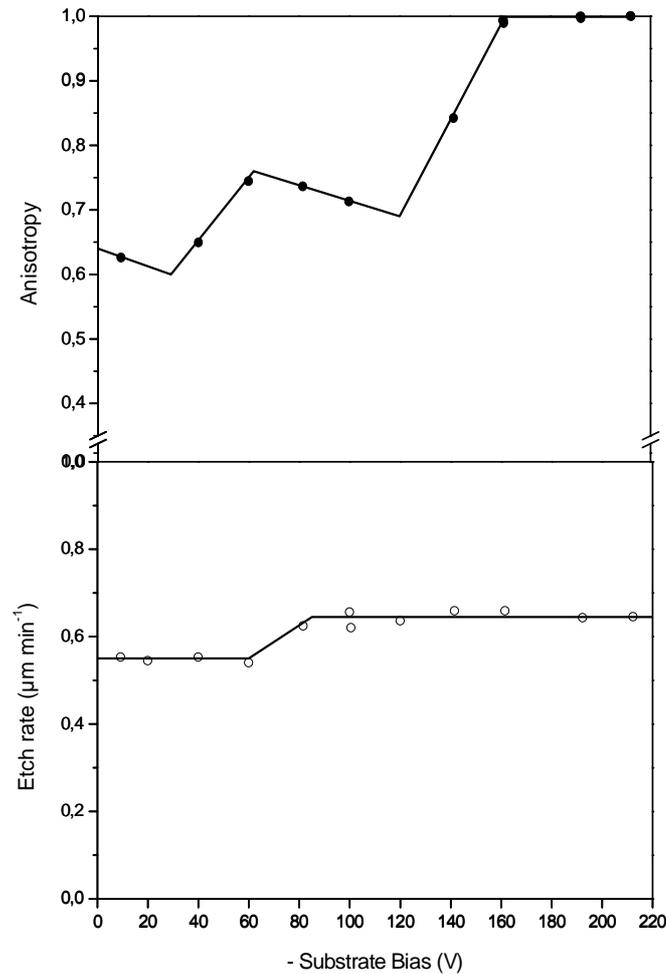
Suite à ces résultats expérimentaux, les auteurs ont proposé un modèle d'évolution de l'anisotropie basé sur une variation en marche d'escalier, sous-couche après sous-couche, du recouvrement  $\theta_{\text{SiX}_2\text{-SiX}_2}$

en paires  $\text{SiX}_2\text{-SiX}_2$  en fonction du taux de recouvrement  $\theta$  en fluor, dans un modèle sans interaction entre couches (Fig. 3.3). L'évolution de l'anisotropie calculée à partir de ce modèle est représentée sur la Fig. 3.4. L'anisotropie présente effectivement une variation en marche d'escalier, mais la forme générale de l'anisotropie calculée est toutefois fort différente de celle obtenue expérimentalement [7]. A l'évidence, d'autres schémas réactionnels et d'autres scénarios doivent être envisagés.



**Figure 3.4.** Évolution de l'anisotropie calculée à partir des hypothèses de la Fig. 3.3 [7].

L'évolution de l'anisotropie en marche d'escalier a aussi été observée par Perry et Boswell en 1989 [42] lors de la gravure du silicium en plasma de  $\text{SF}_6$ , mais cette fois en suivant l'évolution de la gravure en fonction de l'énergie de bombardement des ions, les autres paramètres plasma étant maintenus constants (Fig. 3.5). On met ainsi en évidence une vitesse de gravure (verticale) constante en fonction de l'énergie (excepté une très légère augmentation de vitesse vers 70 eV probablement due à une excitation additionnelle de plasma à partir de la polarisation RF du porte-substrat) et une évolution de l'anisotropie en marche d'escalier. Ces résultats confirment les résultats expérimentaux précédents et valident à leur tour la nature multi-couches de l'adsorption du fluor sur le silicium (vitesse de gravure indépendante de l'énergie de bombardement des ions).

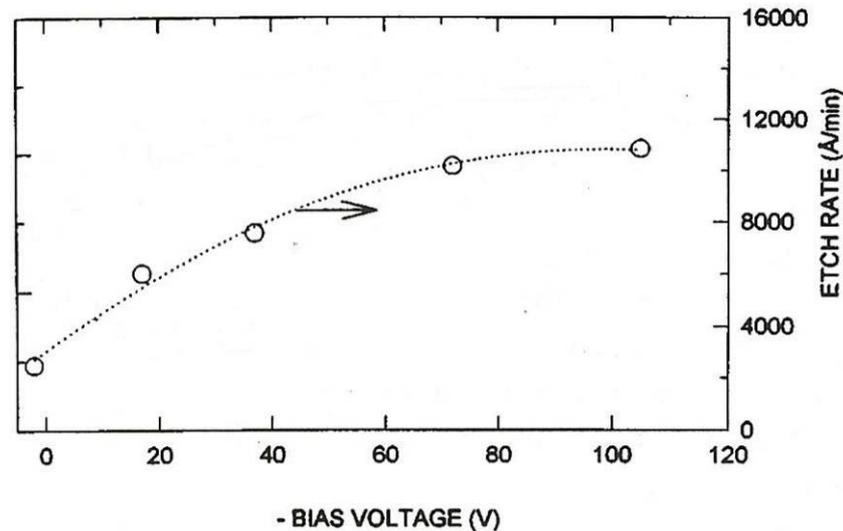


**Figure 3.5.** Évolution de l'anisotropie et de la vitesse de gravure du Si en fonction de l'énergie de bombardement ionique (à partir de la référence [42]).

### 3.1.2. Gravure du silicium dans les plasmas de chlore, de brome ou d'iode

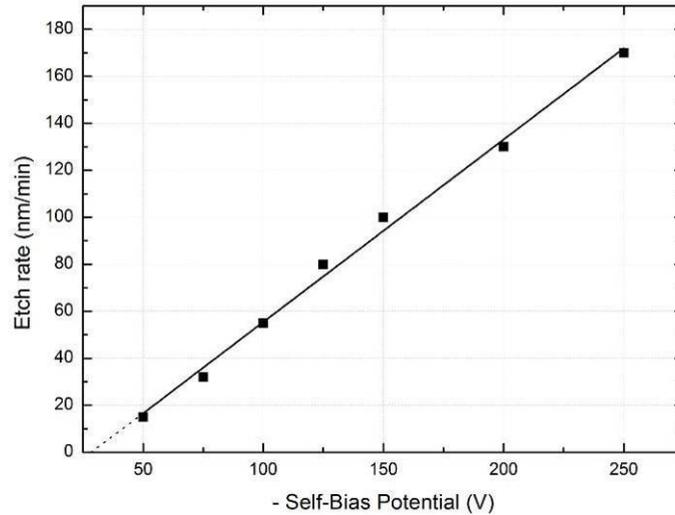
Le nombre d'études expérimentales de la gravure du silicium dans les plasmas de chlore, de brome et d'iode est bien inférieur au nombre des études menées dans les plasmas de fluor. De manière générale, les vitesses de gravure du Si dans les plasmas de chlore et de brome sont très différentes de celles obtenues dans les plasmas de fluor. La raison principale semble provenir de la nature mono-couche de l'adsorption des atomes de chlore, du brome et de l'iode sur le silicium. En effet, les calculs ont montré que les atomes de Cl à la surface du silicium, pour des raisons de taille, doivent franchir une barrière d'énergie très élevée pour pouvoir pénétrer dans le réseau cristallin de Si [43], d'où une adsorption de type mono-couche du chlore sur le silicium. Pour la même raison, on peut supposer que l'adsorption des atomes de brome et d'iode sur le silicium est aussi de type mono-couche. Dans ce cas d'une adsorption de type mono-couche, la cinétique de gravure plasma dépend alors de l'ensemble des paramètres de gravure.

Dans le cas du chlore, la Fig. 3.6 montre l'évolution de la gravure du silicium Si(100) dans un plasma de chlore en fonction de l'énergie de bombardement ionique [47]. On constate que la vitesse de gravure varie fortement avec ce paramètre, ce qui indique sans ambiguïté un comportement de type mono-couche. En effet, la comparaison des Figs. 3.5 et 3.6 pointe la grande différence entre un comportement de gravure de type multi-couches où la vitesse de gravure reste constante avec l'énergie des ions et un comportement de type mono-couche où la vitesse de gravure varie fortement.



**Figure 3.6.** Évolution de la vitesse de gravure du Si(100) en plasma de Cl<sub>2</sub> en fonction de la tension de polarisation[47].

Un second résultat relatif au chlore est celui obtenu dans une étude paramétrique de la gravure du silicium dans les mélanges d'halogènes X<sub>2</sub> / SF<sub>6</sub> de 0 et 100% [8] qui indique une gravure isotrope du silicium dans un plasma de chlore pur (0% SF<sub>6</sub>). D'après le modèle de *Petit et Pelletier*, ce résultat impose un recouvrement  $\theta$  en Cl sur la surface Si(100) supérieur au recouvrement critique  $\theta_c$  ( $\theta > \theta_c$  avec  $\theta_c = 3/4$ ). Ce résultat a été confirmé par Szabo *et al.* [36] qui ont montré que le recouvrement en adatoms de chlore à partir de chlore atomique sur la surface Si(100) ralentit au-dessus de 1,5 mono-couche SiCl, soit  $\theta = 3/4$  (1 mono-couche SiCl =  $6.98 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  correspond à un recouvrement  $\theta = 1/2$ ). Ce résultat a par ailleurs été confirmé par la simulation de Humbird et Graves [48] qui prédit un taux de recouvrement pendant gravure entre 1,5 et 2 mono-couches SiCl, c'est-à-dire un recouvrement  $\theta$  compris entre 3/4 et 1. Tous ces résultats confirment la nature mono-couche du système Cl / Si et sont en tous points cohérents avec les déductions du modèle de gravure plasma.



**Figure 3.7.** Évolution de la vitesse de gravure du Si(100) en plasma de Br<sub>2</sub> en fonction de la tension de polarisation [49].

Dans le cas du brome, la Fig. 3.7 montre l'évolution de la gravure du silicium Si(100) dans un plasma de brome en fonction de l'énergie de bombardement ionique [49]. Comme pour le chlore, la vitesse de gravure varie fortement avec ce paramètre, d'où un comportement de type mono-couche du système Br/Si. Cette étude indique aussi que la gravure du silicium en plasma de brome est toujours anisotrope, résultat confirmé dans l'étude sur les plasmas de mélanges d'halogènes [8]. Ce résultat est important car l'absence de gravure spontanée semble indiquer que le recouvrement  $\theta$  en brome reste toujours inférieur au recouvrement critique  $\theta_c$  ( $\theta < \theta_c$ ) quelles que soient les conditions opératoires.

Dans le cas de l'iode, l'étude de la gravure du silicium dans les plasmas de mélanges I<sub>2</sub> / SF<sub>6</sub> a montré que le silicium n'est pas gravé dans les plasmas d'iode pur [8].

En résumé, l'étude de la gravure du Si(100) dans les plasmas d'halogènes a montré les différences de cinétiques de gravure et d'anisotropies. En particulier, l'adsorption de Cl, Br et I sur le Si est de type mono-couche, tandis que l'adsorption de fluor est de type multi-couches. La gravure du silicium est isotrope dans les plasmas de fluor et de chlore, anisotrope dans les plasmas de brome, et nulle dans les plasmas d'iode.

### 3.2. Gravure des éléments de la colonne IV dans les plasmas d'halogènes

Après la gravure du silicium dans les plasmas d'halogènes, on s'intéresse maintenant à celle des éléments de la colonne IV qui cristallisent, comme le silicium, selon une structure diamant, c'est-à-dire principalement le diamant et le germanium, puisque l'étain cristallise à température ambiante sous la phase tétragonale  $\beta$ -Sn, et que la phase diamant  $\alpha$ -Sn n'est stable qu'aux températures inférieures à 13°C, d'où l'absence de résultats expérimentaux de gravure pour l'étain. Le récapitulatif des résultats expérimentaux de gravure de ces matériaux dans les plasmas d'halogènes, par comparaison avec la

gravure du silicium, servira de base pour tirer les conclusions sur les comportements de gravure des différents systèmes chimiques.

### 3.2.1. Gravure du diamant

Parmi les éléments de la colonne IV, le carbone sous forme diamant est la plus petite structure cristalline de ce type. L'absence de publications relatives à la gravure du diamant dans les plasmas d'halogènes s'explique par le fait que les halogènes ne gravent pas le diamant, et ce, bien que l'étude de l'équilibre thermodynamique du système fluor/diamant ait montré que  $\text{CF}_4$  en constitue l'état final stable (cf. Chapitre 4).

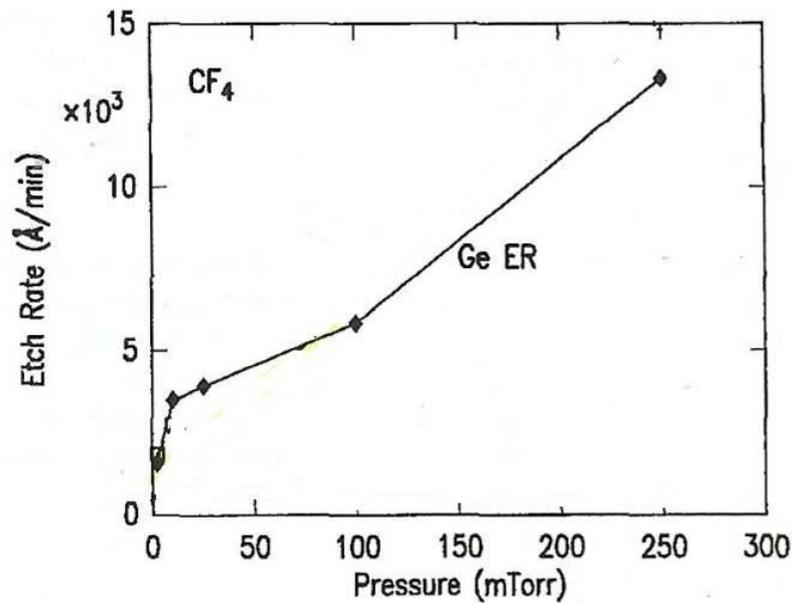
En fait, les seuls résultats expérimentaux disponibles concernent l'adsorption des halogènes sur le diamant. Deux études expérimentale [50] et théorique [51] d'adsorption d'atomes de Cl sur le diamant C(100) montrent que le taux de recouvrement en adatoms de Cl est inférieur à 1/2. On pourrait comparer ce cas avec celui de la gravure du silicium en plasma d'iode.

En revanche, la situation concernant la gravure de diamant par le fluor semble plus complexe. En effet, dans la même étude que celle relative à l'adsorption d'atomes Cl sur la surface C(100), les auteurs ont montré que le taux de recouvrement en adatoms de F peut atteindre une valeur supérieure à 3/4, voire même supérieure à 1 selon le résultat de Yamada *et al.* après une forte exposition de fluor F [52]. Clairement, au-delà de cette valeur, on pourrait trouver des paires de difluorure de carbone  $\text{CF}_2$  adsorbées en positions de proches voisins, c'est-à-dire en situation de désorption associative. De plus, l'étude thermodynamique du système diamant / fluor indique que le diamant est transformé en graphite [14] et le fluor est bien connu pour réagir avec le graphite pour donner un fluorure [53]. Autrement dit, toutes les conditions sont *a priori* favorables à la gravure du diamant par le fluor F. Aussi, l'impossibilité de graver le diamant est certainement due à des raisons de cinétiques, liées par exemple à une énergie d'activation très élevée de formation des produits de réaction, en raison de la forte énergie (3,6 eV) des liaisons C-C dans le diamant. En réalité, la formation de tétrafluorure de silicium  $\text{SiF}_4$  est plus exothermique que celle de tétrafluorure de carbone  $\text{CF}_4$ , dont la production à partir de diamant est exothermique (200 kcal/mole, soit 8,6 eV / molécule), ce qui suppose la présence d'une barrière d'énergie à la formation de produits de réaction pour la gravure du diamant par le fluor [50]. Cela suggère que  $\text{F}_2$  est très probablement le produit principal de désorption de la gravure de diamant par F selon un mécanisme de désorption associative. Cette hypothèse est toutefois contraire de la conclusion de Freedman *et al.* [50] qui soutiennent que le fluor atomique F est le principal produit de désorption.

La très grande différence de comportement entre le diamant et le silicium dans les plasmas de fluor peut s'expliquer à partir de la différence des paramètres de maille de leurs structures cristallines et par des chemins réactionnels conditionnés par des aspects énergétiques. Aussi, il est intéressant, à ce stade

de réflexion, de faire le point sur les comportements de gravure, dans les plasmas d'halogènes, du germanium dont le paramètre de maille est comparable à celui du silicium.

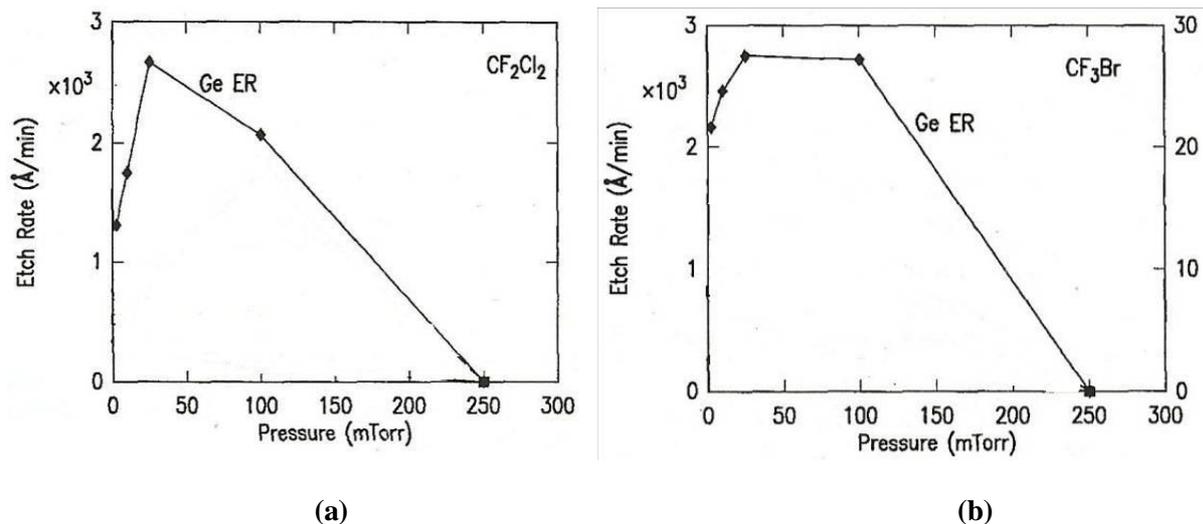
### 3.2.2. Gravure du germanium



*Figure 3.8. Vitesse de gravure du Ge poly-cristallin en fonction de la pression de CF<sub>4</sub> [54].*

Comme pour le silicium, la gravure du Ge dans les plasmas à base de fluor revêt un aspect prioritaire. Ainsi, l'étude de la gravure du Ge en plasma de CF<sub>4</sub> [54] montre à nouveau sur la Fig. 3.8 une dépendance à caractère linéaire de la vitesse de gravure du Ge avec la pression du plasma, ce qui indique la nature multi-couches de l'adsorption du fluor sur le germanium.

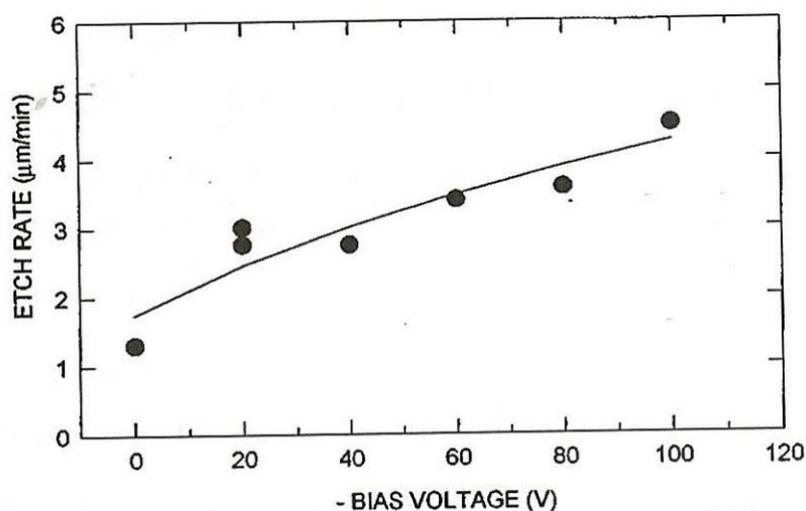
Dans la même publication, les auteurs font également une comparaison entre la cinétique de gravure du Ge en plasma de CF<sub>4</sub> et celles observées dans les plasmas de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub>Br (voir Fig. 3.9a et b). Il est facile de constater que l'évolution de la vitesse de gravure du Ge en fonction de la pression de plasma dans le cas de CF<sub>4</sub> est très différente des évolutions, très similaires, des vitesses de gravure obtenues dans les plasmas de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et de CF<sub>3</sub>Br, qui suivent plutôt l'évolution du courant de bombardement ionique.



**Figure 3.9.** Vitesse de gravure du Ge poly-cristallin en fonction de la pression du plasma :  
(a)  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  ; (b)  $\text{CF}_3\text{Br}$  [54].

Comme l'étude par spectroscopie d'émission optique montre la présence de brome atomique Br, mais pas de fluor F dans le plasma de  $\text{CF}_3\text{Br}$  [55], la différence des évolutions de vitesse de gravure du Ge relevée entre les Figs. 3.8 et 3.9 est probablement due à la différence de nature chimique des espèces réactives responsables de la gravure du germanium. On peut donc déduire des cinétiques de gravure observées que l'adsorption du fluor F sur le germanium est du type multi-couches, et que, au contraire, l'adsorption de Cl et Br est de type mono-couche. En revanche, il n'existe pas d'étude directe indiquant la pénétration du fluor F dans le réseau cristallin du germanium.

Un autre résultat par les mêmes auteurs, qui supporte l'hypothèse d'une adsorption de type multi-couches du fluor F sur Ge est l'indépendance de la vitesse de gravure en fonction du bombardement ionique [54]. Par ailleurs, une autre étude [56] montre que, au contraire, la vitesse de gravure du Ge en plasma de chlore  $\text{Cl}_2$  pur varie fortement en fonction de l'énergie de bombardement ionique (Fig. 3.10), comme dans le cas de la gravure de Si (Fig. 3.6), ce qui indique un comportement d'adsorption de type mono-couche du Cl sur le germanium. La même étude précise également la présence pendant la gravure de 2 mono-couches d'adatoms de Cl sur la surface Ge(100), valeur comparable avec celle de Cl sur Si(100).



**Figure 3.10.** Vitesse de gravure du Ge en plasma de  $Cl_2$  en fonction de l'énergie de bombardement ionique [56].

Enfin, l'anisotropie de gravure du Ge dans les plasmas d'halogènes a été examinée dans des études expérimentales montrant à nouveau une certaine similarité entre la gravure du Ge et celle du Si. La gravure du Ge par le fluor présente une forte composante de gravure spontanée [54], et la gravure par le chlore une composante spontanée plus réduite [57]. En revanche, la conclusion de l'anisotropie dans les plasmas de brome est incertaine, probablement anisotrope. Enfin, aucune étude de gravure du Ge dans les plasmas d'iode n'a été réalisée. Les résultats manquants (cf. récapitulatif ci-dessous) sur la gravure du Ge dans les plasmas de brome et d'iode seront complétés à partir des études de gravure effectuées dans le cadre de mon travail de thèse (cf. Chapitre 7).

### 3.2.3. Récapitulatif des résultats de la colonne IV

Les résultats expérimentaux sur le type mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des halogènes à la surface des éléments de la colonne IV et sur leurs comportements de gravure dans les plasmas d'halogènes sont résumés dans les Tableaux 3.I et 3.II avec, en exposant, les références les plus pertinentes. Les cases vides correspondent à l'absence de résultat publié ou à l'impossibilité de réaliser les expériences (cas de  $\alpha$ -Sn).

Élément	F	Cl	Br	I
Diamant	mono-couche <sup>[50]</sup>	mono-couche <sup>[50]</sup>		
Si	multi-couches <sup>[43]</sup>	mono-couche <sup>[43]</sup>	mono-couche <sup>[8]</sup>	mono-couche <sup>[8]</sup>
Ge	multi-couches <sup>[54]</sup>	mono-couche <sup>[58]</sup>	mono-couche <sup>[59]</sup>	mono-couche <sup>[60]</sup>
$\alpha$ -Sn				

**Tableau. 3.I.** Nature de l'adsorption des atomes d'halogènes sur les surfaces des éléments de la colonne IV de type diamant.

Composé	F	Cl	Br	I
Diamant	pas de gravure	pas de gravure		
Si	isotrope <sup>[8]</sup>	isotrope <sup>[8]</sup>	anisotrope <sup>[8]</sup>	pas de gravure <sup>[8]</sup>
Ge	isotrope <sup>[54]</sup>	isotrope <sup>[57]</sup>		
$\alpha$ -Sn				

*Tableau. 3.II. Caractéristiques de gravure des éléments de la colonne IV de type diamant dans les plasmas d'halogènes.*

### 3.3. Gravure des composés de type zinc-blende dans les plasma d'halogènes

#### 3.3.1. Gravure des composés III-V

La plupart des composés III-V, par exemple GaAs, InP, InSb..., cristallisent selon une structure de type zinc-blende, structure cristalline similaire à la structure de type diamant, sauf qu'elle est constituée de deux types d'atomes différents issus des colonnes III et V du tableau périodique. Une présentation plus détaillée sera effectuée dans le Chapitre 5.

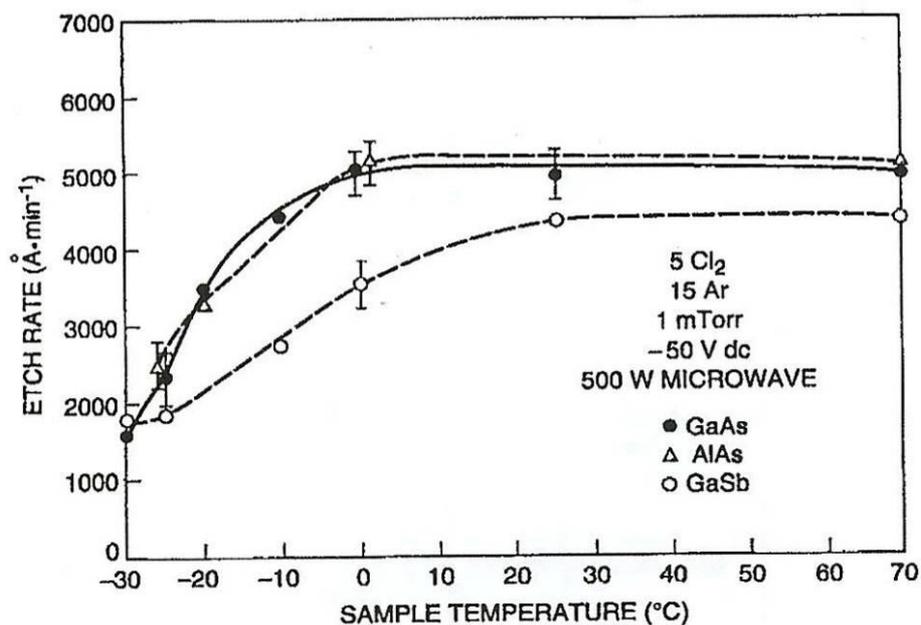
La gravure des composés (semi-conducteurs) III-V dans les plasmas d'halogènes résulte de la formation et de la désorption de produits de réaction de composition  $MX_3$ , dans lesquels X représente les atomes d'halogènes (F, Cl, Br ou I) et M les atomes de la colonne III et de la colonne V formant les composés III-V (par exemple, B, Ga, Al, In, P, As, Sb...). Cependant, tandis que les gaz fluorés peuvent être utilisés pour graver le silicium à grande vitesse, ils sont souvent inopérants pour les composés III-V en raison de la très faible pression de vapeur saturante de la plupart des fluorures  $MF_3$  des éléments des colonnes III et V. C'est pourquoi la gravure plasma des composés III-V s'effectue de préférence avec des gaz à base de chlore ou de brome.

En fait, comme la gravure du Si par le fluor, la gravure de GaAs par le chlore est l'exemple de gravure des composés III-V le plus typique, et donc le plus étudié pour identifier et comprendre les mécanismes réactionnels responsables de la gravure des composés III-V.

D'abord, comme partie d'une étude conjointe (avec Si et le diamant), Freedman et Stinespring [61] ont montré que l'adsorption d'atomes de Cl sur la surface de GaAs est de type multi-couches, et que les adatoms de Cl forment une couche d'espèces adsorbées  $GaCl_x$  et  $AsCl_x$ , similaire à la couche d'espèces adsorbées  $SiF_2$  et  $SiF_3$  formée lors de la gravure de Si par le fluor. L'épaisseur de cette couche est estimée de l'ordre de 20 à 30 Å à la température de 130 K, et elle est stable jusqu'à la température de 323 K (50°C). La composition chimique de cette couche et son épaisseur dépendent du flux d'halogène et de la température du substrat. Néanmoins, une vaste question posée dans cette publication, à savoir que si l'adsorption de type mono-couche du chlore sur le silicium a été expliquée par une barrière élevée d'énergie à la pénétration du Cl dans le réseau cristallin du Si, et compte tenu

de la forte similarité des paramètres de maille des structures cristallines de GaAs et Si, quel est donc le mécanisme responsable de la pénétration du chlore atomique dans le réseau cristallin de GaAs par comparaison avec le cas du Si ? En outre, cette pénétration du Cl reste incertaine car Ameen *et al.* indiquent que, dans le cas d'une gravure chimique pure, seules une ou deux mono-couches d'adatoms de Cl sont effectives [62-63], tandis que dans les conditions de gravure ionique réactive (pression de 50 mTorr et -100 V de polarisation), Pearton *et al.* [64] ont trouvé une pénétration de Cl jusqu'à 10 Å. Ces résultats contradictoires obligent à adopter une attitude circonspecte concernant la nature de l'adsorption de chlore atomique sur la surface de GaAs.

En ce qui concerne le comportement de gravure de GaAs, plusieurs études de la cinétique de gravure du GaAs en plasma de chlore montrent une forte dépendance de vitesse de gravure de GaAs avec la température de substrat [65-66]. Pearton *et al.* [67] ont retrouvé à nouveau la suppression brutale de la vitesse de gravure latérale de GaAs, AlAs et GaSb à basses température (-30°C) dans une décharge RCE (résonance cyclotronique électronique) de Cl<sub>2</sub>/Ar. Une gravure (verticale) complètement anisotrope est obtenue pour les trois matériaux à -30°C, tandis qu'aux températures supérieures à 20 °C, la gravure latérale est comparable à la gravure verticale (gravure presque isotrope). La Fig. 3.11 montre la dépendance de la température de la vitesse de gravure de GaAs, AlAs et GaSb.

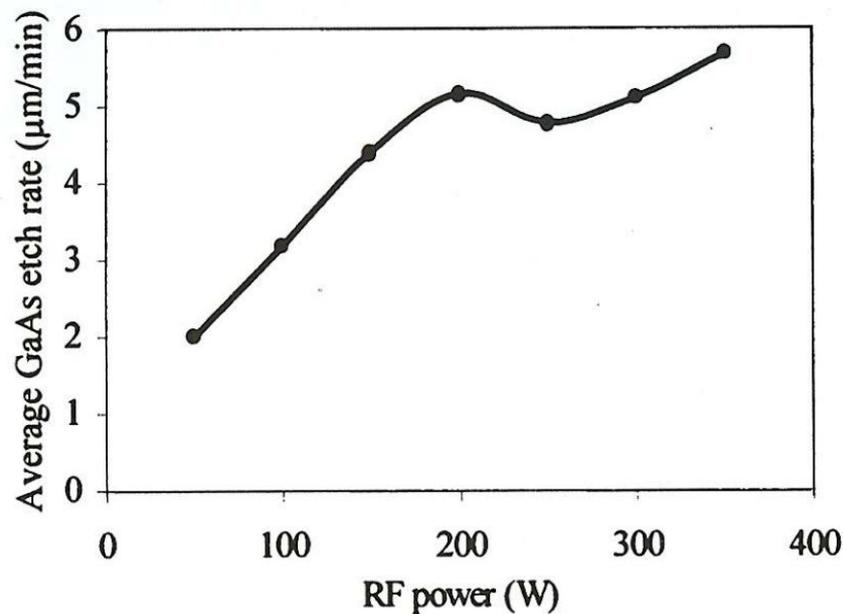


**Figure 3.11.** Vitesse de gravure de GaAs, AlAs et GaSb en fonction de la température du substrat dans une décharge RCE de Cl<sub>2</sub>/Ar à 1 mTorr, -50 V de polarisation continue, et 500 W de puissance micro-onde [67].

A l'évidence, l'évolution importante de vitesse de gravure verticale de GaAs en fonction de la température du substrat contraste fortement avec celle d'un système d'adsorption de type multi-couches, comme le système F/Si, où la vitesse de gravure verticale est indépendante de la température

du substrat [46,68]. La dépendance de la vitesse de gravure de GaAs en plasma de  $\text{Cl}_2$  pur en fonction de la température a été établie par Donnelly *et al.* [65], qui n'ont trouvé dans cette étude aucune preuve de la présence de Cl dans le réseau cristallin de GaAs.

L'évolution de la vitesse de gravure de GaAs en plasma de  $\text{Cl}_2$  en fonction de l'énergie de bombardement ionique a aussi été étudiée [69]. La Fig. 3.12 montre encore une forte dépendance de la vitesse de gravure de GaAs en plasma de  $\text{Cl}_2$  avec la polarisation RF, c'est-à-dire avec l'énergie de bombardement ionique. On observe une forte augmentation de la vitesse de gravure avec la puissance RF appliquée suivie d'une saturation.



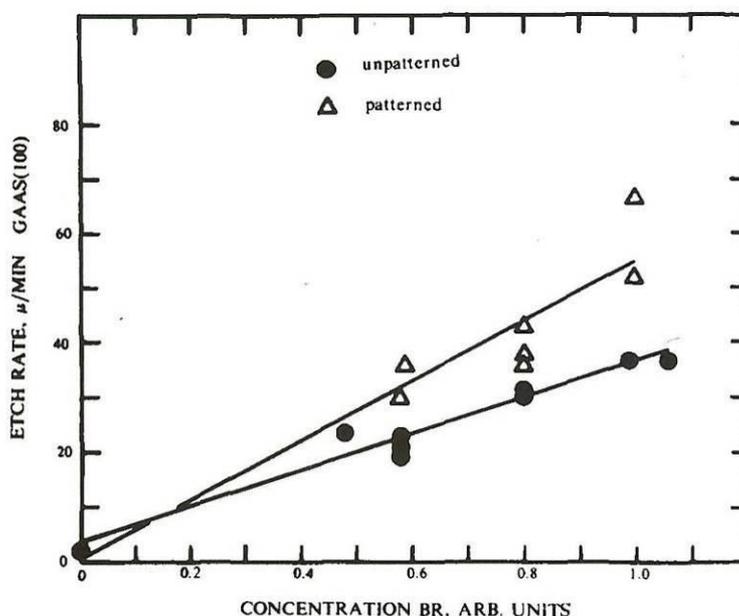
**Figure 3.12.** Vitesse de gravure de GaAs en plasma de  $\text{Cl}_2$  en fonction de la puissance RF de polarisation du porte-substrat (énergie de bombardement ionique) [69].

En résumé, et malgré un certain nombre de résultats contradictoires, les résultats de gravure de GaAs dans les plasmas de chlore témoignent fortement en faveur d'un comportement de type mono-couche.

Les autres composés du gallium tels que GaP et GaSb ont été gravés en plasma de chlore ( $\text{Cl}_2$ ) [70-71]. Les gravures sont isotropes et les cinétiques de gravure à peu près identiques, à paramètres plasma fixes.

En revanche, bien que les produits de réaction  $\text{MBr}_3$  des éléments des colonnes III et V avec le brome soient volatils, à ce jour, seul un nombre restreint d'études de gravure de composés III-V à base de gallium ont été menées en plasma de brome. Une première étude concerne la gravure de GaAs en plasma de brome pur [72]. Les résultats de cette étude ont démontré que la gravure est isotrope et que sa vitesse est très élevée (ordre de grandeur de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}/\text{min}$ ). Cette vitesse de gravure

semble également proportionnelle à la concentration d'atomes Br dans le plasma (Fig. 3.13), mais aucune évolution de vitesse de gravure en fonction des autres paramètres plasma n'est fournie.



**Figure 3.13.** Vitesse de gravure de GaAs en fonction de la concentration en atomes Br dans le plasma de brome [72].

Alors que les plasmas de chlore sont efficaces pour graver GaAs et les autres composés III-V du gallium, la faible volatilité de  $\text{InCl}_3$  (voir Chapitre 4) signifie que les plasmas de chlore sont mal adaptés à la gravure de InP et des autres composés III-V de l'indium. En effet, on peut améliorer le caractère volatil de  $\text{InCl}_3$  en chauffant le substrat au-dessus de  $130^\circ\text{C}$  pour favoriser sa désorption, mais ce n'est pas toujours une solution pratique. Donnelly *et al.* [65] ont annoncé une vitesse de gravure de  $10 \mu\text{m}/\text{min}$  de InP en plasma de  $\text{Cl}_2$  dans une gamme de pression de 50 mTorr à 1 Torr. L'énergie d'activation, de 1,5 eV, a été également déterminée et cette valeur correspond à la valeur de sublimation de  $\text{InCl}_3$  (1,6 eV), à partir de laquelle McNevin a tiré la conclusion que la sublimation de  $\text{InCl}_3$  est l'étape limitante de la gravure de InP en plasma de chlore [73]. L'étude de l'équilibre thermodynamique du système chlore/InP sera effectuée et présentée dans le chapitre suivant (Chapitre 4). Dans les décharges basse pression, la vitesse de gravure de InP en plasma de chlore est encore élevée, mais considérablement inférieure aux  $2,7 \mu\text{m}/\text{min}$  obtenus à 2 mTorr de mélange  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  et 500 W de puissance de micro-onde. En outre, la cinétique de gravure de InP en plasma de chlore possède les caractéristiques d'une gravure de type mono-couche, dans laquelle la vitesse de gravure verticale dépend de la température du substrat et de l'énergie de bombardement ionique, comme le montrent les Figs. 3.14 et 3.15.

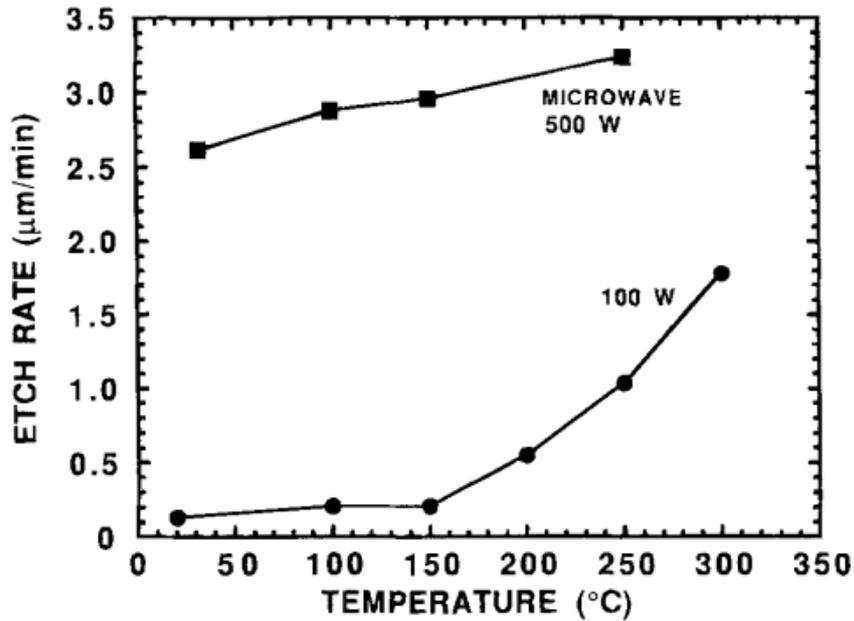


Figure 3.14. Vitesse de gravure de InP en plasma de  $Cl_2/Ar$  en fonction de la température [74].

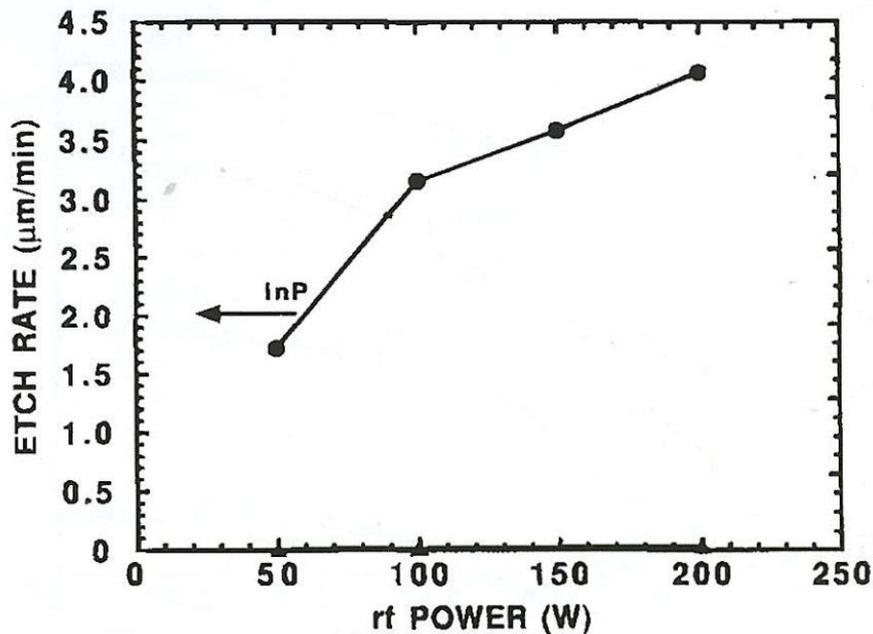


Figure 3.15. Vitesse de gravure de InP en plasma de  $Cl_2/Ar$  en fonction de l'énergie de bombardement ionique [74].

Contrairement aux plasmas de chlore, les plasmas de brome ou d'iode sont très adaptés à la gravure des composés III-V contenant de l'indium, en raison de la bonne volatilité des bromures et iodures d'indium. Cependant, à ce jour, il n'existe qu'un nombre très limité de ces études, surtout dans les plasmas de brome ou d'iode pur, car la plupart des études de gravure de InP ont été effectuées dans les plasmas de HBr et de HI. Toutefois, Takimoto *et al.* [75] ont annoncé une gravure isotrope de InP en plasma de brome et Flanders *et al.* [76] ont montré une gravure anisotrope de InP en plasma d'iode.

### 3.3.2. Gravure du SiC

La structure cristalline du poly-type 3C-SiC du carbure de silicium est une structure de type zinc-blende constituée à parts égales d'atomes de carbone et de silicium, éléments appartenant tous deux à la colonne IV de tableau périodique. Comme pour les autres éléments de la colonne IV, les premières études de gravure de SiC ont été effectuées dans les plasmas à base de fluor. Flemish *et al.* [77] ont montré une gravure isotrope du 3C-SiC en plasma de SF<sub>6</sub> à basse énergie de bombardement ionique (porte-substrat polarisé à - 8 V). Ensuite, une étude de gravure du 3C-SiC en plasma de SF<sub>6</sub> par Lanois *et al.* [78] a montré une forte dépendance de la vitesse de gravure en fonction de l'énergie de bombardement ionique, comme indiqué sur la Fig. 3.17. Le rôle important de l'énergie de bombardement ionique dans la gravure du 3C-SiC est confirmée par d'autres études [77,79]. Ces résultats concordent pour indiquer que le comportement de gravure du SiC dans les plasmas à base de fluor est de type mono-couche.

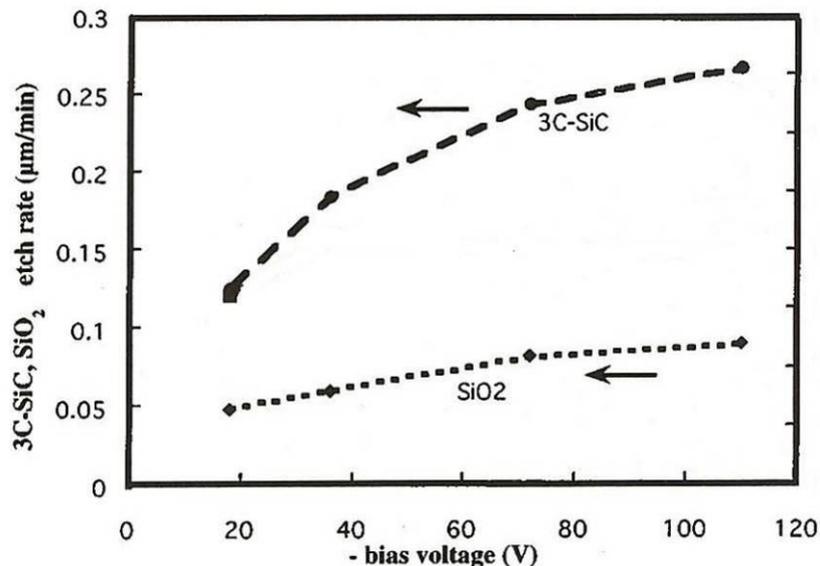


Figure 3.17. Vitesse de gravure du 3C-SiC et de SiO<sub>2</sub> en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> en fonction de l'énergie de bombardement ionique [78].

En réalité, la gravure en plasma de fluor d'un autre poly-type du carbure de silicium, 6H-SiC, qui cristallise sous forme hexagonale, montre également des comportements similaires, dans lesquels la gravure est isotrope et la vitesse de gravure dépend de l'énergie de bombardement ionique [80]. En outre, la gravure du SiC dans les plasmas à base de chlore, qui nécessite une assistance ionique, est anisotrope [80].

### 3.3.3. Récapitulatif des résultats des composés III-V

Les résultats expérimentaux sur le type mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des halogènes à la surface des composés III-V et sur leurs comportements de gravure dans les plasmas d'halogènes

sont résumés dans les Tableaux 3.III et 3.IV avec, en exposant, les références les plus pertinentes. Les cases vides correspondent à l'absence de résultat publié.

Composé	F	Cl	Br	I
BN				
3C-SiC	mono-couche <sup>[78]</sup>	mono-couche <sup>[80]</sup>		
BP				
BAs				
GaP				
AlP				
GaAs	multi-couches <sup>[81-82]</sup>	mono-couche <sup>[61]</sup>	mono-couche <sup>[83]</sup>	mono-couche <sup>[84-85]</sup>
AlAs	multi-couches <sup>[82]</sup>			
InP		mono-couche <sup>[86]</sup>		
InAs	multi-couches <sup>[82]</sup>			mono-couche <sup>[85,87]</sup>
GaSb				
AlSb				
InSb				mono-couche <sup>[88]</sup>

*Tableau. 3.III. Nature de l'adsorption des atomes d'halogènes sur le 3C-SiC et les composés III-V de type zinc-blende.*

Composé	F	Cl	Br	I
BN		anisotrope <sup>[89]</sup>		
3C-SiC	isotrope <sup>[78]</sup>	anisotrope <sup>[80]</sup>		
BP				
BAs				
GaP				
AlP				
GaAs		isotrope <sup>[65,67,90]</sup>	isotrope <sup>[72]</sup>	pas de gravure <sup>[84,91]</sup>
AlAs				
InP		isotrope <sup>[65]</sup>	isotrope <sup>[75]</sup>	anisotrope <sup>[76]</sup>
InAs		isotrope <sup>[92]</sup>		anisotrope <sup>[92]</sup>
GaSb		isotrope <sup>[90,93]</sup>		
AlSb				
InSb				isotrope <sup>[94]</sup>

*Tableau. 3.IV. Caractéristiques de gravure des composés III-V et du SiC de type zinc-blende dans les plasmas d'halogènes.*

### 3.4. Conclusion sur la bibliographie

La bibliographie des résultats expérimentaux de gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas d'halogènes représente une part importante de mon travail de thèse. La recherche bibliographique a été principalement concentrée sur l'anisotropie et les cinétiques de gravure, et leurs évolutions en fonction des conditions opératoires (pression, densité de courant et énergie du bombardement ionique, température) et, en second lieu, sur les études d'adsorption des halogènes sur les surfaces. A partir des résultats expérimentaux, on a pu tirer des conclusions sur la nature de l'adsorption des atomes d'halogènes sur les surfaces et sur les différents comportements de gravure en se référant au modèle de *Petit et Pelletier*.

Bien que les composés III-V et le 3C-SiC, qui cristallisent selon une structure de type zinc-blende, soient de nature plus complexe (constitué de deux types d'atomes) que celle des éléments de la colonne IV (constitué d'un seul type d'atome), il est facile de constater, à partir de leurs tableaux respectifs, qu'il existe entre eux des relations de similitude, quant à la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des atomes d'halogènes et à leurs comportements de gravure, suivant les paramètres de maille de leurs structures cristallines et la taille des atomes d'halogènes.

Dans le déroulement de mon travail de thèse, le panorama général des travaux expérimentaux de gravure rassemblés dans ce chapitre nous a permis, d'une part, de dérouler le fil directeur à suivre pour l'extension du modèle de *Petit et Pelletier* à la gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V (Chapitre 5) et d'identifier les résultats expérimentaux manquants, en particulier pour ce qui concerne les éléments de la colonne IV, afin de combler ces lacunes (Chapitre 7) pour une validation aussi large que possible du modèle.



## 4. Aspects thermodynamiques de la gravure

Les résultats expérimentaux qui sont présentés dans le chapitre précédent ont montré la complexité de gravure de différents matériaux dans les plasmas d'halogènes. Aussi, les études menées en gravure plasma devraient généralement inclure, dans un souci de compréhension, des études d'équilibres thermodynamiques des systèmes étudiés, ce qui n'est pas le cas. A titre d'exception, une prédiction thermodynamique de la gravure chimique de GaAs et InP en plasma de chlore a été effectuée en vue de comparaison avec les résultats expérimentaux [73]. Récemment, KOO Min a également effectué une étude thermodynamique à basse pression (pression totale de 1 mTorr) du système silicium / fluor dans son travail de thèse [31]. Comme mentionné dans le chapitre 2, les deux conditions nécessaires à la gravure chimique spontanée sont d'abord, l'existence de produits de réaction volatils et, deuxièmement, la stabilité de ces espèces à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, la connaissance de l'état final d'un système peut donner des indications très utiles, en particulier sur les produits de réaction finaux et leur volatilité.

Le principe du calcul des paramètres d'un équilibre chimique complexe dans les systèmes polyphasés repose sur la minimisation, soit de l'enthalpie libre globale (énergie de Gibbs) du système lorsqu'on opère à pression constante, soit de son énergie libre globale (énergie de Helmholtz), lorsqu'on opère à volume constant. En effet, dans des conditions définies de température et de pression ou volume, la valeur de cette fonction est minimale lorsque le système a atteint son état d'équilibre. Pour effectuer le calcul de minimisation de cette fonction dont on ne connaît pas la valeur absolue, on évalue ses variations en fonction de la composition du système considéré.

Bien entendu, dans l'hypothèse où de nombreuses réactions d'équilibre peuvent avoir lieu simultanément, seul un traitement numérique est possible. Aussi, les études qui suivent ont été effectuées par Thermodata [14], l'une des banques de données mondiales permettant de prendre en compte tous les composés chimiques envisageables et répertoriés, qui dispose en outre des logiciels spécialisés capables de prendre en charge les calculs de systèmes polyphasés complexes.

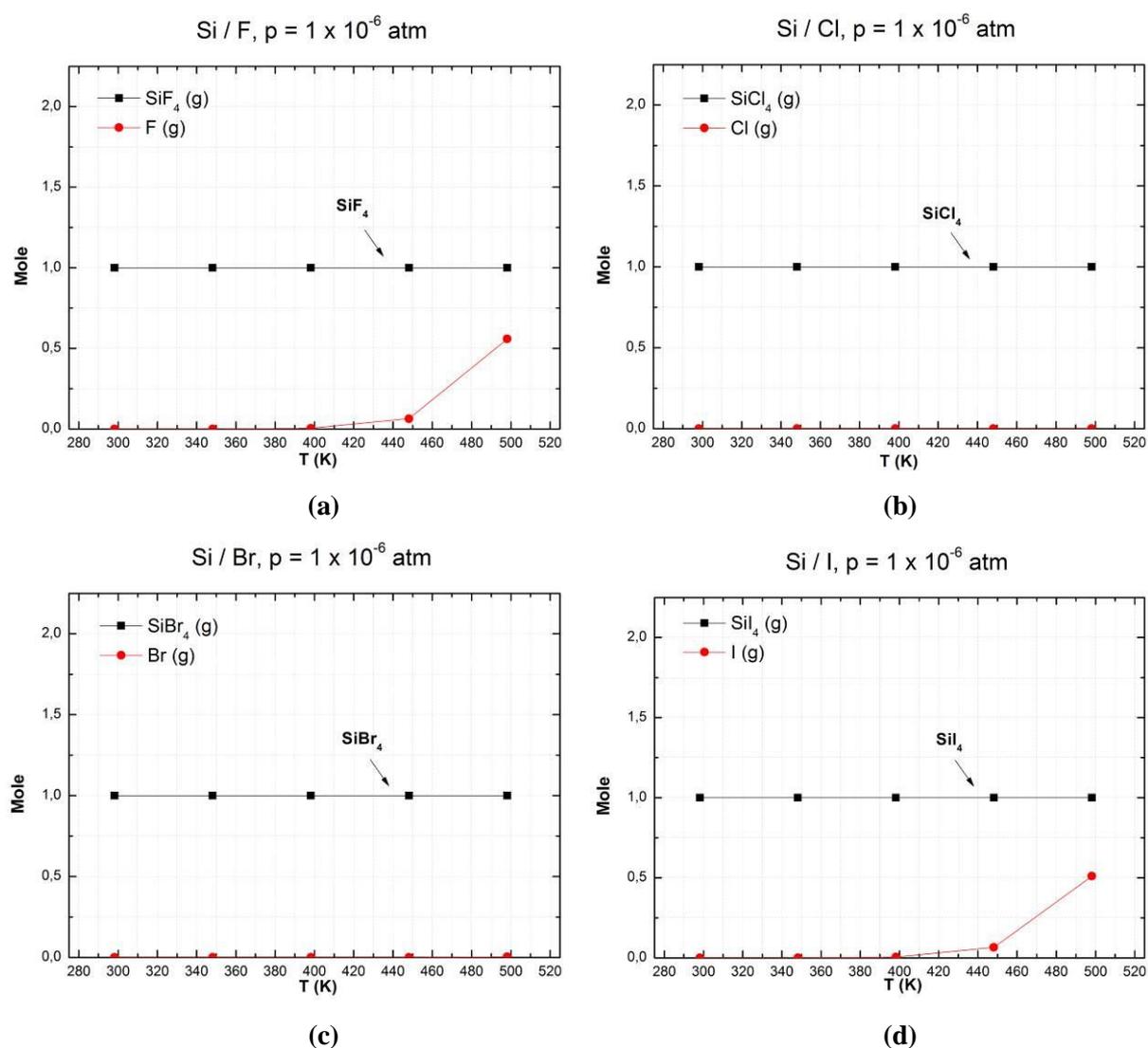
Dans le cadre de mon travail de thèse, l'objectif est d'effectuer les études d'équilibres thermodynamiques relatifs aux systèmes "éléments de la colonne IV / halogènes" et aux systèmes "composés III-V / halogènes". Pour ces études, les conditions opératoires choisies, qui correspondent sensiblement aux conditions expérimentales de gravure plasma, sont une pression totale constante de  $10^{-6}$  atmosphère et des compositions initiales avec très fort excès d'halogène puisque, dans un procédé de gravure par plasma, on délivre un flux continu d'halogène et les produits de réactions sont éliminés par pompage au fur et à mesure de leur formation. Le domaine de température exploré est compris entre 298 K (température ambiante) et 498 K.

## 4.1. Équilibres thermodynamique des systèmes chimiques "colonne IV / halogènes"

### 4.1.1. Systèmes "silicium / halogènes"

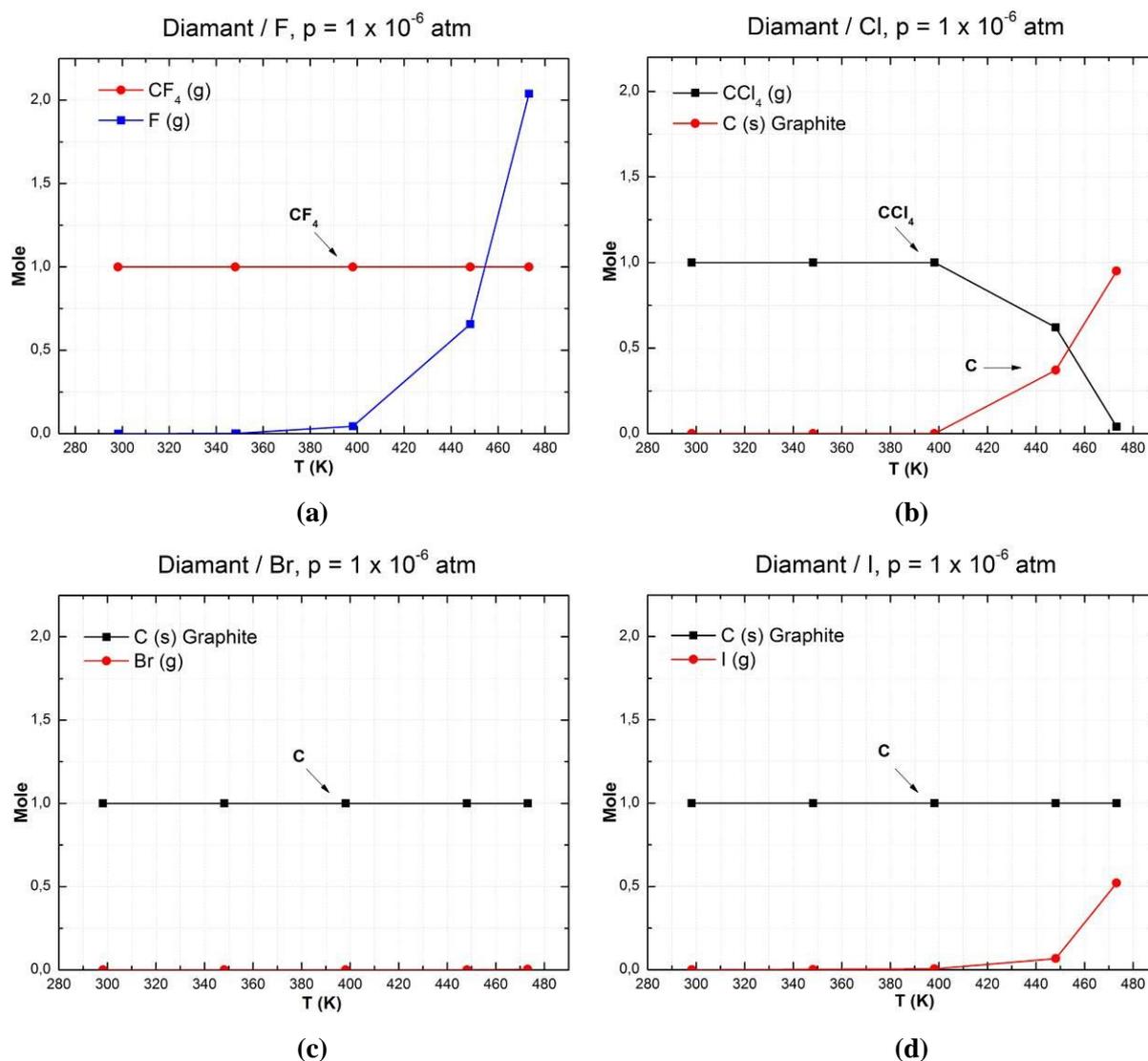
Les résultats de l'équilibre thermodynamique des systèmes silicium / halogènes sont présentés sur la Fig. 4.1. Ces études ont été effectuées avec composition initiale avec un très fort excès d'halogène (*e.g.* 100 moles d'halogène moléculaire pour une mole de silicium). Il existe donc un grand nombre de moles de gaz d'halogène moléculaire ( $\sim 98$  moles) qui ne participent pas aux réactions, et ne sont donc pas mentionnés dans les figures.

Il est facile de constater que  $\text{SiX}_4$  est le produit final stable des systèmes silicium / halogènes.



**Figure. 4.1.** Composition molaire à l'équilibre thermodynamique des systèmes Si / halogènes X à  $10^{-6}$  atmosphère en fonction de la température : a) Si / F ; b) Si / Cl ; c) Si / Br ; d) Si / I.  
La composition molaire initiale du système est : Si = 1 et X = 100 moles  $\text{X}_2$ .

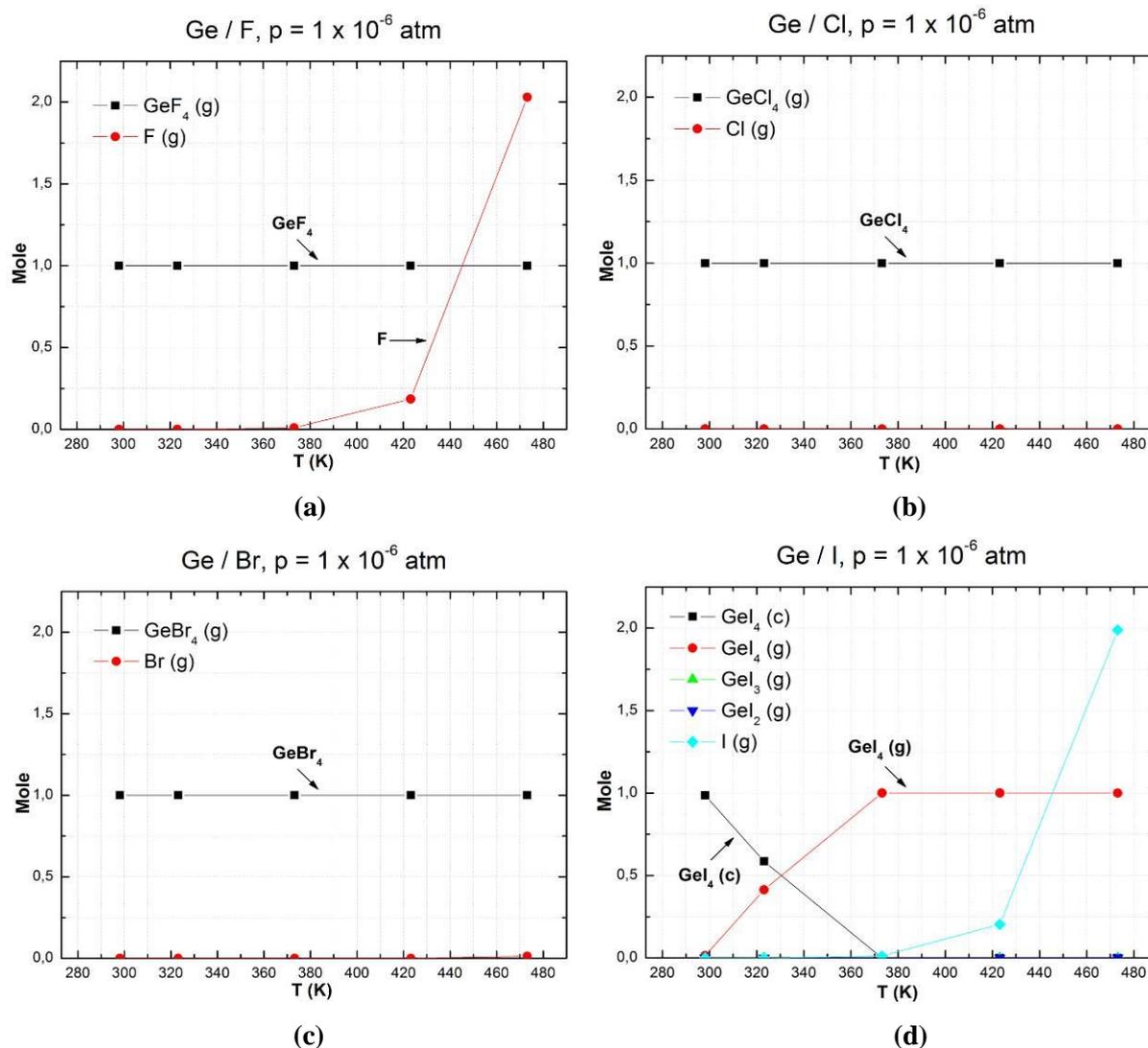
### 4.1.2. Systèmes “diamant / halogènes”



**Figure. 4.2.** Composition molaire à l'équilibre thermodynamique des systèmes diamant / halogènes  $X$  à  $10^6$  atmosphère en fonction de la température : a) C / F ; b) C / Cl ; c) C / Br ; d) C / I.  
La composition molaire initiale du système est :  $C = 1$  et  $X = 1\ 000$  moles  $X_2$ .

L'équilibre thermodynamique des systèmes diamant / halogènes est différent de celui des systèmes silicium / halogènes. Dans le cas du diamant en présence de fluor,  $CF_4$  est le produit final stable (avec un peu de fluor atomique). En présence de chlore,  $CCl_4$  est le produit final stable jusqu'à 400 K. Au-delà cette température, le diamant est transformé en graphite et la réaction est quasi-totale. En présence de Br et I, le diamant est transformé en graphite dans toute la gamme de température et ne forme pas de composés halogénés.

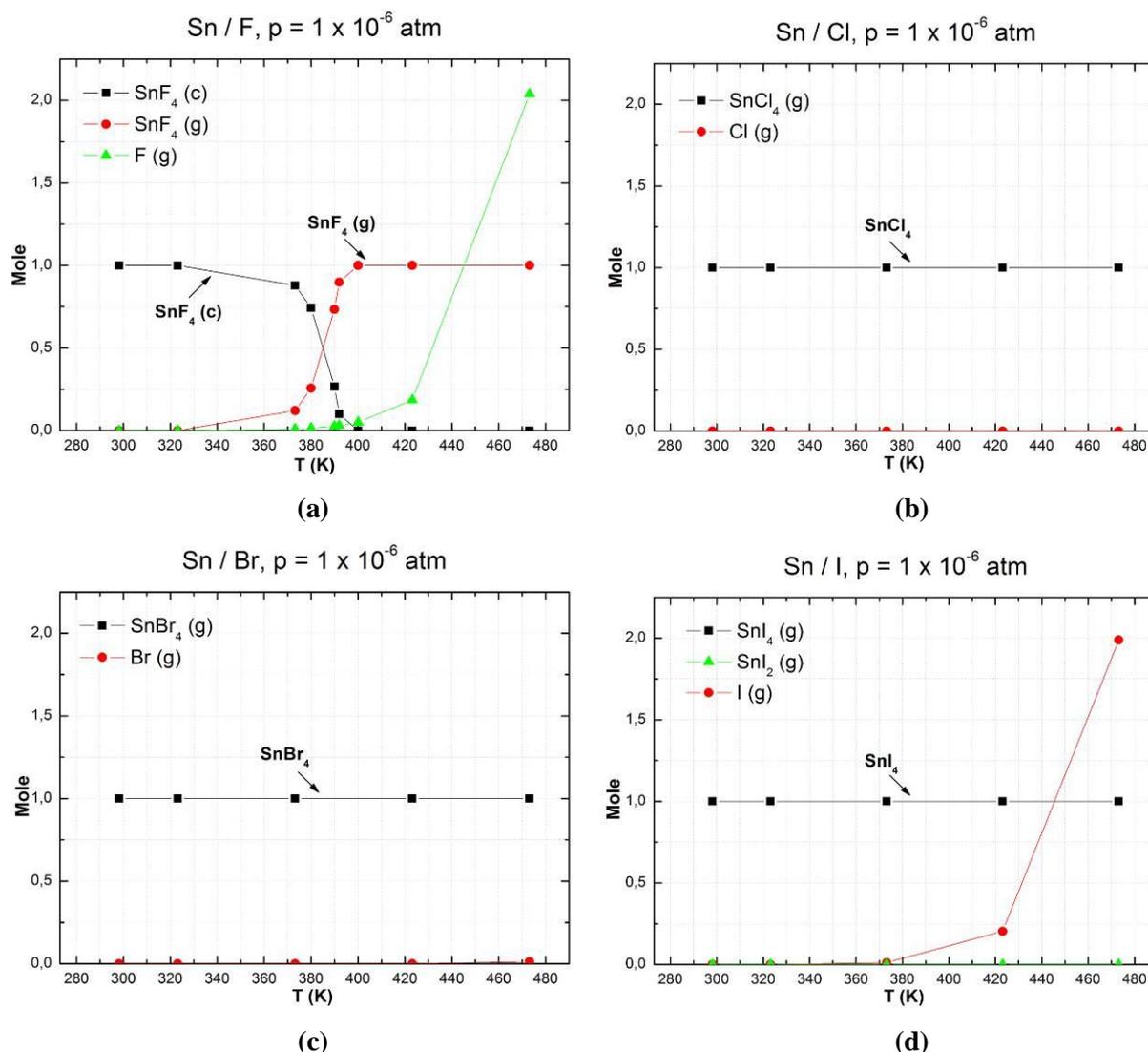
### 4.1.3. Systèmes “germanium / halogènes”



**Figure. 4.3.** Composition molaire à l'équilibre thermodynamique des systèmes Ge / halogènes X à  $10^{-6}$  atmosphère en fonction de la température : a) Ge / F ; b) Ge / Cl ; c) Ge / Br ; d) Ge / I. La composition molaire initiale du système est : Ge = 1 et X = 1 000 moles  $X_2$ .

Il est facile de constater que  $\text{GeX}_4$  est bien le produit final stable avec tous les halogènes. Cependant, dans le cas du système Ge / I,  $\text{GeI}_4$  est trouvée sous forme condensée à température ambiante (Fig. 4.3d). Lorsque la température croît, il y a passage d'une fraction de  $\text{GeI}_4$  condensé à  $\text{GeI}_4$  gazeux et, au de-là 373 K,  $\text{GeI}_4$  se trouve entièrement sous forme gazeuse. Ce résultat montre que la pression de vapeur saturante est faible à basse température et que  $\text{GeI}_4$  n'est pas volatil à température ambiante. Il convient enfin de noter que les produits de réaction intermédiaires dans ces systèmes n'apparaissent pas ou sont négligeables.

#### 4.1.4. Systèmes "étain / halogènes"



**Figure. 4.4.** Composition molaire à l'équilibre thermodynamique des systèmes Sn / halogènes X à  $10^{-6}$  atmosphère en fonction de la température : a) Sn / F ; b) Sn / Cl ; c) Sn / Br ; d) Sn / I. La composition molaire initiale du système est : Sn = 1 et X = 1 000 moles  $X_2$ .

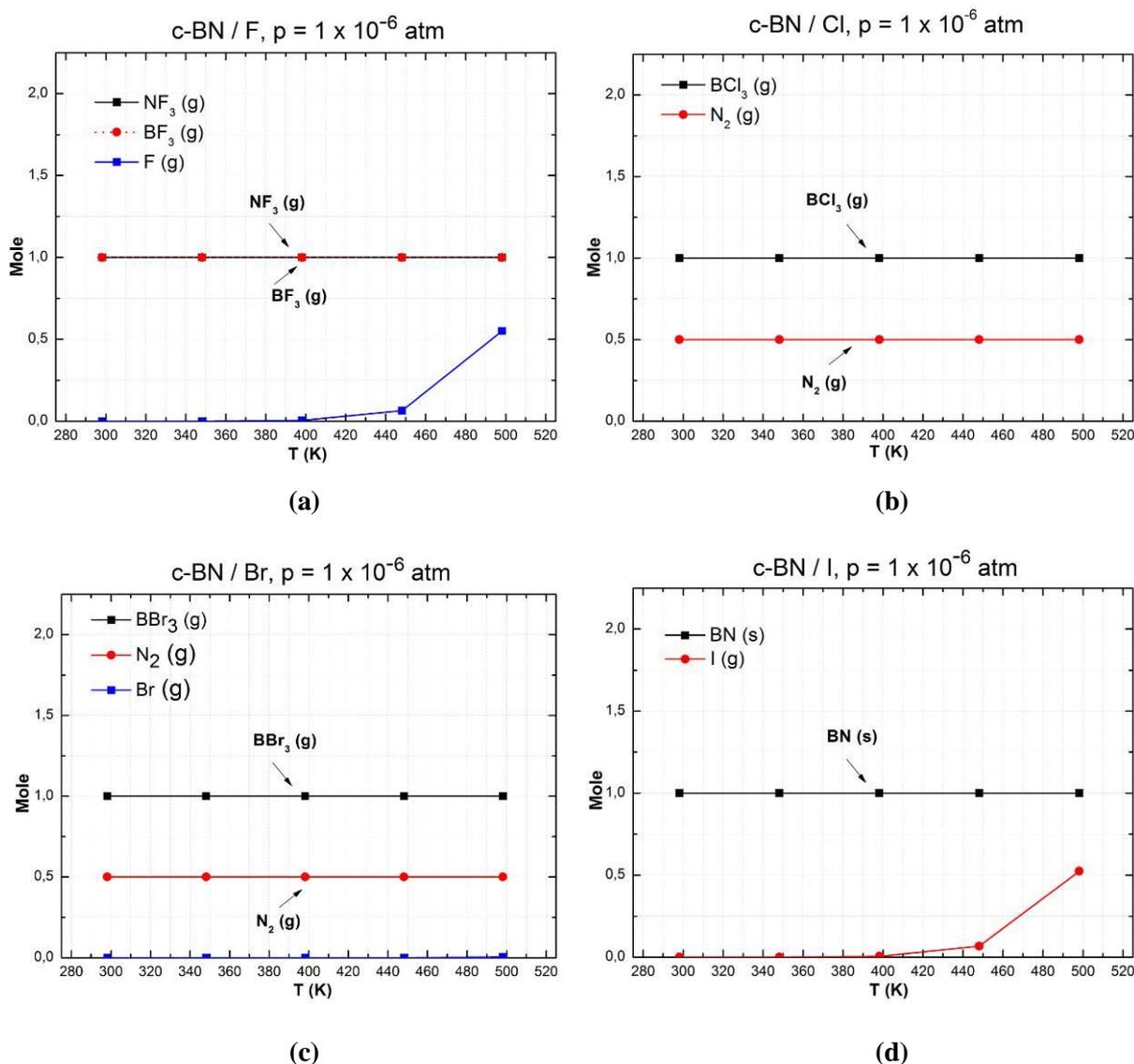
Comme pour les systèmes chimiques précédents, l'état final stable des systèmes Sn / halogènes est  $\text{SnX}_4$ . La situation du système Sn / F est similaire à celle de Ge / I : En effet,  $\text{SnF}_4$  est d'abord trouvé sous forme condensée à basse température. Au-delà 400 K, il est en totalité sous forme gazeuse. Enfin, aucun produit de réaction intermédiaire n'apparaît dans ces systèmes.

#### 4.2. Équilibres thermodynamique des systèmes chimiques "composés III-V / halogènes"

Les études thermodynamiques ont été effectuées pour les systèmes des matériaux de la colonne IV et les gaz d'halogènes. Elles ont montré clairement que  $\text{MX}_4$ , où M est diamant, Si, Ge ou Sn et X est F, Cl, Br ou I, est bien le produit final auquel on doit arriver, sauf le cas du diamant / Br et le diamant / I. Il convient de faire les études similaires avec les systèmes des composés III-V qui cristallisent sous

forme de structure zinc-blende, et les gaz d'halogènes. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur quatre composés typiques, c-BN, GaAs, InP et InSb. Comme les études précédentes, nous tracerons l'équilibre de composition en fonction de la température pour des systèmes de 100 moles de gaz d'halogènes moléculaires et 1 moles de c-BN, GaAs, InP ou InSb à la pression fixée à  $1 \times 10^{-6}$  atm.

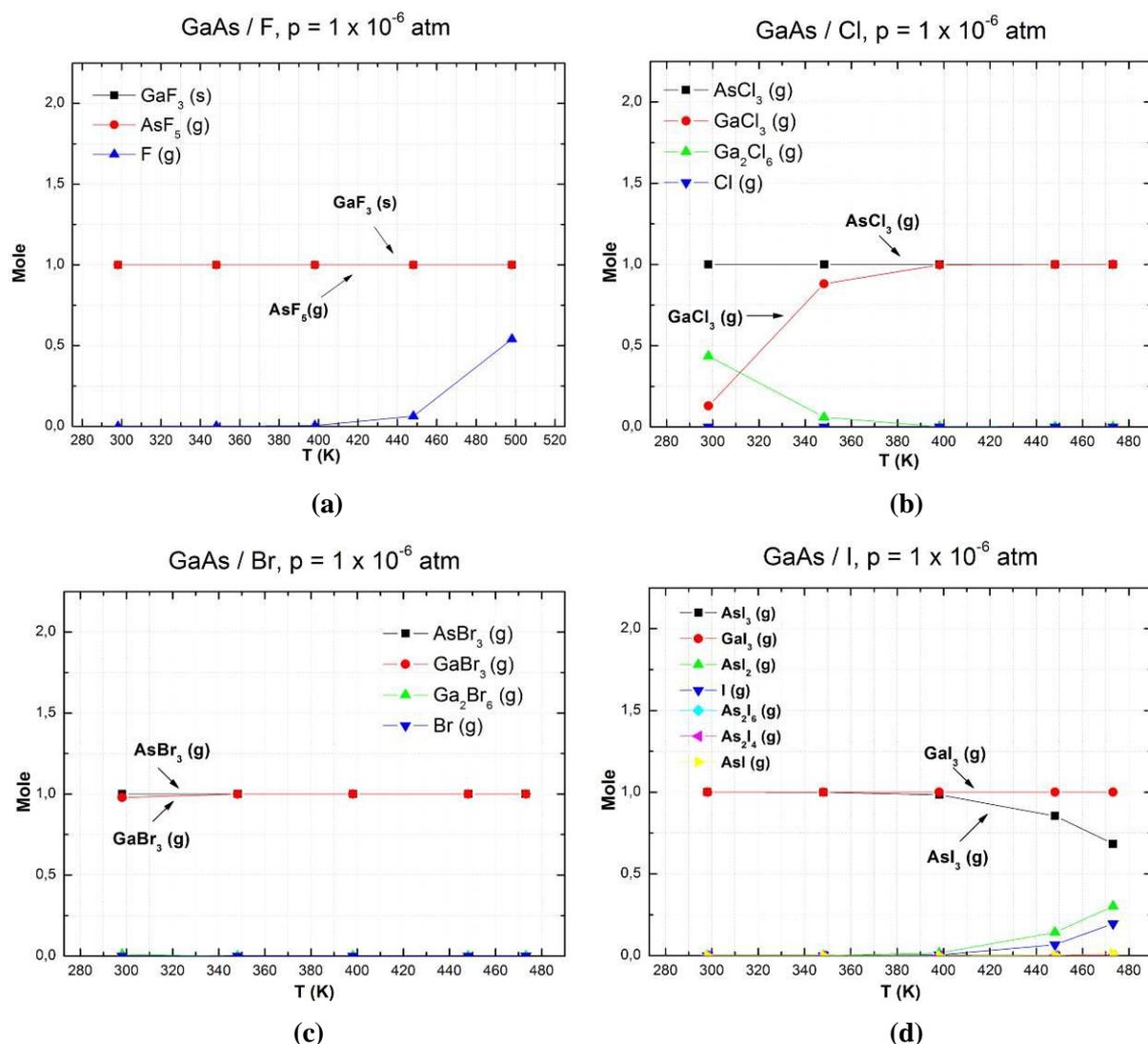
#### 4.2.1. Systèmes "c-BN / halogènes"



**Figure. 4.5.** Composition molaire à l'équilibre thermodynamique des systèmes c-BN / halogènes X à  $10^{-6}$  atm. en fonction de la température : a) BN / F ; b) BN / Cl ; c) BN / Br ; d) BN / I. La composition molaire initiale du système est : BN = 1 et X = 100 moles  $\text{X}_2$ .

La Fig. 4.5a montre que  $\text{BF}_3$  et  $\text{NF}_3$  sont les produits finaux volatils stables du système c-BN / F. La Fig. 4.5b et c montre que  $\text{BX}_3$  (X = Cl ou Br) et  $\text{N}_2$  sont les produits finaux volatils du système c-BN / Cl et c-BN / Br. En revanche, c-BN et  $\text{I}_2$  ne réagissent pas dans toute la gamme de température considérée (Fig. 4.5d).

#### 4.2.2. Systèmes "GaAs / halogènes"

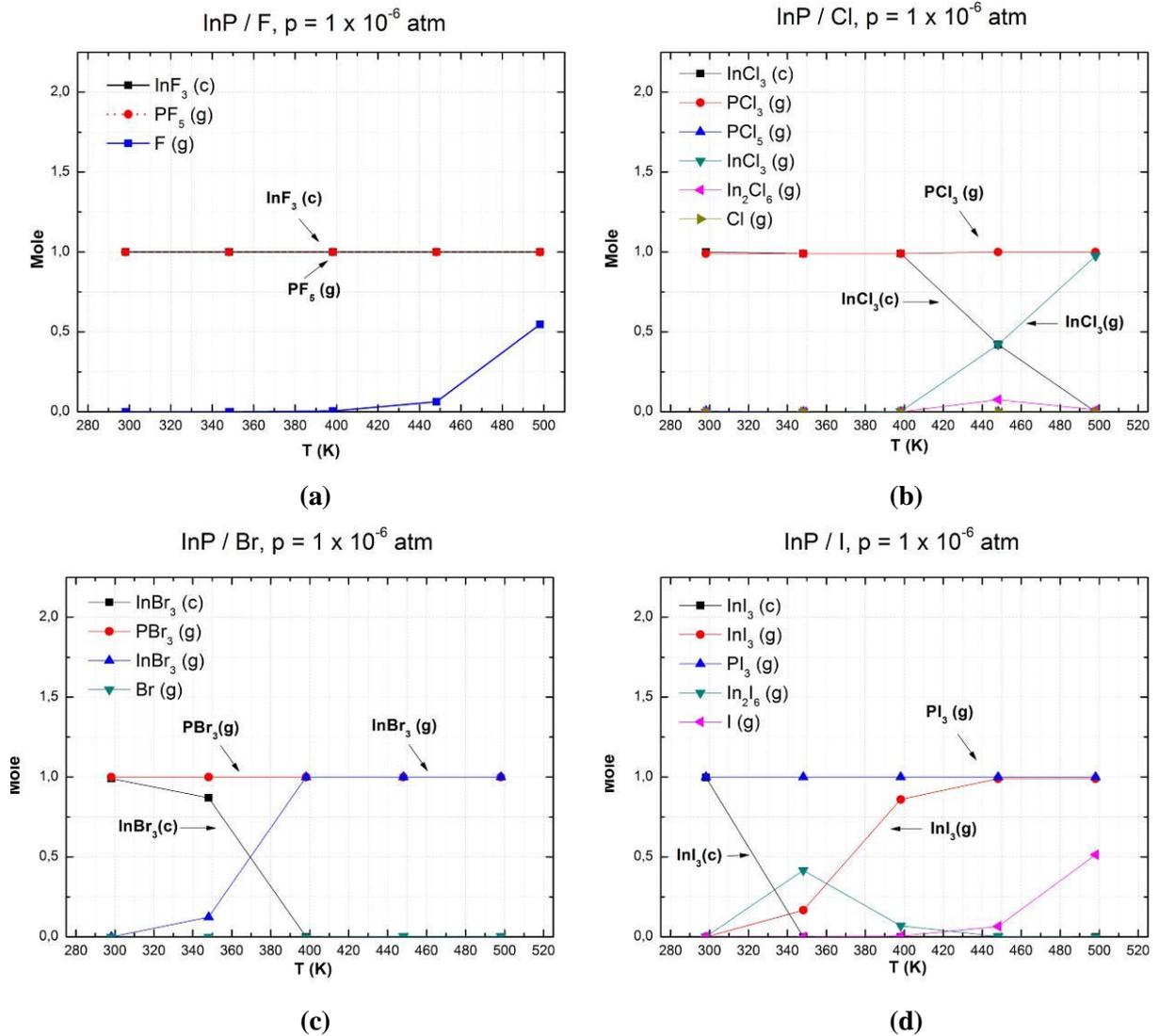


**Figure. 4.6.** Composition molaire à l'équilibre thermodynamique des systèmes GaAs / halogènes X à  $10^{-6}$  atm. en fonction de la température : a) GaAs / F ; b) GaAs / Cl ; c) GaAs / Br ; d) GaAs / I. La composition molaire initiale du système est : GaAs = 1 et X = 100 moles  $X_2$ .

La Fig. 4.6a montre que  $\text{GaF}_3$  et  $\text{AsF}_5$  sont les produits finaux stables du système GaAs / F, dans lequel  $\text{GaF}_3$  est trouvé en phase solide. La Fig. 4.6b montre que  $\text{AsCl}_3$  et  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  sont les états finaux du système GaAs / Cl à la température ambiante. Cependant,  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  se dissocie en deux molécules  $\text{GaCl}_3$  lorsque la température augmente. Au-delà de 400 K,  $\text{AsCl}_3$  et  $\text{GaCl}_3$  sont les deux seuls produits finaux stables du système GaAs / Cl.

En revanche, dans les deux cas restants,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$ , et  $\text{GaI}_3$  sont les états finaux stables dans toute la gamme de température considérée (Fig. 4.6c et d).  $\text{AsI}_3$  est aussi un produit final du système GaAs / I, mais il est dissocié en  $\text{AsI}_2$  et  $\text{AsI}$  au-delà de 400 K.

### 4.2.3. Systèmes "InP / halogènes"

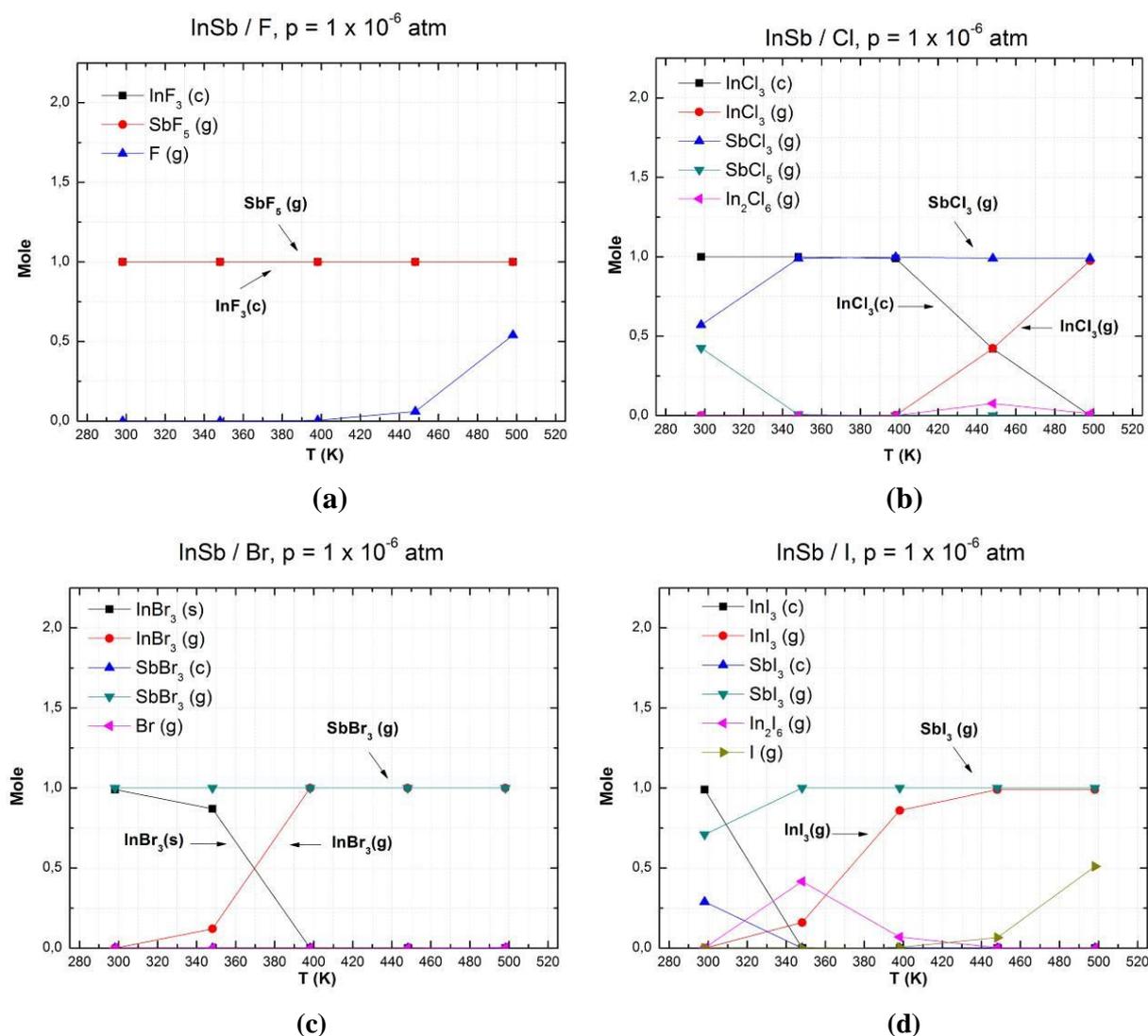


**Figure. 4.7.** Composition molaire à l'équilibre thermodynamique des systèmes InP / halogènes X à  $10^{-6}$  atmosphère en fonction de la température : a) InP / F ; b) InP / Cl ; c) InP / Br ; d) InP / I. La composition molaire initiale du système est : InP = 1 et X = 100 moles  $X_2$ .

Les résultats de l'équilibre thermodynamique du système InP / F sont similaires à ceux du système GaAs / F. Les produits finaux sont  $\text{InF}_3$  (en phase solide) et  $\text{PF}_5$  (en phase gazeuse).

En revanche,  $\text{InX}_3$  et  $\text{PX}_3$  (X = Cl, Br et I) sont les produits finaux des systèmes InP / Cl, InP / Br et InP / I. En fait,  $\text{InX}_3$  est trouvé en phase solide à température ambiante avec une proportion croissante de  $\text{In}_2\text{I}_6$  gazeux lorsque la température croît.  $\text{InX}_3$  devient le produit final gazeux prépondérant à haute température.

#### 4.2.4. Systèmes “InSb / halogènes”



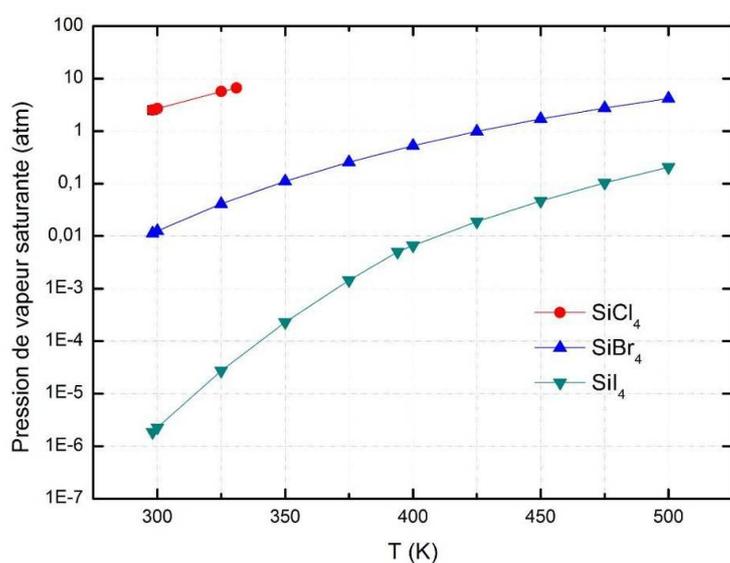
**Figure. 4.8.** Composition molaire à l'équilibre thermodynamique des systèmes InSb / halogènes X à  $10^{-6}$  atmosphère. en fonction de la température : a) InSb / F ; b) InSb / Cl ; c) InSb / Br ; d) InSb / I. La composition molaire initiale du système est : InSb = 1 et X = 100 moles  $X_2$ .

Les résultats de l'équilibre thermodynamique des systèmes InSb / halogènes sont similaires à ceux des systèmes InP / halogènes. Dans le cas du système InSb / F,  $\text{InF}_3$  (en phase solide) et  $\text{SbF}_5$  (en phase gazeuse) sont les produits finaux de réaction. Dans les cas de InSb / Cl, InSb / Br et InSb / I,  $\text{InX}_3$  et  $\text{SbX}_3$  (X = Cl, Br et I) sont les produits finaux des réactions, mais  $\text{InX}_3$  est en phase solide à la température ambiante et en phase gazeuse à plus haute température.

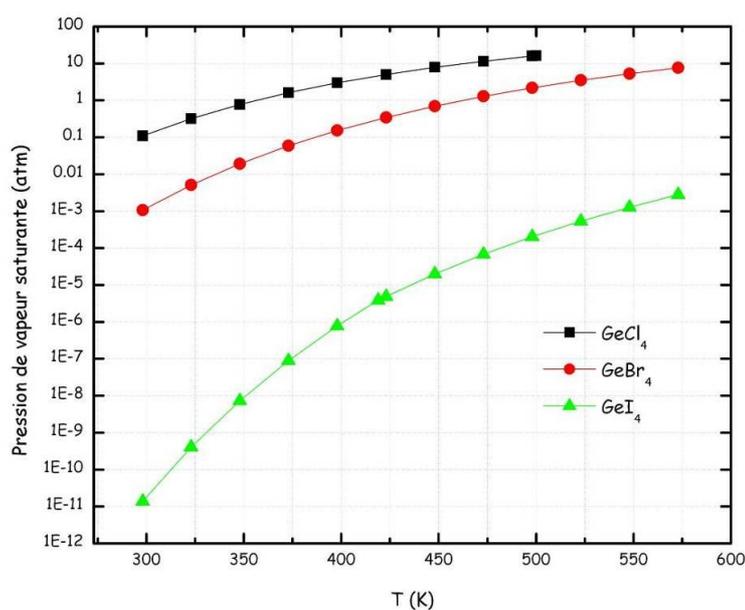
### 4.3. Pressions de vapeur saturante des produits de réaction

#### 4.3.1. Éléments de la colonne IV

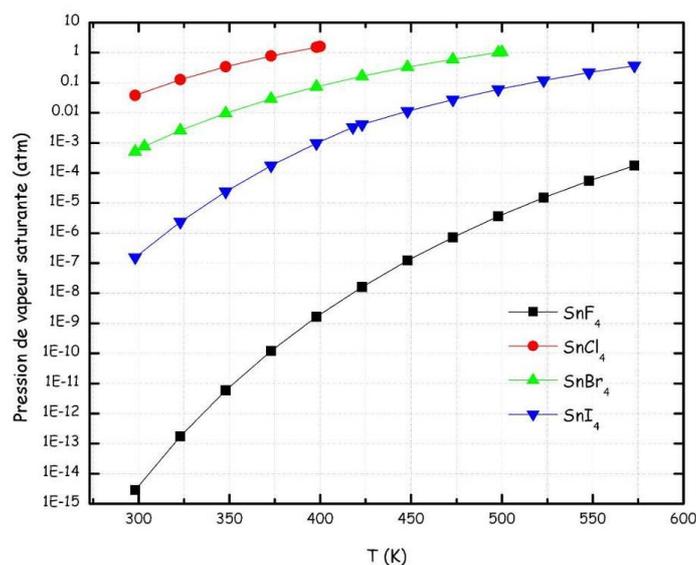
Les études précédentes ont montré que les molécules  $MX_4$  sont les produits finaux stables des systèmes chimiques des éléments de la colonne IV avec les halogènes dans les conditions opératoires ciblées. Cependant, pour qu'un procédé de gravure soit effectif, il est nécessaire que ces produits soient volatils dans les mêmes conditions opératoires de gravure, d'où la nécessité de disposer des valeurs de pression de vapeur saturante des produits de réaction. Les Figs. 4.9a-c donnent les pressions de vapeur de  $SiX_4$ ,  $GeX_4$  et  $SnX_4$  en fonction de la température.



(a)



(b)



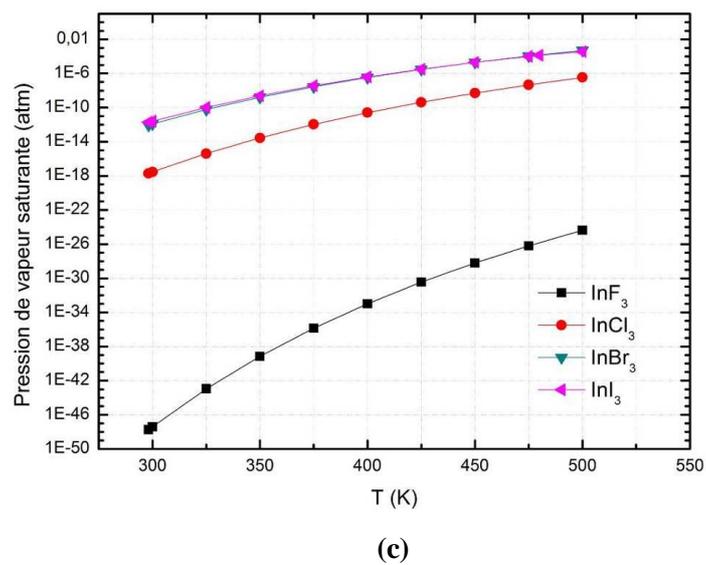
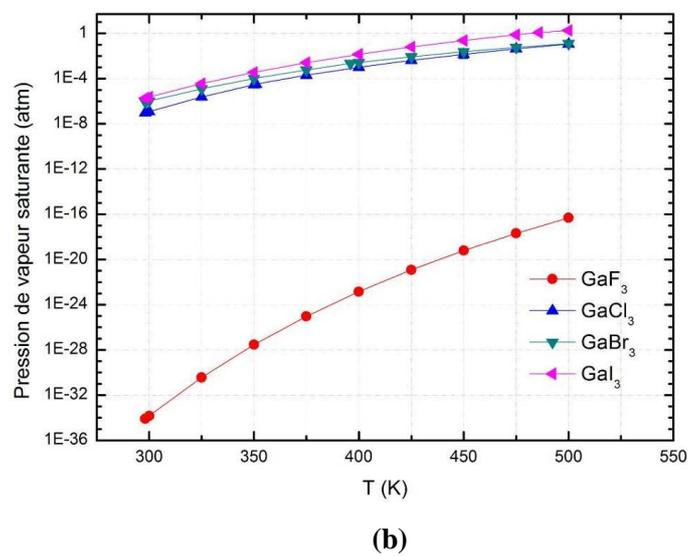
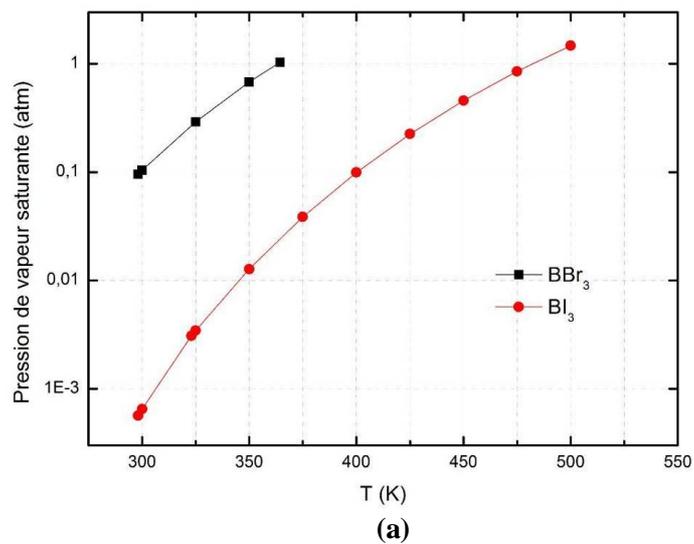
(c)

**Figure 4.9.** Pression de vapeur saturante des produits de réaction des éléments de la colonne IV avec les halogènes X en fonction de la température : a) SiX<sub>4</sub> ; b) GeX<sub>4</sub> ; c) SnX<sub>4</sub>.

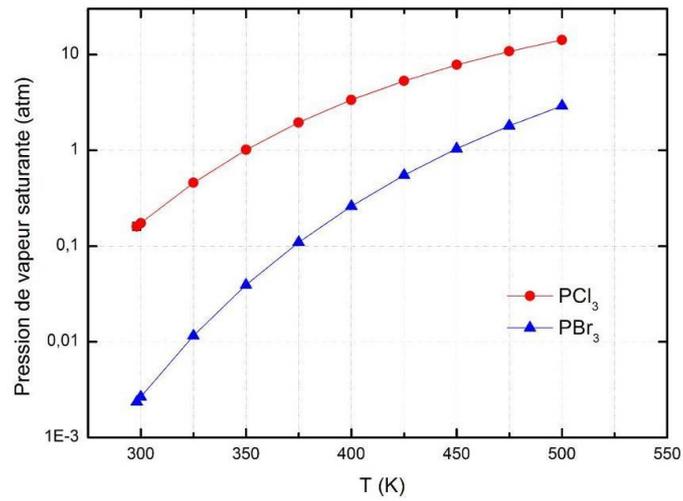
**Remarque.** Le critère de volatilité des produits de réaction est que leur pression de vapeur saturante soit au moins égal à une fraction significative de la pression de travail (gaz ou plasma). Si l'on admet que la gravure est effectuée à basse pression (environ quelques mTorr, 1 mTorr =  $1,32 \times 10^{-6}$  atm) et à température ambiante, les Figs. 4.9a à c montre que la plupart des produits de réaction sont volatils, sauf GeI<sub>4</sub> et SnF<sub>4</sub>. Cela implique que si la gravure du Ge par l'iode et de Sn par le fluor sont effectuées à la pression de quelques mTorr, un chauffage du substrat à environ 100°C pour le système Ge / I et environ 170°C pour Sn / F est nécessaire. Au-delà de ces températures, GeI<sub>4</sub> et SnF<sub>4</sub> peuvent être considérées comme des espèces volatiles.

#### 4.3.2. Composés III-V

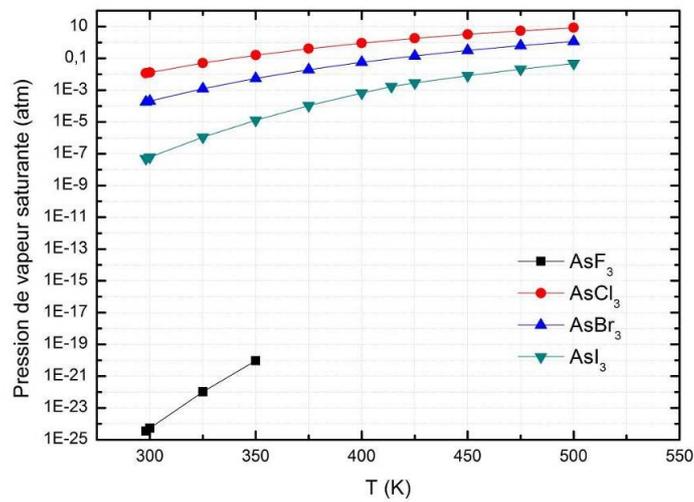
Dans le cas des composés III-V, les molécules MX<sub>3</sub> sont, sauf exceptions, les produits finaux stables des systèmes chimiques des éléments des colonnes III et V avec les halogènes dans les conditions opératoires décrites précédemment. Les Figs. 4.10a à c et 4.11a à c donnent respectivement les pressions de vapeur de BX<sub>3</sub>, GaX<sub>3</sub> et InX<sub>3</sub> et de PX<sub>3</sub>, AsX<sub>3</sub> et SbX<sub>3</sub> en fonction de la température.



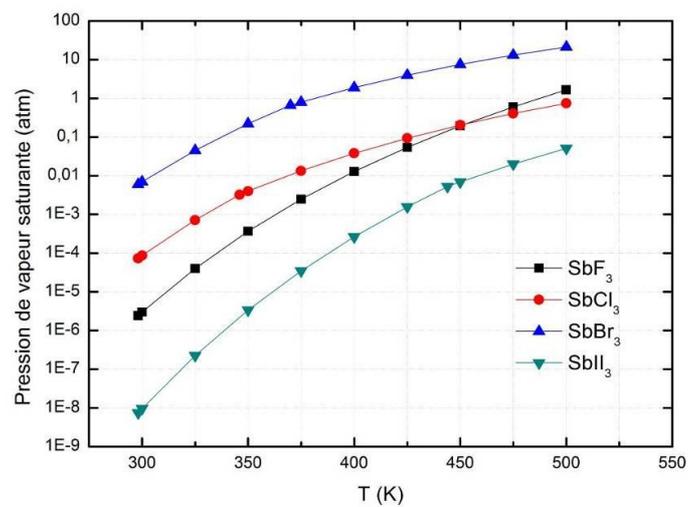
**Figure 4.10.** Pression de vapeur saturante des produits de réaction des éléments de la colonne III avec les halogènes X en fonction de la température : a)  $BX_3$  ; b)  $GaX_3$  ; c)  $InX_3$ .



(a)



(b)



(c)

**Figure 4.11.** Pression de vapeur saturante des produits de réaction des éléments de la colonne V avec les halogènes X en fonction de la température : a)  $PX_3$  ; b)  $AsX_3$  ; c)  $SbX_3$ .

#### 4.4. Conclusion sur les résultats thermodynamiques

Ces études thermodynamiques ont montré que, excepté pour les systèmes diamant / Br et diamant / I, les réactions étudiées sont complètes pour les conditions choisies (pression constante, halogènes en excès). Pour les systèmes colonne IV / halogènes, les produits finaux stables sont de composition  $MX_4$ . En revanche, pour les systèmes composés III-V / halogènes, les produits finaux stables sont, sauf rares exceptions, de compositions  $MX_3$ , aussi bien pour les éléments de la colonne III que pour ceux de la colonne V. Mais, pour certains de ces systèmes, plusieurs produits de réaction apparaissent à l'état solide à température ambiante, d'où une absence de gravure très probable. Il convient enfin de remarquer que la formation de produits de réaction intermédiaires est le plus souvent négligeable dans le domaine de température considéré.

Sur un plan général, il est évident que les études thermodynamiques peuvent fournir un guide très utile pour des études de gravure des matériaux dans les plasmas, et, dans le cadre de ce travail, les résultats obtenus pourraient s'avérer très utiles pour interpréter ou prévoir certains mécanismes de gravure complexes. Toutefois, comme déjà mentionné précédemment, si l'étude de l'équilibre thermodynamique permet de prévoir l'état final d'un système, elle ne renseigne en rien sur les cinétiques réactionnelles et donc sur les vitesses de gravure. En fait, la situation réelle peut s'avérer plus complexe, car l'évolution d'un système vers l'état final stable donné par l'étude de l'équilibre thermodynamique peut suivre différents chemins selon les conditions initiales, et même, encore pour des raisons de cinétiques, s'arrêter en chemin à des produits de réaction intermédiaires.



## 5. Gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas d'halogènes : lois de similitude et comportements prévisionnels

L'étude des mécanismes physico-chimiques mis en jeu au niveau moléculaire dans la gravure comme la diffusion des atomes dans une structure cristalline, les processus réactionnels de surface, l'adsorption des espèces atomiques et radicalaires sur les surfaces, la formation des produits de réaction sur les surfaces et leur désorption, requiert de faire appel à un certain nombre de concepts et de notions de base en chimie atomique et moléculaires et en chimie structurale. Aussi, avant d'aborder la description des structures cristallines de type diamant des éléments de la colonne IV et des structures cristallines de type zinc-blende des composés III-V, il est utile d'effectuer auparavant un certain nombre de rappels de chimie élémentaire (*cf.* Annexe B) directement applicables à leur gravure dans les plasmas d'halogènes (colonne VII).

### 5.1. Rappels sur les liaisons chimiques et les représentations spatiales des molécules

#### 5.1.1. Configurations électroniques des éléments des colonnes III, IV, V et VII

Les formules quantiques des éléments des colonnes IV, III, V et VII, établies à partir des règles présentées en Annexe B, sont rassemblées dans le Tableau 5.I.

Élément colonne IV	Z	Formule quantique
C (carbone)	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Si (silicium)	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Ge (germanium)	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Sn (étain)	50	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$
<b>Élément colonne III</b>		
B (bore)	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
Ga (gallium)	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Al (aluminium)	31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
In (indium)	49	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$
<b>Élément colonne V</b>		
N (azote)	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
P (phosphore)	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
As (arsenic)	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Sb (antimoine)	51	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$
<b>Élément colonne VII</b>		
F (fluor)	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Cl (chlore)	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Br (brome)	35	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
I (iode)	53	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$

**Tableau 5.I.** Formule quantique des éléments des colonnes III, IV, V et VII. Les couches de valence sont indiquées en gras et Z est le numéro atomique des éléments.

Les couches de valence, représentées en gras dans le Tableau 5.I, sont bien entendu identiques pour les éléments de chaque colonne, d'où leurs propriétés chimiques très similaires, en particulier au niveau des liaisons chimiques.

### 5.1.2. Principaux types de liaisons chimiques

Afin d'établir de manière plus formelle la nature des liaisons chimiques à prendre en compte dans la gravure, on utilise ci-dessous la représentation par cases quantiques des configurations électroniques des couches de valence.

**Colonne VII (halogènes).** Le cas le plus simple concerne les halogènes X, c'est-à-dire les éléments de la colonne VII, dont la représentation par case quantique est la suivante :



La couche de valence ne comporte qu'un électron célibataire dans la sous-couche p, d'où la possibilité de ne former qu'une seule liaison covalente avec d'autres atomes.

**Colonne IV.** La couche de valence des atomes M de la colonne IV dans leur état fondamental ont pour représentation :



La valence dans l'état fondamental est égale à 2 (2 électrons célibataires). Par contre, dans leur état de valence (état excité), où les électrons de valence se répartissent dans le nombre maximum de cases quantiques (voir Annexe B), on obtient :

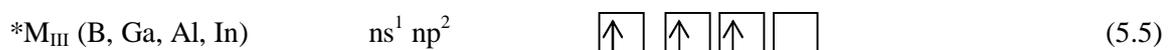


Le nombre de valence est alors égal à 4 (4 électrons célibataires) et les atomes \*M peuvent alors former jusqu'à 4 liaisons covalentes, comme c'est le cas dans les structures cristallines de type diamant où chaque atome M est lié à quatre autres atomes M, et lors de la formation des tétra-halogénures MX<sub>4</sub> (produit de réaction de la gravure) où chaque atome X forme une liaison covalente avec l'atome M.

**Colonne III.** La couche de valence des atomes M<sub>III</sub> de la colonne III dans leur état fondamental ont pour représentation :



La valence dans l'état fondamental est égale à 1 (1 seul électron célibataire). Par contre, dans l'état de valence (état excité), on obtient :



Le nombre de valence est alors égal à 3 (3 électrons célibataires) et les atomes  $*M_{III}$  peuvent alors former jusqu'à 3 liaisons covalentes, comme c'est le cas lors de la formation des tri-halogénures  $M_{III}X_3$  (produit de réaction de la gravure) où chaque atome X forme une liaison covalente avec l'atome  $M_{III}$ .

**Colonne V.** La couche de valence des atomes  $M_V$  de la colonne V dans leur état fondamental ont pour représentation :



La valence dans l'état fondamental est égale à 3 (3 électrons célibataires) et les atomes  $M_V$  peuvent alors former jusqu'à 3 liaisons covalentes, comme c'est le cas lors de la formation des tri-halogénures  $M_VX_3$  (produit de réaction de la gravure) où chaque atome X forme une liaison covalente avec l'atome  $M_V$ . D'autre part, suivant le modèle ionocovalent (cf. Annexe B), l'atome  $M_V$ , atome donneur, peut transférer un électron de son doublet  $ns^2$  dans une case quantique vide  $np$  d'un atome  $*M_{III}$ , atome accepteur, pour former ensuite un doublet de liaison comme pour une liaison covalente ordinaire. Ainsi, avec les trois électrons célibataires restant dans les couches de valence des atomes  $M_V$  et  $*M_{III}$ , les atomes  $M_V$  et  $*M_{III}$  peuvent former jusqu'à 4 liaisons covalentes comme c'est le cas dans les structures cristallines de type zinc-blende.

En outre, pour  $n$  égal ou supérieur à 3, on peut aussi obtenir, dans l'état de valence (état excité), la configuration suivante (Annexe B) :



Le nombre de valence est alors égal à 5 (5 électrons célibataires) et les atomes  $*M_V$  peuvent alors former jusqu'à 5 liaisons covalentes, comme c'est le cas lors de la formation de penta-halogénures  $M_VX_5$  (produit de réaction possible de la gravure) où chaque atome X forme une liaison covalente avec l'atome  $M_V$ .

### 5.1.3. Structure spatiale des produits de gravure

**Configuration spatiale des produits de réaction.** La géométrie spatiale des molécules peut en général être déterminée à partir des figures de répulsion obtenues à partir de la méthode de répulsion des doublets de *Gillespie* (Annexe B). Cette méthode étant basée sur le décompte des doublets (doublets liants et doublets libres ou non-liants) de l'atome central correspondant à la couche de valence, on vérifie aisément, à partir des configurations quantiques développées précédemment, que trois cas de produits de réaction différents doivent être considérés suivant la nature de l'atome central ( $M$ ,  $M_{III}$ , ou  $M_V$ ).

Pour les éléments  $M$  de la colonne IV, les produits de réaction obtenus lors de leur gravure dans les plasmas d'halogènes sont des tétra-halogénures  $MX_4$ , où chaque atome d'halogène X est lié à l'atome central  $M$  par une liaison covalente. Compte tenu de (5.3), l'atome central possède au total 4 doublets

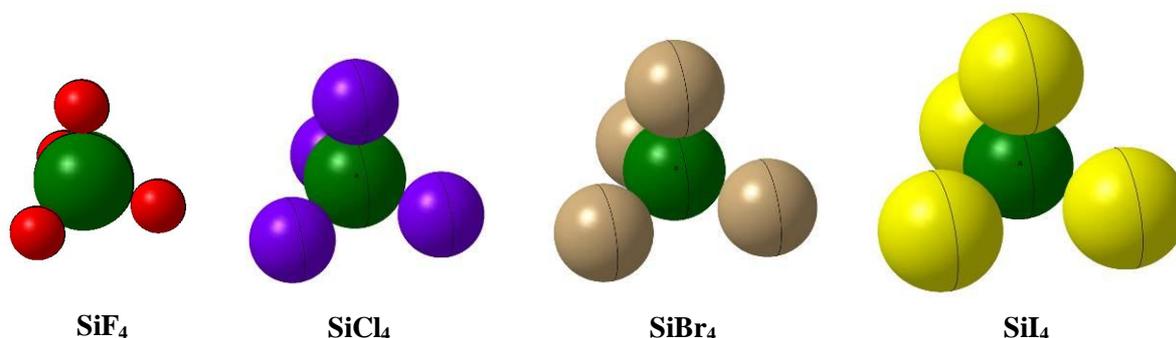
liants et donc 4 centres répulsifs, d'où une géométrie comportant un atome central M et quatre atomes X disposés au sommet d'un tétraèdre (Annexe B). Les liaisons forment entre elles un angle de  $109,5^\circ$ .

Pour les éléments  $M_{III}$  de la colonne III, les produits de réaction obtenus lors de leur gravure dans les plasmas d'halogènes sont des tri-halogénures  $M_{III}X_3$ , où chaque atome d'halogène X est lié à l'atome central  $M_{III}$  par une liaison covalente. Compte tenu de (5.5), l'atome central possède au total 3 doublets liants et donc 3 centres répulsifs, d'où une géométrie plane comportant un atome central M et trois atomes X disposés au sommet d'un triangle équilatéral (Annexe B). Les liaisons forment entre elles un angle de  $120^\circ$ .

Pour les éléments  $M_V$  de la colonne V, les produits de réaction obtenus lors de leur gravure dans les plasmas d'halogènes sont, sauf exception, des tri-halogénures  $M_VX_3$ , où chaque atome d'halogène X est lié à l'atome central  $M_V$  par une liaison covalente. Compte tenu de (5.6), l'atome central possède au total 4 doublets (dont 3 doublets liants et un doublet libre) et donc 4 centres répulsifs, d'où une géométrie comportant un atome central M et trois atomes X disposés sur trois sommets d'un tétraèdre, le quatrième sommet restant inoccupé (Annexe B). Les liaisons forment entre elles un angle de  $109,5^\circ$ .

**Représentation géométrique.** La représentation géométrique des molécules planes ne pose pas de problème. En revanche, la représentation dans l'espace est plus difficile. Ainsi, les sommets d'un tétraèdre correspondent aux extrémités de deux diagonales perpendiculaires situées sur deux côtés opposés, tandis que l'atome central est situé au centre du cube.

Le plus souvent, ce sont des figures éclatées qui sont proposées, c'est-à-dire que les centres des atomes et les liaisons chimiques d'une molécule sont représentés dans l'espace. Mais, dans la réalité, il faut considérer plutôt des molécules de caractère beaucoup plus massif où les atomes sont tangents les uns aux autres. La Fig. 5.1 montre les représentations correspondantes des molécules  $SiX_4$  ( $X = F, Cl, Br, I$  et I).

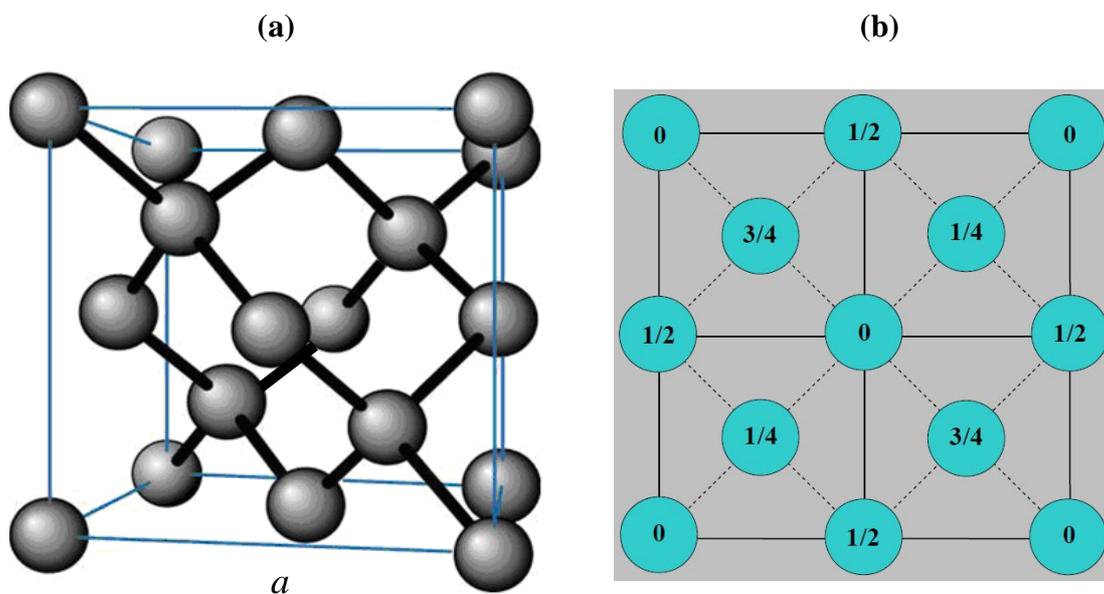


**Figure 5.1.** Représentation spatiale des molécules  $SiX_4$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) où les tailles relatives des atomes sont respectées.

## 5.2. Structure cristalline des éléments de la colonne IV et des composés III-V

### 5.2.1. Structures cristallines de types diamant et zinc-blende

Parmi les éléments de la colonne IV du tableau périodique, le carbone, le silicium, le germanium et l'étain gris (étain de type- $\alpha$ , stable uniquement au-dessous de  $13^{\circ}\text{C}$ ) peuvent cristalliser dans la structure du diamant où chaque atome est entouré d'un tétraèdre d'atomes voisins, conférant ainsi un recouvrement optimum des orbitales atomiques des liaisons covalentes de type  $sp^3$ . La Fig. 5.2 présente une vue en perspective d'une structure cristalline de type diamant et une vue de dessus d'une maille élémentaire. La structure du diamant peut être considérée comme deux structures cfc (cubique à faces centrées) décalées suivant la diagonale principale du cube selon un vecteur  $(1/4\ 1/4\ 1/4)a$  où  $a$  est le paramètre de maille. La distance entre deux atomes les plus proches est  $a\sqrt{3}/4$ . Cette structure est celle de la phase diamant du carbone cristallin, sachant que le diamant n'est pas la phase cristalline la plus stable du carbone, qui est le graphite.



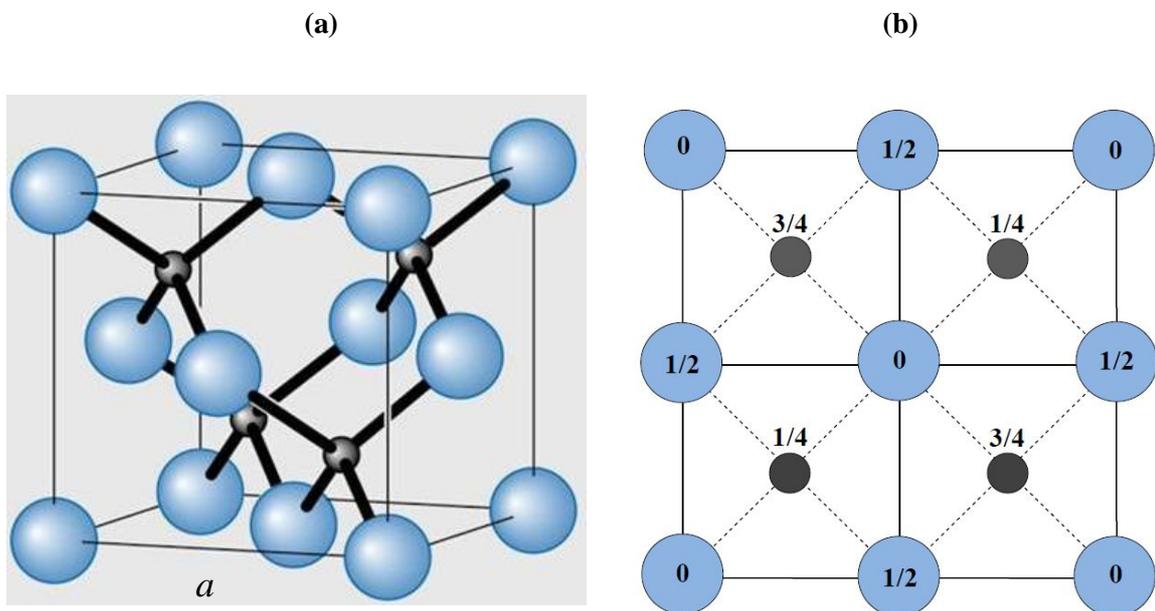
**Figure 5.2.** Structure cristalline de type diamant : (a) vue en perspective ; (b) vue de dessus d'une maille élémentaire (paramètre de maille  $a$ ). La cote par rapport au plan de référence supérieur est indiquée pour chaque atome.

Puisque chaque atome dans le cristal de type diamant est entouré de quatre atomes du même type, le nombre de coordinations de chaque atome est quatre et, de plus, les liaisons entre deux atomes sont purement covalentes car il n'y a pas de différence d'électronégativité entre eux. La structure cristalline de type diamant est très peu compacte par rapport aux structures de type cfc ou hexagonale (compacité de 0,34 pour une structure de type diamant et de 0,74 pour les structures de type cfc ou hexagonal), d'où une plus grande facilité pour des atomes de pénétrer dans un réseau cristallin de type diamant.

C'est le cas, par exemple, de la pénétration des atomes de fluor dans le réseau cristallin du silicium [43].

Les éléments de la colonne IV ne sont pas les seuls matériaux à cristalliser selon une structure tétraédrique : c'est le cas aussi de la plupart des composés III-V. Ces composés sont constitués à partir d'éléments issus en nombre égaux de la colonne III et de la colonne V du tableau périodique des éléments. Douze composés formés à partir des éléments B, Al, Ga, In (colonne III) et P, As, Sb (colonne V) cristallisent sous forme de structure de type zinc-blende. Les composés de la colonne III avec l'azote, i.e. BN, AlN, GaN et InN, cristallisent tous dans la structure de type wurtzite, sauf BN qui peut aussi cristalliser sous les formes zinc-blende ( $\beta$ -BN) et hexagonale ( $\alpha$ -BN).

En fait, les trois structures cristallines de type diamant, zinc-blende et wurtzite sont toutes des structures tétraédriques, dans lesquelles chaque atome est le centre d'un tétraèdre composé des quatre atomes les plus proches. Cependant, dans le cas d'une structure cristalline de type diamant, l'atome du centre et les quatre atomes des sommets du tétraèdre sont du même type, tandis que dans une structure cristalline de type zinc-blende ou wurtzite, l'atome du centre et les quatre atomes des sommets du tétraèdre ne sont pas du même type. De plus, les structures cristallines de type diamant et zinc-blende sont des phases cristallines cfc, tandis que la wurtzite est une phase cristalline hexagonale. Dans ce travail de thèse, nous ne considérerons que les *composés III-V cristallisés sous forme de zinc-blende* (Fig. 5.3).



**Figure 5.3.** Structure cristalline de type zinc-blende : (a) vue en perspective ;  
 (b) vue de dessus d'une maille élémentaire (paramètre de maille  $a$ ).  
 La cote par rapport au plan de référence supérieur est indiquée pour chaque atome.

Comme on peut voir sur la Fig. 5.3, les atomes au centre et aux sommets du tétraèdre d'une structure cristalline de type zinc-blende sont de types différents et donc leurs nombres d'électrons de valence sont différents. Toutefois, puisque le nombre moyen d'électrons de valence de chaque atome dans cette structure cristalline est quatre, il peut également former quatre liaisons covalentes avec les quatre atomes les plus proches, comme dans la structure cristalline de type diamant. Cependant, ces liaisons n'étant pas purement covalentes en raison de la différence d'électronégativité entre les deux atomes d'une liaison, elles présentent une part de liaison ionique (liaison ionocovalente). L'existence d'une liaison ionique dans la structure cristalline de type zinc-blende change certains caractères des matériaux : par exemple, une augmentation d'énergie de liaison entre deux atomes entraîne une augmentation de la largeur de bande interdite du matériau et de la température de fusion. La fraction ionique de liaison covalente peut être calculée à partir de l'expression de Pauling [95] :

$$f = 1 - e^{-0.25(\chi_v - \chi_{III})^2} \quad (5.8)$$

où  $f$  est la fraction ionique de liaison covalente des composés III-V, et où  $\chi_v$  et  $\chi_{III}$  sont respectivement les électronégativités des éléments des colonnes III et V. Les valeurs des électronégativités des éléments, qui mesurent la tendance des atomes à retenir leurs électrons de valence et à attirer des électrons supplémentaires, sont résumées dans le Tableau 5.II [95], tandis que le Tableau 5.III donne la fraction ionique de la liaison covalente des composés III-V de type zinc-blende calculée à partir de l'Eq. (5.8).

Élément	B	Al	Ga	In	N	P	As	Sb
$\chi$	2,04	1,61	1,81	1,78	3,04	2,19	2,18	2,05

**Tableau 5.II.** Electronégativité des éléments des colonnes III et V.

Composé III-V	BN	BP	BAs	AlP	AlAs	GaP	AlSb	GaAs	InP	GaSb	InAs	InSb
<b>f</b>	0,22	0,005	0,004	0,08	0,078	0,035	0,047	0,034	0,04	0,01	0,04	0,02

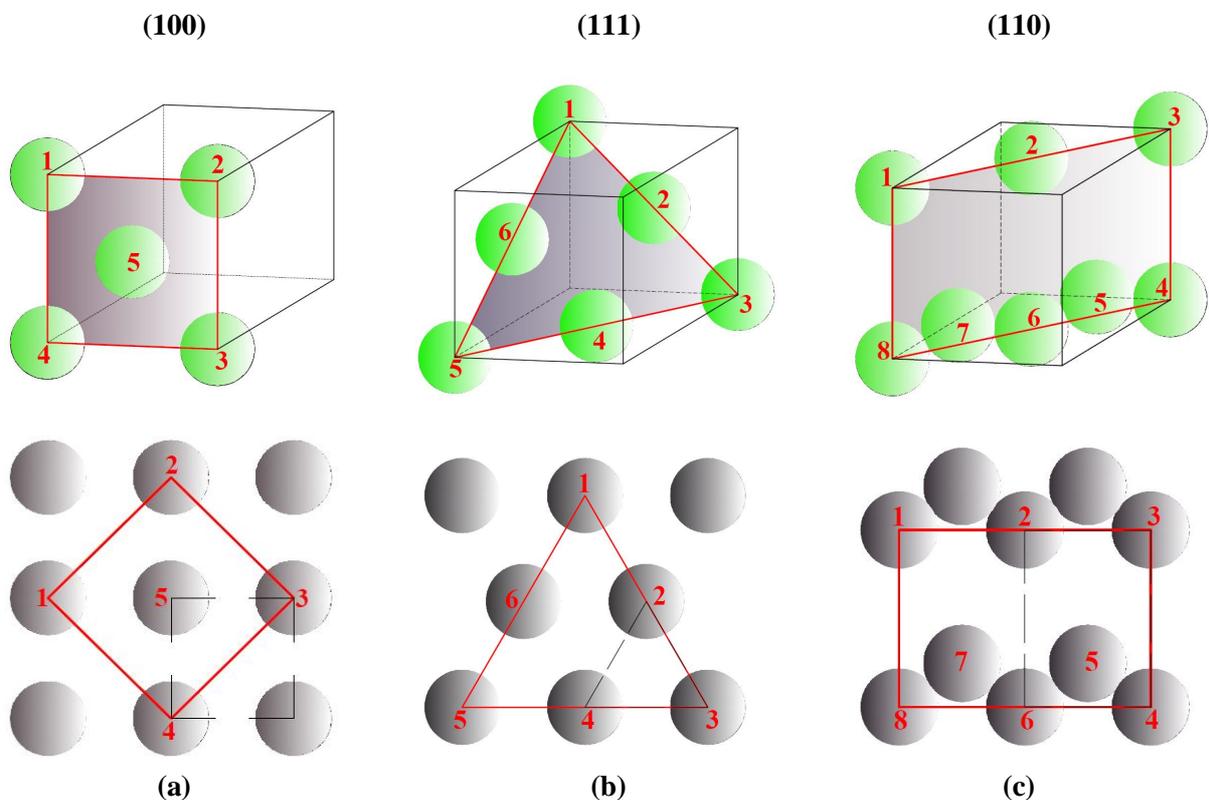
**Tableau 5.III.** Fraction ionique  $f$  de liaison covalente des composés III-V.

A côté des composés III-V, il existe le cas particulier du SiC (carbure de silicium) dont l'un des plus de 200 polytypes cristallise dans la structure zinc-blende (3C-SiC). C'est un composé covalent entre deux éléments de la colonne IV, Si et C, dans lequel la fraction ionique de liaison covalente est

d'environ 12 % (Eq.5.8) sachant que les électronégativités de C et Si sont, respectivement de 2,5 et 1,8 [95].

### 5.2.2. Structure des surfaces (100), (110) et (111)

Si l'on souhaite s'intéresser aux mécanismes réactionnels qui se déroulent sur les surfaces, par exemple lors d'un procédé de gravure, il est important de pouvoir préciser la configuration spatiale et chimique d'une surface donnée. En effet, en tronquant un cristal parfait selon certains plans cristallographiques, différents types de surfaces apparaissent. La Fig. 5.4 présente les trois principales surfaces, les plus denses, obtenues à partir d'une structure cristalline de type diamant : les surfaces (100), (110) et (111), la surface (100) étant, de loin, la plus utilisée dans l'industrie de la microélectronique.



**Figure 5.4.** Principales surfaces issues de la structure cristalline de type diamant :  
 (a) surface (100) ; (b) surface (111) ; (c) surface (100).  
 Les atomes de chaque plan sont repérés par leur numéro.

En raison de la nature covalente des liaisons dans une structure cristalline de type diamant, les liaisons de surface, en terminaison du volume, sont des liaisons vacantes, ou liaisons pendantes. Dans une structure de type diamant, chaque atome de la surface (111) possède trois liaisons avec trois atomes de la couche sous-jacente. Chaque atome de la surface (111) possède donc une seule liaison pendante. Il

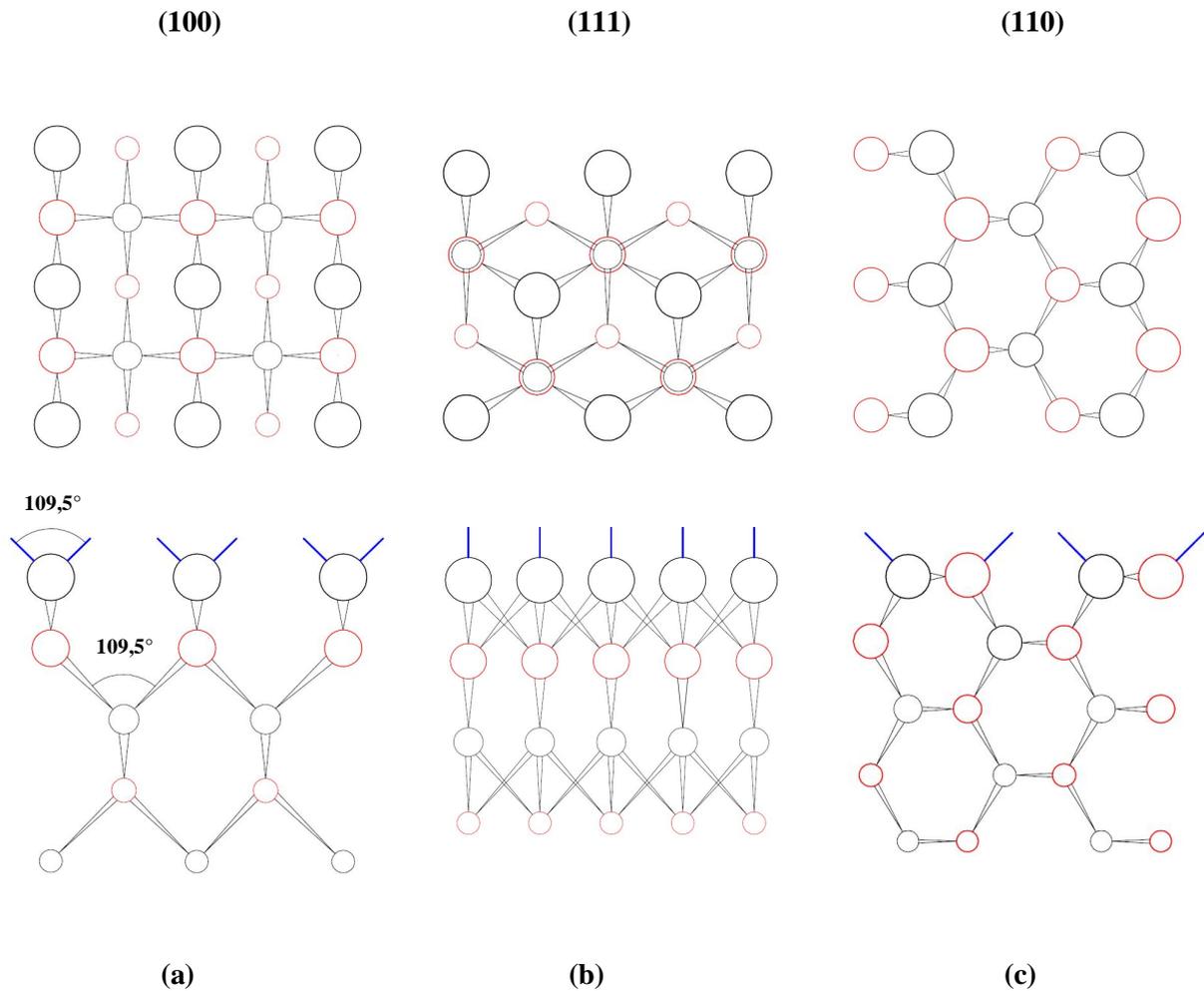
en est de même pour chaque atome de la surface (110). En revanche, tous les atomes de la surface (100) appartiennent à une même couche du réseau cristallin et chaque atome de la surface ne possède que deux liaisons avec les atomes de la couche sous-jacente. Chaque atome de la surface (100) présente donc deux liaisons pendantes.

Plan cristallin du Si	Nombre de liaison pendantes par atome de la surface	Densité d'atomes sur la surface ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	Densité de liaisons pendantes sur la surface ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	Énergie de surface ( $\text{J cm}^{-2}$ )
(100)	2	6,78	13,6	2,13
(111)	1	7,83	7,83	1,23
(110)	1	9,59	9,59	1,51

*Tableau. 5.IV. Caractéristiques des trois principales surfaces du Si.*

Ce sont les liaisons pendantes, à l'origine de la réactivité chimique en surface, qui déterminent le niveau d'énergie de surface du matériau (énergie en excès) qui résulte de la perte d'interactions cohésives (due à la discontinuité) entre atomes au niveau de la surface par rapport au volume du matériau. L'énergie de surface représente donc l'énergie nécessaire pour cliver le cristal suivant un plan donné. Par conséquent, bien que la densité d'atomes de la surface (100) soit la plus petite, son énergie de surface est la plus élevée [96] compte tenu du nombre de liaisons pendantes par atome, comme indiqué sur le Tableau 5.IV qui donne les caractéristiques des trois principales surfaces (100), (111) et (110) du silicium [97]. On constate aussi que l'énergie de surface du Si(111) est la plus basse. Ce résultat suggère que c'est la surface Si(111) qui peut être obtenue le plus facilement : en effet, la surface (111) constitue le plus facile plan de clivage du silicium.

Les caractéristiques des surfaces décrites pour le Si peuvent être facilement extrapolées aux autres éléments de la colonne IV. Mais, contrairement aux surfaces des structures de type diamant, les principales caractéristiques des surfaces des structures de type zinc-blende dépendent de la nature des atomes qui constituent la surface (atome de la colonne III ou atome de la colonne V, ou cas du 3C-SiC). La Fig. 5.5 montre la vue de dessus (a) et la vue de côté (b) des trois surfaces (100), (111) et (110) d'un composé de structure cristalline de type zinc-blende où les atomes bleus et noirs sont de nature différente (colonne III et colonne V). Cette figure représente aussi les surfaces des structures de type diamant en supposant que les atomes bleus et noirs sont de même nature.



**Figure 5.5.** Vue de dessus et vue de côté des trois principales surfaces d'une structure de type zinc-blende : (a) surface (100); (b) surface (111) ; (c) surface (110). La taille (décroissante) des atomes représente leur position dans le réseau cristallin à partir de la surface. Les atomes bleus et noirs sont de nature différente (e.g. colonne III et colonne V).

Comme on peut voir sur la Fig. 5.5a, les surfaces (100) des structures de type zinc-blende comportent exclusivement soit des atomes de la colonne III, soit des atomes de la colonne V. Chaque atome de la surface possède deux liaisons pendantes, comme c'est le cas pour la surface (100) des structures cristallines de type diamant. Puisque, dans les structures de type zinc-blende et diamant, chaque atome se lie avec quatre atomes les plus proches pour former un tétraèdre régulier, les angles entre les liaisons dans ces structures cristallines sont égaux, d'une valeur de  $109,5^\circ$  [95]. On remarque aussi que les liaisons d'un atome avec deux atomes de la couche précédente et deux atomes de la couche suivante se situent dans deux plans perpendiculaires, et ce, ainsi de suite sur toute l'épaisseur de la structure cristalline. En surface, en raison de la discontinuité de la structure, chaque atome de la surface dispose donc de deux liaisons pendantes situées dans le plan perpendiculaire au plan défini par les liaisons avec les atomes de la sous-couche. Si on ignore les perturbations liées à la discontinuité de la structure cristalline, l'angle entre les liaisons pendantes d'un atome de la surface peut être considéré comme encore égal à  $109,5^\circ$ . Toutefois, si l'on considère une surface (100) propre, c'est-à-dire en

l'absence de toute adsorption sur les liaisons pendantes, une reconstruction de la surface se produit avec formation de liaisons entre deux atomes voisins de la surface (dimères), comme c'est le cas pour le silicium [98].

De même que pour les surfaces (100), les surfaces (111) comportent uniquement soit des atomes de la colonne III, soit des atomes de la colonne V (Fig. 5.5b). Cependant, contrairement aux cristaux des éléments de la colonne IV et des composés III-V selon la direction [100], dans lesquels chaque atome dans le volume forme deux liaisons avec deux atomes de la couche précédente et deux liaisons avec deux atomes de la couche suivante, dans la direction [111], chaque atome dans le volume forme une liaison avec un atome de la couche précédente (ou la couche suivante) et trois liaisons avec trois atomes de la couche suivante (ou précédente). Par conséquent, selon l'endroit où la discontinuité de la structure cristalline a lieu, chaque atome de la surface possède soit une liaison pendante, soit trois liaisons pendantes. Néanmoins, les calculs énergétiques suggèrent que la surface dont chaque atome ne possède qu'une liaison pendante est favorisée énergétiquement [100]. Cette liaison pendante unique est perpendiculaire à la surface.

En revanche, la surface (110) est constituée à partir d'atomes issus en nombre égaux de la colonne III et de la colonne V (Fig. 5.5c). Dans le volume, chaque atome forme deux liaisons avec des atomes situés dans la même couche, une liaison avec un atome de la couche précédente, et une liaison avec un atome de la couche suivante. Chaque atome de la surface possède donc une liaison avec un atome de la première sous-couche, deux liaisons avec deux atomes en position de proches voisins sur la surface, et une dernière liaison pendante.

Dans cette section, nous avons rappelé, pour les éléments de la colonne IV ou des composés III-V de structure cristalline de type diamant ou zinc-blende, les différences importantes qui apparaissent en fonction de l'orientation des surfaces. Aussi, ces différences de caractéristiques peuvent jouer un rôle important au niveau des processus d'adsorption et des mécanismes réactionnels sur les surfaces, et donc en termes de réactivité et de vitesse de gravure. Ces points seront abordés dans la suite de ce chapitre.

### **5.3. Conditions de diffusion des atomes d'halogènes dans les réseaux cristallins de type diamant et zinc-blende : systèmes mono-couche et multi-couches et premières lois de similitude**

#### ***5.3.1. Problématique et approche générale***

Dans le chapitre 2, qui décrit le modèle de gravure de *Petit et Pelletier*, modèle validé par de nombreuses confirmations expérimentales, nous avons vu qu'une caractéristique importante qui permet de rendre compte des cinétiques de gravure obtenues est le caractère mono-couche ou multi-couches du système de gravure considéré, lui-même défini par la nature du matériau à graver et de celle des espèces réactives responsables de la gravure. Cette différence de comportement des

cinétiques de gravure suivant le cas montre l'importance de disposer d'un modèle prévisionnel de la nature mono-couche ou multi-couches des systèmes considérés.

Aussi, en vue d'aboutir à un modèle prévisionnel de la nature des différents systèmes rencontrés en gravure, il est nécessaire de comprendre et de calculer dans quelles conditions les espèces réactives à l'origine de la gravure d'un matériau peuvent pénétrer dans son réseau cristallin quasi librement, c'est-à-dire pratiquement sans activation thermique significative. Pour cela, il suffit que les espèces (atomiques) réactives utilisées dans la gravure du matériau soient de taille suffisamment petite pour migrer sans obstacle d'une couche à la suivante, c'est-à-dire sans nécessiter une déformation ou une distorsion importante du réseau cristallin. Dans ce contexte, la connaissance des aspects dimensionnels de la structure cristalline du matériau (nature cristalline, maille élémentaire, taille des atomes de la structure) et de la taille des espèces (atomiques) réactives au sein du réseau cristallin est indispensable. En particulier, la connaissance de la nature des espèces atomiques susceptibles de pénétrer dans le réseau est un paramètre déterminant pour le choix de la taille effective à leur attribuer, en s'appuyant sur les tableaux de valeurs disponibles, en fonction des différentes hypothèses de travail. La pertinence du choix effectué peut être dictée à la fois par les résultats expérimentaux (cinétiques de gravure, analyse des surfaces) et par les simulations *ab initio* effectuées dans des cas bien particuliers.

### ***5.3.2. Analyse et synthèse des études antérieures sur les interactions physico-chimiques entre halogènes et matériaux de la colonne IV ou composés III-V***

Les interactions chimiques entre les halogènes et les matériaux issus de la colonne IV, d'une part, et les composés III-V, d'autre part, jouent un rôle clé dans la fabrication des dispositifs électroniques, car en général, les gaz halogénés sont les principaux gaz utilisés dans les procédés de gravure des matériaux semi-conducteurs. A ce jour, d'innombrables études empiriques et théoriques de ces interactions ont été effectuées, principalement centrées sur les interactions qui ont lieu en surface ou sur la formation des interfaces comme, par exemple, les interactions des halogènes sur les différentes surfaces du silicium [36,40,99-100], du germanium [60] et des composés III-V [84,91-92,94]. En revanche, peu d'études abordent la possibilité pour les atomes d'halogènes adsorbés de pénétrer et de diffuser dans les réseaux cristallins de certains matériaux, bien que de nombreux auteurs aient reconnu son importance, en particulier dans les processus de gravure [43,44,101]. Afin de clarifier la présence ou non, ainsi que le rôle des atomes d'halogènes dans les réseaux cristallins des matériaux de la colonne IV et des composés III-V, l'étude et la comparaison systématique de l'adsorption des atomes d'halogène sur leurs surfaces est nécessaire et incontournable. Cette analyse peut également aider à identifier l'influence des effets stériques sur les processus d'adsorption et de gravure.

Si l'on considère, comme décrit dans la section 5.2 précédente, les surfaces (100), (111) et (110) des structures cristallines de type diamant et zinc-blende, chaque atome de surface possède une ou deux liaisons pendantes qui sont autant de sites disponibles pour la chimisorption des atomes d'halogènes sous forme de liaison covalente. Outre ces sites d'adsorption dits *en sommet* (on-top sites), car situés

au-dessus des atomes de la surface du cristal (Fig. 5.5), des sites supplémentaires d'adsorption potentielle de type physisorption forte (toutes les liaisons chimiques superficielles pouvant être occupées) sont constitués par des sites d'adsorption *en creux* (hollow sites) à partir desquels les atomes d'halogène peuvent *éventuellement* pénétrer dans le réseau cristallin du substrat avant de se chimisorber sur les atomes des couches sous-jacentes du cristal. Sur les surfaces (100), les atomes d'halogène peuvent ainsi être physisorbés entre quatre atomes de la surface (voir Fig. 5.5a), c'est-à-dire sur des sites d'adsorption en creux dits *quaternaires*, alors que sur les surfaces (111), ils peuvent être physisorbés entre trois atomes de la surface (voir Fig. 5.5b), sur des sites *ternaires* d'adsorption en creux.

Les études d'adsorption des atomes d'halogènes à la surface des semi-conducteurs, notamment Si et Ge, ont montré que l'adsorption sur les sites d'adsorption en sommet est favorisée énergétiquement par rapport à l'adsorption sur les sites d'adsorption en creux [43,102–104]. En effet, sur les sites d'adsorption en sommet, les atomes d'halogène peuvent former des liaisons covalentes très fortes avec les atomes de surface du cristal en raison de la présence de liaisons pendantes, mais, une fois ces liaisons covalentes formées, la formation de liaisons covalentes supplémentaires requiert : 1) la diffusion des atomes d'halogènes dans le réseau cristallin ; 2) la rupture des liaisons arrière que forment les atomes de la surface avec les atomes de la première sous-couche, d'où un processus de chimisorption *a priori* moins favorable du point de vue énergétique que la chimisorption directe des atomes d'halogènes sur les liaisons pendantes de la surface. En conséquence, lorsque les premiers atomes d'halogène arrivent à la surface, ils forment préférentiellement des liaisons covalentes (chimisorption) sur le dessus des atomes M de surface (sites d'adsorption en sommet) pour former des groupes  $\text{MX}_{x=1-2}$ , où M est Si ou Ge et X un atome d'halogène. Les atomes d'halogène suivants, s'ils peuvent pénétrer dans le réseau cristallin à partir des sites d'adsorption en creux (physisorption forte), pourront ensuite rompre des liaisons M–M et chimisorber via des liaisons covalentes sur les couches sous-jacentes de la structure cristalline. À l'évidence, ces mécanismes, qui entraînent une reconstruction importante des surfaces et donc modifient considérablement les propriétés du matériau en surface, y compris au niveau des propriétés électroniques, jouent un rôle fondamental dans les processus de gravure [44,105].

Cependant, il n'est pas toujours possible pour les atomes d'halogène de pénétrer dans le réseau cristallin d'un matériau donné (*cf.* bibliographie Chapitre 3). Le cas le plus étudié est celui de l'adsorption des atomes d'halogènes à la surface du silicium. Les résultats ont montré que l'adsorption du fluor à la surface de silicium est de type multi-couche, c'est-à-dire que les atomes F de fluor peuvent pénétrer dans le réseau cristallin du silicium [43–44]. D'après Winters *et al.* [44], les atomes F de fluor peuvent atteindre des profondeurs supérieures à 200 Å dans le réseau cristallin du silicium. Au contraire, les autres atomes d'halogènes, Cl, Br et I, n'ont pas la capacité de pénétrer dans le réseau cristallin du silicium, d'où des processus d'adsorption de type mono-couche [8]. La nature de ce

phénomène n'est toujours pas parfaitement éclaircie, mais plusieurs auteurs sont arrivés à la conclusion que la taille des atomes d'halogènes influe fortement sur leur capacité à pénétrer au sein du réseau cristallin d'un matériau donné.

En considérant une méthode *ab initio*, Seel et Bagus [43] ont effectué une étude théorique d'adsorption de F et Cl sur les différents sites d'adsorption d'une surface idéale Si (111) dans laquelle les sites d'adsorption en creux représentent les positions à partir desquelles les atomes de F et Cl qui y sont adsorbés peuvent pénétrer dans le réseau cristallin du silicium. Les résultats ont montré l'existence d'une barrière de pénétration pour les atomes de fluor et de chlore adsorbés sur les sites d'adsorption en creux de la surface de silicium. Comme cette barrière est très basse pour le fluor (~ 1 eV), les atomes F peuvent facilement la franchir et donc pénétrer dans le réseau cristallin du silicium. Au contraire, comme la taille des atomes de chlore est bien plus grande que celle des atomes de fluor, la barrière de pénétration pour le chlore est très élevée (~ 13 eV) et par conséquent, le chlore ne peut pas franchir cette barrière et donc pénétrer dans le réseau cristallin du silicium.

De plus, lorsque les atomes F et Cl viennent s'adsorber à la surface de silicium, il y a transfert de charge depuis les atomes du cristal vers les atomes adsorbés. En fait, l'ionicité des adatoms F et Cl dépend de la nature des sites d'adsorption sur lesquels ils sont adsorbés : par exemple, les valeurs d'ionicité des adatoms F et Cl sur un site d'adsorption en sommet (liaison covalente) sont respectivement de - 0,58 et de - 0,39, tandis que les valeurs d'ionicité de F et Cl sur un site en creux (physisorption forte) sont plus élevées, respectivement, - 0,70 et - 0,45 pour F et Cl. On peut ainsi constater que l'ionicité du fluor est plus élevée que celle du chlore, résultat logique compte tenu de la très forte électronégativité du fluor.

Le niveau d'ionicité des atomes adsorbés peut avoir une influence importante sur leur pénétration dans le réseau cristallin, car les forces de Coulomb qui s'exercent entre les adatoms de F et de Cl chargés négativement et les atomes de Si chargés positivement peuvent en effet réduire la barrière de pénétration et aider ainsi les adatoms adsorbés à la surface à pénétrer depuis la surface vers le volume de silicium. Cependant, dans le cas du chlore, en raison de la grosse taille de Cl, il s'établit une forte répulsion stérique due au recouvrement des orbitales atomiques entre Cl et Si. Cette force répulsive empêche donc la pénétration de Cl dans le réseau cristallin du silicium en raison d'une barrière très élevée (~ 13 eV). Van den Hoek *et al.* [106] ont montré que la répulsion de nature stérique entre Cl et Si est environ trois fois plus élevée que celle entre F et Si. Dans la colonne des halogènes, la taille des atomes croît depuis le fluor jusqu'à l'iode et on peut donc déduire que dans le cas de l'adsorption du brome et de l'iode à la surface de silicium, il existe également une barrière de pénétration très élevée en raison de leur grosse taille : ils ne peuvent donc pas pénétrer dans le réseau cristallin du silicium et l'adsorption est de type mono-couche.

En fait, l'ionicté des atomes adsorbés est provoquée par les atomes des premières couches du cristal. Lorsque les atomes d'halogène s'adsorbent sur un site d'adsorption en sommet, le transfert de charge n'a lieu qu'entre les atomes de la surface et les atomes adsorbés, tandis que sur un site d'adsorption en creux, à côté des atomes de la surface, les atomes de première et seconde sous-couches jouent également un rôle important dans le transfert de charge aux atomes adsorbés. Par conséquent, l'ionicté d'un atome adsorbé sur un site d'adsorption en creux est plus élevée que celle sur un site d'adsorption en sommet. On peut donc considérer que l'interaction en surface sur un site d'adsorption en sommet est de type liaison covalente, alors que l'interaction sur un site d'adsorption en creux est une physisorption forte de type ionique. Ce point a été confirmé, après réexamen, par Bagus [107], qui est arrivé à la conclusion que l'interaction de F et Cl au niveau d'un site d'adsorption en creux à la surface du silicium est purement ionique et qu'il n'existe aucune barrière à la pénétration du fluor dans le réseau cristallin du silicium, c'est-à-dire que la pénétration a lieu de manière entièrement libre. En revanche, l'interaction de F et Cl au niveau d'un site d'adsorption en sommet à la surface du silicium conduit à de fortes liaisons covalentes, avec des énergies de liaison Si-F et Si-Cl respectivement de 3,25 et 1,63 eV. En fait, lorsque les atomes F pénètrent dans le réseau cristallin à partir de sites d'adsorption en creux, ils reçoivent les charges négatives transférées depuis les atomes du réseau cristallin et deviennent des ions négatifs F<sup>-</sup>. D'après Winters *et al.* [44], ce transfert de charge se déroule selon le mécanisme de Harpoon [108], suivant lequel un électron du réseau cristallin peut entrer par effet tunnel dans un atome de fluor en raison de son affinité électronique.

Ces mêmes auteurs ont également conclu que les atomes de fluor non liés et présents dans le réseau cristallin du silicium existent principalement sous forme d'ions négatifs et que leur concentration peut être très élevée [ $\sim 4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ]. Ces ions négatifs peuvent donc neutraliser les trous et les états donneur ou peuvent doper le substrat avec des états accepteur qui conduisent à une augmentation de la concentration de trous dans la bande de valence. Van de Walle *et al.* [109] suggèrent que ces ions sont non-réactifs. En résumé, lorsque les atomes de fluor arrivent à la surface du silicium, ils peuvent former des liaisons covalentes avec les atomes de Si de la surface sur les sites d'adsorption en sommet ou devenir des ions négatifs F<sup>-</sup> et pénétrer dans le réseau cristallin du silicium à partir d'un site d'adsorption en creux. Cela a été vérifié expérimentalement par Chuang [39] dont les spectres de photoélectrons X montrent que le fluor existe sous deux formes à la surface du silicium, l'une où les atomes de fluor reçoivent un moindre transfert de charge et contractent des liaisons chimiques de type covalente avec le Si pour former des espèces SiF<sub>x</sub>, et l'autre où les atomes de fluor sont plus fortement chargés et, n'étant pas liés au Si, diffusent librement dans le réseau cristallin.

En résumé, toutes les études précédentes montrent que, lorsqu'il y a diffusion d'adatoms d'halogènes dans le réseau cristallin du silicium, celle-ci s'effectue à partir d'un site d'adsorption en creux sous forme d'adatoms fortement chargés négativement et que les conditions de diffusion de ces adatoms

sont gouvernées essentiellement par les effets stériques, c'est-à-dire par la taille des adatoms considérés.

### **5.3.3. Diamètres des atomes d'halogènes à prendre en compte en fonction des différents mécanismes réactionnels et de diffusion en volume**

A partir des études précédentes, il est désormais possible de faire un certain nombre d'hypothèses sur la taille des espèces atomiques à prendre en compte dans la plupart des mécanismes mis en jeu dans la gravure des éléments de la colonne IV tels que la chimisorption des halogènes via des liaisons covalentes et la diffusion des atomes d'halogènes en volume. En particulier, dans le cadre tout à fait pertinent d'un **modèle de sphères dures**, l'étude de la pénétration des atomes d'halogènes dans le volume d'une structure cristalline considérée, requiert de connaître : 1) la dimension de la maille élémentaire de la structure cristalline ; 2) le diamètre des atomes de la colonne IV formant la structure cristalline ; 3) le diamètre des atomes d'halogènes formant une liaison covalente avec les atomes de la structure cristalline, et 4) la nature et le diamètre des atomes d'halogènes susceptibles de diffuser dans le volume de la structure cristalline.

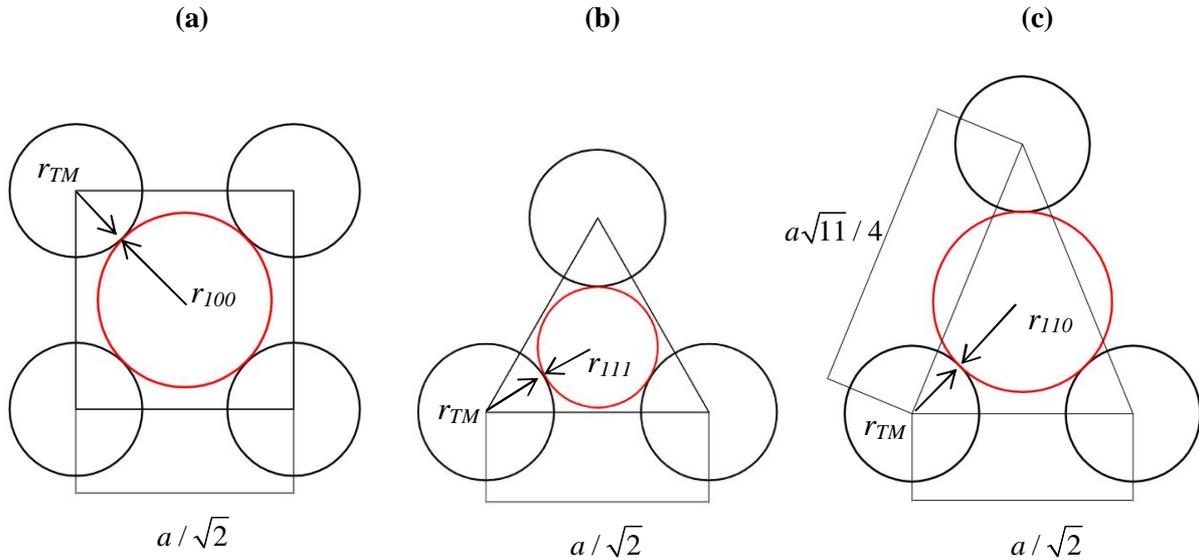
Parmi ces données, la longueur  $a$  de la **maille élémentaire** de chaque structure de type diamant est parfaitement connue, de même que le rayon des atomes formant, dans ces structures, des liaisons covalentes tétraédriques. Le rayon de ces atomes est appelé le **rayon covalent tétraédrique**  $r_{TM}$ . Dans le cas de la chimisorption des atomes d'halogène formant une liaison covalente avec un atome de la structure cristalline (*e.g.* chimisorption sur une liaison pendante), le rayon à considérer est le **rayon covalent**  $r_{CX}$ . Enfin, lors de la diffusion en volume d'un atome d'halogène physisorbé sur un site d'adsorption en creux, le rayon à prendre en considération, compte tenu de l'électronégativité élevée des halogènes (voir section précédente), est le **rayon ionique de Shannon**  $r_{IX}$ , qui lui, est beaucoup plus grand que les rayons covalents définis précédemment.

### **5.3.4. Surface de plus facile pénétration dans les réseaux cristallins de types diamant et zinc-blende**

Comme indiqué précédemment, les conditions de diffusion des adatoms d'halogènes dans les réseaux cristallins des éléments de la colonne IV dépendent de la dimension de la maille élémentaire de la structure cristalline, de la taille des atomes formant la structure cristalline et de celle des adatoms. Mais avant d'établir quantitativement ces conditions de diffusion dans la prochaine section, un préalable important est de rechercher, parmi les surfaces de plus fortes densités atomiques du réseau cristallin, laquelle les adatoms d'halogènes peuvent le plus facilement pénétrer dans le volume de la structure cristalline.

Ainsi, dans le cas d'un système donné, l'adsorption et par conséquent, la pénétration dépendent de la surface de terminaison du cristal. Barone *et al.* [104] ont effectué une étude théorique qui a montré que l'adsorption des atomes d'halogènes sur un site d'adsorption en creux de la surface Si(100) est plus favorable énergétiquement que celle de la surface Si(111). Cela signifie que les atomes d'halogène

adsorbés sur la surface Si(100) peuvent pénétrer plus facilement dans le réseau cristallin à travers la surface Si(100) qu'à travers la surface Si(111).



**Figure 5.6.** Adsorption au site d'adsorption en creux de trois surfaces principales de la structure cristalline de type diamant : (a) surface (100), (b) surface (111), (c) surface (110)  
Cercle noir est l'atome de la surface, cercle rouge est le plus gros atome qui peut pénétrer dans le réseau cristallin.

Afin de vérifier plus avant cette hypothèse, on considéra la physisorption aux sites d'adsorption en creux des trois surfaces principales (100), (111) et (110) de la structure cristalline de type diamant en termes de considérations purement géométriques. Il convient ici de rappeler que les sites d'adsorption en creux de la surface (100) sont des sites **quaternaires**, formés à partir de quatre atomes de la surface. Ces quatre atomes forment un carré de longueur de côté  $a / \sqrt{2}$ , où  $a$  est paramètre de maille du réseau cristallin. La physisorption à ce site est étudiée en ajoutant un atome adsorbé au centre du carré (Fig. 5.6a). Dans ce cas, selon un modèle de sphères dures, les adatoms ne pourront pénétrer dans le réseau cristallin que si leur rayon est inférieur ou égal au rayon  $r_{100}$  (Fig. 5.6a) :

$$r_{100} = \frac{a}{2} - r_{TM} \quad (5.9)$$

où  $r_{TM}$  est le rayon covalent tétraédrique des atomes M de la structure cristalline.

Au contraire, les sites d'adsorption en creux des surfaces (111) et (110) sont des sites **ternaires**, formés à partir de trois atomes de la surface. Comme indiqué sur les Figs. 5.6b et 5.6c, les trois atomes forment un triangle équilatéral dont la longueur des côtés est  $a / \sqrt{2}$  dans le cas de la surface (111), et un triangle isocèle dont les longueurs d'hypoténuse et des côtés sont respectivement de  $a / \sqrt{2}$  et  $a\sqrt{11} / 4$  dans le cas de la surface (110). Si on définit  $r_{111}$  et  $r_{110}$  comme sont respectivement les rayons des plus gros adatoms qui peuvent pénétrer dans le réseau cristallin par les sites d'adsorption en creux des surfaces (111) et (110), on obtient :

$$r_{111} = \frac{a\sqrt{6}}{6} - r_{TM} \quad (5.10)$$

et

$$r_{110} = \frac{11a}{24} - r_{TM} \quad (5.11)$$

On vérifie ainsi, par une approche purement géométrique, que :

$$r_{100} > r_{110} > r_{111}, \quad (5.12)$$

c'est-à-dire que la surface (100) est bien, parmi les principaux plans cristallins de plus forte densité atomique, le plan de plus facile pénétration dans les réseaux cristallins de type diamant ou zinc-blende. Ce résultat, d'une part, confirme l'hypothèse de Barone *et al.* [104] et, d'autre part, est aussi cohérent avec le fait que le plan cristallin (100) présente une densité atomique plus faible (*cf.* Tableau 5. IV) que celles des plans (111) et (110).

En résumé, si le diamètre des adatoms d'halogènes physisorbés sur des sites en creux est tel qu'ils peuvent traverser le plan cristallin (111), ils peuvent aussi traverser les plans (110) et (100) et donc diffuser librement dans le volume du cristal suivant les directions orthogonales à ces plans. Au contraire, si le diamètre des adatoms d'halogènes physisorbés sur des sites en creux est tel qu'ils ne peuvent pas traverser le plan cristallin (100), ils ne peuvent pas non plus traverser les plans (110) et (100) et ne peuvent donc diffuser dans le volume du cristal. Enfin, si le diamètre des adatoms d'halogènes physisorbés sur des sites en creux est tel qu'ils peuvent uniquement traverser le plan cristallin (100), seule la diffusion suivant la direction orthogonale au plan (100) est possible. Cette situation constitue le cas limite pour la diffusion en volume des adatoms d'halogènes dans les structures de types diamant ou zinc-blende.

### **5.3.5. Diffusion des adatoms d'halogènes dans les structures diamant des éléments de la colonne IV : première loi de similitude**

Les études d'adsorption des atomes d'halogènes sur les surfaces des matériaux de la colonne IV suggèrent que la pénétration des atomes adsorbés dans le réseau cristallin de type diamant exige une taille relativement réduite et un caractère électronégatif des atomes adsorbés pour minimiser la force répulsive avec les atomes de la surface et augmenter la force de Coulomb. En outre, un réseau cristallin avec un grand paramètre de maille facilite aussi cette pénétration.

Comme vérifié dans la section précédente, la surface (100) est, parmi les principaux plans de forte densité atomique, la surface de plus facile pénétration dans les réseaux cristallins de type diamant. Par conséquent, les conditions requises pour que des adatoms d'halogènes physisorbés sur un site d'adsorption en creux puisse franchir le plan (100) de la structure diamant des éléments de la colonne IV constituent les conditions limites pour une diffusion en volume de ces adatoms et, par conséquent, les conditions de transition d'une adsorption de type mono-couche à une adsorption de type

multi-couches. L'étude systématique des conditions limites de diffusion des différents halogènes à travers les surfaces (100) des éléments de la colonne IV est présentée ci-dessous. Cette étude permet en particulier de montrer l'influence des effets stériques prenant en compte la taille des adatoms d'halogènes par rapport au paramètre de maille des éléments de la colonne IV.

Le calcul des conditions requises par un adatome pour traverser un plan (100) à partir d'un site d'adsorption en creux utilise un **modèle de sphères dures** basé sur les hypothèses connexes suivantes :

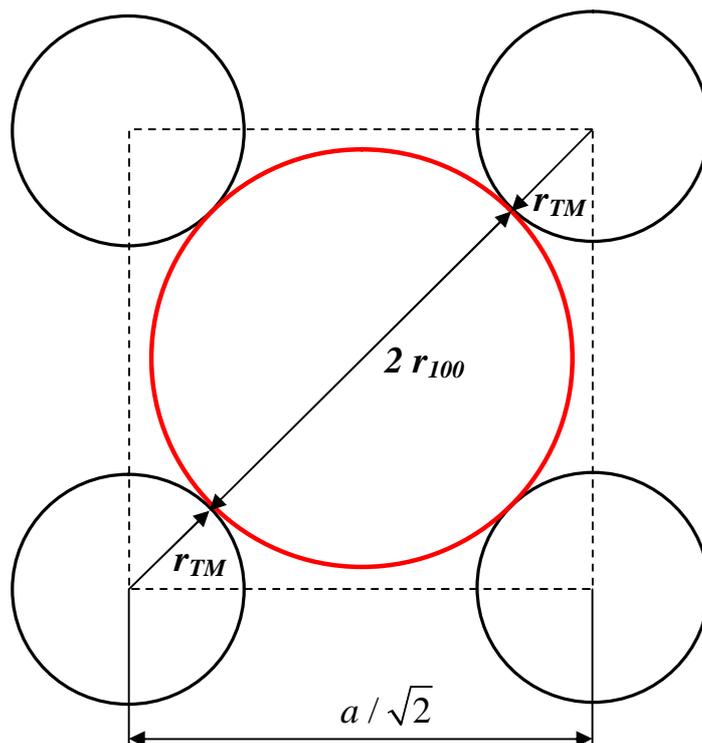
- L'interaction entre les atomes d'halogènes et les sites d'adsorption en tête (ou en sommet) des atomes de la surface conduit à des liaisons covalentes.
- L'interaction entre les atomes d'halogènes et les sites d'adsorption en creux des atomes de la surface est caractérisée par un fort caractère ionique : les atomes d'halogènes adsorbés acquièrent la charge électronique perdue par les atomes M entourant le site d'adsorption en creux et deviennent des ions négatifs  $X^-$  ( $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ) de telle sorte que la liaison de physisorption forte qui en découle est une liaison de nature essentiellement électrostatique.
- L'adsorption des atomes d'halogènes sur les sites d'adsorption en creux ne provoque ni relaxation ni reconstruction de la surface.

Bien entendu, cette approche ne prétend pas fournir un modèle d'une précision absolue, mais suffisamment proche de la réalité, pour rendre compte de l'influence des effets stériques sur la diffusion des adatoms d'halogènes à travers les surfaces (100).

La Fig. 5.7 présente l'adsorption d'un atome d'halogène sur la surface (100) d'un réseau cristallin de type diamant sur un site d'adsorption en creux à partir duquel l'atome d'halogène peut traverser la surface et pénétration dans la couche sous-jacente. Comme déjà décrit dans la section précédente, afin de pouvoir pénétrer dans le réseau cristallin, le diamètre de l'adatom adsorbé doit être suffisamment petit pour pouvoir passer par l'espace libre  $r_{100}$  du site d'adsorption en creux. Autrement dit, les rayons  $r_{IX}$  des ions négatifs d'halogène (rayons ioniques de Shannon des halogènes X) en position de physisorption sur un site d'adsorption en creux doivent être inférieurs au rayon  $r_{100}$  calculé dans la section précédente (Eq. 5.4), soit :

$$r_{IX} \leq \frac{a}{2} - r_{TM} . \quad (5.13)$$

L'Eq. (5.13) définit la condition pour qu'un adatome X puisse traverser un plan (100) à travers un site d'adsorption en creux et diffuser dans le volume de la structure cristalline. Par conséquent, elle définit aussi la condition d'adsorption de type multi-couches d'un halogène X dans la structure diamant d'un élément M de la colonne IV.



**Figure 5.7.** Adsorption d'un adatome d'halogène de rayon  $r_{IX}$  sur un site d'adsorption en creux de la surface (100) d'un élément  $M$  de la colonne IV :  $r_{IX} = r_{100}$ . Le cercle rouge représente l'adotome d'halogène et les cercles en noir représentent les atomes  $M$  (rayon tétraédrique  $r_{TM}$ ) de la surface (100) dont le paramètre de maille élémentaire vaut  $a/\sqrt{2}$  ( $a$  est le paramètre de maille de la structure diamant).

Les Tableaux 5. V et 5. VI qui donnent respectivement les valeurs du rayon covalent tétraédrique  $r_{TM}$  des éléments de la colonne IV, dans les structures cristallines de type diamant et celles du rayon ionique effectif de Shannon des halogènes permettent dans un premier temps de situer numériquement les valeurs limites des rayons ioniques de Shannon par rapport à un paramètre de maille donné (cf. Tableau 5. VII). En effet, dans l'Eq. (5.13), le rayon ionique de Shannon dépend de deux autres paramètres que sont le paramètre de maille  $a$  et le rayon covalent tétraédrique  $r_{TM}$ , ce qui ne permet pas, *a priori*, de proposer une représentation simple de la frontière entre adsorption de type mono-couche et adsorption de type multi-couches.

Élément M	C	Si	Ge	$\alpha$ -Sn*
Rayon covalent tétraédrique $r_{TM}$ (Å)	0,77	1,17	1,22	1,40

**Tableau 5.V.** Rayon covalent tétraédrique  $r_{TM}$  des éléments dans les structures cristallines de type diamant [95]. \*La structure diamant de l'étain ( $\alpha$ -Sn ou étain gris) n'est stable qu'aux températures inférieures à 13°C.

Anion halogène $X^-$	$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$
Rayon ionique effectif de Shannon $r_{IX}$ (Å)	1,33	1,81	1,96	2,20

Tableau 5.VI. Rayon ionique effectif de Shannon  $r_{IX}$  des ions négatifs halogène.

Élément M	C (diamant)	Si	Ge	$\alpha$ -Sn*
Paramètre de maille $a$ (Å)	3,56	5,43	5,65	6,49

Tableau 5.VII. Paramètre de maille des éléments de structure cristalline de type diamant.

\*La structure diamant de l'étain ( $\alpha$ -Sn ou étain gris) n'est stable qu'aux températures inférieures à 13°C.

Aussi, pour aboutir à une représentation simplifiée de cette frontière, il faut donc pouvoir relier ces deux paramètres, ce qui est possible en rappelant que, dans les structures cristallines de type diamant, la diagonale principale d'une maille élémentaire peut contenir quatre atomes M consécutifs (dont deux virtuels) comme indiqué sur la Fig. 5.8 [110]. On peut donc alors déterminer facilement la relation entre le paramètre de maille  $a$  et le rayon covalent tétraédrique  $r_{TM}$  des atomes M dans une structure cristalline de type diamant, soit :

$$r_{TM} = \frac{a\sqrt{3}}{8} \quad (5.14)$$

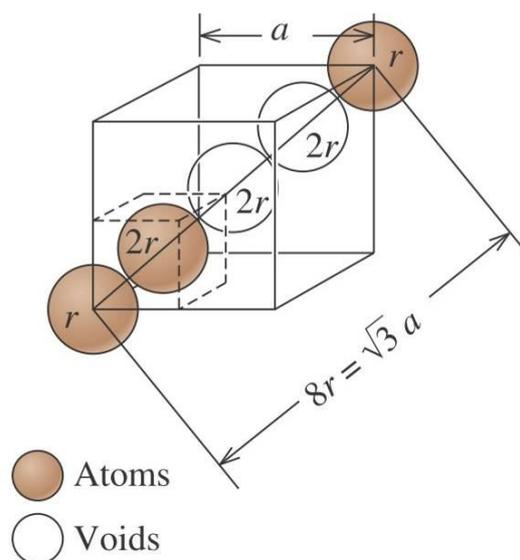


Figure 5.8. Relation entre paramètre de maille  $a$  et rayon covalent tétraédrique  $r_{TM}$  d'une maille élémentaire de structure cristalline de type diamant [110].

Comme tenu de l'Eq. (5.14), l'Eq. (5.13) peut être réécrite sous la forme simplifiée suivante :

$$r_{IX} < \left( \frac{4 - \sqrt{3}}{8} \right) a . \quad (5.15)$$

Cette inégalité donne directement les valeurs du rayon ionique de Shannon des adatoms d'halogènes pour lesquels l'adsorption est de type multi-couches en fonction du seul paramètre de maille  $a$  du réseau cristallin de type diamant considéré. L'égalité des deux membres de l'Eq. (5.15) :

$$r_{IX} = \left( \frac{4 - \sqrt{3}}{8} \right) a \quad (5.16)$$

permet de définir la frontière entre adsorption de type multi-couches (diffusion des adatoms d'halogènes en volume) et adsorption de type mono-couche (pas de diffusion en volume) pour les éléments de la colonne IV. Cette Eq. (5.16) constitue la **première loi de similitude** relative à la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des adatoms d'halogènes sur les structures cristallines de type diamant des éléments de la colonne IV.

### 5.3.6. Diagramme prévisionnel de la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des halogènes sur les structures diamant des éléments de la colonne IV

A partir de l'Eq. (5.16), il est possible de prévoir, à partir des valeurs des rayons ioniques effectives de Shannon et des paramètres de maille (voir Tableaux 5.VI et 5.VII), les comportements de l'adsorption des adatoms d'halogènes sur les structures de type diamant des matériaux de la colonne IV. Ces comportements sont résumés dans le Tableau 5.VIII. Le cas de l'étain est indiqué ici pour mémoire seulement car l'étain dans sa structure diamant n'est pas stable à température ambiante.

Élément	F	Cl	Br	I
Diamant	mono-couche*	mono-couche*	mono-couche	mono-couche
Si	multi-couches*	mono-couche*	mono-couche*	mono-couche*
Ge	multi-couches*	mono-couche*	mono-couche	mono-couche
$\alpha$ -Sn	multi-couches	multi-couches	mono-couche	mono-couche

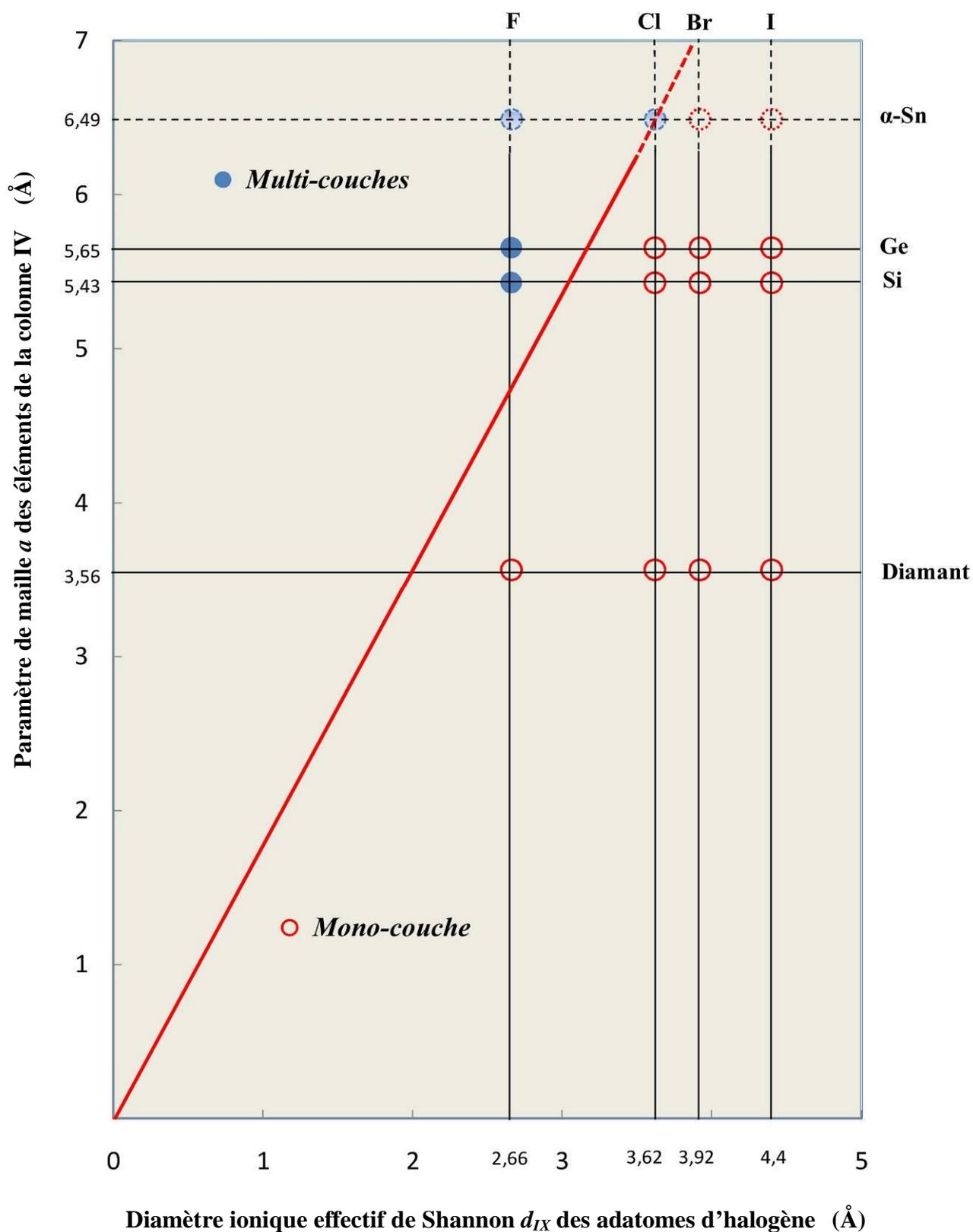
**Tableau 5.VIII.** Comportements prévisionnels de l'adsorption des adatoms d'halogènes sur les structures de type diamant des éléments de la colonne IV.

L'astérisque (\*) désigne les cas qui sont vérifiés par les résultats antérieurs (Chapitre 3).

Les résultats dans le Tableau 5.VIII expriment clairement la tendance d'adsorption en fonction de la taille des adatoms d'halogènes adsorbés sous forme ionique sur un site d'adsorption en creux et la dimension de la maille élémentaire du réseau cristallin. Naturellement, comme la taille des adatoms d'halogènes sous forme ionique augmente du fluor à l'iode et que le paramètre de maille du réseau

cristallin des matériaux de la colonne IV croît du diamant à l'étain, l'adsorption du fluor sur les éléments à paramètres de maille élevés tels que Si, Ge et  $\alpha$ -Sn est de type multi-couches, tandis que, l'adsorption de gros adatoms tels que Br et I est de type mono-couche. Certains résultats de ce tableau ont été vérifiés par les études antérieures. Il y a très bon accord entre les résultats de notre étude et les résultats expérimentaux antérieurs. D'autres cas, étudiés dans ce travail de thèse, seront présentés en détail dans le Chapitre 7.

A partir de l'Eq. (5.16), on peut également tracer un **diagramme prévisionnel** des comportements d'adsorption des adatoms d'halogènes sous leur forme ionique en fonction de leur diamètre  $d_{IX} = 2 r_{IX}$  (diamètre ionique effectif de Shannon) et de la dimension  $a$  de la maille élémentaire du réseau cristallin des éléments de la colonne IV (Fig. 5.9). Ce diagramme est tracé dans le plan défini, suivant les ordonnées, par le paramètre de maille  $a$  des réseaux cristallins des éléments de la colonne IV et, suivant les abscisses, par le diamètre ionique effectif de Shannon  $d_{IX}$  des adatoms d'halogènes adsorbés. La droite définie par l'Eq. (5.16) divise le diagramme en deux domaines, celui de gauche pour l'adsorption de type multi-couches et celui de droite pour l'adsorption de type mono-couche. Ainsi, en se basant sur la position de chaque nœud sur le diagramme, on peut prévoir la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption d'un système halogène / élément de la colonne IV.



**Figure 5.9.** Diagramme des comportements prévisionnels d'adsorption des adatoms d'halogène sur les structures cristallines de type diamant des éléments de la colonne IV.

### **5.3.7. Diffusion des adatoms d'halogènes dans les structures zinc-blende des composés III-V : première loi de similitude**

Comme pour l'adsorption des adatoms d'halogènes sur les structures cristallines de type diamant des éléments de la colonne IV, les effets stériques vont gouverner la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des atomes d'halogènes sur les structures cristallines des composés III-V de type zinc-blende. Dans le Chapitre 3, nous avons fait le point sur la bibliographie des études expérimentales de l'adsorption et de la gravure des composés III-V dans les plasmas d'halogènes. En fait, dans la plupart de cas, les atomes d'halogènes forment une mono-couche (sur-couche) ordonnée sur les différentes surfaces des composés III-V, comme Cl, Br et I sur GaAs(100) [61,83–85], Cl sur InP(100) [86], I sur InAs(100) [87] et InSb(100) [88], et par conséquent ces adatoms d'halogènes ne pénètrent pas dans le volume des réseaux cristallins des composés III-V, d'où une adsorption de type mono-couche. En revanche, l'adsorption de F sur la surface GaAs(100) [81] est de type multi-couches.

Pour aborder l'étude de la diffusion en volume des adatoms d'halogènes dans les structures cristallines, il est important de vérifier au préalable que, comme pour les éléments de la colonne IV, la surface de plus facile pénétration pour les composés III-V est bien la surface (100). Pour cela, il faut vérifier au cas par cas que, quelles que soient les combinaisons entre atomes de la colonne III et atomes de la colonne V, l'inégalité dans l'Eq. (5.12) est bien respectée, ce qui est le cas (*cf.* Annexe C).

Il est nécessaire de rappeler que deux plans successifs (100) des composés III-V sont constitués soit uniquement d'atomes de la colonne III, soit uniquement d'atomes de la colonne V. Puisque l'arrangement et la position des atomes sur les surfaces (100) des composés III-V sont similaires à ceux des surfaces (100) des éléments de la colonne IV, nous pouvons réutiliser l'Eq. (5.13) moyennant les mêmes hypothèses pour déterminer de manière simple si l'adsorption des atomes d'halogènes sur la surface (100) idéale des composés III-V est de type mono-couche ou multi-couches.

Dans une structure cristalline de type zinc-blende, les plans d'atomes de la colonne III et de la colonne V s'empilent l'un sur l'autre, séparés par une distance de  $a/4$  et nous pouvons admettre, autre hypothèse, que l'adsorption est de type multi-couches si et seulement si les adatoms physisorbés peuvent traverser l'un et l'autre des deux plans contenant soit des atomes de la colonne III, soit des atomes de la colonne V. Si les adatoms ne peuvent traverser aucun des deux plans, l'adsorption sera de type mono-couche. Si les adatoms ne peuvent traverser que les plans contenant les atomes de plus petite taille, l'adsorption sera au plus de type bi-couches en fonction de l'ordre des plans depuis la surface. Enfin, si les adatoms peuvent traverser le plan contenant les atomes de plus grosse taille, ils peuvent également traverser le plan contenant les atomes de plus petite taille. Dans ce cas, dans l'Eq. (5.13), le rayon covalent tétraédrique  $r_{TM}$  des atomes des éléments de la colonne IV doit être remplacé par le rayon covalent tétraédrique de l'atome de plus grosse taille du composé III-V

considéré issu des éléments du groupe III ou du groupe V. La condition de pénétration des adatoms d'halogènes dans le réseau cristallin devient alors :

$$r_{IX} < \frac{a}{2} - \max(r_{TM_{III}}, r_{TM_V}), \quad (5.17)$$

équation qui peut donc prendre les deux formes suivantes :

$$\begin{cases} r_{IX} < \frac{a}{2} - r_{TM_{III}}, \\ r_{IX} \leq \frac{a}{2} - r_{TM_V}, \end{cases} \quad (5.18 \text{ et } 5.19)$$

où  $r_{TM_{III}}$  et  $r_{TM_V}$  sont respectivement les rayons covalents tétraédriques des atomes de la colonne III et de la colonne V du composé III-V considéré. Autrement dit, contrairement au cas de l'adsorption sur les structures cristallines de type diamant des éléments de la colonne IV, la condition pour une adsorption de type multi-couches doit être calculée pour chaque composé III-V. En effet, pour aboutir à une représentation simplifiée de cette condition, telle que définie par l'une des Eqs. (5.18) ou (5.19), il est nécessaire de pouvoir relier les trois paramètres  $r_{TM_{III}}$ ,  $r_{TM_V}$  et  $a$ .

Cependant, comme pour les structures cristallines de type diamant des éléments de la colonne IV, la diagonale principale d'une maille élémentaire des structures cristallines de type zinc-blende peut contenir deux atomes de la colonne III et deux atomes de la colonne V, comme indiqué sur la Fig. 5.10. La relation entre le paramètre de maille  $a$  et les rayons covalents tétraédriques  $r_{TM_{III}}$  et  $r_{TM_V}$  des atomes dans une structure cristalline de type zinc-blende, s'écrit alors :

$$r_{TM_{III}} + r_{TM_V} = \frac{a\sqrt{3}}{4}. \quad (5.20)$$

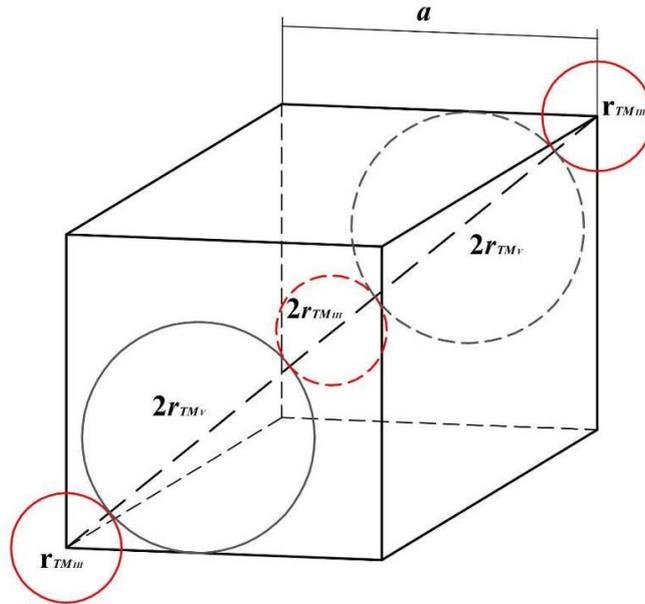
L'Eq. (5.20) suggère alors d'utiliser la valeur moyenne de deux rayons covalents tétraédriques  $r_{TM_{III}}$  et  $r_{TM_V}$  du composé III-V considérée pour calculer une valeur approchée de la condition pour une adsorption de type multi-couches en prenant la valeur médiane des Eqs. (5.18) et (5.19), soit :

$$r_{IX} < \frac{a}{2} - \frac{r_{TM_{III}} + r_{TM_V}}{2}. \quad (5.21)$$

Comme tenu de l'Eq. (5.20), l'Eq. (5.21) peut être réécrite sous la forme simplifiée suivante :

$$r_{IX} < \left( \frac{4 - \sqrt{3}}{8} \right) a, \quad (5.22)$$

expression identique à l'Eq. (5.15).



**Figure 5.10.** Relation entre le paramètre de maille et les rayons covalents tétraédriques d'une maille élémentaire de structure cristalline de type zinc-blende. Les atomes de la colonne III sont rouges, les atomes de la colonne V sont noirs. Les cercles tracés en tirets représentent les atomes virtuels.

De manière similaire au cas des structures cristallines de type diamant des éléments de la colonne IV, la frontière entre adsorption de type multi-couches (diffusion des adatoms d'halogènes en volume) et adsorption de type mono-couche (pas de diffusion en volume) pour les composés III-V peut être définie de façon approchée par l'égalité :

$$r_{IX} = \left( \frac{4 - \sqrt{3}}{8} \right) a . \quad (5.23)$$

Cette Eq. (5.23) constitue la **première loi de similitude** relative à la nature de l'adsorption multi-couches ou mono-couche des adatoms d'halogènes sur les structures cristallines des composés III-V de type zinc-blende. Cette première loi de similitude pour les composés III-V est identique à la première loi de similitude obtenue précédemment pour les éléments de la colonne IV. Bien entendu, cette première loi de similitude s'applique aussi au cas de la structure cristalline de type zinc-blende du 3C-SiC.

### 5.3.8. Diagramme prévisionnel de la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des halogènes sur les structures zinc-blende des composés III-V

Comme déjà indiqué précédemment, la frontière définie par l'Eq. (5.23) résulte d'une approximation puisqu'elle ne constitue qu'une valeur médiane, d'où la nécessité de vérifier au cas par cas que cette valeur médiane n'est pas très éloignée des valeurs calculées à partir des Eqs. (5.18) et (5.19), ni en contradiction avec elles. Les valeurs des paramètres de maille  $a$  et des rayons covalents tétraédriques  $r_{TM}$  nécessaires à ces calculs sont répertoriés dans les Tableaux IX et X. Les résultats des calculs des

rayons  $r_{100}$  effectués pour les trois cas correspondants aux Eqs. (5.18), (5.19) et (5.23) sont résumés dans le Tableau 5.XI pour les composés III-V ainsi que pour le 3C-SiC (paramètre de maille  $a = 4,36$  Å).

Élément M	B	Al	Ga	In	N	P	As	Sb
Rayon covalent tétraédrique $r_{TM}$ (Å)	0,88	1,26	1,26	1,44	0,70	1,10	1,18	1,36

**Tableau 5.IX.** Rayon covalent tétraédrique des éléments des colonnes III (fond rose) et V (fond vert) dans les structures cristallines de type zinc-blende [95].

Composé III-V	BN	BP	BA <sub>s</sub>	GaP	AlP	GaAs
Paramètre de maille $a$ (Å)	3,62	4,54	4,78	5,45	5,45	5,65
Composé III-V	AlAs	InP	InAs	GaSb	AlSb	InSb
Paramètre de maille $a$ (Å)	5,66	5,87	6,06	6,10	6,14	6,48

**Tableau 5.X.** Paramètre de maille  $a$  des composés III-V de structure cristalline de type zinc-blende.

Composés III-V	BN	SiC	BP	BA <sub>s</sub>	GaP	AlP	GaAs	AlAs	InP	InAs	GaSb	AlSb	InSb
Valeur min (Å)	0,93	1,01	1,17	1,21	1,46	1,46	1,56	1,57	1,49	1,59	1,69	1,71	1,81
Valeur médiane (Å)	1,02	1,21	1,28	1,36	1,54	1,54	1,60	1,61	1,66	1,72	1,74	1,76	1,84
Valeur max (Å)	1,11	1,41	1,39	1,51	1,62	1,62	1,72	1,65	1,83	1,85	1,79	1,81	1,88

**Tableau 5.XI.** Valeurs des rayons  $r_{100}$  calculés pour  $r_{TMmax}$ ,  $r_{TMmin}$  et  $r_{TMmédian}$  pour les surfaces (100) des composés III-V et du 3C-SiC.

L'examen du Tableau 5.XI montre que les valeurs des rayons tétraédriques  $r_{TMmax}$  et  $r_{TMmin}$  s'écartent finalement assez peu de la valeur médiane  $r_{TMmédian}$  et donc que l'approximation du rayon médian est acceptable. En outre, la comparaison de ces rayons avec les rayons ioniques effectifs de Shannon  $r_{IX}$  des différents halogènes montre (Tableau 5.XII) que les comportements prévisionnels d'adsorption les atomes d'halogènes sur les surfaces (100) des composés III-V correspondent dans tous les cas au comportement prévisionnel déduit de la valeur médiane du rayon  $r_{TMmédian}$ . Les seuls écarts constatés concernent quelques cas limites où les adatoms d'halogènes peuvent traverser la couche superficielle,

rompre des liaisons arrière entre la couche superficielle et la première sous-couche et former des liaisons covalentes sur ces liaisons rompues avant de se trouver bloqués au niveau de la première sous-couche. On aboutit dans ce cas à une adsorption de type bi-couches qui, en fait, peut être assimilée à une adsorption de type mono-couche, si on prend le recouvrement à saturation comme définition de la mono-couche.

La valeur médiane fournie par l'Eq. (5.23) peut être utilisé comme frontière entre l'adsorption de type multi-couches et l'adsorption de type mono-couche des adatoms d'halogènes sur les structures cristallines de type zinc-blende des composés III-V et sur 3C-SiC.

Composé		F	Cl	Br	I
BN	$r_{TMmax}$	mono-couche	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>
	$r_{TMmin}$	mono-couche	mono-couche	mono-couche	mono-couche
BP	$r_{TMmax}$	mono-couche	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>
	$r_{TMmin}$	bi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
BAs	$r_{TMmax}$	mono-couche	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>
	$r_{TMmin}$	bi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
GaP	$r_{TMmax}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	<b>multi-couches</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>
	$r_{TMmin}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
AIP	$r_{TMmax}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	<b>multi-couches</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>
	$r_{TMmin}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
GaAs	$r_{TMmax}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	<b>multi-couches*</b>	<b>mono-couche*</b>	<b>mono-couche*</b>	<b>mono-couche*</b>
	$r_{TMmin}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
AlAs	$r_{TMmax}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	<b>multi-couches</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>
	$r_{TMmin}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
InP	$r_{TMmax}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	<b>multi-couches</b>	<b>mono-couche*</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>
	$r_{TMmin}$	multi-couches	bi-couches	mono-couche	mono-couche
InAs	$r_{TMmax}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	<b>multi-couches</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche*</b>
	$r_{TMmin}$	multi-couches	bi-couches	mono-couche	mono-couche
GaSb	$r_{TMmax}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	<b>multi-couches</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>
	$r_{TMmin}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
AlSb	$r_{TMmax}$	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	<b>multi-couches</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>
	$r_{TMmin}$	multi-couches	bi-couches	mono-couche	mono-couche
InSb	$r_{TMmax}$	multi-couches	multi-couches	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	<b>multi-couches</b>	<b>multi-couches</b>	<b>mono-couche</b>	<b>mono-couche</b>
	$r_{TMmin}$	multi-couches	multi-couches	mono-couche	mono-couche*

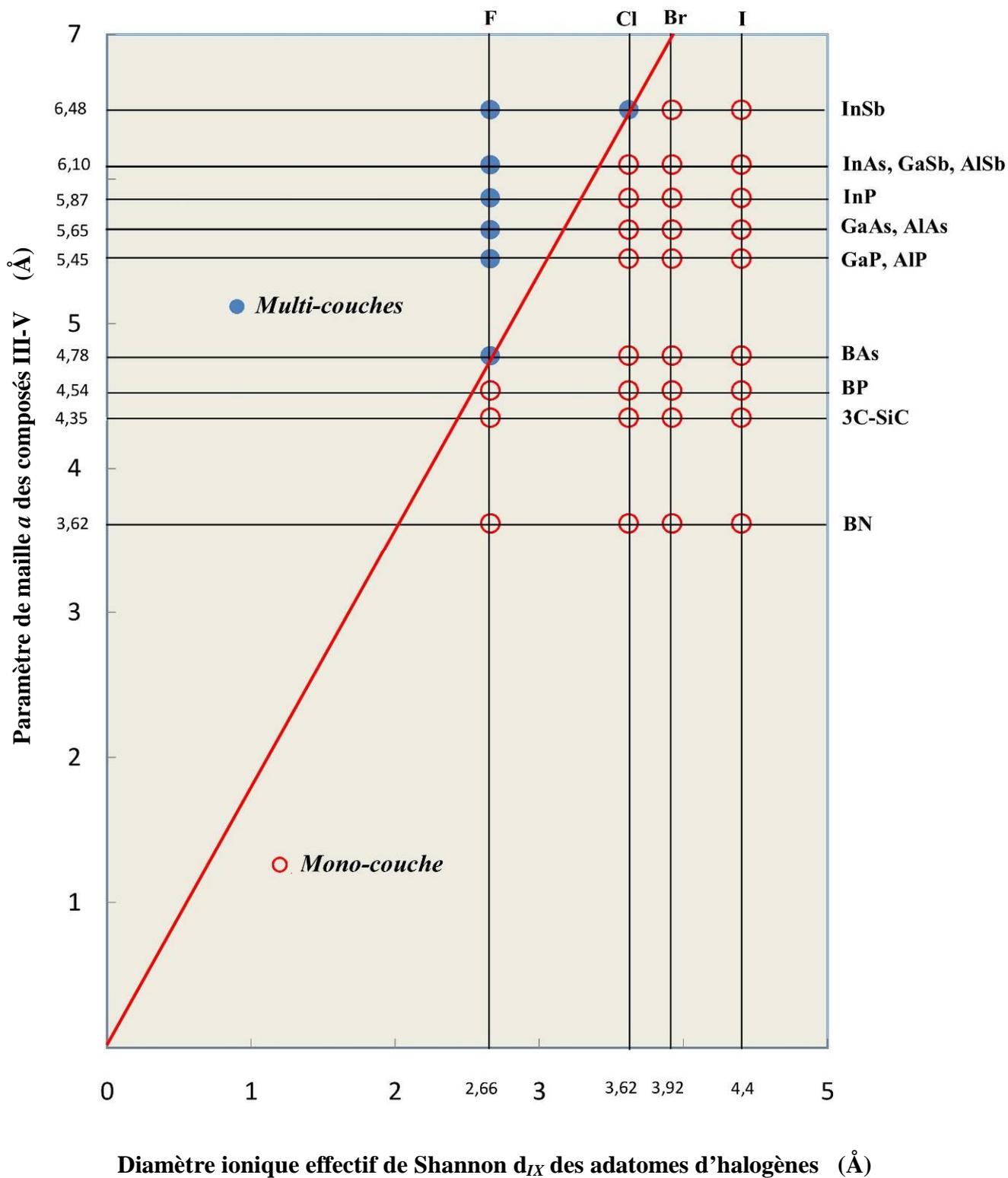
*Tableau 5.XII. Comportements prévisionnels de l'adsorption des adatoms d'halogènes sur les composés III-V. L'astérisque (\*) désigne les cas qui ont été validés par les résultats expérimentaux antérieurs (Chapitre 3).*

Composé		F	Cl	Br	I
3C-SiC	$r_{TMmax}$	mono-couche	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmedian}$	mono-couche	mono-couche	mono-couche	mono-couche
	$r_{TMmin}$	bi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche

**Tableau 5.XIII.** Comportements prévisionnels de l'adsorption des adatoms d'halogènes sur la structure zinc-blende du 3C-SiC.

En comparant les résultats théoriques résumés dans les Tableaux 5. XII et 5. XIII avec les résultats expérimentaux antérieurs (Chapitre 3), aucun désaccord n'apparaît. Cependant, en l'état trop fragmentaire des données expérimentales sur la gravure des composés III-V, il est difficile de conclure de manière définitive sur la validation des résultats obtenus à partir de notre modèle de sphères dures.

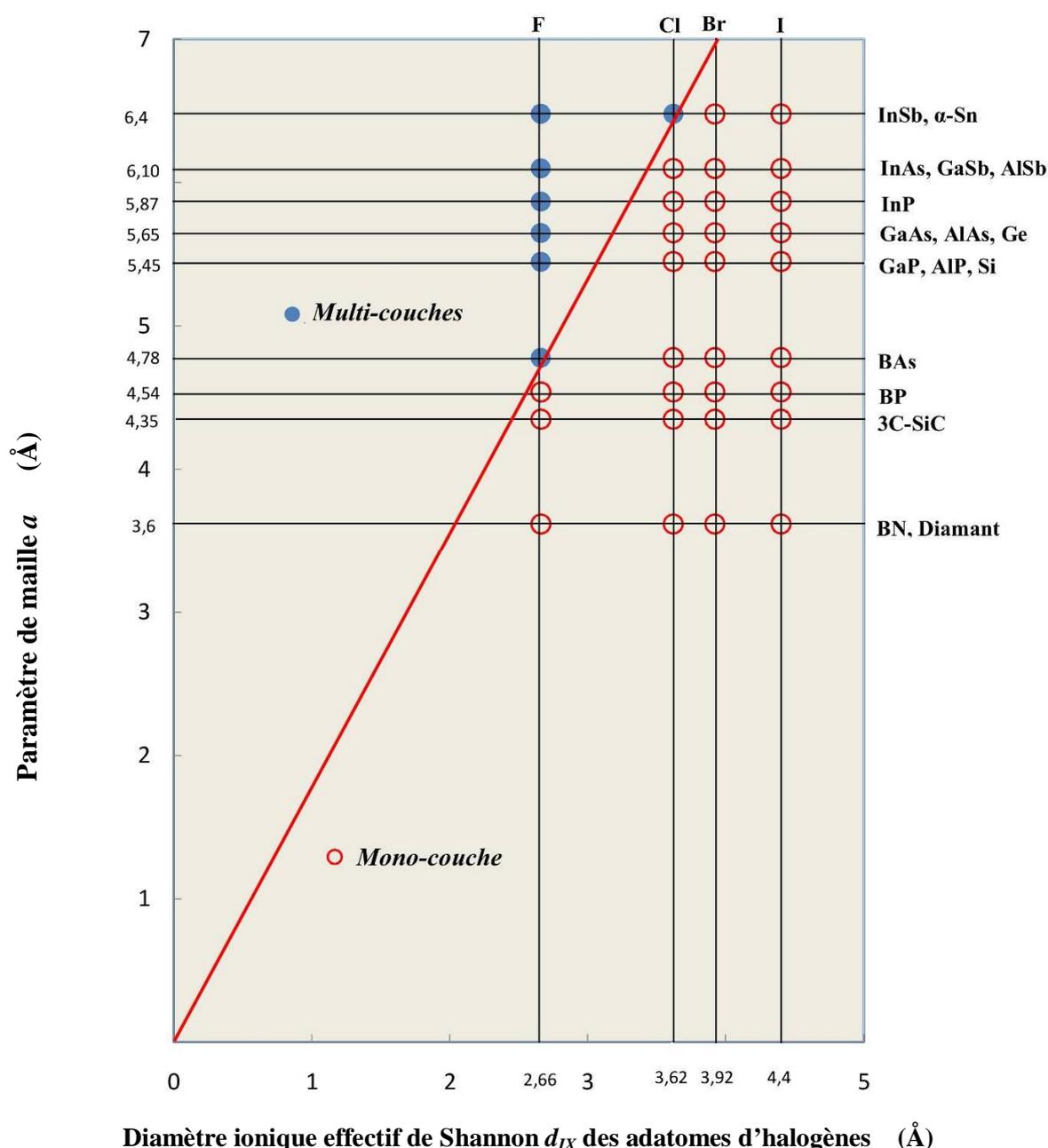
A partir de l'Eq. (5.18), on peut également tracer pour les composés III-V, comme pour les éléments de la colonne IV, un **diagramme prévisionnel** des comportements d'adsorption des adatoms d'halogènes sous leur forme ionique en fonction de leur diamètre  $d_{IX} = 2 r_{IX}$  (diamètre ionique effectif de Shannon) et de la dimension  $a$  de la maille élémentaire du réseau cristallin des composés III-V (Fig. 5.11). Ce diagramme est tracé dans le plan défini, suivant les ordonnées, par le paramètre de maille  $a$  des réseaux cristallins des composés III-V et, suivant les abscisses, par le diamètre ionique effectif de Shannon  $d_{IX}$  des adatoms d'halogènes. La droite définie par l'Eq. (5.18) divise le diagramme en deux domaines, celui de gauche pour l'adsorption de type multi-couches et celui de droite pour l'adsorption de type mono-couche. Ainsi, en se basant sur la position de chaque nœud sur le diagramme, on peut prévoir la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption d'un système halogène / composé III-V.



**Figure 5.11.** Diagramme prévisionnel des comportements d'adsorption des adatoms d'halogènes sur les structure zinc-blende des composés III-V et 3C-SiC.

### 5.3.9. Diagramme prévisionnel unique de la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des halogènes sur les éléments de la colonne IV et les composés III-V

Dans les diagrammes prévisionnels précédents (Figs. 5.9 et 5.11), la même droite, définie par l'Eq. (5.16) pour les éléments de la colonne IV et par l'Eq. (5.23) pour les composés III-V, constitue une même frontière séparant les domaines d'adsorption multi-couches ou mono-couche des adatoms d'halogènes sur les structures cristallines de type diamant ou zinc-blende. Il est alors possible de tracer un diagramme prévisionnel unique (Fig. 5.12) rassemblant les éléments de la colonne IV, les composés III-V, et SiC.



**Figure 5.12.** Diagramme prévisionnel unique des comportements d'adsorption des adatoms d'halogènes sur les structures diamant et zinc-blende des éléments de la colonne IV, des composés III-V et de SiC.

Sur ce diagramme prévisionnel unique, on constate en particulier un certain nombre de regroupements d'éléments et de composés présentant des paramètres de maille très proches, voire quasi-identiques, dont les comportements d'adsorption prévisionnels sont similaires. C'est le cas, par exemple, de Ge et GaAs, ou InSb et  $\alpha$ -Sn dont les valeurs moyennes de numéro atomique  $\bar{Z}$  sont identiques, ou encore de GaAs et AlAs ou GaP et AlP en raison des rayons tétraédriques identiques de Ga et Al. On peut ainsi regrouper les éléments de la colonne IV de structure cristalline de type diamant et les composés III-V de structure de type zinc-blende qui ont les valeurs similaires du paramètre de maille en petits groupes au sein du diagramme prévisionnel unique (voir Annexe D).

#### **5.4. Diagrammes prévisionnels de gravure dans les plasmas d'halogènes : secondes lois de similitude**

La nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption joue un rôle clé en gouvernant les cinétiques de gravure, comme on a pu le voir et le vérifier dans les Chapitres 2 et 3. En outre, les caractéristiques de gravure peuvent aussi être fortement influencées par les mécanismes réactionnels qui peuvent se dérouler sur les surfaces ou, au contraire, être inhibés pour différentes raisons comme la nécessité d'un recouvrement minimum (recouvrement critique  $\theta_c$ ) en adatoms chimisorbés sous forme de liaisons covalentes, l'existence d'effets stériques, ou encore des cinétiques réactionnelles vers l'équilibre thermodynamique nulles en raison de barrières d'activation élevées (maintien d'un état métastable) ou de chemins réactionnels concurrentiels. L'objectif principal de cette section est d'étudier le rôle et l'influence des effets stériques sur les caractéristiques finales de la gravure, et, si possible, d'en tirer des lois de similitude et d'en extraire les comportements prévisionnels.

##### **5.4.1. Effets stériques dans l'adsorption des halogènes sur Si et conséquences sur les caractéristiques de gravure**

Comme décrit dans la section 5.3, les adatoms d'halogènes adsorbés sur des sites d'adsorption en tête forment les liaisons covalentes avec les atomes de la surface de Si. L'énergie de ces liaisons décroît suivant l'ordre  $F > Cl > Br > I$ , en raison des différences d'électronégativité des atomes d'halogènes [104]. L'adsorption de l'atome F, qui concerne les processus de gravure par le fluor, a été étudiée la première [33,40,111,112]. En fait, ces études ont montré la formation d'une couche complète d'espèces difluorées  $SiF_2$  (défini comme recouvrement unité  $\theta = 1$ ). Engstrom et *al.* [112] ont déclaré que les atomes F s'adsorbent très rapidement sur la surface Si(100) pour obtenir des taux de recouvrement  $\theta = 3/4$ . Au-delà cette valeur, l'augmentation du taux d'adsorption (du recouvrement) est plus lente, en raison, selon les auteurs, de la forte interaction répulsive entre adatoms de fluor qui crée une barrière d'adsorption [113]. En plus, dans les sous-couches au-dessous de la surface de Si, on trouve des adatoms SiF,  $SiF_2$  et  $SiF_3$  qui peuvent subsister ensemble sur les surfaces de façon stable [114]. Le modèle de *Petit et Pelletier* (Chapitre 2) a le mérite d'expliquer ces deux derniers résultats de façon simple puisque jusqu'au recouvrement  $\theta = 3/4$ , il n'y a pas formation et désorption de produit

de réaction spontanée  $\text{SiF}_4$  et donc une augmentation rapide du recouvrement, et qu'au-delà de  $\theta = 3/4$ , la formation et la désorption de  $\text{SiF}_4$  vient équilibrer l'adsorption des atomes de fluor F jusqu'à obtention d'un régime de gravure permanent. Enfin, lorsqu'on stoppe l'adsorption de fluor, les groupes  $\text{SiF}_2$  et  $\text{SiF}_3$  en positions de proches voisins continuent à réagir jusqu'à ce que l'on ne trouve plus sur la surface sous forme stable que des groupes SiF et  $\text{SiF}_2$  ou des groupes SiF et  $\text{SiF}_3$  en positions de proches voisins qui ne peuvent donc plus former  $\text{SiF}_4$  par le mécanisme de *Langmuir-Hinshelwood*.

Les études d'adsorption des adatoms de chlore Cl sur les sites en tête (ou en sommet) des atomes de la surface Si(100) suggèrent un comportement similaire avec le cas de l'adsorption de F. Le recouvrement en adatoms de chlore peut dépasser la valeur  $\theta = 3/4$ , mais au-delà de cette valeur, l'augmentation de l'adsorption (du recouvrement) s'effectue considérablement plus lentement [36], comme cela a été discuté ci-dessus dans le cas du fluor. En outre, plusieurs études [36,115-116] ont rapporté que la désorption de Cl de Si(100) s'effectue sous forme de  $\text{SiCl}_2$  et de  $\text{SiCl}_4$ . Après une faible exposition de chlore, seul  $\text{SiCl}_2$  est détecté comme produit de désorption à haute température (850 K – 950 K). En revanche, pour une forte exposition de chlore,  $\text{SiCl}_4$  est le produit principal de désorption, même à la basse température au-dessous de 200 K [36,115]. Il convient de noter qu'il n'existe aucune communication concernant la présence d'espèces SiCl,  $\text{SiCl}_2$  ou  $\text{SiCl}_3$  dans le volume du réseau cristallin de Si. Ainsi, on peut tirer une conclusion que  $\text{SiCl}_2$  est la principale espèce adsorbée sur la surface de Si après adsorption d'atomes de Cl.

En revanche, le scénario d'adsorption de l'atome de Br et de I sur les sites d'adsorption en tête des atomes de la surface de Si peut se dérouler en manière différente. Pour le cas d'adsorption du brome, Chander *et al.* [117] ont trouvé une structure  $\text{SiBr}_2 - \text{SiBr}$  sur la surface (100) de Si. Jackman *et al.* [118] ont montré que  $\text{SiBr}_4$  est le produit de désorption à haute température, et que la formation de  $\text{SiBr}_4$  n'est pas spontanée comme c'est le cas pour  $\text{SiF}_4$  et  $\text{SiCl}_4$ . Par contre, les études de l'adsorption de I sur la surface de Si montrent que SiI est l'espèce adsorbée dominante sur la surface et, en particulier, aucune résultat ne démontre la formation de  $\text{SiI}_4$ , même à haute température [118-120]. A l'évidence, les effets stériques jouent dans ces deux cas un rôle majeur pour expliquer ces comportements.

En effet, les différences de comportement d'adsorption des adatoms d'halogènes sur la surface Si(100) peuvent s'expliquer à nouveau par les effets stériques. Les atomes de F et de Cl sont de petite taille et, par conséquent, peuvent trouver les espaces suffisants pour former deux liaisons covalentes à partir des liaisons pendantes d'un même atome de Si, et donc former une couche complète d'espèces ou groupes  $\text{SiX}_2$  (X = F ou Cl). La force répulsive entre deux groupes  $\text{SiX}_2$  en positions de proches voisins, si elle n'est pas suffisante pour inhiber l'adsorption en raison des très fortes liaisons covalentes Si-X au-delà du taux de recouvrement  $\theta = 3/4$ , elle peut au contraire entraîner une distorsion des groupes chimisorbés  $\text{SiX}_2$  [27]. Dans le cas de l'adsorption de Br, cette force répulsive

entre deux groupes adsorbés  $\text{SiBr}_2$  est très forte, et cela empêche la formation de deux groupes  $\text{SiBr}_2$  en positions de proches voisins. En fait, il n'y a formation que d'une couche de  $\text{SiBr}_2 - \text{SiBr}$  sur la surface  $\text{Si}(100)$  après adsorption d'atomes de Br. Dans le cas de l'adsorption de I, puisque l'atome iode I est trop gros, chaque atome adsorbé sur une liaison pendante de l'atome Si de la surface bloquera la liaison pendante restante de cet atome, et il n'y aura formation que d'une seule couche de  $\text{SiI}$  à la surface du silicium.

En se référant au modèle de gravure de *Petit et Pelletier*, basé sur des mécanismes réactionnels de type *Langmuir-Hinshelwood*, il est possible d'expliquer les caractéristiques de gravure du Si dans les plasmas d'halogènes en examinant les processus d'adsorption des atomes d'halogènes sur la surface  $\text{Si}(100)$  et leur désorption sous forme de produits de réaction  $\text{SiX}_4$ . Selon le mécanisme de la désorption associative (mécanisme de type *Langmuir-Hinshelwood*), la formation de ces produits finaux de réaction  $\text{SiX}_4$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  ou  $\text{I}$ ) exige deux groupes adsorbés  $\text{SiX}_x$  ( $x=2,3$ ) situés en positions de proches voisins sur la surface. En fait, dans les processus d'adsorption des atomes d'halogènes sur la surface  $\text{Si}(100)$ , l'adsorption du fluor et du chlore peut former une couche complète de  $\text{SiX}_2$  ( $X = \text{F}$  ou  $\text{Cl}$ ), et par conséquent, les produits de réaction volatils  $\text{SiF}_4$  ou  $\text{SiCl}_4$  peuvent être formés dans des états dits précurseurs et désorber spontanément. Ainsi, dans ce cas, la gravure du Si, qui comporte nécessairement une composante spontanée (en plus de la composante induite par le bombardement ionique) est isotrope. Dans le cas du brome, pour des raisons d'encombrement stérique, seule une couche  $\text{SiBr}_2 - \text{SiBr}$  peut se former et on ne peut donc pas trouver deux groupes  $\text{SiBr}_2$  en position de proches voisins. La désorption associative de  $\text{SiBr}_4$  ne peut donc pas se produire spontanément et seule subsiste la composante de gravure induite par le bombardement ionique, d'où une gravure anisotrope du Si dans les plasmas à base de brome. Pour la gravure du Si en plasma d'iode, seule une couche  $\text{SiI}$  peut se former pour des raisons d'encombrement stérique. Dans ce cas, même en présence de bombardement ionique, aucune gravure du Si, spontanée ou induite, n'est observée expérimentalement.

Un des résultats de la discussion ci-dessus a été de démontrer que les caractéristiques et les comportements de gravure du silicium par les halogènes, outre la nature multi-couches ou mono-couche de l'adsorption, sont fortement influencés par les effets stériques. Dans la suite, l'objectif principal est d'étendre les résultats obtenus sur le silicium à l'ensemble des éléments de la colonne IV, puis aux composés III-V, et, si possible, d'en dégager les lois de similitude et des diagrammes prévisionnels.

#### ***5.4.2. Diagramme prévisionnel de gravure pour les éléments de la colonne IV : secondes lois de similitude***

Les mécanismes réactionnels sur les surfaces (100) peuvent s'avérer relativement plus complexes que sur les autres surfaces car chaque atome M de cette surface possède deux liaisons pendantes. Ces liaisons caractérisent l'énergie de surface et sont la source des réactivités chimiques. Les surfaces

(100) sont moins stables que les autres surfaces (cf. Tableau 5.IV) et des reconstructions peuvent se produire, par exemple pour réduire le nombre de liaisons pendantes. Ainsi, à titre d'exemple, la configuration géométrique des surface (100) permet d'éliminer les liaisons pendantes en jumelant les atomes de surface : l'énergie nécessaire pour déformer les angles de liaison des atomes de surface est compensée par l'énergie libérée par la formation en surface de dimères M–M [121]. Bien entendu, en présence d'atomes réactifs X pouvant former une liaison covalente avec les atomes M de la surface, la rupture des liaisons entre atomes des dimères intervient au profit de la chimisorption de ces atomes.

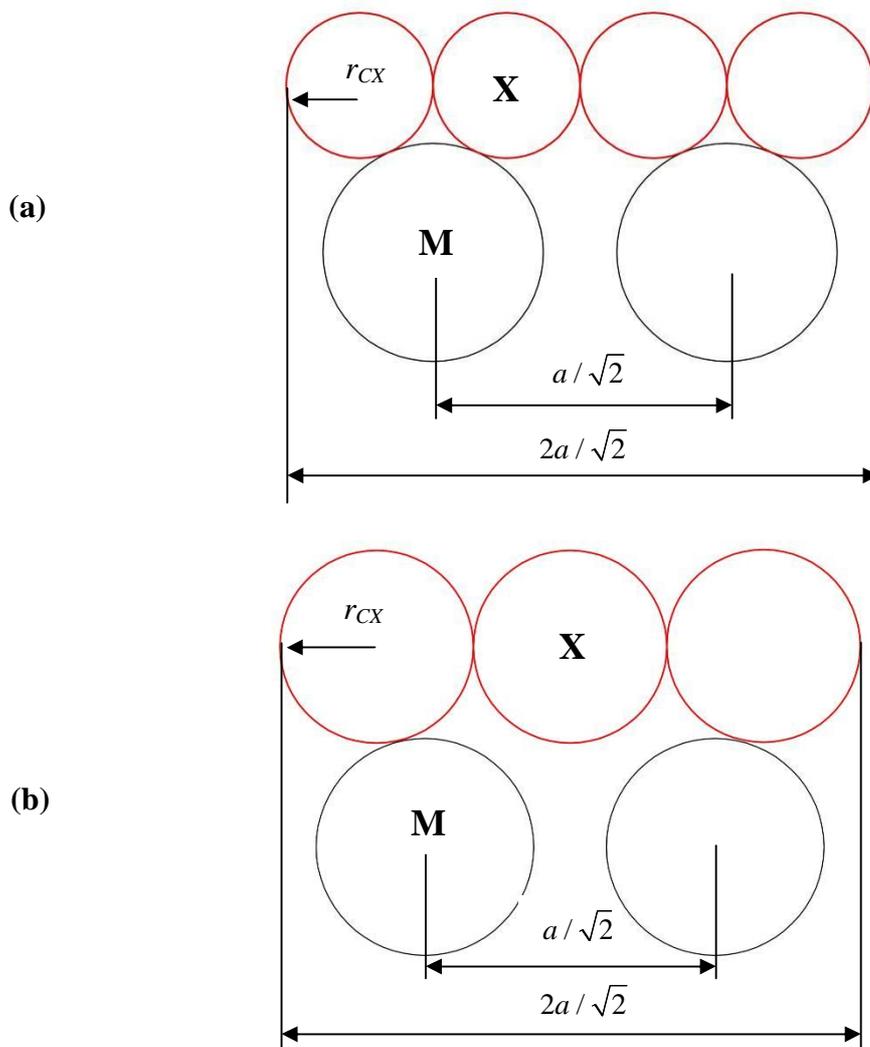
Aussi, dans la suite de ce travail, on ne considère que le cas des surfaces idéales (100) avec deux liaisons pendantes par atome M de la surface formant entre elles un angle de  $109,5^\circ$  (cf. Fig. 5.5). Comme pour la dérivation des premières lois de similitude, l'étude des effets stériques sur les mécanismes réactionnels de gravure est effectuée en utilisant un **modèle de sphères dures** et en retenant les hypothèses du modèle de gravure de *Petit et Pelletier*. En outre, dans le cas de la gravure des éléments de la colonne IV par les halogènes, les études thermodynamiques ont montré que, aux températures proches de la température ambiante, les produits de réaction finaux attendus sont dans tous les cas de la forme  $\text{MX}_4$  (cf. Chapitre 4). Enfin, la chimisorption des adatoms d'halogènes X sur les atomes M de la surface de la structure cristalline s'effectue sous forme de liaison covalente. Cette fois, les rayons des adatoms X à prendre en considération sont donc les rayons covalents  $r_{\text{CX}}$  (Tableau 5.XIV).

Atome d'halogène X	F	Cl	Br	I
Rayon covalent $r_{\text{CX}}$ (Å)	0,64	0,99	1,14	1,33

*Tableau 5.XIV. Rayon covalent  $r_{\text{CX}}$  des atomes d'halogènes.*

En s'appuyant sur le modèle de gravure de *Petit et Pelletier*, on peut définir différentes situations possibles de mécanismes réactionnels lors de la gravure dans les plasmas d'halogènes des éléments de la colonne IV sur les surfaces (100). De manière générale, en plasma, la gravure comporte deux composantes, à savoir, d'une part, la gravure induite par le bombardement ionique de la surface, et, d'autre part, la gravure spontanée, purement chimique, qui peut se dérouler en l'absence de bombardement ionique. Cette gravure spontanée est responsable de la composante isotrope de la gravure. Pour que cette gravure spontanée ait lieu, une condition nécessaire est de pouvoir trouver sur la surface deux groupes  $\text{MX}_2$  en positions de plus proches voisins, qui se trouvent ainsi en situation de réagir entre eux pour former  $\text{MX}_4$  (cf. Chapitre 2). Pour cela, il faut que le recouvrement en adatoms X soit supérieur au recouvrement critique  $\theta_c = 3/4$  (en prenant pour définition de la mono-couche  $\theta = 1$  une couche complète  $\text{MX}_2$ ). Autrement dit, les adatoms X doivent remplir plus de  $3/4$  des liaisons pendantes des surfaces (100) pour trouver des groupes  $\text{MX}_2$  adsorbés en positions de plus proches voisins. Si cette condition de recouvrement est remplie, une composante isotrope de gravure

accompagne la composante de gravure induite par le bombardement ionique. Cette composante isotrope est responsable de la gravure latérale sous un masque. Au contraire, si cette condition de recouvrement n'est pas remplie, seule subsiste la composante de gravure induite par le bombardement ionique et la gravure est alors anisotrope. Une dernière situation correspond à l'absence totale de gravure (pas de gravure du Si en plasma d'iode), où même la composante de gravure induite disparaît. Cette situation correspond à une trop grande raréfaction des adatoms X sur la surface (100).



**Figure 5.13.** Conditions limites d'adsorption des adatoms d'halogènes sur deux atomes M consécutif des surfaces (100) des éléments de la colonne IV : (a) transition d'une paire de proches voisins  $MX_2-MX_2$  à une paire  $MX_2-MX$  ; (b) transition d'une paire de proches voisins  $MX_2-MX$  à une paire  $MX-MX$ . Les adatoms X sont en rouge et les atomes M de la surface en noir.

Si l'on considère uniquement les aspects stériques dans les différentes situations de gravure définies ci-dessus, la transition d'une gravure isotrope vers une gravure anisotrope est définie par la possibilité ou non de trouver deux groupes  $MX_2$  en positions de plus proches voisins sur le réseau carré des surfaces (100). Cette condition limite correspond à la taille maximale des adatoms X permettant

d'aligner 4 adatoms X sur deux atomes M consécutifs, c'est-à-dire sur deux longueurs de maille de la surface (100), comme indiqué sur la Fig. 5.13a. Au dessous de cette condition limite, on ne peut trouver que des groupes MX<sub>2</sub> et MX en positions de plus proches voisins, d'où l'absence d'une composante isotrope de gravure : la gravure est anisotrope (cas de la gravure de Si par Br). La seconde frontière correspond à la situation où l'on ne peut plus trouver des groupes MX<sub>2</sub> et MX en positions de plus proches voisins. Cette condition limite correspond à la taille maximale des adatoms X permettant d'aligner 3 adatoms X sur deux atomes M consécutifs, c'est-à-dire sur deux longueurs de maille de la surface (100), comme indiqué sur la Fig. 5.13b. Au-dessous de cette condition limite, on ne peut trouver que des groupes MX en positions de plus proches voisins. Cette situation correspond à celle des adatoms d'iode I sur le Si où l'on n'observe aucune gravure, y compris induite.

Sachant que sur les surfaces (100) des éléments de la colonne IV, la distance entre deux atomes de la surface plus proches voisins est  $a/\sqrt{2}$ , où  $a$  paramètre de maille des réseaux cristallins de type diamant des éléments de la colonne IV, on peut voir sur la Fig. 5.13a que la possibilité de trouver deux groupes MX<sub>2</sub> en positions de plus proches voisins exige que cette distance soit supérieure à  $4 r_{CX}$ . On est alors dans une situation de gravure isotrope. Si cette condition n'est pas satisfaite, mais que la distance  $a/\sqrt{2}$  entre deux atomes de la surface est supérieure à  $3 r_{CX}$ , on peut trouver deux groupes MX<sub>2</sub> et MX en positions de plus proches voisins. Dans ce cas, seule la gravure induite par bombardement ionique subsiste et la gravure est anisotrope. Si aucune des deux conditions ne peut être satisfaite, il n'y a pas de gravure, y compris induite. Autrement dit, les conditions pour une gravure isotrope, anisotrope ou impossible ont respectivement pour expression :

$$\text{Gravure isotrope} \quad r_{CX} < \frac{a}{4\sqrt{2}}, \quad (5.24)$$

$$\text{Gravure anisotrope} \quad \frac{a}{4\sqrt{2}} < r_{CX} < \frac{a}{3\sqrt{2}}, \quad (5.25)$$

$$\text{Pas de gravure} \quad r_{CX} > \frac{a}{3\sqrt{2}}. \quad (5.26)$$

Les frontières entre les différents domaines, qui découlent directement des Eqs. (5.24) à (5.26), sont définies par les égalités :

$$\text{Gravure isotrope / gravure anisotrope} \quad r_{CX} = \frac{a}{4\sqrt{2}}, \quad (5.27)$$

$$\text{Gravure anisotrope / pas de gravure} \quad r_{CX} = \frac{a}{3\sqrt{2}}, \quad (5.28)$$

qui délimitent les domaines de gravure isotrope, de gravure anisotrope et d'absence de gravure des éléments de la colonne IV et du 3C-SiC dans les plasmas d'halogènes. Ces deux Eqs. (5.27) et (5.28) constituent les **deuxièmes lois de similitude** relatives aux mécanismes réactionnels de gravure des éléments de la colonne IV dans les plasmas d'halogènes.

Les comportements prévisionnels de gravure peuvent être déduits des Eqs. (5.27) et (5.28), à partir des valeurs des rayons covalents  $r_{CX}$  des adatoms d'halogènes X (Tableau 5.XIV) et des paramètres de maille  $a$  des éléments de la colonne IV (Tableau 5.VII). Les résultats bruts sont résumés dans le Tableau 5.XV.

	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>
<b>Diamant</b>	<b>anisotrope</b>	<b>pas de gravure*</b>	<b>pas de gravure</b>	<b>pas de gravure</b>
<b>3C-SiC</b>	<b>isotrope*</b>	<b>anisotrope*</b>	<b>pas de gravure</b>	<b>pas de gravure</b>
<b>Si</b>	<b>isotrope*</b>	<b>anisotrope</b>	<b>anisotrope*</b>	<b>pas de gravure*</b>
<b>Ge</b>	<b>isotrope*</b>	<b>isotrope*</b>	<b>anisotrope</b>	<b>pas de gravure</b>
( $\alpha$ -Sn)	isotrope	isotrope	isotrope	anisotrope

*Tableau 5.XV. Comportements prévisionnels de gravure des éléments de la colonne IV dans les plasmas d'halogènes. L'astérisque (\*) désigne les cas qui ont été validés par les résultats expérimentaux antérieurs (Chapitre 3).*

A partir des Eqs. (5.27) et (5.28), on peut également tracer un diagramme prévisionnel des comportements de gravure (Fig. 5.14) des éléments de la colonne IV dans les plasmas d'halogènes en fonction du diamètre covalent  $d_{CX} = 2 r_{CX}$  des halogènes (Tableau 5.XIV) et du paramètre de maille  $a$  du réseau cristallin des éléments de la colonne IV (Tableau 5.VII). Ce diagramme est tracé dans le plan défini, suivant les ordonnées, par le paramètre de maille  $a$  des réseaux cristallins des éléments de la colonne IV et, suivant les abscisses, par le diamètre covalent  $d_{CX}$  des adatoms d'halogènes chimisorbés sous forme de liaison covalente. Les droites définies par les Eqs. (5.27) et (5.28) divisent le diagramme en trois domaines, celui de gauche pour la gravure isotrope (cercles en bleu), le domaine central pour la gravure anisotrope (carrés verts), et celui de droite pour l'absence de gravure (croix en violet). Ainsi, en se basant sur la position de chaque nœud sur le diagramme, on peut prévoir le comportement de gravure des éléments de la colonne IV dans les plasmas d'halogènes.

L'examen de ce diagramme prévisionnel de gravure montre que, pour un certain nombre de nœuds situés à la frontière ou près de la frontière entre deux domaines de gravure, des incertitudes sur un accord entre comportements prévisionnels de gravure et résultats expérimentaux peuvent apparaître. Si on exclut l'étain  $\alpha$ -Sn (instable à température ambiante), ces incertitudes concernent la gravure du silicium par le chlore et du germanium par l'iode. A ces incertitudes, il faut ajouter les cas de la gravure du diamant dans les plasmas de fluor pour lequel le désaccord est plus profond.

Avant d'entamer la discussion, il faut rappeler que le diagramme prévisionnel des comportements de gravure des éléments de la colonne IV a été obtenu à partir de considérations purement géométriques basées sur un modèle de sphères dures. Or, si on considère que, par rapport à ce modèle purement géométrique, on peut accepter des distorsions significatives en termes de rayon covalent  $r_{CX}$ , d'énergie et longueur de liaison covalente, et d'angles de liaisons pendantes, on peut facilement admettre une certaine élasticité des frontières.

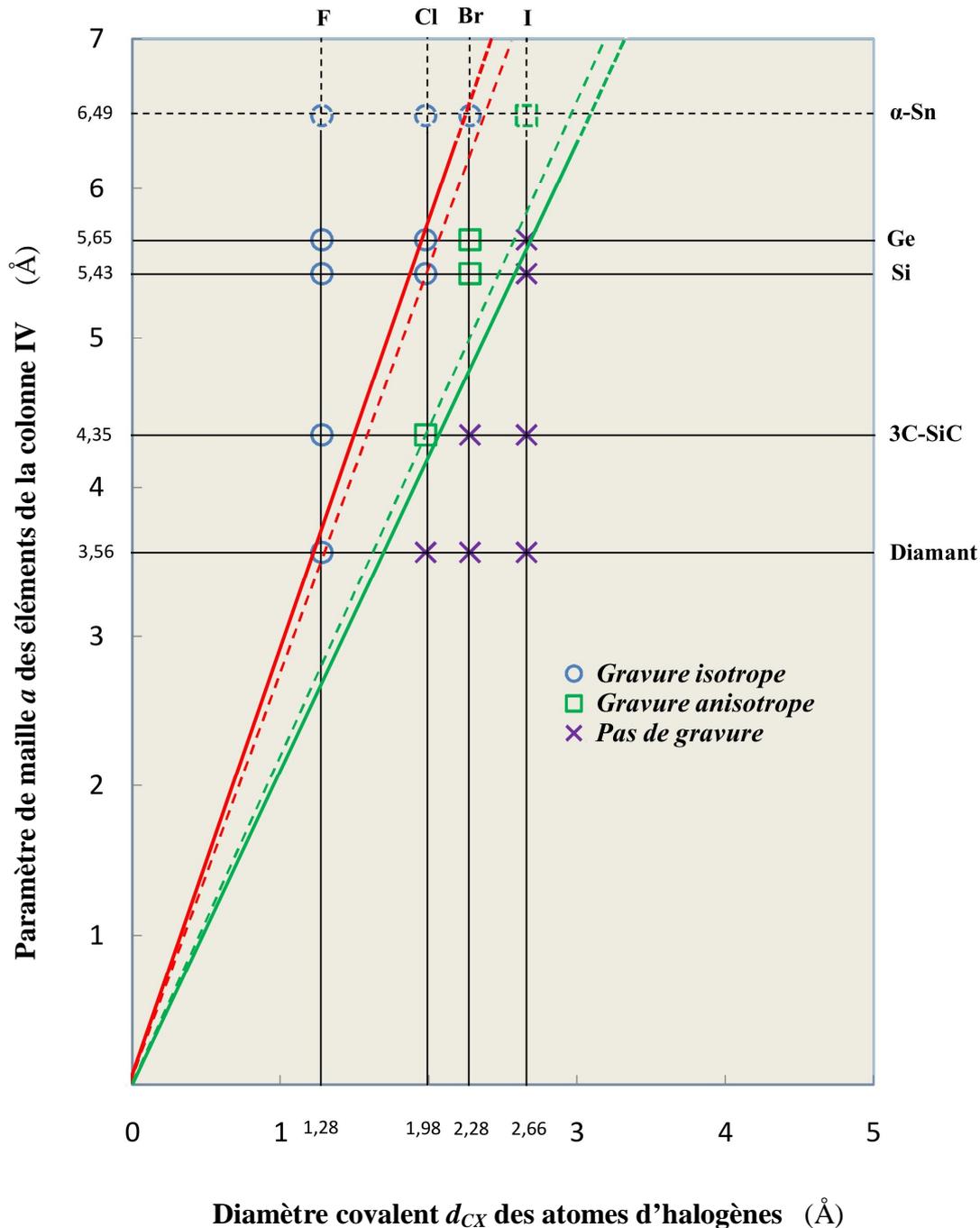
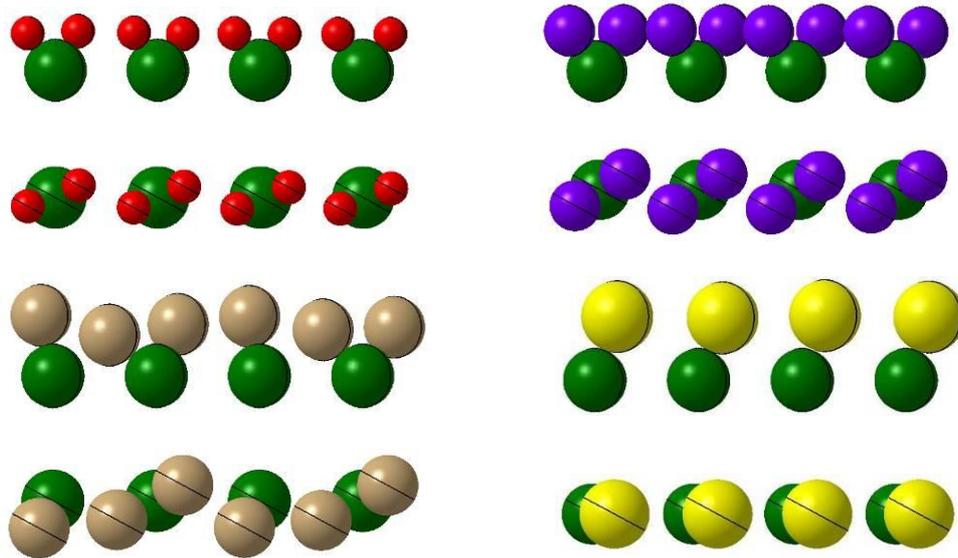
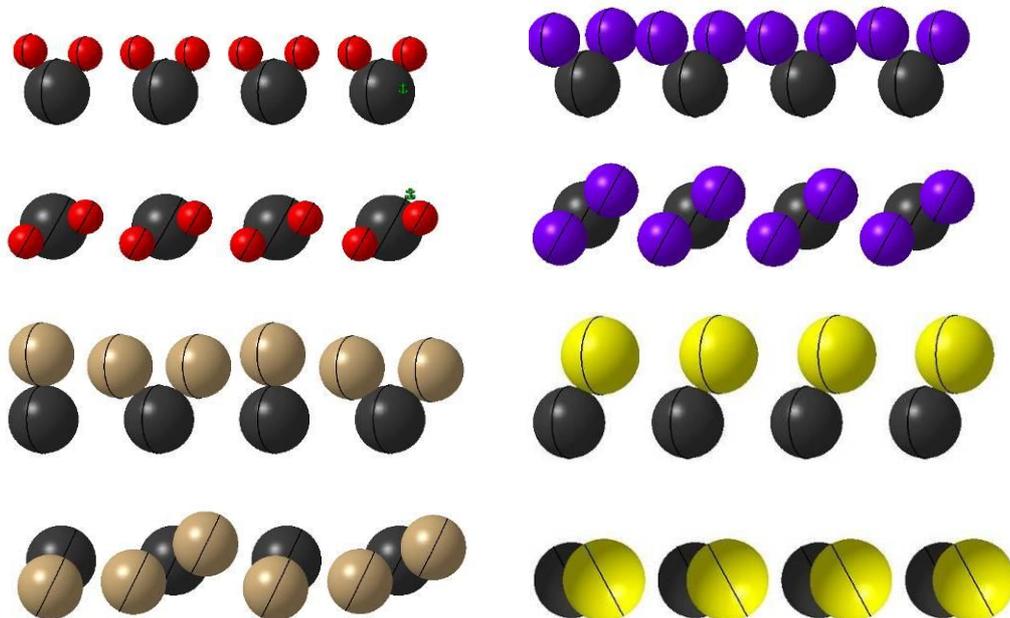


Figure 5.14. Diagramme prévisionnel des comportements de gravure des éléments de la colonne IV et du 3C-SiC dans les plasmas d'halogènes.

En ce qui concerne la frontière entre gravure isotrope et gravure anisotrope, il est clair que, de part et d'autre et à proximité de cette frontière, deux groupes  $\text{MX}_2$  ne peuvent se positionner en proches voisins qu'en admettant des distorsions importantes, comme on peut le vérifier sur les représentations moléculaires des systèmes Si / halogènes (Fig. 5.15) et Ge / halogènes (Fig. 5.16).



**Figure 5.15.** Vues de face et vues de dessus des représentations moléculaires des surfaces (100) du silicium saturées en adatoms d'halogènes. Les atomes de silicium sont verts, et les adatoms de fluor, de chlore, de brome et d'iode sont respectivement en rouge, violet, beige et jaune.

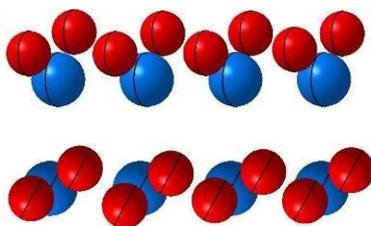


**Figure 5.16.** Vues de face et vues de dessus des représentations moléculaires des surfaces (100) du germanium saturées en adatoms d'halogènes. Les atomes de germanium sont noirs, et les adatoms de fluor, de chlore, de brome et d'iode sont respectivement en rouge, violet, beige et jaune.

Sur la Fig. 5.15, on vérifie bien que, moyennant des distorsions au niveau des liaisons pendantes (comme dans le cas de la formation de dimères Si–Si en surface), on peut positionner deux groupes

$\text{SiCl}_2$  en positions de proches voisins. Dans ce cas, il faut inclure la gravure du silicium par le chlore dans le domaine de gravure isotrope et donc orienter la frontière un peu plus sur la droite (*cf.* droite rouge en tirets sur la Fig. 5.14), ce qui réduit d'autant le domaine de gravure anisotrope, mais permet de positionner la gravure du diamant par le fluor dans le domaine de gravure isotrope.

En ce qui concerne la frontière entre gravure anisotrope et absence de gravure, on constate aussi sur les Figs. 5.15 et 5.16 que, contrairement au cas hypothétique de la gravure de  $\alpha\text{-Sn}$  (voir Annexe E), deux groupes  $\text{SiBr}_2$  et  $\text{SiBr}$  ou deux groupes  $\text{GeBr}_2$  et  $\text{GeBr}$  ne peuvent se positionner en positions de proches voisins qu'en admettant aussi des distorsions importantes, bien que la position des nœuds correspondants sur le diagramme soient situés vers le centre du domaine de gravure anisotrope. Il est alors tout à fait plausible d'imaginer qu'il faille orienter la frontière entre gravure anisotrope et absence de gravure un peu plus sur la gauche (*cf.* droite en tirets verts sur la Fig. 5.14), ce qui réduit encore le domaine de gravure anisotrope, mais permet de positionner de façon indubitable la gravure du germanium par l'iode dans le domaine correspondant à l'absence de gravure.



**Figure 5.17.** *Vue de face et vue de dessus des représentations moléculaires des surfaces (100) du diamant saturées en adatoms de fluor. Les atomes de carbone sont en bleu et les adatoms de fluor en rouge.*

Après corrections, on constate sur le diagramme prévisionnel de la Fig. 5.14 que le  $\text{SiC}$ , mais aussi le diamant, sont positionnés dans le domaine de gravure isotrope (la Fig. 5.17 montre qu'il est effectivement possible de placer deux groupes  $\text{CF}_2$  en positions de proches voisins) pour ce qui concerne leur gravure dans les plasmas à base de fluor. Alors que le  $\text{SiC}$  peut présenter une gravure isotrope en plasma de fluor [78], cette prévision pour le diamant est en contradiction profonde avec les résultats expérimentaux, car le diamant n'est pas gravé dans les plasmas à base de fluor. De manière générale, la gravure du diamant est réalisée en plasma d'oxygène. Parmi les causes possibles d'absence de gravure, c'est-à-dire, de cinétiques réactionnelles nulles vers l'équilibre thermodynamique final, on peut invoquer l'état fortement métastable de la phase diamant due à des énergies de liaisons C-C élevées, et donc l'existence de hautes barrières d'activation à la formation des produits de réaction par désorption associative (mécanisme de *Langmuir-Hinshelwood*), ou encore, autre hypothèse, des chemins réactionnels concurrentiels comme la désorption associative de

fluor F<sub>2</sub>. L'absence de gravure pour le diamant semble donc résulter uniquement d'un problème de cinétique réactionnelle.

### 5.4.3. Diagramme prévisionnel de gravure pour les composés III-V : seconde loi de similitude

Le modèle de sphères dures et les hypothèses adoptées pour étudier les comportements prévisionnels de gravure des éléments de la colonne IV sont appliqués ci-dessous à la gravure des composés III-V. Cependant, contrairement au cas des éléments de la colonne IV, les études thermodynamiques (Chapitre 4) et les résultats expérimentaux indiquent que, de manière générale, les produits de réaction finaux des composés III-V avec les halogènes sont de la forme MX<sub>3</sub>, aussi bien avec les éléments de la colonne III qu'avec ceux de la colonne V.

En se référant au mécanisme de désorption associative (mécanisme de *Langmuir-Hinshelwood*), la formation de MX<sub>3</sub> par réaction spontanée requiert sur les surfaces (100) deux groupes MX<sub>2</sub> et MX en positions de proches voisins. Dans ce cas, la Fig. 5.13b montre que la condition pour une gravure spontanée (gravure isotrope) a pour expression :

$$\text{Gravure isotrope} \quad r_{CX} \leq \frac{a}{3\sqrt{2}} \quad (5.29)$$

Si cette condition n'est pas satisfaite, seule la gravure induite par le bombardement ionique subsiste et la gravure est anisotrope. La frontière entre les deux domaines, qui résulte de l'Eq. (5.29), est définie par l'égalité :

$$\text{Gravure isotrope / gravure anisotrope} \quad r_{CX} = \frac{a}{3\sqrt{2}}, \quad (5.30)$$

qui délimite les domaines de gravure isotrope et de gravure anisotrope. Cette Eq. (5.30) constitue la **deuxième loi de similitude** relative aux mécanismes réactionnels de gravure des composés III-V dans les plasmas d'halogènes.

A partir de l'Eq. (5.30), on peut également tracer un **diagramme prévisionnel** des comportements de gravure (Fig. 5.18) des composés III-V dans les plasmas d'halogènes en fonction du diamètre covalent  $d_{CX} = 2 r_{CX}$  des halogènes (Tableau 5.XIV) et de la dimension  $a$  de la maille élémentaire des réseaux cristallins des composés III-V (Tableau 5.X). Ce diagramme est tracé dans le plan défini, suivant les ordonnées, par le paramètre de maille  $a$  des réseaux cristallins des composés III-V de structure zinc-blende et, suivant les abscisses, par le diamètre covalent  $d_{CX}$  des adatoms d'halogènes chimisorbés sous forme de liaison covalente. La droite définie par l'Eq. (5.30) divise le diagramme en deux domaines, celui de gauche pour la gravure isotrope (cercles en bleu), et celui de droite pour la gravure anisotrope (carrés verts). Ainsi, en se basant sur la position de chaque nœud sur le diagramme, on peut prévoir le comportement de gravure des composés III-V dans les plasmas d'halogènes. Il faut noter

que, par manque de résultats expérimentaux et d'absence de critère pour en délimiter la frontière, le domaine relatif à l'absence de gravure n'est pas mentionné sur ce diagramme.

Une discussion analogue à celle menée dans le cas du diagramme prévisionnel de gravure des éléments de la colonne IV pourrait avoir lieu, en particulier au sujet de la position exacte de la frontière délimitant les deux domaines de gravure. Malheureusement, en l'absence de résultats expérimentaux recoupés et confirmés (sauf pour GaAs), cette discussion pourrait difficilement être étayée.

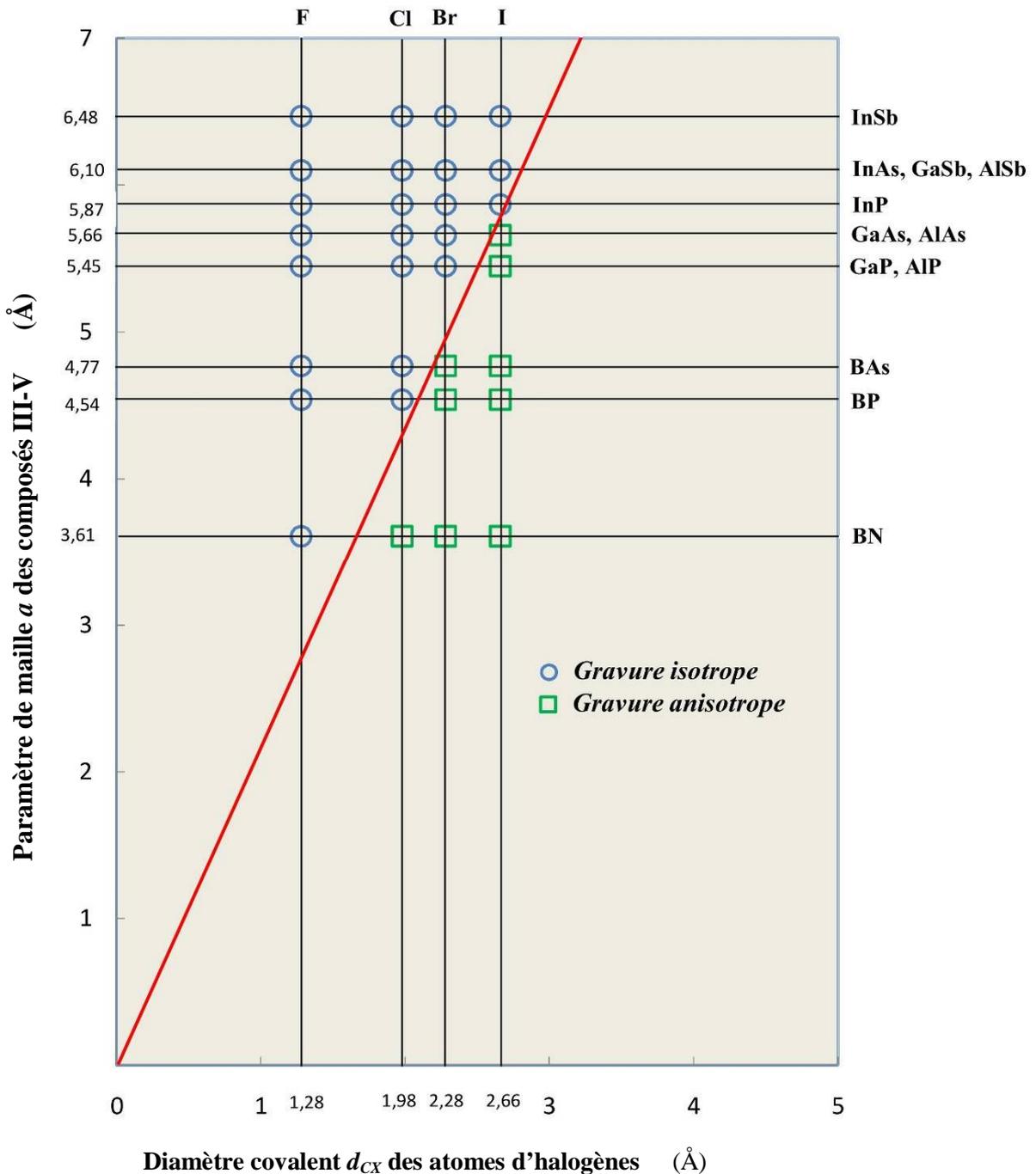


Figure 5.18. Diagramme prévisionnel des comportements de gravure des composés III-V dans les plasmas d'halogènes.

## 5.5. Conclusion sur le chapitre

Ce chapitre avait pour objectif principal d'examiner si la modélisation de la gravure du silicium dans les plasmas d'halogènes pouvait être étendue aux éléments de la colonne IV et aux composés III-V cristallisant selon une structure diamant ou zinc-blende. L'étude des mécanismes de diffusion en volume et des mécanismes réactionnels de gravure sur les surfaces (100) au niveau moléculaire à permis de dégager, d'une part, une première loi de similitude, commune aux éléments de la colonne IV et aux composés III-V, relative à la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption des halogènes, et, d'autre part, une seconde série de lois de similitudes, distinctes pour les éléments de la colonne IV et les composés III-V, décrivant les conditions générales conduisant aux différentes caractéristiques de gravure. Ces lois de similitude ont permis de tracer, dans des diagrammes prévisionnels, les frontières qui délimitent adsorption multi-couches et adsorption mono-couche (première loi de similitude) et celles qui délimitent les différentes caractéristiques de gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas d'halogènes.



## 6. Scénarios de gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas d'halogènes

Les résultats à caractère fondamental résumés dans les lois de similitude, qui intègrent les effets stériques de la gravure, peuvent aussi être exploités afin d'examiner les différents scénarios de gravure possibles à l'échelle moléculaire. Dans un premier temps, nous examinerons les scénarios relatifs aux systèmes où l'adsorption est de type mono-couche, c'est-à-dire où les réactions ne se déroulent qu'en surface et où le réseau cristallin sous-jacent n'est pas altéré par la diffusion en volume. Nous examinerons ensuite le cas des systèmes où l'adsorption est de type multi-couches et où, *a priori*, les scénarios peuvent être beaucoup plus complexes, combinant mécanismes de diffusion en volume et mécanismes réactionnels sur la couche superficielle et sur les premières sous-couches. Pour les systèmes de type mono-couche, les scénarios relatifs aux surfaces (100) des éléments de la colonne IV et des composés III-V seront examinés successivement, tandis que, pour les systèmes de type multi-couches, on s'intéressera d'abord à la diffusion des adatoms en volume avant de suggérer des scénarios possibles pour les mécanismes réactionnels sur les couches sous-jacentes.

### 6.1. Gravure dans les systèmes avec adsorption de type mono-couche

#### 6.1.1. Éléments de la colonne IV

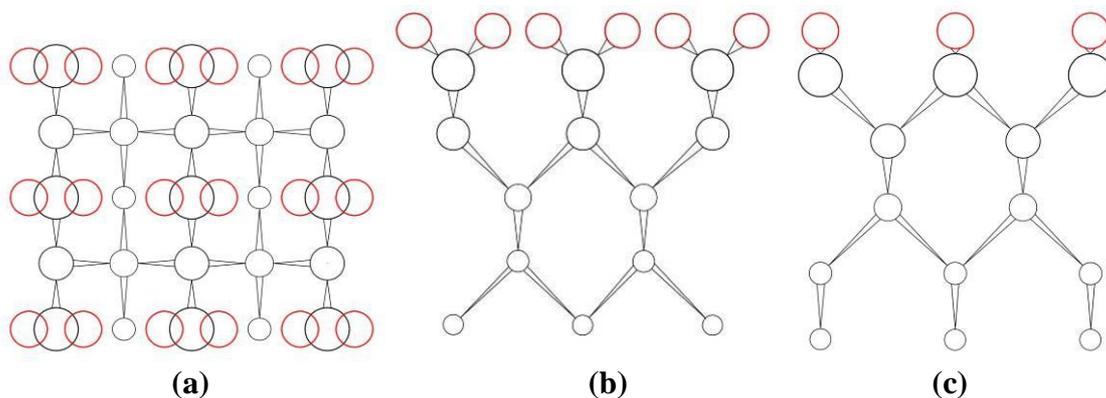
*Scénario applicable au domaine de gravure induite avec gravure spontanée.* Ce premier scénario concerne uniquement les réactions de gravure spontanée qui se déroulent sur la couche superficielle. Il inclut donc les systèmes mono-couche tels que Si et Ge en plasma de chlore, mais il concerne aussi les systèmes multi-couches où le recouvrement en adatoms d'halogènes est restreint à la couche superficielle (*e.g.* Si et Ge dans les plasmas à base de fluor).

Conformément au modèle de *Petit et Pelletier*, la formation des produits de gravure  $\text{MX}_4$  résulte de la réaction entre deux groupes  $\text{MX}_2$  adsorbés en positions de plus proches voisins, ce qui nécessite, compte tenu des interactions répulsives entre adatoms X proches voisins, un recouvrement supérieur au recouvrement critique  $\theta_c$  ( $\theta_c = 3/4$  en prenant une couche complète  $\text{MX}_2$  comme définition de la monocouche  $\theta = 1$ ). Dans cette situation, trois scénarios réactionnels sont possibles 1) réactions entre plus proches voisins suivant les deux directions du réseau bidimensionnel de la surface (100), parallèle et perpendiculaire aux plans contenant les liaisons pendantes (covalentes) de la surface (Figure 6.1); 2) réactions entre plus proches voisins d'une même rangée située dans le plan contenant les liaisons pendantes ; 3) réactions entre plus proches voisins de deux rangées contiguës situées dans deux plans successifs de liaisons pendantes, c'est-à-dire entre plus proches voisins d'une même rangée perpendiculaire aux plans des liaisons pendantes.

Le premier scénario réactionnel suivant les deux dimensions correspond à celui retenu à l'origine dans le modèle de *Petit et Pelletier* pour la gravure du silicium, mais l'hypothèse d'un tel scénario suppose l'absence de voie réactionnelle préférentielle suivant l'une ou l'autre des deux directions. Or, la

Fig. 6.1 suggère clairement des schémas réactionnels distincts suivant les rangées parallèle et perpendiculaire aux plans des liaisons pendantes : en effet, suivant une rangée située dans le plan contenant les liaisons pendantes, deux groupes  $\text{MX}_2$  plus proches voisins ne sont connectés au sein du réseau cristallin qu'à travers des atomes M de la deuxième sous-couche et les quatre adatoms X sont alignés, c'est-à-dire dans une configuration répulsive peu propice à la formation de la figure de répulsion tétraédrique (cf. § 5.1) correspondant au produit de réaction  $\text{MX}_4$ ; suivant une rangée perpendiculaire aux plans contenant les liaisons pendantes, deux groupes  $\text{MX}_2$  plus proches voisins sont liés au sein du réseau cristallin au même atome M de la première sous-couche et les quatre adatoms X se font face deux à deux, c'est-à-dire dans une configuration très propice à la formation de la figure de répulsion tétraédrique (cf. § 5.1) correspondant au produit de réaction  $\text{MX}_4$ . C'est donc ce dernier schéma réactionnel qui semble devoir être retenu pour la gravure spontanée.

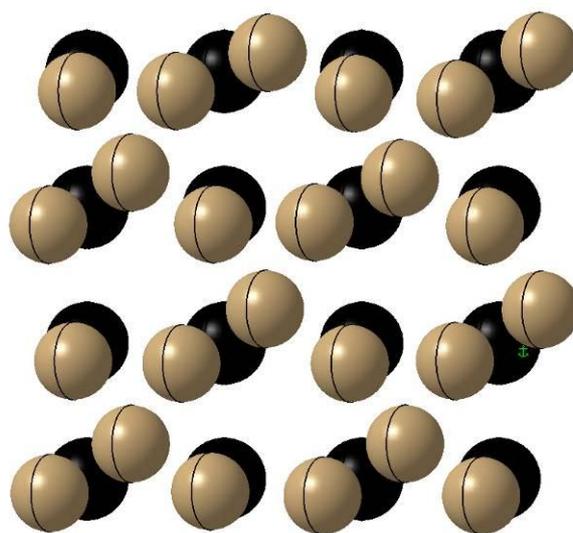
Si ce dernier schéma réactionnel est retenu, les cinétiques de gravure spontanée calculées suivant le modèle de *Petit et Pelletier* restent cependant valables, mais à un coefficient 2 près puisque le nombre de paires  $\text{MX}_2$  est divisée par 2, le nombre de plus proches voisins susceptibles de réagir sur la surface passant de quatre, dans le cas d'un réseau bi-dimensionnel, à deux dans le cas uni-dimensionnel.



**Figure 6.1.** Vue de dessus (a) et vues de côté (b et c) de la surface (100) d'une structure cristalline de type diamant comportant une monocouche complète de groupes  $\text{MX}_2$ . Les adatoms d'halogène X sont en rouge et les atomes M du réseau cristallin sont en noir et leur taille décroissante indique leur position dans le réseau cristallin à partir de la surface.

A cela, il faut ajouter que, lors d'un impact ionique sur un groupe  $\text{MX}_2$ , l'ébranlement provoqué localement par cet impact se propagera nécessairement, via les deux atomes M de la première sous-couche liés au groupe  $\text{MX}_2$  percuté, aux deux groupes  $\text{MX}_2$  plus proches voisins situés sur les deux rangées contigües perpendiculaires aux plans contenant les liaisons pendantes. Le même schéma réactionnel que pour la gravure spontanée semble donc pouvoir aussi être retenu comme voie préférentielle pour la gravure induite, même si, dans ce cas, le schéma réactionnel alternatif ne peut être totalement exclu, en particulier sous bombardement ionique à forte énergie, l'ébranlement pouvant aussi se propager dans ce cas aux plus proches voisins de la même rangée via les atomes M de la deuxième sous-couche.

**Scénario applicable au domaine de gravure induite sans gravure spontanée.** Le domaine de gravure purement induite, sans gravure spontanée, est illustré par la gravure du silicium et du germanium en plasma de brome (voir Fig. 5.14). Dans le domaine avec gravure spontanée, celle-ci provient de la réaction entre groupes  $\text{MX}_2$  plus proches voisins de deux rangées contigües parallèles aux plans contenant les liaisons pendantes. Le domaine sans gravure spontanée correspond au domaine où il n'est possible de trouver, pour des raisons stériques, que des groupes  $\text{MX}$  et  $\text{MX}_2$  en positions de plus proches voisins sur deux rangées contigües. Ce schéma réactionnel impose, comme dans le cas d'un réseau bi-dimensionnel, que les groupes  $\text{MX}$  et  $\text{MX}_2$  se retrouvent en position alternées suivant ces deux rangées contigües (cf. Fig. 6.2). Dans ce cas, les réactions de gravure spontanée ne sont plus possibles et seule subsiste la gravure induite par le bombardement ionique.



**Figure 6.2.** Vue de dessus de la surface (100) d'une structure cristalline de type diamant comportant, pour raisons stériques, uniquement des groupes  $\text{MX}$  et  $\text{MX}_2$  en positions de plus proches voisins. Les adatoms d'halogène X sont en beige et les atomes M du réseau cristallin sont en noir.  
 Dans cette représentation,  $M = \text{Ge}$  et  $X = \text{Br}$ .

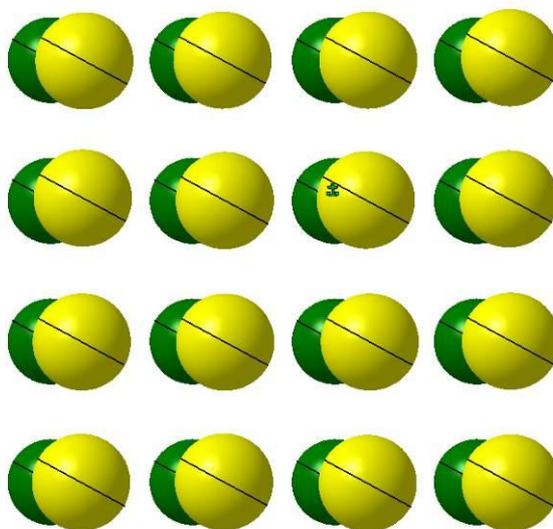
**Absence de gravure induite.** Dans le diagramme prévisionnel de gravure, ce domaine correspond au cas de la gravure du silicium et du germanium en plasma d'iode (cf. Fig. 5.14). Ces deux cas se caractérisent par le fait que, pour des raisons stériques, il n'est pas possible de trouver plus d'un adatome X par atome M de la surface (100) comme indiqué sur la Fig. 6.3.

Parmi les hypothèses qui peuvent être retenues pour l'absence de gravure, y compris induite par bombardement ionique, on peut citer soit une cinétique réactionnelle nulle (e.g. désorption induite de  $\text{I}_2$ ), soit une probabilité résiduelle de formation de produits de gravure, soit encore une stœchiométrie insuffisante en adatoms. L'hypothèse d'une cinétique réactionnelle nulle, comme c'est le cas du diamant en plasma de fluor en raison des très fortes liaisons entre atomes de carbone de la structure cristalline, peut être difficilement retenue. En effet, comme on le vérifiera dans le chapitre suivant, l'étain, dans sa phase tétragonale, peut être gravé en plasma d'iode. En outre, en l'absence de toute

trace de gravure du germanium par l'iode (*cf.* Chapitre 7), la seconde hypothèse d'une très faible probabilité résiduelle de gravure peut, elle aussi, être écartée.

La troisième hypothèse peut en revanche être examinée à la lumière des schémas réactionnels discutés précédemment pour la gravure isotrope et la gravure induite sans gravure isotrope. En effet, dans un schéma réactionnel bi-dimensionnel où chaque groupe MX est entouré de quatre plus proches voisins, il est possible, sous l'effet d'un impact ionique, de réunir les quatre adatoms X (maximum 5) nécessaires à la formation de MX<sub>4</sub>. En revanche, dans un schéma réactionnel unidimensionnel, chaque groupe MX d'une rangée n'est entouré que de deux plus proches voisins MX, et il n'est alors possible de réunir autour d'un impact ionique sur un atome M que trois adatoms X, nombre insuffisant pour former MX<sub>4</sub>.

En confirmation de ce scénario, on vérifie bien que, dans le cas de la gravure induite sans gravure spontanée, chaque groupe MX (respectivement chaque groupe MX<sub>2</sub>) d'une rangée peut-être entouré de deux groupes MX<sub>2</sub> (respectivement deux groupes MX), et il est possible de réunir autour d'un impact ionique sur un atome M au moins quatre adatoms X (cinq au maximum) nécessaires à la formation de MX<sub>4</sub>. En outre, la troisième hypothèse semble donc parfaitement pertinente au regard des résultats expérimentaux.



**Figure 6.3.** *Vue de dessus de la surface (100) d'une structure cristalline de type diamant comportant, pour raisons stériques, uniquement des groupes MX en positions de plus proches voisins. Les adatoms d'halogène X sont en jaune et les atomes M du réseau cristallin sont en vert. Dans cette représentation, M = Si et X = I.*

### 6.1.2. Composés III-V

Contrairement au cas des éléments de la colonne IV, on ne dispose que de résultats expérimentaux très partiels sur des études paramétriques de la gravure des composés III-V. En conséquence, les scénarios

proposés pour ces composés peuvent apparaître à ce stade comme de simples hypothèses qui restent à valider. Cependant, une approche similaire à celle adoptée pour les éléments de la colonne IV peut être appliquée aux composés III-V.

La gravure des composés III-V dans les plasmas d'halogènes se distingue de la gravure des éléments de la colonne IV, d'une part, par la stœchiométrie des produits de réaction, et, d'autre part, par la géométrie de leur molécule. En effet, les produits de réaction de la gravure des composés III-V sont de la forme  $\text{MX}_3$  (cf. Chapitre 4), aussi bien avec les éléments de la colonne III qu'avec les éléments de la colonne V (voir aussi Section 5.1), d'où des géométries de molécule (cf. Annexe B.3), respectivement sous forme de triangle équilatéral (1 atome central, 3 halogènes et 3 centres répulsifs) ou de tétraèdre incomplet (1 atome central, 3 halogènes et 4 centres répulsifs).

**Scénario applicable au domaine de gravure induite avec gravure spontanée.** La plus faible stœchiométrie des produits de réaction de la gravure des composés III-V par rapport à ceux issus de la gravure des éléments de la colonne IV rend, de fait, la gravure des composés III-V plus facile et beaucoup plus rapide. En effet, la formation par gravure spontanée des produits de réaction  $\text{MX}_3$  requiert uniquement des groupes MX et  $\text{MX}_2$  en positions de plus proches voisins. Il en résulte donc, par rapport à la gravure des éléments de la colonne IV, un décalage du domaine de gravure induite avec gravure spontanée (voir Figs 5.14 et 5.15).

Concernant le schéma réactionnel, le scénario unidimensionnel retenu pour la gravure des éléments de la colonne IV peut être appliqué aux composés III-V, c'est-à-dire celui de réactions préférentielles entre groupes MX et  $\text{MX}_2$  plus proches voisins de deux rangées contigües situées dans deux plans successifs de liaisons pendantes. En effet, comme dans le cas de la gravure des éléments de la colonne IV, suivant une rangée située dans le plan contenant les liaisons pendantes, deux groupes MX et  $\text{MX}_2$  plus proches voisins, les trois adatoms X sont alignés, c'est-à-dire dans une configuration peu propice à la formation de la figure de répulsion triangulaire (ou tétraédrique) correspondant au produit de réaction  $\text{MX}_3$ . Au contraire, suivant une rangée perpendiculaire aux plans contenant les liaisons pendantes, deux groupes MX et  $\text{MX}_2$  plus proches voisins sont liés au sein du réseau cristallin au même atome M de la première sous-couche et les trois adatoms X se font face, c'est-à-dire dans une configuration très propice à la formation de la figure de répulsion triangulaire (ou tétraédrique) correspondant au produit de réaction  $\text{MX}_3$ .

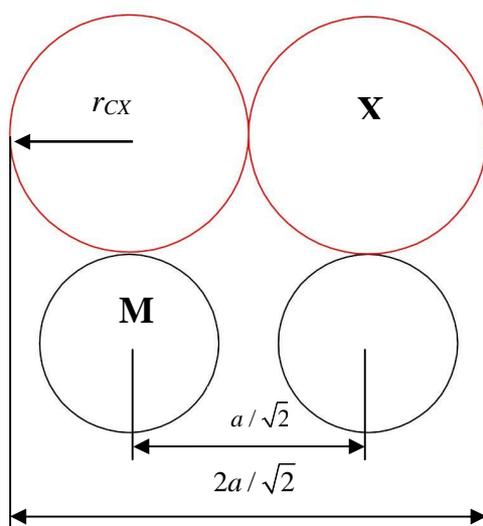
**Scénario applicable au domaine de gravure induite sans gravure spontanée.** En suivant le même raisonnement que pour la gravure des éléments de la colonne IV, le domaine sans gravure spontanée correspond au domaine où il n'est possible de trouver, pour des raisons stériques, que des groupes MX en positions de plus proches voisins sur deux rangées contigües. Dans cette situation, la gravure spontanée n'est plus possible. En revanche, chaque groupe MX d'une rangée peut être entouré de deux

plus proches voisins MX sur chacune des deux rangées contiguës et il est alors possible de réunir autour d'un impact ionique sur un atome M les trois adatoms X nécessaires à la formation de MX<sub>3</sub>.

**Absence de gravure induite.** L'absence de gravure induite correspond à une situation où, pour des raisons stériques, un groupe MX ne peut pas être entouré de proches voisins MX sur des rangées contiguës. La Fig. 6.4 représente la condition limite permettant de trouver un groupe MX entouré de groupes MX en positions de plus proches voisins, soit :

$$r_{CX} = \frac{a}{2\sqrt{2}}. \quad (6.1)$$

Si le rayon covalent de l'adatom X est plus grand que la valeur limite donnée par l'Eq. 6.1, on ne peut alors trouver qu'un seul adatom X pour deux atomes M successifs. Dans ce cas, chaque groupe MX ne peut être entouré que d'atomes M avec des liaisons pendantes vacantes et il n'est donc possible de réunir autour d'un impact ionique sur un atome M qu'un ou deux adatoms X sur les trois nécessaires à la formation de MX<sub>3</sub>.



**Figure 6.4.** Condition limite d'adsorption de deux adatoms d'halogène sur deux atomes M consécutif des surfaces (100) des composés III-V : transition d'une paire de proches voisins MX-MX à une paire MX-M. Les adatoms X sont en rouge et les atomes M de la surface en noir.

La frontière entre gravure anisotrope et absence de gravure, telle que définie par l'Eq. (6.1), peut être ajoutée au diagramme prévisionnel de gravure des composés III-V de la Fig. 5.15. Ce diagramme prévisionnel ainsi complété est représenté sur la Fig. 6.5. On y retrouve les trois domaines de gravure déjà présents dans le diagramme prévisionnel des comportements de gravure des éléments de la colonne IV dans les plasmas d'halogènes (Fig. 5.14). Une différence notable toutefois est que le domaine d'absence de gravure ne concerne, dans le cas des composés III-V, que la gravure de BN en plasma d'iode.

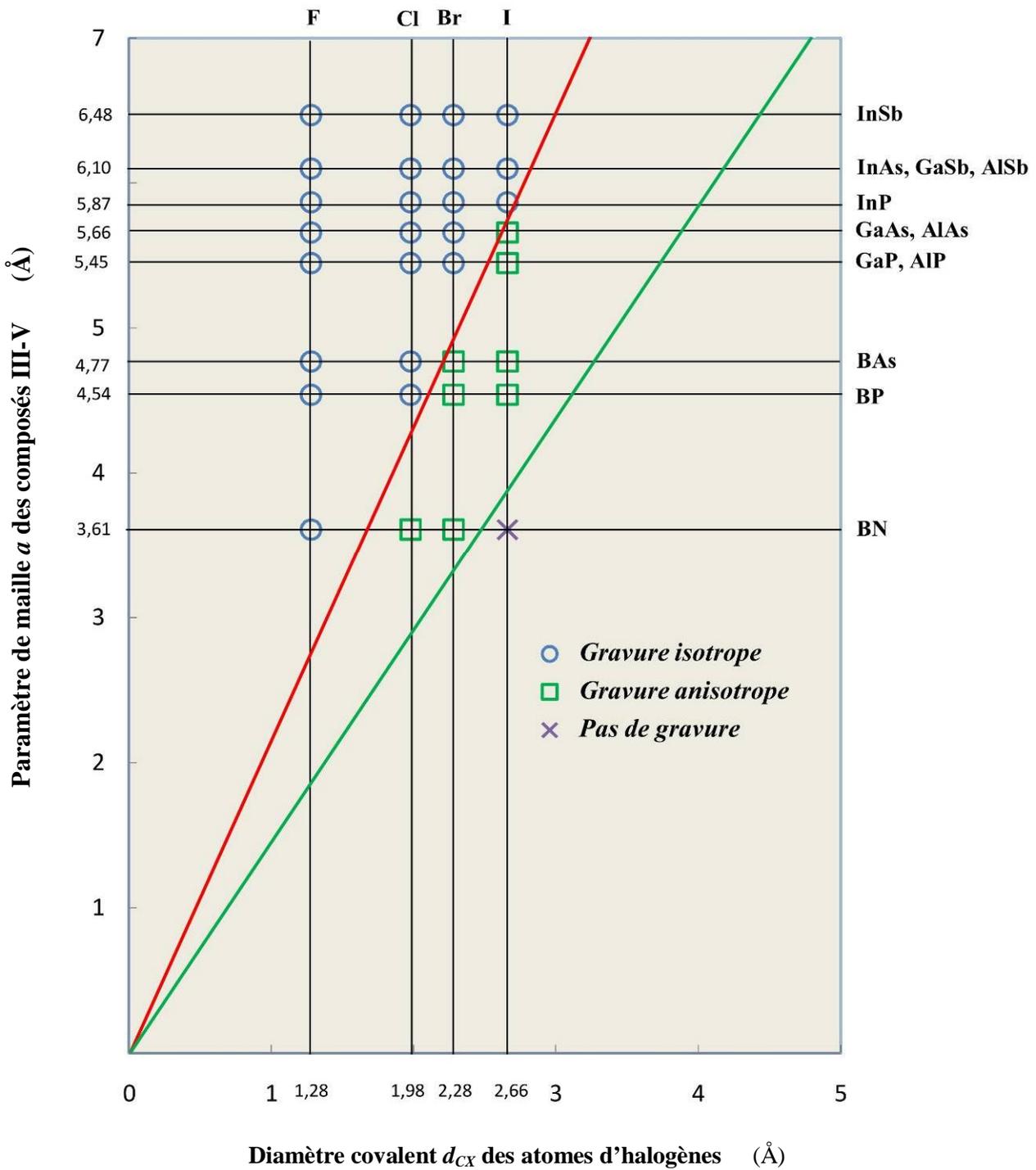


Figure 6.5. Diagramme prévisionnel des comportements de gravure des composés III-V dans les plasmas d'halogènes.

## 6.2. Gravure dans les systèmes avec adsorption de type multi-couches

### 6.2.1. Scénario de diffusion en volume

Les conditions de diffusion en volume des adatoms d'halogènes dans les éléments de la colonne IV et les composés III-V ont été calculés dans le Chapitre 5 et ont abouti à la première loi de similitude et au

diagramme prévisionnel correspondant. Toutefois, cette loi de similitude ne donne aucune indication sur l'enchaînement exact des étapes menant à la diffusion en volume, d'où l'intérêt et l'importance de proposer des scénarios de gravure pertinents et d'examiner l'ordre probable des séquences pouvant conduire à la diffusion en volume des adatoms.

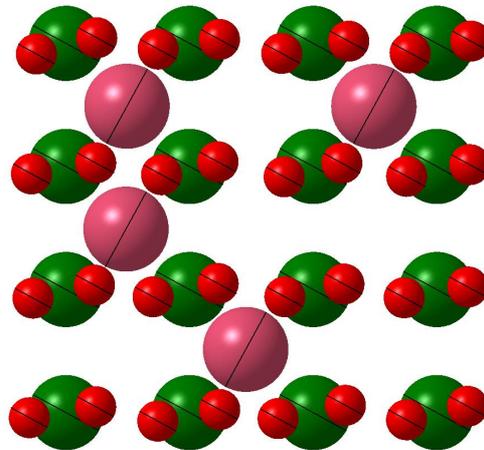
En effet, comme déjà précisé au chapitre précédent, les atomes d'halogènes qui arrivent sur une surface (100) peuvent arriver, soit sur des sites de chimisorption en sommet sur lesquels les adatoms d'halogène X forment des liaisons covalentes avec les atomes M de la surface, soit sur des sites quaternaires d'adsorption en creux à partir desquels les adatoms X peuvent diffuser en volume selon la première loi de similitude. A ce stade, une question essentielle est de déterminer si ces deux processus sont concurrentiels ou si leur déroulement est séquentiel.

Comme il a aussi été discuté dans le chapitre précédent, en raison de la forte ionicité des atomes d'halogènes adsorbés sur les sites en creux et des interactions coulombiennes à grande distance qui en résultent entre les adatoms X et les atomes M de la surface, c'est le rayon ionique de Shannon qu'il convient de prendre en compte pour la diffusion des adatoms X, rayon qui, de manière générale, est nettement plus grand que le rayon covalent. Autrement dit, compte tenu de la grande taille du rayon ionique d'un adatome X occupant un site d'adsorption quaternaire en creux et des fortes interactions qu'il exerce avec les atomes M qui l'entourent, il existe une très forte probabilité que, s'il subsiste un site d'adsorption en sommet disponible pour une liaison covalente X-M sur l'un des quatre atomes M entourant ce site en creux, l'adatome X interagira de façon préférentielle avec cet atome M pour former avec lui une liaison covalente (chimisorption).

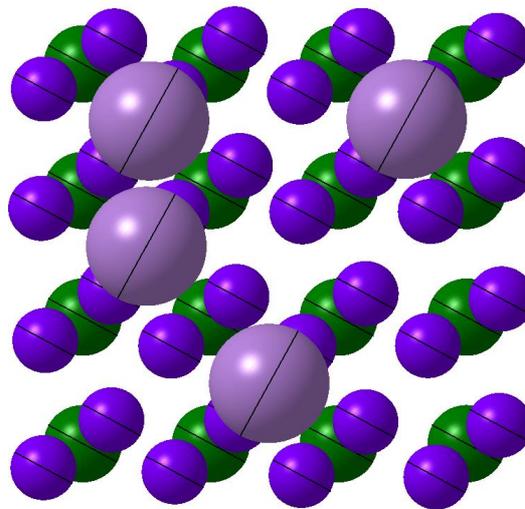
Un tel scénario signifie que, pour diffuser vers la première sous-couche, il est nécessaire que les liaisons pendantes (ou sites d'adsorption en sommet) de la couche superficielle soient toutes occupées, autrement dit que la couche superficielle soit saturée. Comme il est probable que ce scénario se reproduise sous-couche après sous-couche, la diffusion en volume s'effectue donc couche après couche, *de manière séquentielle et ordonnée*. Au contraire, si, à partir d'un adatome X sur un site en creux, les processus de diffusion en volume et de chimisorption par formation d'une liaison covalente étaient concurrentiels, le mécanisme d'adsorption couche après couche s'effectuerait *de manière désordonnée*. Dans ce cas, il serait très difficile, voire impossible, d'interpréter l'évolution en escalier de l'anisotropie de gravure lorsque le recouvrement en adatoms F sur le silicium augmente (*cf.* Figs 3.2 et 3.5).

Enfin, une fois la couche superficielle saturée, il est nécessaire de s'assurer que les adatoms X chimisorbés sous forme covalente sur les sites d'adsorption en sommet ne font pas obstacle à l'adsorption ultérieure des atomes X sur les sites d'adsorption en creux. Pour confirmation, la Fig. 6.6 montre une vue de dessus de la surface (100) du silicium en présence d'une couche superficielle saturée en groupes SiF<sub>2</sub> avec quelques adatoms F additionnels sur des sites d'adsorption quaternaires

en creux. En revanche, dans le cas de l'adsorption du chlore Cl sur Si(100), on constate (Fig. 6.7), qu'une fois la couche superficielle saturée, les atomes de chlore Cl ne peuvent plus accéder aux sites quaternaires en creux.



**Figure 6.6.** *Vue de dessus de la surface (100) du silicium saturée en groupes  $\text{SiF}_2$  où quelques adatoms F supplémentaires sont adsorbés sur des sites quaternaires en creux. Les adatoms de fluor sont en rouge et les atomes de silicium sont en vert.*



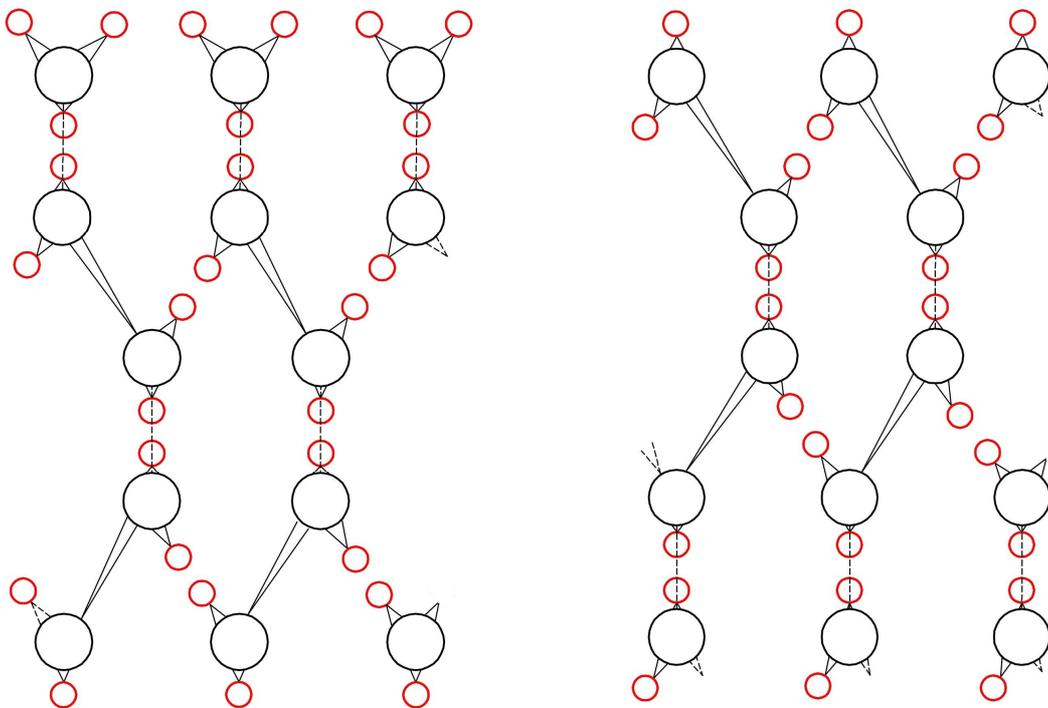
**Figure 6.7.** *Vue de dessus de la surface (100) du silicium saturée en groupes  $\text{SiCl}_2$  où quelques atomes Cl supplémentaires tentent d'accéder à des sites quaternaires en creux. Les adatoms de chlore sont en violet et les atomes de silicium sont en vert.*

### **6.2.2. Mécanismes réactionnels de gravure en volume : exemples de scénarios**

Si l'on admet que la diffusion en volume des adatoms dans un système avec adsorption de type multicouches s'effectue de manière séquentielle et ordonnée, couche après couche, il est alors possible d'imaginer et de proposer un certain nombre de scénarios plausibles, d'une part, pour la reconstruction des premières sous-couches affectées par la diffusion en volume des adatoms, et, d'autre part, pour les processus réactionnels de gravure susceptibles de s'y dérouler.

**Scénario de reconstruction des premières sous-couches.** Au fur et à mesure de la diffusion des adatoms X dans la structure cristalline, on peut envisager un scénario relativement simple de reconstruction des sous-couches successives touchées par cette diffusion en volume.

Ainsi, une fois les sites d'adsorption en sommet occupés sur la surface pour former une couche saturée  $\text{MX}_2$ , les atomes d'halogènes X qui pénètrent par diffusion dans le volume du réseau cristallin via les sites d'adsorption en creux peuvent rompre une liaison arrière M–M sur deux entre les atomes M de la couche superficielle et les atomes M de la première sous-couche (pour que le réseau cristallin puisse subsister, au moins une liaison M–M doit être maintenue entre atomes M de deux couches successives) et ainsi former une couche superficielle  $\text{MX}_3$  avec les atomes M de la surface et une couche MX avec les atomes M de la première sous-couche. Les atomes d'halogènes X suivants peuvent ensuite pénétrer vers la seconde sous-couche et former, après rupture d'une liaison arrière M–M sur deux entre les atomes M de la première sous-couche et les atomes M de la deuxième sous-couche former une première sous-couche  $\text{MX}_2$  avec les atomes M de la première sous-couche et une couche MX avec les atomes M de la seconde sous-couche, et ainsi de suite, de proche en proche. Il est à noter que, pour que la structure cristalline subsiste, il est impératif que chaque atome M d'une sous-couche maintienne au moins une liaison M–M avec la sous-couche supérieure et une liaison M–M avec la sous-couche inférieure, d'où la limitation à  $x = 2$  de la stœchiométrie  $\text{MX}_x$  des sous-couches saturées en adatoms X (la stœchiométrie  $x = 3$  n'est possible que pour la couche de surface).



**Figure 6.8.** Vues de côté de la surface (100) d'une structure cristalline de type diamant après reconstruction consécutive à l'adsorption d'adatoms sur plusieurs sous-couches. Les adatoms d'halogène X sont en rouge et les atomes M du réseau cristallin sont en noir.

Une représentation de la structure cristalline de type diamant après reconstruction selon le scénario décrit est présentée sur la Fig. 6.8. Il est cohérent avec les notions de chimie fondamentales décrivant la structure spatiale des molécules. En effet, selon le scénario proposé, le nombre de doublets électroniques autour d'un atome de silicium M reste inchangé, d'où une figure de répulsion et une représentation spatiale inchangées autour d'un atome M central. Toutefois, outre la taille de la maille élémentaire, une modification structurelle importante du réseau cristallin en résulte qui est la suppression des liaisons entre atomes de silicium dans une même sous-couche, d'où un affaiblissement de la structure cristalline devenue essentiellement colonnaire et une grande fragilité sous l'effet d'un bombardement ionique. Cette caractéristique apparaît effectivement sur des simulations *ab initio* de dynamique moléculaire (voir Fig. 2.2) de la gravure du silicium en plasma à base de fluor [27].

**Scénarios de gravure des éléments de la colonne IV.** A partir des structures reconstruites sous l'effet d'un processus d'adsorption multi-couches, de nombreux schémas réactionnels sont possibles pour la formation de produits de gravure  $\text{MX}_4$  par réactions entre groupes  $\text{MX}_2$  plus proches voisins. En effet, à trois dimensions, le nombre de combinaisons possibles entre groupes  $\text{MX}_2$  plus proches voisins augmente. Dans ce contexte, les deux processus réactionnels de gravure spontanée les plus simples sont, d'une part, les réactions entre groupe  $\text{MX}_2$  d'une même sous-couche en positions de plus proches voisins, et, d'autre part, les réactions entre groupes  $\text{MX}_2$  plus proches voisins de deux sous-couches successives. Un cas plus compliqué serait celui où ces deux processus seraient concurrentiels.

Ceci dit, le calcul analytique de l'évolution en marche d'escalier de l'anisotropie de gravure du silicium lorsque le recouvrement en fluor augmente, effectué dans la référence [7] en supposant des réactions entre groupe  $\text{SiF}_2$  d'une même sous-couche en positions de plus proches voisins, ne rend pas parfaitement compte de l'évolution d'anisotropie mesurée expérimentalement. La comparaison des calculs analytiques effectués pour différents processus réactionnels, non réalisée dans le cadre de cette thèse, devrait pouvoir permettre de trancher entre les différents scénarios possibles.

Enfin, les scénarios de gravure pour les composés III-V devraient pouvoir s'inspirer fortement de ceux des éléments de la colonne IV, en tenant compte bien sûr du fait que les produits de gravure spontanée  $\text{MX}_3$  peuvent être aussi obtenus à partir de deux groupes  $\text{MX}_2$  en positions de plus proches voisins, mais aussi entre groupes  $\text{MX}$  et  $\text{MX}_2$  proches voisins.

### 6.3. Conclusion sur le chapitre

Dans ce chapitre consacré à l'examen critique des différents processus réactionnels pouvant intervenir lors de la gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas d'halogènes, l'analyse au niveau moléculaire des mécanismes réactionnels mis en jeu s'est avérée fondamentale et leur validation au niveau expérimental incontournable. Cependant, les simulations des dynamiques moléculaires *ab initio* pourraient constituer, en fonction des avancées dans ce domaine, un outil très précieux pour une compréhension plus approfondie et plus fine des mécanismes de gravure.

Même si aucun des scénarios proposés dans ce chapitre n'a reçu à ce jour de démenti expérimental, une partie importante de ces scénarios n'a pu être validée expérimentalement, en particulier en ce qui concerne la gravure des composés III-V, et une autre partie de ces scénarios n'a fait l'objet que de confirmations partielles ou fragmentaires. Pour cette raison, les études paramétriques de gravure et les caractérisations des surfaces in situ en cours de processus sont absolument nécessaires pour permettre des avancées significatives.



## 7. Études expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de combler certaines lacunes expérimentales concernant en particulier les comportements de gravure de certains systèmes de gravure au sujet desquels aucune étude n'a été publiée. Pour les éléments de la colonne IV, les données manquantes concernent essentiellement la gravure du germanium dans les plasmas de brome et d'iode. L'objectif de ce chapitre est donc de vérifier ou déterminer expérimentalement les comportements de gravure du silicium et du germanium dans les plasmas de brome, et les comportements de gravure du germanium et de l'étain (malheureusement dans sa forme cristalline tétragonale pour l'étain) dans les plasmas d'iode. Pour cela, les études paramétriques seront effectuées en fonction des différents paramètres plasma. En ce qui concerne l'énergie de bombardement ionique, on se limitera à des énergies de l'ordre de la centaine d'eV pour minimiser les effets de pulvérisation par rapport à la gravure chimique induite par le bombardement ionique. Les résultats seront ensuite discutés à la lumière des lois de similitude et des diagrammes prévisionnels établis dans le Chapitre 5.

### 7.1. Dispositif expérimental et procédure

#### 7.1.1. Dispositif expérimental

*Les premiers plasmas DECR (Distributed Electron Cyclotron Resonance).* Le concept de distribution appliqué à des sources de plasma généré par micro-ondes à la RCE (résonance cyclotronique électronique) a été appliqué pour la première fois avec succès en 1985 [122], en répartissant la puissance micro-onde le long d'applicateurs filaires parallèles, ou antennes, disposés le long de barres d'aimants à polarités alternées destinées au confinement magnétique multipolaire du plasma dans un réacteur cylindrique.

Dans ces conditions, si la structure magnétique est capable de fournir la condition de couplage RCE :

$$B_0 = 2 \pi m_e f_0 / e, \quad (7.1)$$

correspondant à une fréquence  $f_0$  des micro-ondes égale à la fréquence de giration  $\omega_{ce}/2\pi$  des électrons (de masse  $m_e$  et de charge élémentaire  $-e$ ) dans un champ magnétique statique d'amplitude  $B_0$ , il est alors très facile de générer par RCE des plasmas à basse pression, dans la gamme du mTorr (ou du dixième de pascal). A la fréquence  $f_0 = 2,45$  GHz, où  $B_0$  vaut 875 gauss (87,5 mTesla), valeur facilement accessible avec des aimants permanents, des densités de l'ordre de  $10^{11}$  cm<sup>-3</sup> ont ainsi pu être obtenues [122]. Ces plasmas ont été utilisés depuis le milieu des années 80 pour des études expérimentales sur les traitements de surface, et plus particulièrement pour des études paramétriques de nettoyage des surfaces, de gravure, de dépôt PACVD, et d'épitaxie [123].

Pourtant, très vite, ces premiers réacteurs ont montré des inconvénients et des limitations dans leur conception même, comme l'apparition de phénomènes parasites de pulvérisation à l'une des

extrémités de chaque barre d'aimants, la difficulté de générer des plasmas uniformes sur de grandes longueurs, et la limitation de la densité du plasma à la densité critique.

**Principe des plasmas multi-dipolaires.** Afin de contourner les limitations des plasmas DECR, la solution adoptée pour les plasmas multi-dipolaires consiste à étendre le concept de distribution appliquée jusqu'alors à un réseau uni-dimensionnel de sources DECR linéaires à un réseau bi-dimensionnel de sources plasma RCE élémentaires localisées. De cette manière, des sources plasma de grandes dimensions, de l'ordre du mètre carré, peuvent être réalisées sans aucune limitation. Cet objectif peut être atteint avec les plasmas multi-dipolaires [124] dont les principes de base sont donnés ci-dessous :

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

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

3) au niveau d'une source élémentaire isolée, le plasma est produit par des électrons rapides piégés dans le champ d'un dipôle magnétique, par exemple celui d'un aimant permanent (dipôle magnétique), agissant comme une structure magnétron, et accélérés à la RCE par les micro-ondes dans la zone de couplage de  $B_0$  donnée par l'Eq. (7.1).

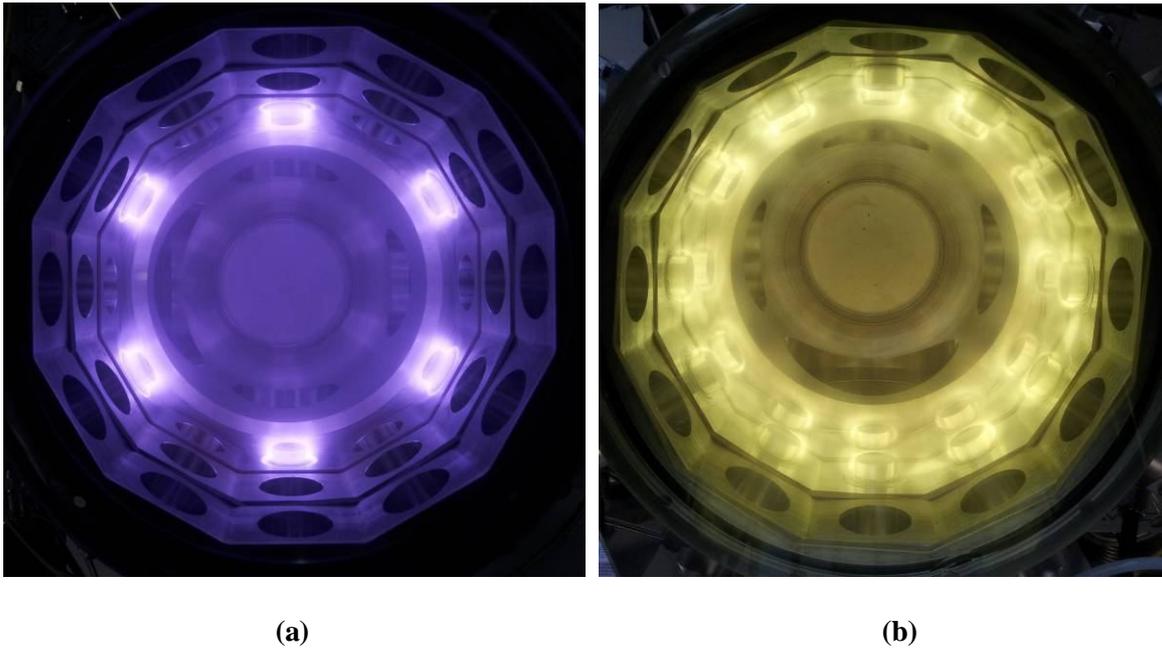
Les plasmas multi-dipolaires ainsi obtenus [124], qui ne présentent plus les limitations des plasmas DECR, ont des performances en termes de densité plasma ( $10^{11}$  à  $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>) et d'uniformité qui leur permettent de rivaliser avec les technologies plus traditionnelles (décharges capacitatives et inductives). L'étude expérimentale de la gravure dans le cadre de mon travail de thèse a été effectuée dans le dispositif décrit ci-dessous installé sur la plate-forme IAP3 (plate-forme internationale des procédés plasma avancés) de l'université Joseph Fourier.

**Dispositif expérimental.** L'équipement de gravure plasma utilisé pour réaliser nos études paramétriques de gravure est présenté sur la Fig. 7.1. Il comporte un réacteur cylindrique et tous les systèmes périphériques nécessaires au fonctionnement de l'installation.



*Figure 7.1. Photographie du réacteur de gravure plasma.*

L'enceinte à vide dans laquelle le plasma est produit est un cylindre métallique de diamètre intérieur 250 mm et de hauteur 200 mm. Un maximum de 36 applicateurs micro-onde peuvent être installés à sa périphérie. Chaque applicateur pouvant recevoir jusqu'à 200 W de puissance micro-onde, la puissance maximale qui peut être installée est de 7 200 W. La Fig. 7.2 montre des photographies d'un réacteur cylindrique à la périphérie duquel sont installées 24 sources élémentaires dipolaires (2 anneaux de 12 sources). C'est le réacteur utilisé pour notre étude expérimentale de gravure. Suivant le cas, la puissance micro-onde totale délivrée aux applicateurs peut atteindre 4 800 W.



**Figure 7.2.** Photographies d'un plasma d'argon (a) et d'oxygène (b) produit dans un réacteur de gravure à la périphérie duquel les sources élémentaires dipolaires sont distribuées : a) 6 sources ; b) 24 sources. La pression d'argon et d'oxygène est de 10 mTorr.

La Fig. 7.3 montre la photographie d'un applicateur micro-onde du type de ceux installés à la périphérie du réacteur de gravure. Ces applicateurs, issus de deux concepts récents [124-125], sont basés sur des applicateurs HF (micro-onde) coaxiaux terminés par une configuration magnétique spécifique qui permet d'étendre la gamme opératoire, depuis moins de 1 mTorr jusqu'à quelques Torr, et de  $\sim 1$  W jusqu'à plusieurs centaines de W. En fait, ce type d'applicateur peut générer la production de plasma par absorption de puissance localisée dans la région magnétisée (dans des conditions de RCE) et/ou au niveau de la surface d'injection des micro-ondes. De plus, ces applicateurs micro-onde sont aussi conçus pour agir comme transformateurs d'impédance afin de minimiser le rôle des adaptateurs d'impédance uniquement utilisés pour une adaptation fine de l'impédance du système.



*Figure 7.3. Photographie d'un applicateur micro-onde.*

Les 24 applicateurs sont alimentés en micro-ondes à la fréquence de 2,45 GHz à partir de 2 générateurs micro-ondes de type magnétron de 2 000 W chacun (puissance maximale). La puissance est ensuite répartie sur douze voies indépendantes à l'aide d'un diviseur de puissance utilisant un guide d'ondes rectangulaire [126].

Un groupe de pompage composé d'une pompe primaire de 40 m<sup>3</sup>/h et d'une pompe turbo moléculaire de 600 l/s de vitesse de pompage maintient une pression limite résiduelle de l'ordre de 10<sup>-6</sup> Torr. La pression de travail est mesurée à l'aide d'une jauge capacitive (Baratron) pouvant opérer dans une gamme allant de 10<sup>-4</sup> Torr à 100 Torr, et une jauge combinée Pirani (de 1 à 10<sup>-3</sup> Torr) / Penning (de 10<sup>-7</sup> à 10<sup>-3</sup> Torr) pouvant opérer dans une gamme allant de 10<sup>-7</sup> Torr à 1 Torr, avec une précision de mesure de 10 % sur la plus grande sensibilité.

Pour refroidir et chauffer le porte-substrat et contrôler la température, on utilise une circulation de fluide dont la température est régulée par un cryo-thermostat (LAUDA ECO RE 630) capable d'opérer dans la gamme de - 30°C à + 200°C. Pour la gravure à différentes températures, le cryo-thermostat est rempli d'un fluide thermostatique qui peut fonctionner de 0°C à 180°C. Pour un bon contact thermique entre échantillons et porte-substrat, on utilise la laque d'argent.

Une sonde de Langmuir et un système de spectroscopie d'émission optique (FHR 1000 HORIBA Jobin-Yvon) sont aussi utilisés pour caractériser le plasma. La sonde utilisée est une sonde cylindrique

fine (voir Annexe F) en acier inoxydable (diamètre 0,0625 mm et longueur 6 mm). L'énergie de bombardement des ions, donnée par l'Eq. (7.2), où  $V_p$  est le potentiel plasma :

$$W^+ = e (V_p - V_0), \quad (7.2)$$

est contrôlée par la tension de polarisation continue  $V_0$  appliquée au porte-substrat.

### **7.1.2. Préparation et caractérisation des échantillons**

**Échantillons :** Dans le cadre de ce travail de thèse, trois types d'échantillons ont été utilisés pour les gravures plasma. Ce sont des monocristaux Si et Ge (100) de type n ou non-dopés et des couches polycristallines  $\beta$ -Sn déposées sur des plaquettes 3" de silicium ( $\varnothing$  76,2 mm). L'épaisseur des couches est de 1  $\mu\text{m}$ .

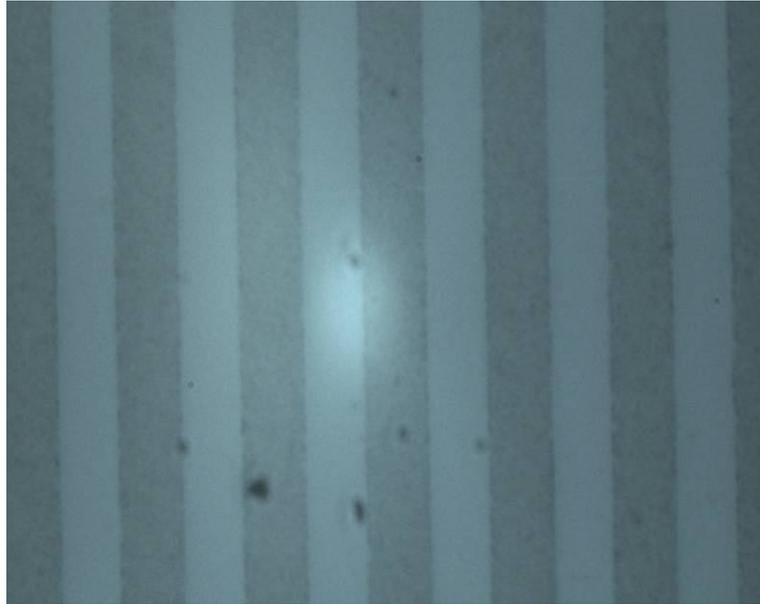
**Préparation des échantillons.** Sur les échantillons étudiés, il est nécessaire de réaliser des masques durs (métalliques) qui permettent de mesurer, sur des profils de gravure, la vitesse de gravure verticale et l'anisotropie de gravure sur les images MEB (microscopie électronique à balayage). Cependant, la difficulté de la préparation réside dans les différences entre les caractéristiques et réactivités chimiques des échantillons, de telle sorte que chaque type d'échantillon exige un processus spécifique de préparation des masques durs (voir Annexe G).

Pour les substrats Si et Ge, on a élaboré des masques de nickel (le nickel peut être utilisé comme masque dur en plasma de brome ou d'iode) en trois étapes. Ces étapes sont réalisées sur la plate-forme Nanofab de l'Institut Louis Néel :

1) dépôt d'une couche de nickel de 100 nm par évaporation (équipement Plassys MEB 550S disponible sur la plate-forme Nanofab) d'une cible de Ni (courant d'émission du faisceau d'électron 0,15 A, vitesse de dépôt 0,06 nm/s);

2) étape lithographique pour le transfert de motifs. Les motifs sont des lignes de 20  $\mu\text{m}$  espacées de 20  $\mu\text{m}$  (pas de 40  $\mu\text{m}$ ). L'étape de lithographie est effectuée avec une résine positive S 1818 (Shipley) selon les paramètres suivants : i) nettoyage acétone, puis alcool ; ii) étalement de la résine à 4000 tr/min pendant 30 s pour une épaisseur de 0,5  $\mu\text{m}$  ; iii) recuit à 115°C pendant 1 min ; iv) insolation UV de 35 mJ /  $\text{cm}^2$  ; v) développement avec un mélange "microposit developer" : eau dé-ionisée (1:1) pendant 1 min ;

3) gravure du masque de nickel avec le solvant liquide "Nickel Etchant TFB". La vitesse de gravure du nickel est de 1,1 nm/s (Fig. 7.4).

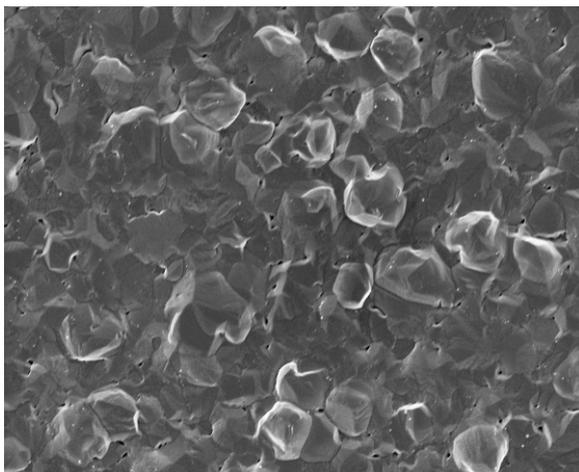


*Figure 7.4. Photographie au microscope optique montrant les motifs de Ni gravé par le solvant liquide "Ni Etchant TFB".*

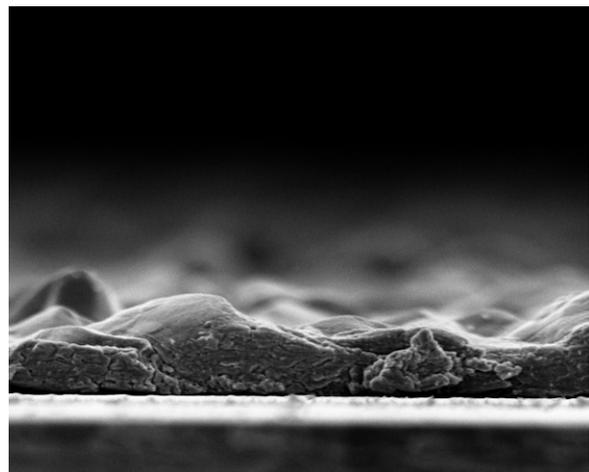
Cette procédure est applicable à l'élaboration de masques de Ni sur substrat Si. Dans le cadre de mon travail de thèse, les masques durs de Ni sur substrats Ge et Si sont élaborés par cette méthode.

Par contre, l'élaboration d'un tel masque dur sur les échantillons Sn s'est avérée très difficile, voire impossible. Cette difficulté provient, d'une part, de la mauvaise adhésion de la couche de Sn sur la plaquette de Si, et, d'autre part, de l'énorme rugosité de la couche de Sn (Fig. 7.5).

Un résumé complet des essais d'élaboration de masques différents sur les substrats Si, Ge et Sn est présenté dans l'Annexe G.



(a)



(b)

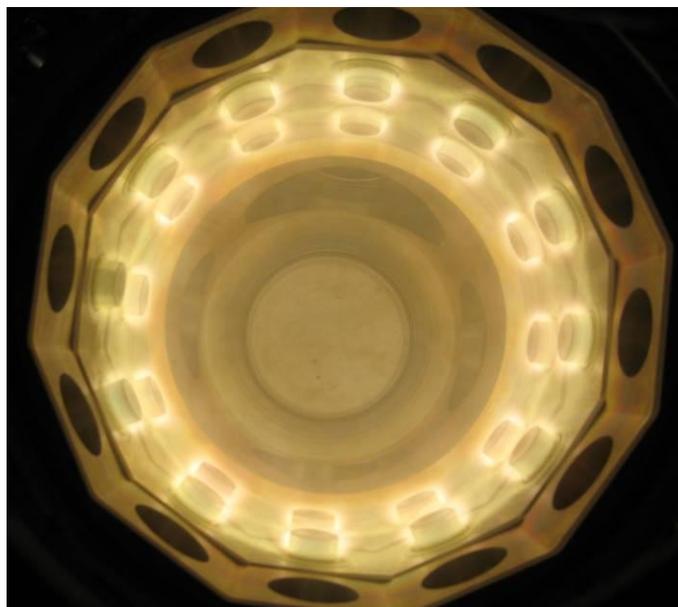
*Figure 7.5. Photographies au MEB montrant la rugosité de la surface d'une couche de Sn : (a) vue au-dessus ; (b) vue de côté.*

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

- Le profilomètre mécanique qui permet de mesurer une marche après une opération de gravure. Il est l'outil de base qui permet de mesurer la vitesse de gravure verticale d'un matériau. En effet, les mesures d'épaisseur de gravure au MEB peuvent donner des valeurs erronées (calibration, défauts de perspective, aberrations).
- La microscopie optique, qui permet d'évaluer l'état macroscopique de la surface avant et après gravure ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie des surfaces à partir des électrons secondaires émis par un faisceau électronique incident qui balaye la surface. Dans notre cas, elle permet en particulier de photographier les profils de gravure.

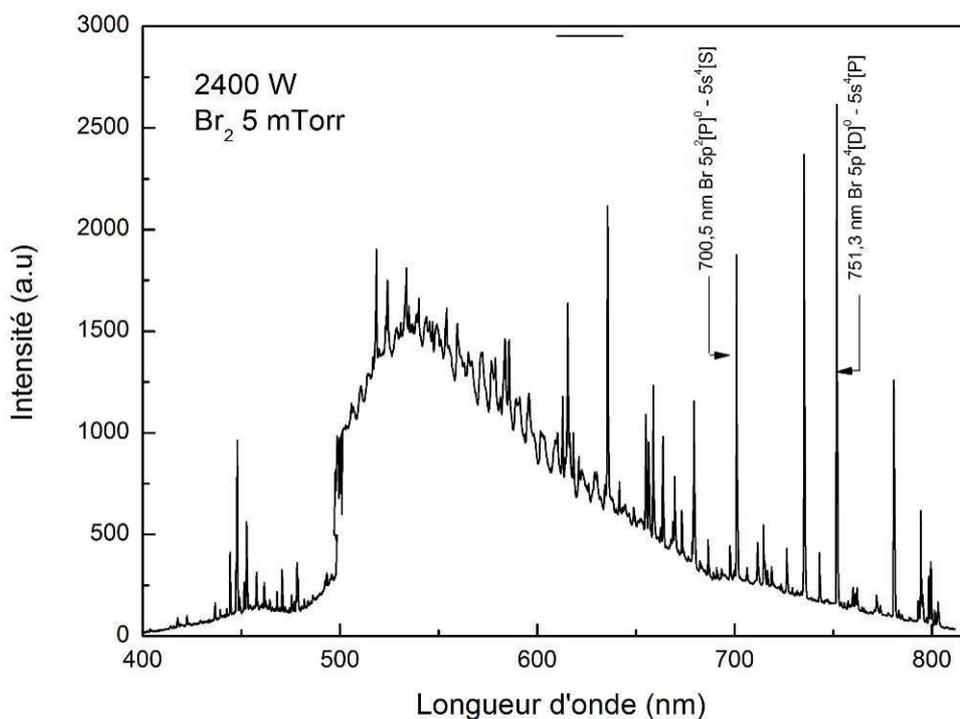
### **7.1.3. Caractérisation du plasma de brome**

Dans les conditions normales de température et de pression, le brome existe sous forme de dibrome  $\text{Br}_2$  en phase liquide. A température ordinaire, c'est un liquide extrêmement volatil qui dégage des vapeurs rousses. L'utilisation de brome pose un gros problème dans un système de gravure, car il est très corrosif et toxique. Il exige un réservoir et un débitmètre massique particulier. Normalement, le plasma de brome a une couleur blanche jaunâtre comme sur la Fig. 7.6.



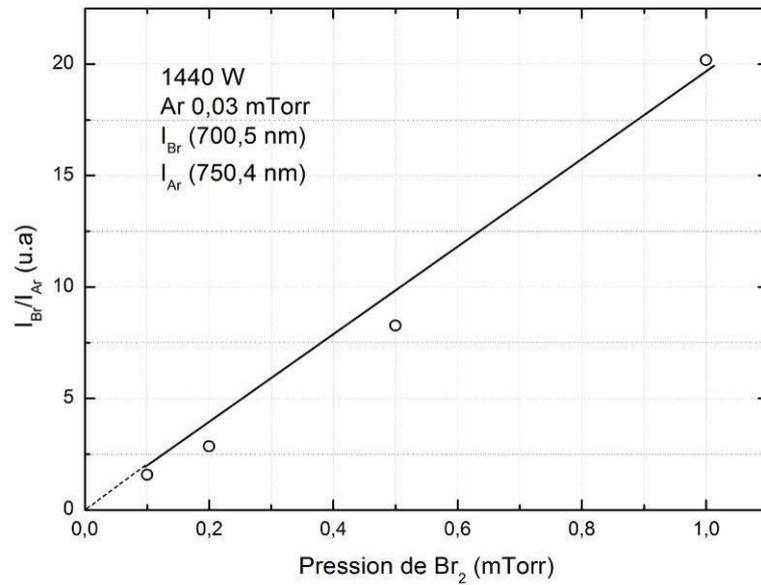
**Figure 7.6.** Photographie d'un plasma de brome. La pression de  $\text{Br}_2$  est de 5 mTorr et la puissance micro-onde de 60 W/source.

Un spectre général d'émission optique d'un plasma de brome pur (sans échantillon dans la chambre) dans la gamme de longueurs d'onde de 400 à 800 nm est illustré sur la Fig. 7.7, dans lequel les raies de  $\text{Br} (5p^2 P^0 \rightarrow 5s^4 S)$  à 700,5 nm et  $\text{Br} (5p^4 D^0 \rightarrow 5s^4 P)$  à 751,3 nm sont identifiées.

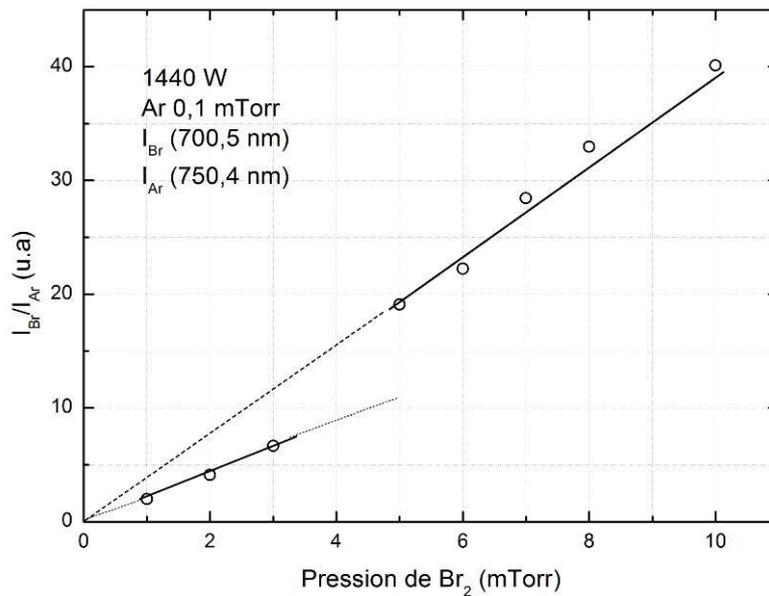


**Figure 7.7.** Spectre général du plasma de brome. La pression de  $\text{Br}_2$  est de 5 mTorr et la puissance micro-onde de 2 400 W (100 W/source).

Afin de déterminer la concentration relative des atomes de brome Br, des mesures par actinométrie ont été effectués avec l'argon Ar comme actinomètre en utilisant la transition de l'argon  $4P'[1/2] \rightarrow 4S'[1/2]^0$  à 750,4 nm. La concentration relative en atomes Br se déduit du rapport des intensités des raies  $I_{\text{Br}}(700,5 \text{ nm}) / I_{\text{Ar}}(750,4 \text{ nm})$ . Cette méthode a été validée par Ibbotson *et al.* en les comparant aux résultats par spectroscopie d'absorption [72]. La Fig. 7.8 montre l'évolution du rapport  $I_{\text{Br}}/I_{\text{Ar}}$ , qui est proportionnel à la concentration relative d'atomes de Br en fonction de la pression de  $\text{Br}_2$  dans une gamme basse pression de  $\text{Br}_2$  (Fig. 7.8a) et une gamme haute pression (Fig. 7.8b).



(a)

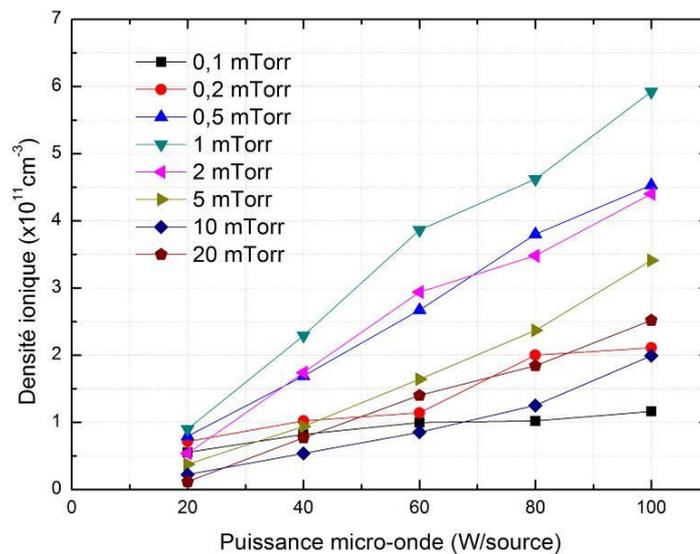


(b)

**Fig. 7.8.** Évolution du rapport  $I_{Br}/I_{Ar}$  en fonction de pression de  $Br_2$ . La puissance micro-onde est de 1 440 W. Pression d'argon : a) 0,03 mTorr et b) 0,1 mTorr.

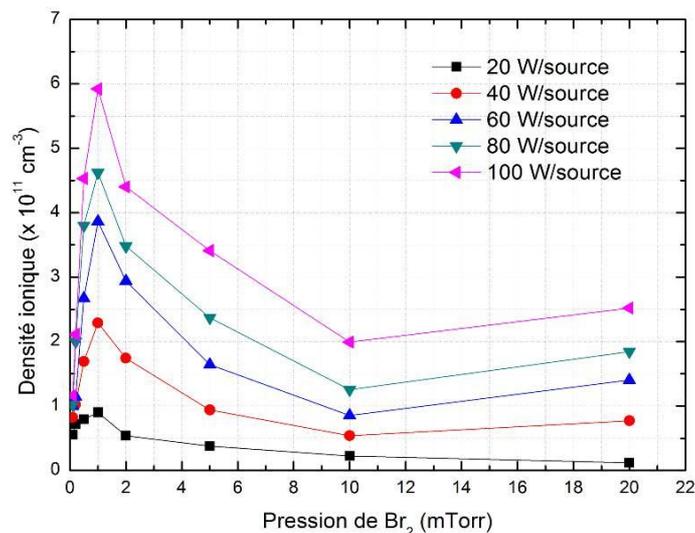
La Fig. 7.8 montre que, dans toutes les gammes de pression de  $Br_2$ , le rapport  $I_{Br}/I_{Ar}$  est proportionnel à la pression de  $Br_2$ . Cela signifie que, dans chaque domaine de pression, la concentration relative d'atome de Br est proportionnelle également à la pression de  $Br_2$ . Le changement de coefficient de proportionnalité entre les deux gammes de pression peut être attribué à une modification de couplage entre les micro-ondes et le plasma.

Ensuite, une estimation de la densité du plasma, de la température électronique, du potentiel plasma et également du taux d'ions négatifs a été déterminée par sonde de Langmuir. La variation de la densité du plasma de brome en fonction de la puissance micro-onde est tracée sur la Fig. 7.9 pour une gamme de pression de  $\text{Br}_2$  allant de 0,1 à 20 mTorr. En première approximation, on constate que la densité de plasma est proportionnelle à la puissance micro-onde injectée et qu'aucune indication de la saturation de cette densité n'apparaît.



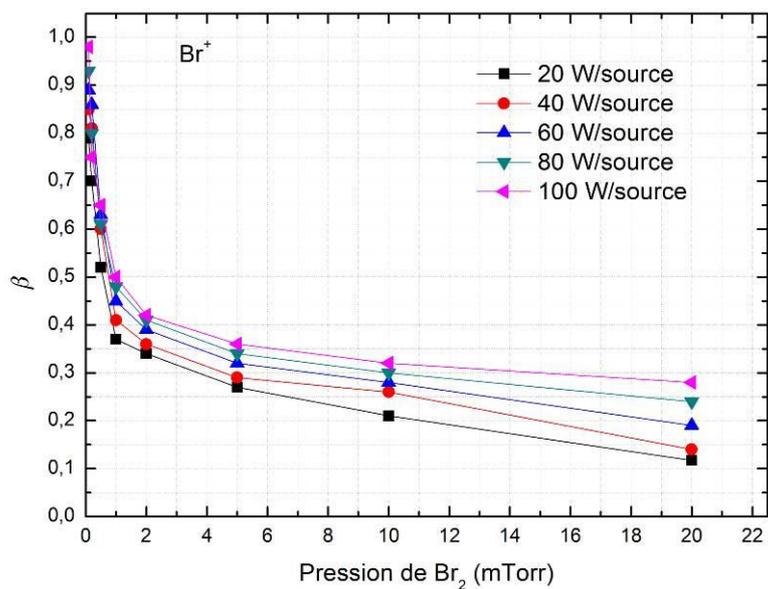
**Figure 7.9.** Évolution de la densité du plasma  $\text{Br}_2$  en fonction de la puissance micro-onde.

Le point suivant concerne l'étude de l'évolution des paramètres du plasma en fonction de la pression de  $\text{Br}_2$  pour une gamme de puissance micro-onde allant de 480 W (20 W/source) jusqu'à 2 400 W (100 W/source). La variation de la densité de plasma est représentée sur la Fig. 7.10. Cette densité atteint son maximum ( $6,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) à 1 mTorr et 2 400 W de puissance micro-onde.

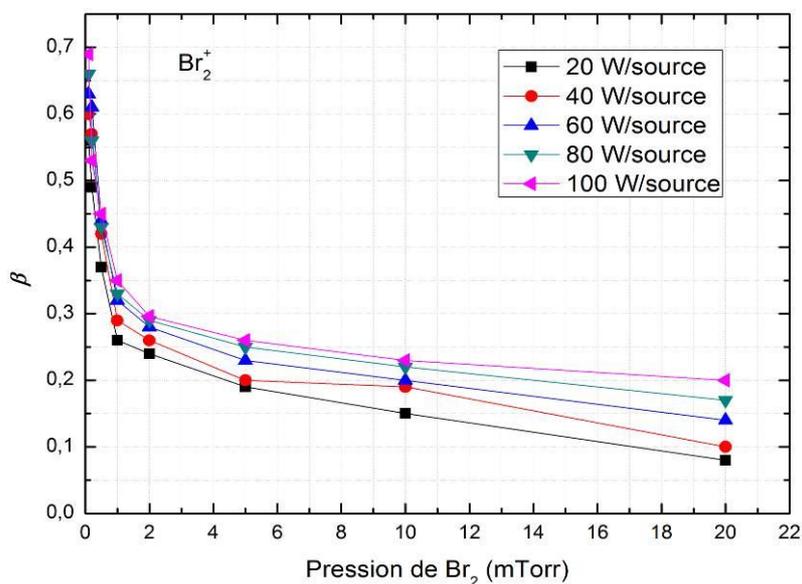


**Figure 7.10.** Évolution de la densité d'ions positifs en fonction de la pression de  $\text{Br}_2$ .

De plus, l'évolution de  $\beta$ , rapport de la densité d'électrons à la densité d'ions positifs, est montrée sur la Fig. 7.11. Dans un plasma de brome, les ions négatifs sont des ions  $\text{Br}^-$ , et les ions positifs des ions  $\text{Br}^+$  et  $\text{Br}_2^+$ . Les taux d'ions négatifs  $\beta$  ont donc été calculés dans deux cas extrêmes, c'est-à-dire, dans les cas dans lesquels les ions positifs sont soit  $\text{Br}^+$  (Fig. 7.11a), soit  $\text{Br}_2^+$  (Fig. 7.11b). On observe des taux d'ions négatifs très élevés à basse pression.

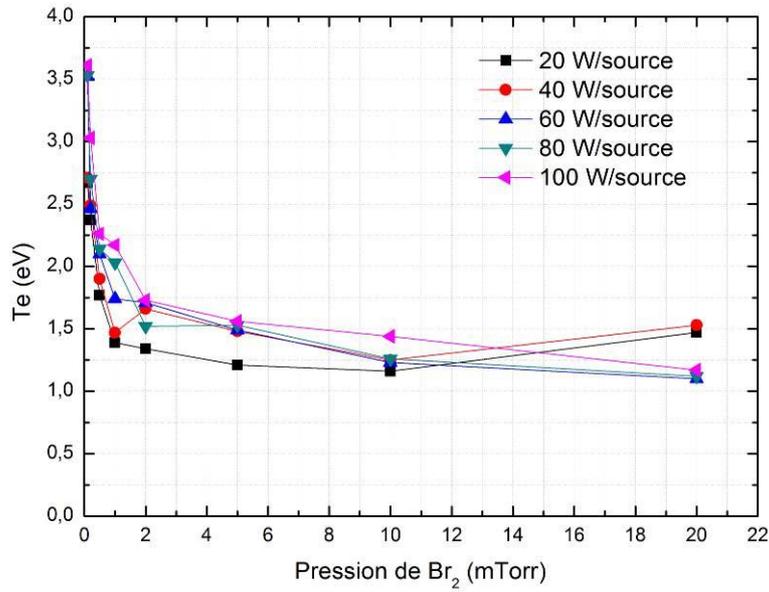


(a)



(b)

**Figure 7.11.** Évolution de  $\beta = n_i/n_e$  en fonction de la pression de  $\text{Br}_2$ : (a) ions positifs  $\text{Br}^+$ ; (b) ions positifs  $\text{Br}_2^+$ .

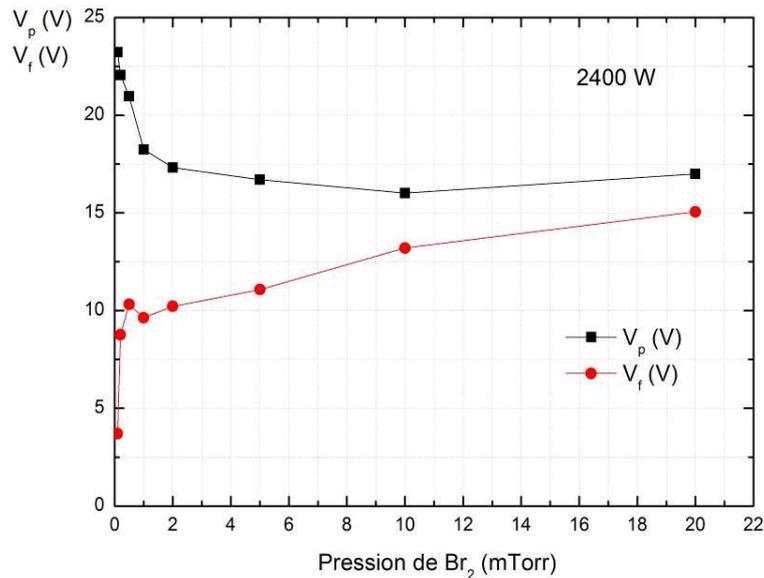


**Figure 7.12.** Évolution de température électronique  $T_e$  en fonction de la pression de  $Br_2$ .

Parmi les autres paramètres du plasma, la température électronique  $T_e$ , qui dépend peu de la puissance micro-onde, diminue lorsque la pression augmente, comme indiqué sur la Fig. 7.12, jusqu'à une valeur plancher. La variation de l'écart entre le potentiel flottant et le potentiel plasma :

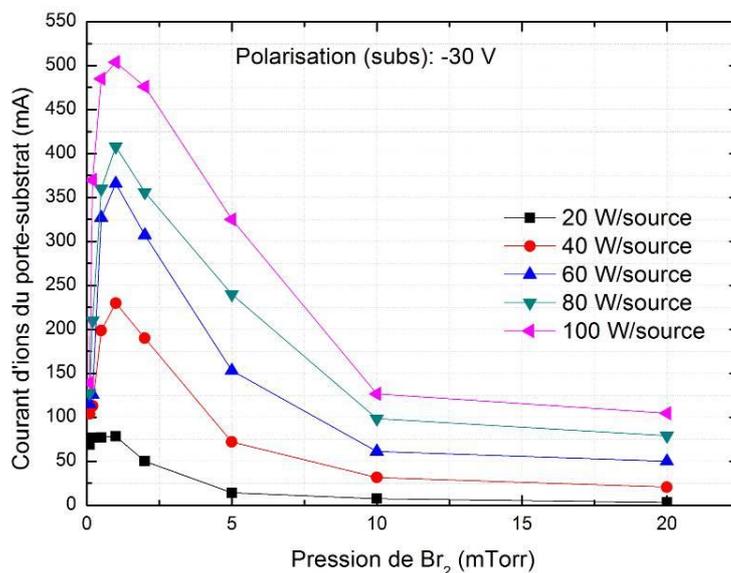
$$V_f - V_p = -\frac{kT_e}{2e} \left[ 1 + \log \frac{m_+}{2\pi m_e} + 2 \log \beta \right] \quad (7.3)$$

est, dans le cas du plasma de brome, provoquée aussi bien par l'évolution de la température électronique  $T_e$  que par celle du taux d'ions négatifs  $\beta$ .



**Figure 7.13.** Évolution du potentiel de plasma  $V_p$  et du potentiel flottant  $V_f$  en fonction de la pression de  $Br_2$ . La puissance micro-onde est de 2 400 W (100 W/source).

Enfin, le porte-substrat est polarisé par une alimentation continue à - 30, - 40 et - 50 V. La Fig. 7.14 trace l'évolution du courant d'ions collecté par le porte-substrat polarisé à - 30 V en fonction de pression de Br<sub>2</sub>.



**Figure 7.14.** Évolution du courant d'ions collecté par le porte-substrat polarisé à - 30 V en fonction de la pression de Br<sub>2</sub>.

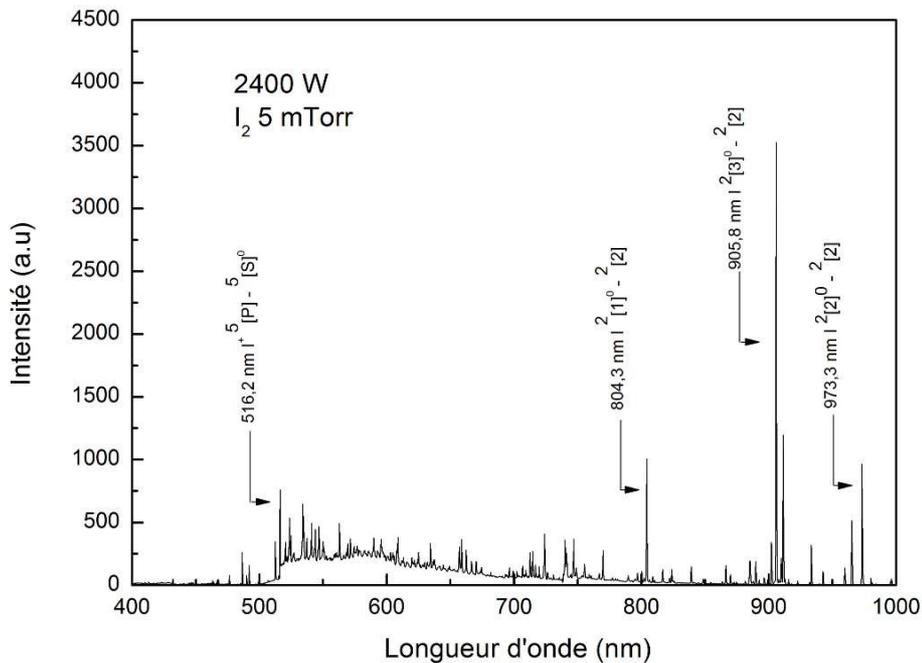
#### 7.1.4. Caractérisation du plasma d'iode

L'utilisation de l'iode pose certains problèmes dans un système de gravure. Comme le brome, l'iode est corrosif pour les parties métalliques utilisées dans le système de vide, en particulier si l'eau est présente. Ensuite, la pression de vapeur saturante d'iode est relativement faible à température ambiante, de sorte que la vitesse de pompage du système doit être réduite, et que la distribution précise de l'iode avec des débitmètres massiques conventionnels est très problématique. Dans notre système, les expériences ont été effectuées avec de l'iode pur à partir d'une source d'iode solide. La pression d'iode dans la chambre de gravure est contrôlée manuellement par une micro-fuite et l'ouverture de la vanne de régulation. En réalité, ce n'est pas une source bien contrôlée et une source plus satisfaisante serait une cellule électrochimique telle que celle décrite par Mowbray *et al.* [127].



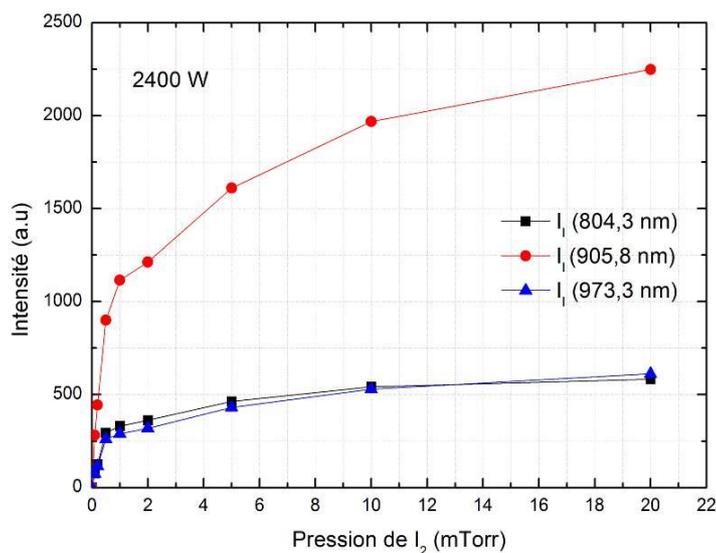
**Figure 7.15.** Photographie d'un plasma d'iode. La pression de  $I_2$  est de 0,5 mTorr et la puissance micro-onde de 60 W/source.

En général, le plasma d'iode pur a une couleur jaune (Fig. 7.15). Le spectre général d'émission optique d'un plasma d'iode pur (sans échantillon dans la chambre) dans une gamme de longueurs d'onde de 400 à 1 000 nm est présenté sur la Fig. 7.16. En fait, ce spectre montre des raies d'émission très intenses de l'atome d'iode, ce qui indique un haut degré de dissociation de  $I_2$  dans ce plasma. Certaines de ces raies très intenses ont été identifiées.

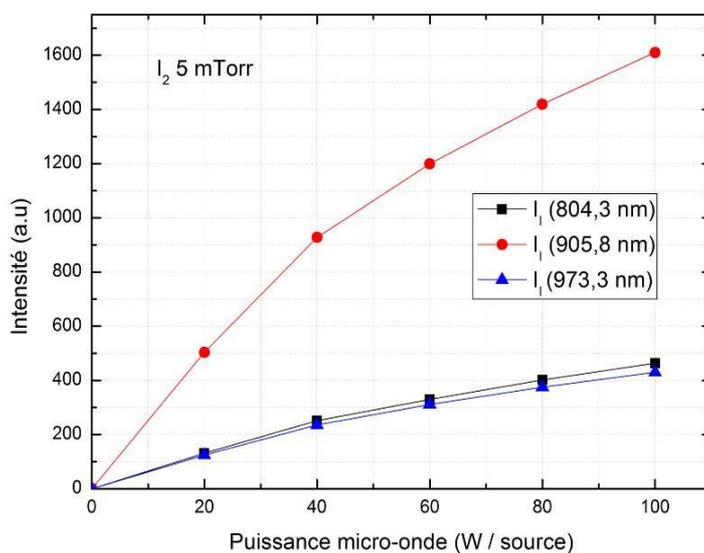


**Figure 7.16.** Spectre général du plasma d'iode. La pression est de 5 mTorr et la puissance micro-onde 2 400 W (100 W/source).

Néanmoins, contrairement au plasma de brome, à ce jour, aucun résultat expérimental d'actinométrie de plasma d'iode n'a été rapporté. Il est donc difficile de déterminer précisément la concentration relative d'atomes d'iode dans un plasma de  $I_2$  pur. Dans notre étude, le suivi des intensités de trois raies de  $I$  ( $^2[1]^0 - ^2[2]$ ) à 804,3 nm;  $I$  ( $^2[3]^0 - ^2[2]$ ) à 905,8 nm et  $I$  ( $^2[2]^0 - ^2[2]$ ) à 973,3 nm en fonction de la pression d'iode et de la puissance micro-onde a été effectué (Fig. 7.17a-b). Bien entendu, il n'y a aucune certitude que les évolutions d'intensité des raies d'émission des espèces dans le plasma reflètent leur concentration lorsque les paramètres du plasma varient.



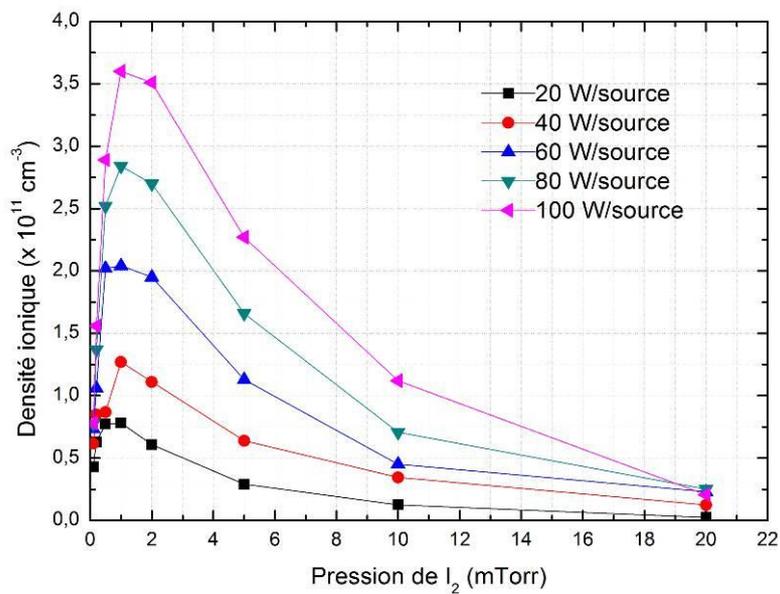
(a)



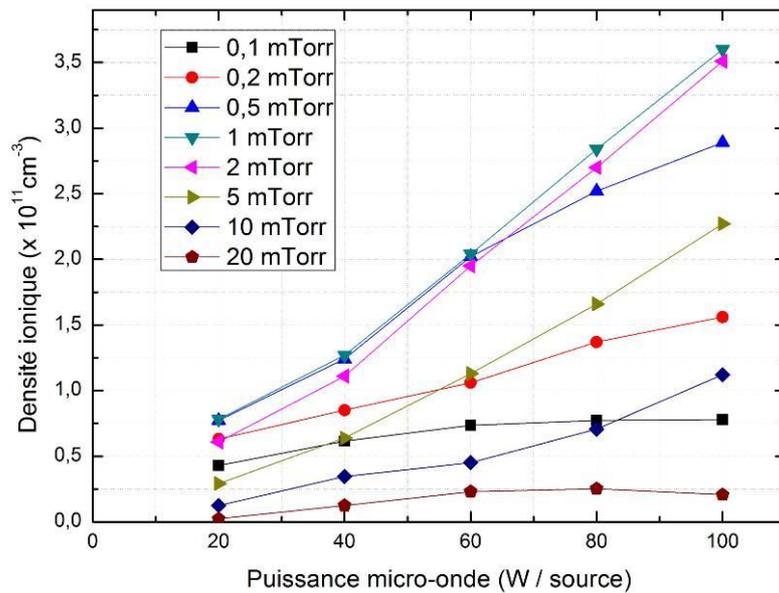
(b)

**Figure 7.17.** Intensité des trois raies de  $I$  à 804,3 nm, 905,8 nm et 973,3 nm en fonction de : a) pression de  $I_2$  (2 400 W) ; b) puissance micro-onde (5 mTorr).

Ensuite, comme dans le plasma de brome, les paramètres du plasma d'iode ont été déterminés par sonde de Langmuir. Fox *et al.* ont montré que  $\bar{I}$  est produit par un mécanisme d'attachement dissociatif ( $I_2 + e \rightarrow I + I^-$ ) et que c'est l'ion négatif majoritaire dans le plasma d'iode [128]. En revanche,  $I^+$  et  $I_2^+$  sont les deux ions supposés présents dans le plasma. Les Figs de 7.18 à 7.22 présentent les évolutions des paramètres du plasma d'iode en fonction de la pression et de la puissance micro-onde, comme pour le plasma de brome.

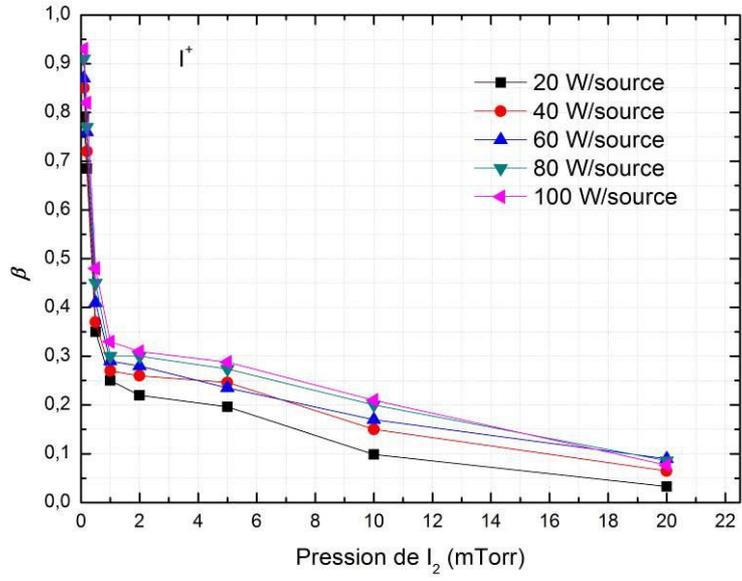


(a)

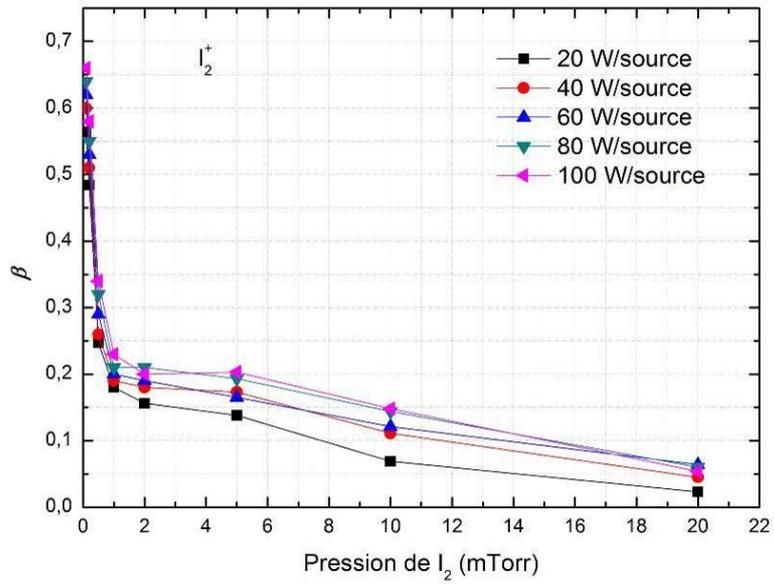


(b)

**Figure 7.18.** Évolution de la densité d'ions positifs en fonction de :  
a) la pression de  $I_2$ ; b) la puissance micro-onde.

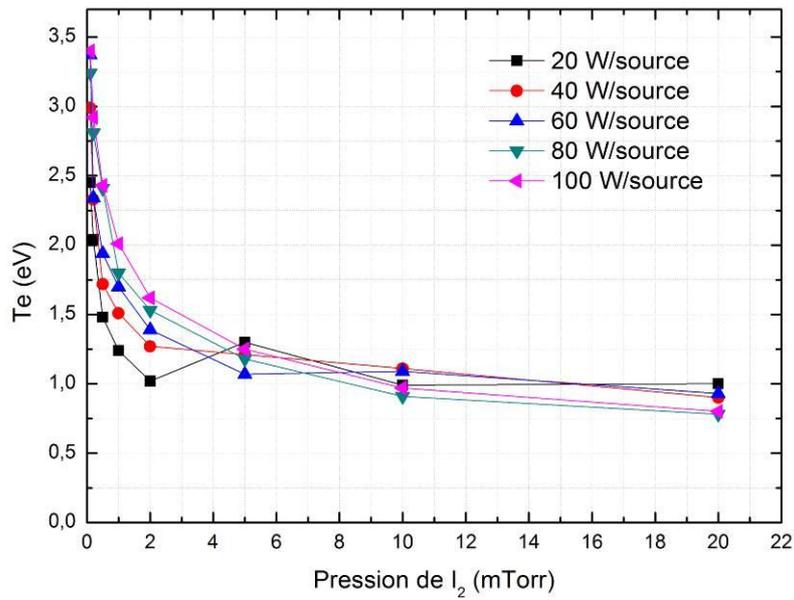


(a)

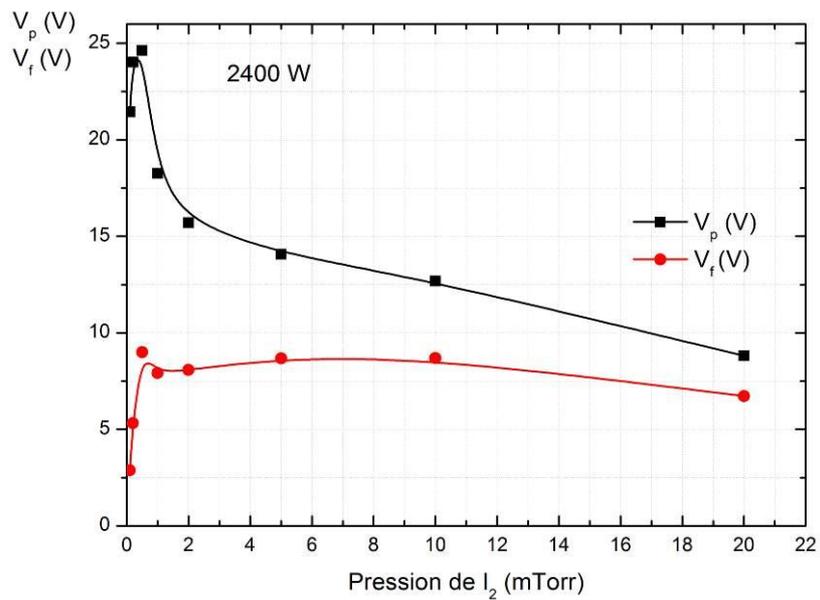


(b)

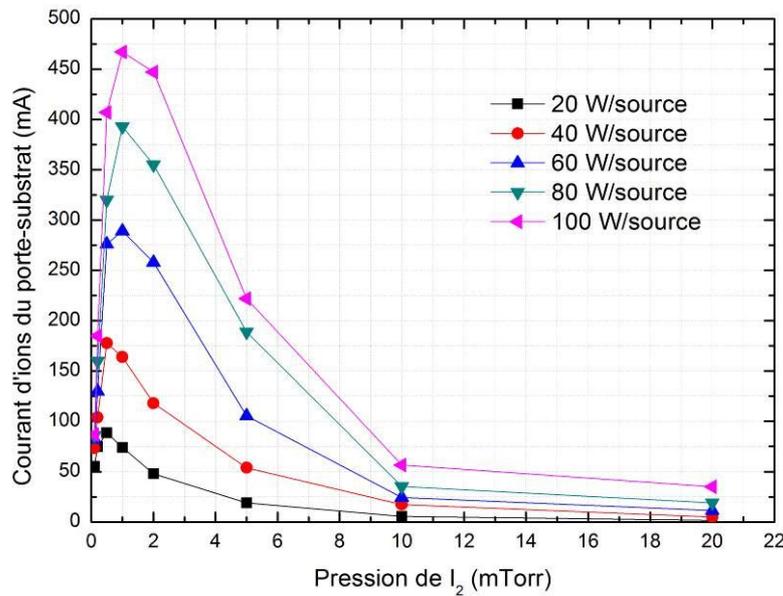
Figure 7.19. Évolution de  $\beta = n_+/n_e$  en fonction de la pression de  $I_2$   
a) ions positifs  $I^+$ ; b) ions positifs  $I_2^+$ .



**Figure 7.20.** Évolution de la température électronique  $T_e$  en fonction de la pression de  $I_2$ .



**Figure 7.21.** Évolution du potentiel plasma  $V_p$  et du potentiel flottant  $V_f$  en fonction de la pression de  $I_2$ . La puissance micro-onde est 2 400 W (100 W/source).



**Figure 7.22.** Évolution du courant d'ions collecté par le porte-substrat polarisé à - 30 V en fonction de la pression de I<sub>2</sub>.

## 7.2. Études expérimentales de gravure

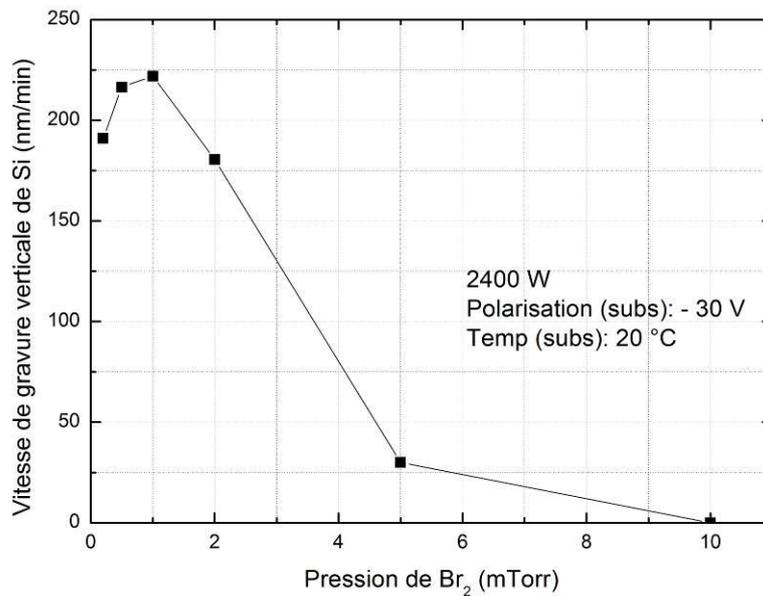
Les caractérisations des plasmas de brome et d'iode permettent d'effectuer les études paramétriques indispensables pour déterminer les comportements de gravure du silicium, du germanium et de l'étain dans les plasmas de brome et d'iode. Comme indiqué en début de chapitre, on se limitera à des énergies de bombardement ionique de l'ordre de la centaine d'eV pour minimiser les effets de pulvérisation par rapport à la gravure chimique induite par le bombardement ionique.

### 7.2.1. Gravure du silicium en plasma de brome : réexamen des résultats antérieurs

Comme affirmé dans le Chapitre 3, l'adsorption des adatoms de brome sur le silicium est de type mono-couche et la gravure est anisotrope. Cependant, on ne dispose pas d'une étude paramétrique détaillée du système de gravure brome/silicium, en particulier dans un plasma de brome pur. Pour cela, dans le cadre de ce travail, une étude de la gravure du Si en plasma de brome est effectuée en deux étapes. La première étape est l'étude expérimentale de l'évolution de la vitesse de gravure verticale du Si en fonction de la pression de Br<sub>2</sub>.

Les conditions opératoires de la gravure ont été les suivantes :

- Puissance micro-onde pour la production du plasma fixée à 2 400 W
- Gamme de pression de Br<sub>2</sub> explorée : de 0,2 à 10 mTorr
- Polarisation du porte-substrat fixée à - 30 V
- Température du substrat: 20°C
- Durée de gravure : 2 min.

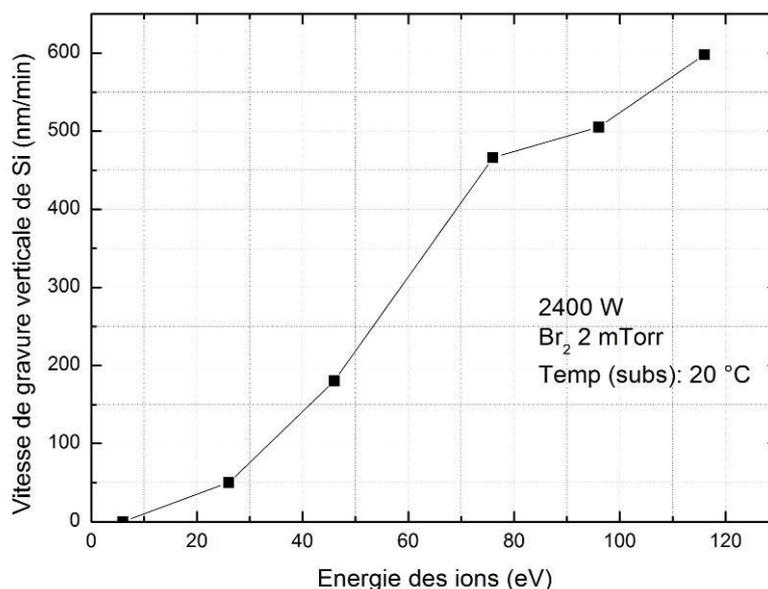


**Figure 7.23.** Évolution de la vitesse de gravure verticale du silicium en fonction de la pression de Br<sub>2</sub>. La puissance micro-onde est de 2 400 W, le porte-substrat polarisé à - 30 V et la température du substrat fixée à 20°C.

L'évolution de la vitesse de gravure verticale du Si en fonction de la pression de brome est tracée sur la Fig. 7.23. Elle montre qu'il n'existe aucune corrélation entre la vitesse de gravure verticale du Si et la pression de Br<sub>2</sub>. En effet, comme vérifié par actinométrie (Fig. 7.8a et b), la concentration en atomes de brome Br dans le plasma augmente proportionnellement à la pression de Br<sub>2</sub> et donc, la principale conclusion à tirer de ce résultat expérimental est que la vitesse de gravure du silicium n'est pas proportionnelle à la concentration des atomes de brome. En revanche, l'évolution de la vitesse de gravure est très bien corrélée au courant d'ions collecté sur le porte-substrat qui indique une forte composante de gravure induite.

La seconde étape est l'étude de l'évolution de la vitesse de gravure verticale du Si en fonction de l'énergie du bombardement ionique. Pour cela, les gravures ont été effectuées dans les conditions opératoires suivantes :

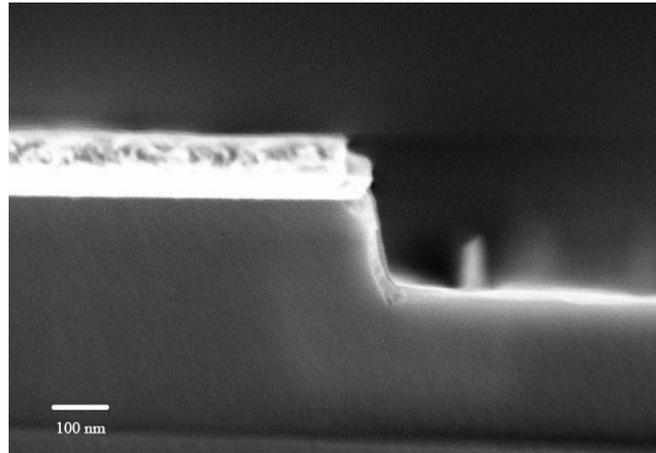
- Puissance micro-onde pour la production du plasma fixée à 2 400 W
- Pression de Br<sub>2</sub> fixée à 2 mTorr
- Gamme de polarisation du porte-substrat de + 10 à - 100 V
- Température du substrat : 20°C
- Durée de gravure : 2 min.



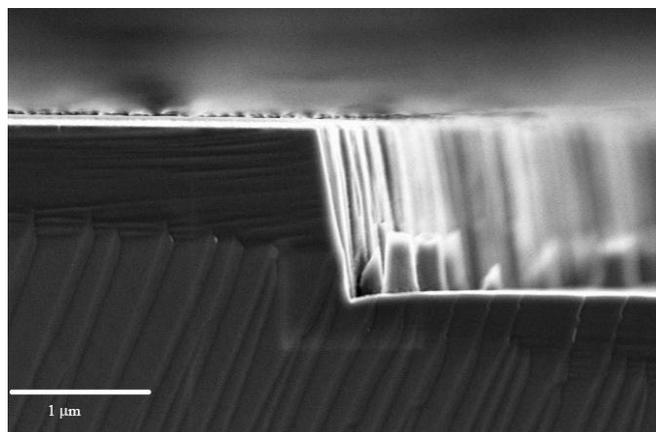
**Figure 7.24.** Évolution de la vitesse de gravure verticale du silicium en plasma de brome en fonction de l'énergie du bombardement ionique. La puissance micro-onde est de 2 400 W, la pression de  $Br_2$  fixée à 2 mTorr et la température du substrat à 20°C.

La Fig. 7.24 montre l'évolution de la vitesse de gravure verticale du Si en plasma de  $Br_2$  en fonction de l'énergie des ions (le potentiel plasma  $V_p$  est de + 16 V). Elle montre une forte variation linéaire suivie d'une saturation de la vitesse de gravure verticale du Si en fonction de l'énergie du bombardement ionique. Ce comportement, comme les précédents, est caractéristique des systèmes où l'adsorption des adatoms est de type monocouche. Il est à noter que la vitesse de gravure du silicium est nulle lorsque le porte-substrat est polarisé à  $V_f$  (~ 10 V). Cela signifie, d'une part, que la gravure est uniquement induite, et, d'autre part, qu'il existe une valeur seuil de l'énergie de bombardement ionique à partir de laquelle la gravure induite peut se dérouler. En conséquence, la gravure du silicium en plasma de  $Br_2$  est anisotrope. L'examen au MEB des profils de gravure obtenus confirme ces résultats, à savoir l'absence de gravure latérale (gravure spontanée), d'où une gravure anisotrope.

En résumé, cette étude de gravure du Si en plasma de brome valide une fois encore les comportements de gravure d'un système avec adsorption de type mono-couche et gravure anisotrope.



(a)



(b)

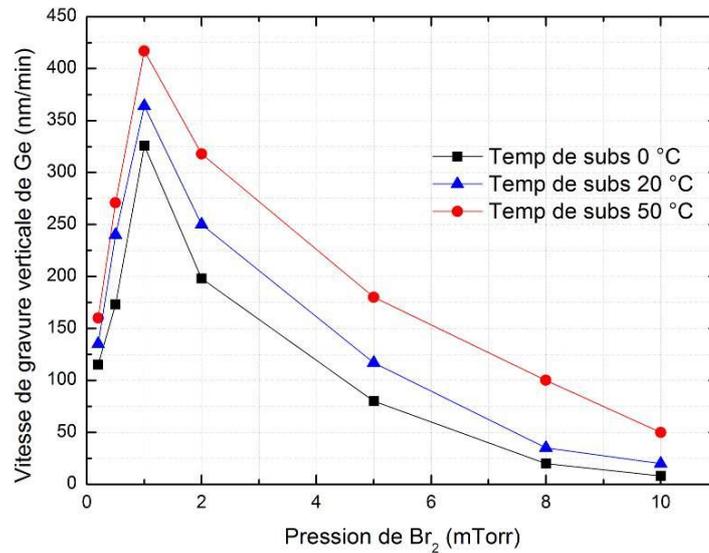
**Figure 7.25.** Photographies au MEB des profils de gravure du silicium obtenus à deux polarisations du porte-substrat distinctes : (a) - 20 V et (b) - 100 V. La puissance micro-onde est 2 400 W, la pression de  $\text{Br}_2$  2 mTorr et la température du substrat 20°C.

### 7.2.2. Gravure du germanium en plasma de brome

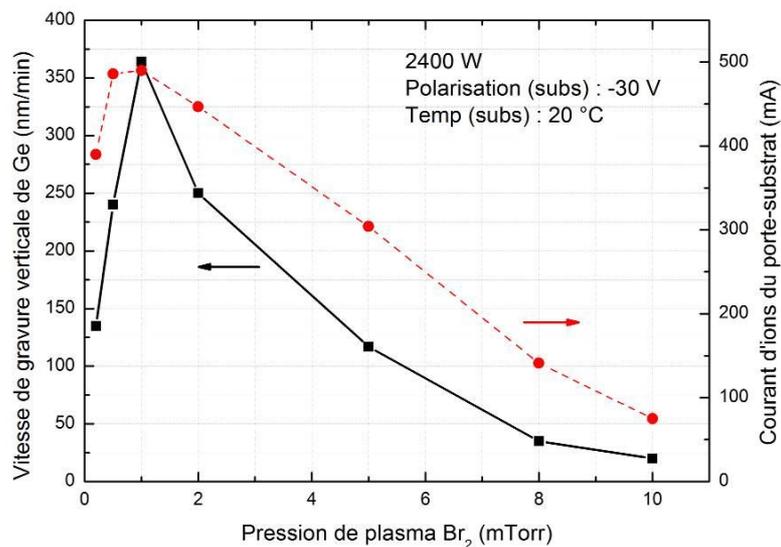
Cette étude de la gravure du germanium en plasma de brome est très importante pour la validation des lois de similitude relatives aux éléments de la colonne IV. Comme dans le cas de la gravure du silicium en plasma de  $\text{Br}_2$ , l'étude paramétrique de la gravure du germanium en plasma de  $\text{Br}_2$  est effectuée en deux étapes. La première étape concerne l'évolution de la vitesse de gravure en fonction de la pression de  $\text{Br}_2$ . Les conditions opératoires de la gravure sont les suivantes :

- Puissance micro-onde pour la production du plasma fixée à 2 400 W
- Polarisation du porte-substrat fixée à - 30 V
- Gamme de température explorée : de 0 à 50°C
- Gamme de pression de  $\text{Br}_2$  explorée : de 0,2 à 10 mTorr
- Duré de gravure : 2 min.

La Fig. 7.26 montre l'évolution de la vitesse de gravure verticale du Ge en fonction de la pression de Br<sub>2</sub> à trois températures différentes : 0°C, 20°C et 50°C.



**Figure 7.26.** Évolution de la vitesse de gravure verticale du germanium en fonction de la pression de Br<sub>2</sub> à différentes températures (0°C, 20°C et 50°C). La puissance micro-onde est 2 400 W et le porte-substrat polarisé à - 30 V.

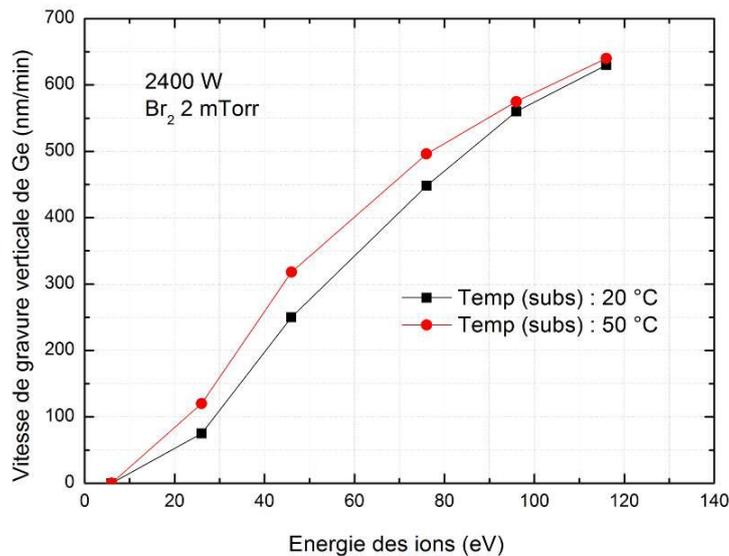


**Figure 7.27.** Évolution de la vitesse de gravure verticale du germanium et du courant d'ions du porte-substrat en fonction de la pression de Br<sub>2</sub>. La puissance micro-onde est de 2 400 W, le porte-substrat polarisé à - 30 V et la température de substrat à 20°C.

En fait, l'évolution est en tout point similaire au cas de la gravure du silicium en plasma de brome, c'est-à-dire sans aucune corrélation entre la vitesse de gravure verticale du Ge et la pression de Br<sub>2</sub>. En revanche, la vitesse de gravure verticale du germanium est, elle aussi, parfaitement corrélée à la variation du courant de bombardement ionique, comme indiqué sur la Fig. 7.27. Elle montre bien que le courant d'ions influe fortement sur la vitesse de gravure du Ge en plasma de brome.

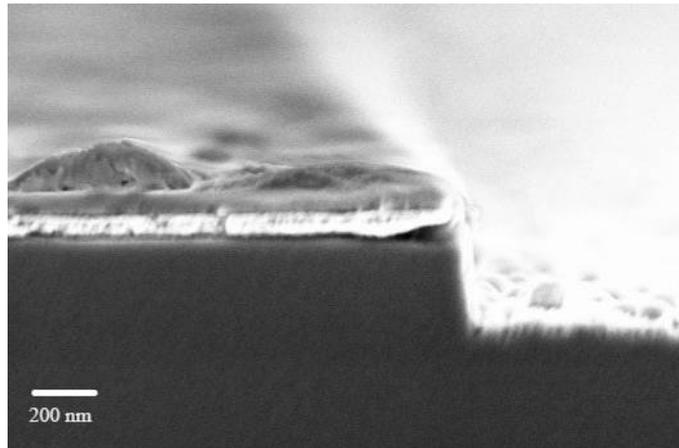
La seconde étape est l'étude de l'évolution de la vitesse de gravure verticale du Ge en fonction de l'énergie du bombardement ionique. Pour cela, les gravures ont été effectuées dans les conditions opératoires suivantes :

- Puissance micro-onde pour la production du plasma fixée à 2 400 W
- Pression de Br<sub>2</sub> fixée à 2 mTorr
- Gamme de la polarisation du porte-substrat : de + 10 à - 100 V
- Gamme de température explorée : de 20 à 50°C
- Durée de gravure : 2 min.

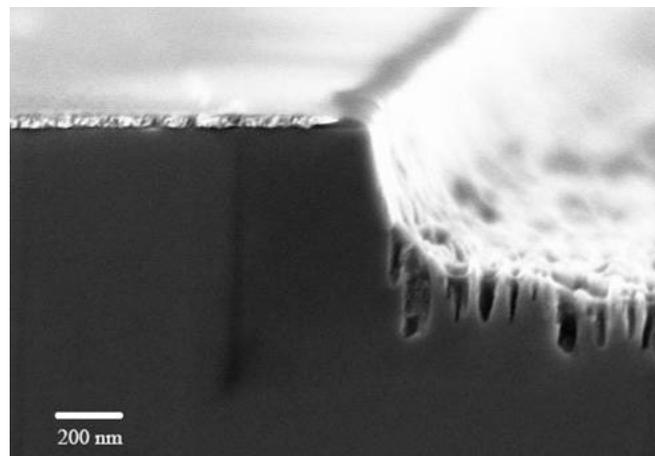


**Figure 7.28.** Évolution de la vitesse de gravure verticale du germanium en plasma de Br<sub>2</sub> en fonction de l'énergie de bombardement ionique à différentes températures (20°C et 50°C). La puissance micro-onde est 2 400 W et la pression de brome 2 mTorr.

La Fig. 7.28 trace l'évolution de la vitesse de gravure verticale du germanium en plasma de Br<sub>2</sub> en fonction de l'énergie des ions ( $V_p \sim 16$  V). On peut constater que les comportements de gravure du Ge en plasma de brome sont, en tout point, similaires à ceux de la gravure de Si dans le même plasma. Le comportement de gravure est caractéristique du caractère mono-couche de l'adsorption du brome sur le germanium et, comme pour le silicium, la Fig 7.28 indique que la gravure est uniquement induite, et donc anisotrope, ce que confirme l'observation au MEB du profil de gravure (Fig. 7.29).



(a)



(b)

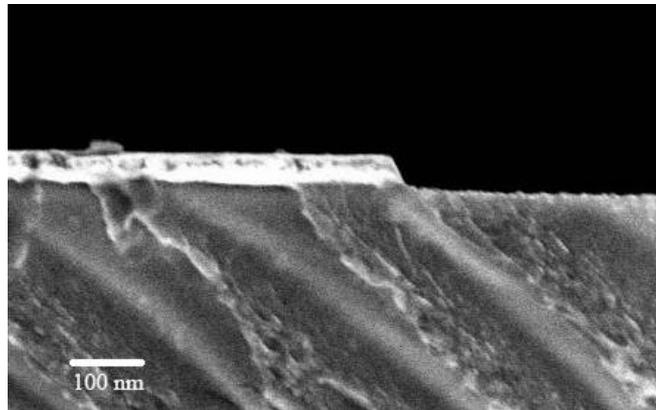
**Figure 7.29.** Photographies au MEB des profils de gravure du germanium à deux températures distinctes: (a) 0°C et (b) 50°C. La puissance micro-onde est 2 400 W, la pression de Br<sub>2</sub> 2 mTorr et le porte-substrat polarisé à - 30 V.

### 7.2.3. Gravure du germanium en plasma d'iode

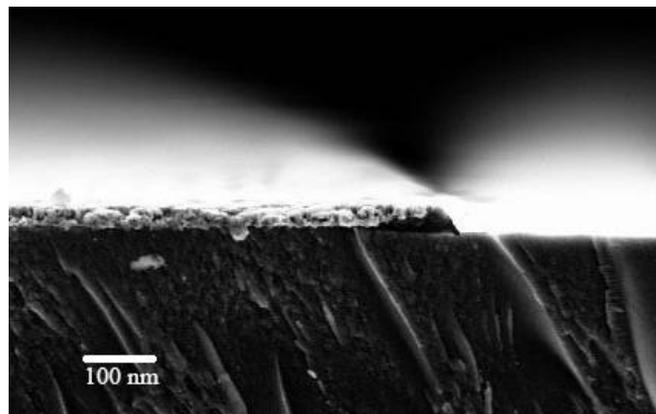
L'étude thermodynamique du Chapitre 4 a montré que le produit de réaction final GeI<sub>4</sub> de la gravure du Ge en plasma d'iode est très peu volatil à température ambiante. Aussi, la gravure du germanium en plasma d'iode a été effectuée à une température du substrat de 100°C. A cette température, GeI<sub>4</sub> peut à nouveau être considéré comme volatil, puisque sa pression de vapeur saturante atteint le domaine de pression des conditions opératoires du plasma d'iode, c'est-à-dire le mTorr (10<sup>-6</sup> atmosphère). Les conditions opératoires de la gravure du Ge en plasma d'iode sont les suivantes :

- Puissance micro-onde pour la production du plasma fixée à 2 400 W
- Pression de I<sub>2</sub> de 1 à 10 mTorr
- Polarisation du porte-substrat fixée à - 30 V
- Température du substrat: 100°C
- Durée de gravure : 10 min.

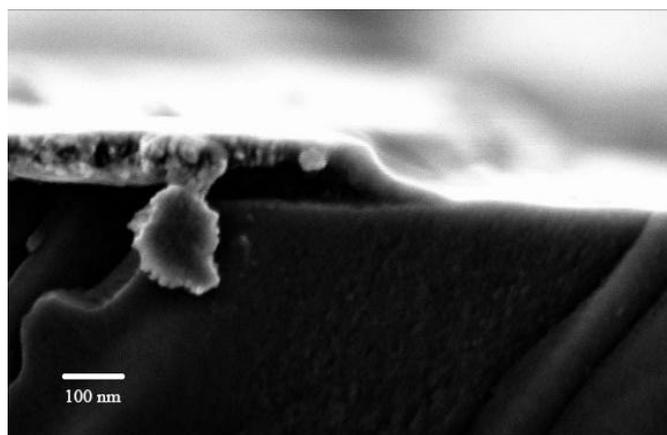
La Fig. 7.30 montre les profils de gravure obtenus au MEB. Sur toute la gamme des pressions de  $I_2$ , aucune trace de gravure du germanium en plasma d'iode n'apparaît. On peut tirer la conclusion que le plasma d'iode ne grave pas le germanium.



(a)



(b)



(c)

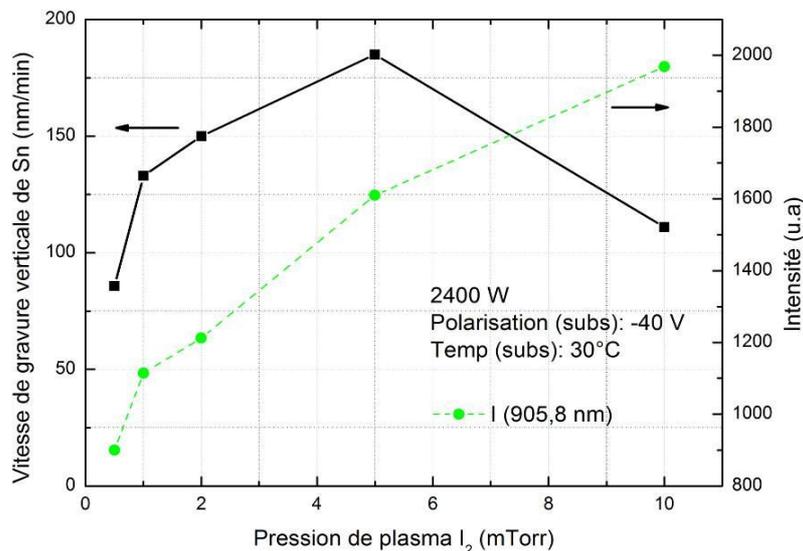
**Figure 7.30.** Photographies au MEB des profils de gravure du germanium obtenus dans un plasma d'iode à trois pressions différentes: (a) 1 mTorr ; (b) 5 mTorr et (c) 10 mTorr et à la température de substrat de 100°C.

#### 7.2.4. Gravure de l'étain en plasma d'iode

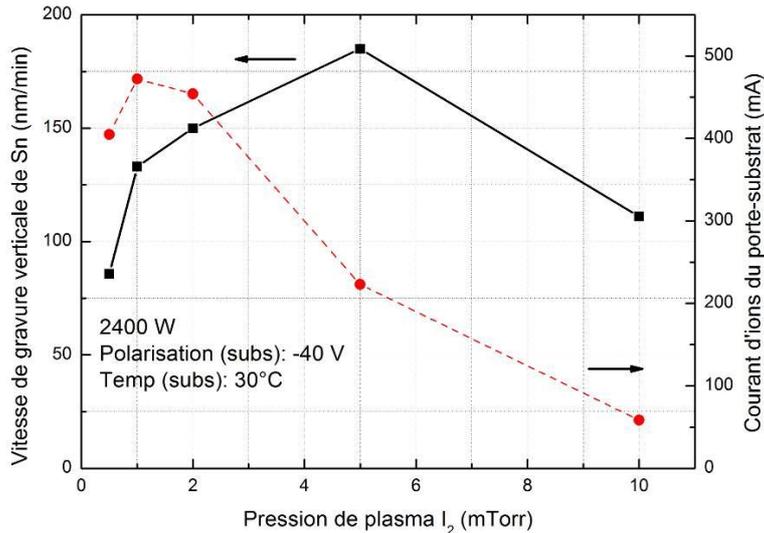
Comme décrit dans la section précédente, la mesure de la vitesse de gravure de l'étain par profilométrie mécanique et MEB est impossible en raison de la mauvaise adhérence et de la trop forte rugosité des couches d'étain déposées sur les plaquettes de silicium. Les mêmes causes ont voué à l'échec toutes les tentatives d'élaborer un masque dur sur ces couches d'étain. Aussi, afin de surmonter cette difficulté, une autre technique efficace de la détermination de la vitesse de gravure est nécessaire. Pour cette étude, nous avons choisi la réflectométrie laser qui est utilisée pour effectuer *in situ* la détection de fin de gravure, d'où la vitesse de gravure est déduite. En réalité, la réflectométrie laser est montée comme technique précise de surveillance de la gravure [129–133]. Le montage expérimental du système de réflectométrie laser est présenté dans l'Annexe H.

Comme pour les études paramétriques de la gravure du Si et de Ge dans les plasmas de brome, l'étude de la gravure de l'étain en plasma d'iode est effectuée en deux étapes. La première étape concerne l'évolution de la vitesse de gravure de Sn en fonction de la pression de I<sub>2</sub>. Les conditions opératoires de la gravure sont les suivantes :

- Puissance micro-onde pour la production du plasma fixée à 2 400 W
- Pression de I<sub>2</sub> explorée de 0,5 à 10 mTorr
- Polarisation du porte-substrat fixée à - 40 V
- Température du substrat 30°C.



**Figure. 7.31.** Évolution de la vitesse de gravure verticale de Sn et de l'intensité de raie I à 905,8 nm en fonction de pression de I<sub>2</sub>. La puissance micro-onde est 2 400 W, le porte-substrat polarisé à - 40 V et la température du substrat à 30°C.



**Figure. 7.32.** Évolution de la vitesse de gravure verticale de Sn et du courant d'ions collecté sur le porte-substrat en fonction de pression de I<sub>2</sub>. La puissance micro-onde est de 2 400 W, le porte-substrat polarisé à -40 V et la température du substrat à 30°C.

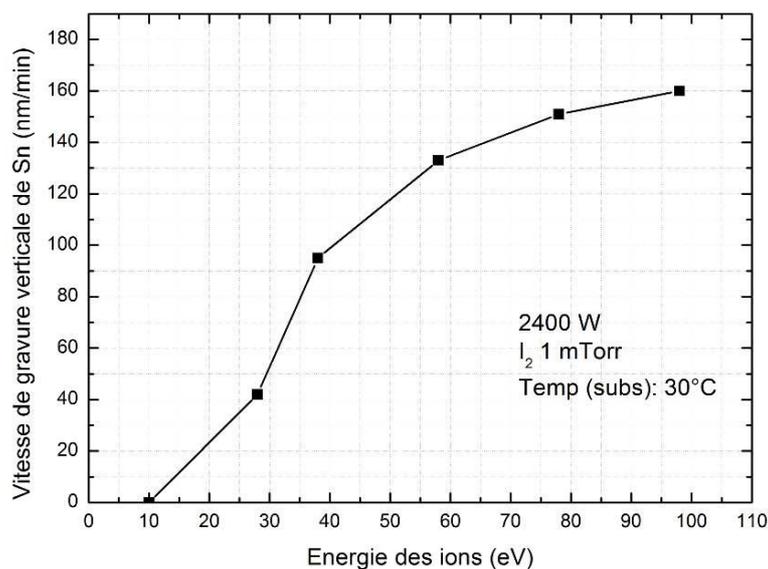
Les Figs. 7.31 et 7.32 montrent l'évolution de la vitesse de gravure en fonction de la pression de I<sub>2</sub>. Clairement, la vitesse de gravure de Sn en plasma d'iode augmente à basse pression, atteint un maximum à 5 mTorr et après diminue lorsque la pression croît. Les variations correspondantes d'intensité d'une raie de I et le courant d'ions collectés sur le porte-substrat sont indiquées respectivement sur les Figs. 7.31 et 7.32.

On trouve à nouveau le même comportement de la vitesse de gravure en fonction de la pression, que dans le cas de la gravure du Si et du Ge en plasma de brome. Cependant, il existe une petite différence : l'évolution de la vitesse de gravure de Sn ne correspond pas parfaitement à l'évolution du courant du bombardement ionique (maximum de vitesse de gravure à 5 mTorr, tandis que le maximum de courant d'ions se situe à 1 mTorr).

La seconde étape est l'étude de l'évolution de la vitesse de gravure de l'étain en fonction de l'énergie du bombardement ionique. Pour cela, les gravures ont été effectuées dans les conditions opératoires suivantes :

- Puissance micro-onde pour la production du plasma fixée à 2 400 W
- Pression de I<sub>2</sub> fixée à 1 mTorr
- Gamme de la polarisation du porte-substrat : de + 8 à - 80 V
- Température du substrat : 30°C.

La Fig. 7.33 montre l'évolution de la vitesse de gravure verticale de Sn en fonction de l'énergie du bombardement ionique.



**Figure 7.33.** Évolution de la vitesse de gravure verticale de l'étain en fonction de l'énergie de bombardement ionique. La puissance micro-onde est 2 400 W, la pression de  $I_2$  fixée à 1 mTorr et la température du substrat à 30°C.

Comme on peut voir sur la Fig. 7.33, la forte évolution de la vitesse de gravure avec l'énergie de bombardement ionique confirme à nouveau un comportement de la gravure de  $\beta$ -Sn qui correspond à une adsorption de type mono-couche de l'iode sur l'étain. En outre, comme dans le cas de la gravure du silicium et du germanium par le brome (cf. Figs. 7.24 et 7.28), la Fig. 7.33 indique que la gravure est uniquement induite, et donc anisotrope.

### 7.3. Analyse des résultats : validation des diagrammes prévisionnels

En résumé, les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de mon travail de thèse sont en plein accord, du moins pour ce qui concerne les éléments de la colonne IV étudiés, avec les comportements prévisionnels établis dans le Chapitre 5 : 1) caractère mono-couche de l'adsorption des adatoms de brome sur Si et Ge et d'iode sur Ge ; 2) anisotropie de gravure de Ge (et Si) dans les plasmas de brome pur ; 3) absence de gravure du Ge dans les plasmas d'iode ; 4) caractère mono-couche de l'adsorption des adatoms d'iode sur l'étain tétragonal  $\beta$ -Sn ; 5) absence de composante de gravure spontanée, d'où un comportement de gravure anisotrope.

Ces résultats, ajoutés aux résultats expérimentaux antérieurs relatifs à la gravure des éléments de la colonne IV dans les plasmas d'halogènes, montrent que les lois similitudes établies dans le Chapitre 5 se révèlent suffisamment précises pour prévoir les comportements d'un système de gravure donné.



## 8. Simulation numérique des procédés de gravure plasma

Une des hypothèses fondamentales du modèle de gravure de *Petit et Pelletier* est la diffusion des adatoms et, plus largement, des espèces adsorbées sur les surfaces. Même si la diffusion en surface a été observée dans certaines modélisations *ab initio* de dynamique moléculaire, cette hypothèse n'est en général pas prise en compte dans les mécanismes réactionnels de gravure, dans les analyses portant sur les profils expérimentaux de la gravure (par exemple dans les procédés de gravure cryogéniques ou dans le cas de motifs à facteurs de forme élevés où les effets bi-dimensionnels, et donc les effets dus à la diffusion, peuvent devenir prépondérants), et aussi dans la plupart des logiciels de gravure (voir Annexe I).

Ce chapitre a pour objectifs de valider, d'une part, une nouvelle version de l'ancien (et premier) modèle numérique de gravure basé sur le modèle de *Petit et Pelletier*, et, d'autre part, l'hypothèse de diffusion des adatoms en surface en comparant les profils de gravure obtenus par simulation aux profils usuels obtenus dans les procédés de gravure du silicium.

### 8.1. Présentation du logiciel de gravure

#### 8.1.1. Choix du modèle et hypothèses simplificatrices

Dans le cadre de ce travail de simulation, on utilise un modèle numérique de gravure basé sur le modèle de gravure de *Petit et Pelletier* et prenant en compte certaines hypothèses simplificatrices. Ce modèle numérique a été élaboré grâce à une collaboration entre Anne Gérodolle et Jacques Pelletier en vue d'incorporer la simulation de la gravure dans le logiciel de technologies **TITAN** [15] du CNET. Les grandes lignes de ce modèle numérique sont présentées ci-dessous.

Comme décrit dans le Chapitre 2, en régime permanent, l'équation uni-dimensionnelle du modèle de diffusion, en régime permanent, a pour expression :

$$\sigma_0 \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + v(\theta) - \rho(\theta) = 0 \quad (8.1)$$

où  $\sigma_0$  est la densité de sites d'adsorption dans une mono-couche,  $D$  la constante de diffusion,  $x$  l'abscisse curviligne le long de la surface,  $\theta$  le taux de recouvrement,  $v(\theta)$  le flux des adatoms adsorbés et  $\rho(\theta)$  le flux d'adatoms désorbés sous forme de produit de réaction. Dans le cas général, compte tenu de l'Eq. (2.9) de cinétique d'adsorption et de l'Eq. (2.29) de cinétique de désorption, l'Eq. (8.1) peut être réécrite sous la forme :

$$\sigma_0 \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \kappa p \frac{s - \theta}{s} - \eta j \sigma_0 \theta - \frac{\sigma_0}{\tau} \max(\theta - \theta_c, 0) = 0. \quad (8.2)$$

La résolution numérique de l'Eq. (8.2) permet de déterminer le taux de recouvrement  $\theta$  à chaque point de la surface à graver et, par conséquent, de calculer la vitesse de gravure  $V$  à partir de l'Eq. (2.27).

$$V = V_l + V_v = C\rho(\theta) = C\left(\frac{\sigma_0}{\tau}\max(\theta - \theta_c, 0) + \eta j\sigma_0\theta\right). \quad (8.3)$$

A partir de ce modèle, et avec certaines hypothèses simplificatrices, des profils de gravure doivent pouvoir être simulés sous différentes conditions opératoires. Pour cela, Gérodolle et Pelletier [15] ont réduit les paramètres physiques de la gravure plasma à trois paramètres indépendants de telle sorte que l'influence de chaque paramètre sur la gravure puisse être étudiée. Ainsi, un ensemble de trois paramètres gouvernent la distribution des adatoms le long de la surface. Ces trois paramètres sont : le paramètre  $A$  :

$$A = \frac{\kappa p\tau}{\sigma_0} \quad (8.4)$$

qui exprime le rapport entre la cinétique d'adsorption et la cinétique de désorption spontanée ; le paramètre  $J$  :

$$J = \eta j\tau \quad (8.5)$$

qui exprime le rapport entre les cinétiques de désorption induite et spontanée.  $A$  et  $J$  sont donc des paramètres sans dimensions, et le paramètre  $L$  :

$$L^2 = D\tau \quad (8.6)$$

où  $L$  est la longueur de diffusion des adatoms sur la surface.

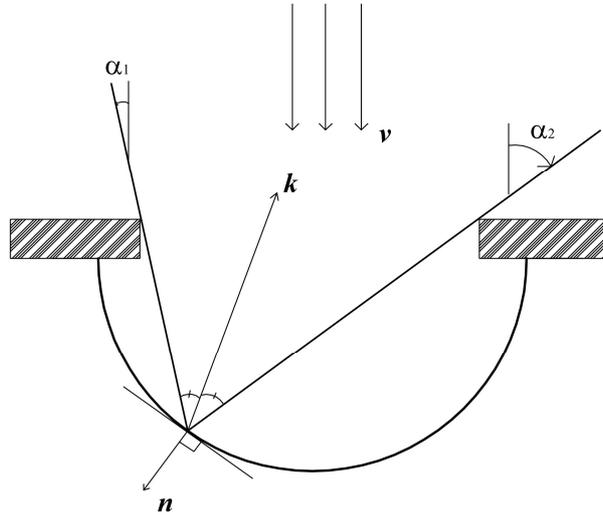
Comme on peut le vérifier dans les sections suivantes, ces trois paramètres  $A$ ,  $J$  et  $L^2$  influent fortement sur les profils obtenus dans les gravures plasma. En prenant en compte ces paramètres, l'Eq. (8.2) devient :

$$A\frac{s-\theta}{s} - J\theta - \max(\theta - \theta_c, 0) + \frac{\partial}{\partial x}\left(L^2\frac{\partial\theta}{\partial x}\right) = 0 \quad (8.7)$$

Il convient de noter que cette équation différentielle est linéaire uniquement par segments, en raison du terme  $\max(\theta - \theta_c, 0)$ . L'Eq. (8.7) peut décrire la gravure dans un cas uni-dimensionnel, par exemple, la gravure d'une structure plane. Dans ce cas, le taux de recouvrement  $\theta$  des adatoms est constant le long de la surface, et par conséquent, le terme de diffusion disparaît.

Dans un cas bi-dimensionnel (par exemple, une tranchée où la troisième dimension peut être considérée comme infinie), le taux de recouvrement  $\theta$  en chaque point de la surface peut être différent, et le terme de diffusion  $L$  ne disparaît donc pas et influe sur le profil de gravure. Dans ce cas, des hypothèses supplémentaires sont nécessaires afin de prouver que seulement trois paramètres de l'Eq. (8.7) permettent de simuler la gravure et, en particulier, les effets bi-dimensionnels. Ces hypothèses sont les suivantes :

- Le flux ionique est "vertical" et uniforme dans les zones exposées, non masquées (Fig. 8.1) ;
- Les espèces neutres réactives arrivent à la surface par transport balistique à partir du plasma (le libre parcours moyen est plus grand que la profondeur des tranchées). Sur un point donné de la surface, le flux est donc limité par les angles orientés  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  (Fig. 8.1). Cela conduit à un facteur d'adsorption qui dépend de la position. Le calcul du flux aléatoire reçu sur les parois et le fond de gravure est présenté en Annexe J.
- En général, à l'interface entre deux matériaux, il est nécessaire d'appliquer une condition de ségrégation ou condition aux limites. Dans notre étude, un seul matériau est gravé, et une condition aux limites pour l'Eq. (8.7) peut prendre l'expression d'un flux de sortie qui dépend de la valeur de  $\theta$  à l'interface, soit  $F = \beta (\theta - \theta_{int})$ . Pour raison de simplicité, on peut prendre l'hypothèse d'un flux nul ( $\beta = 0$ ), de sorte que le nombre de paramètres indépendants est bien toujours égal à trois. Il en résulte une condition de Neumann homogène pour l'Eq. (8.7).



**Figure. 8.1.** Hypothèses de la simulation : i) le flux ionique est vertical et uniforme ;  
ii) le flux aléatoire des espèces neutres est limité par les angles  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ .

En fait, dans un cas de gravure à deux dimensions, la surface d'une tranchée constitue une courbe, où  $x$  est l'abscisse curviligne le long de cette surface et donc l'équation doit être résolue pour calculer  $\theta(x)$  à chaque pas de temps de la gravure soit :

$$\sin\left(\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2}\right) \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} A \frac{s - \theta}{s} - J \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} \theta - \max(\theta - \theta_t, 0) + L^2 \frac{d^2 \theta}{dx^2} = 0 \quad (8.8)$$

où  $\mathbf{n}$  est le vecteur unitaire localement normal à la surface, comme sur la Fig.8.1,  $\mathbf{k}$  le vecteur unitaire de la bissectrice de l'angle d'ouverture (qui porte le flux moyen de neutres), et  $\mathbf{v}$  le vecteur unitaire portant le flux d'ions. Par conséquent, dans les zones protégées du flux de neutres (respectivement, du flux d'ions), le vecteur  $\mathbf{k}$  (respectivement,  $\mathbf{v}$ ) est égal à zéro.

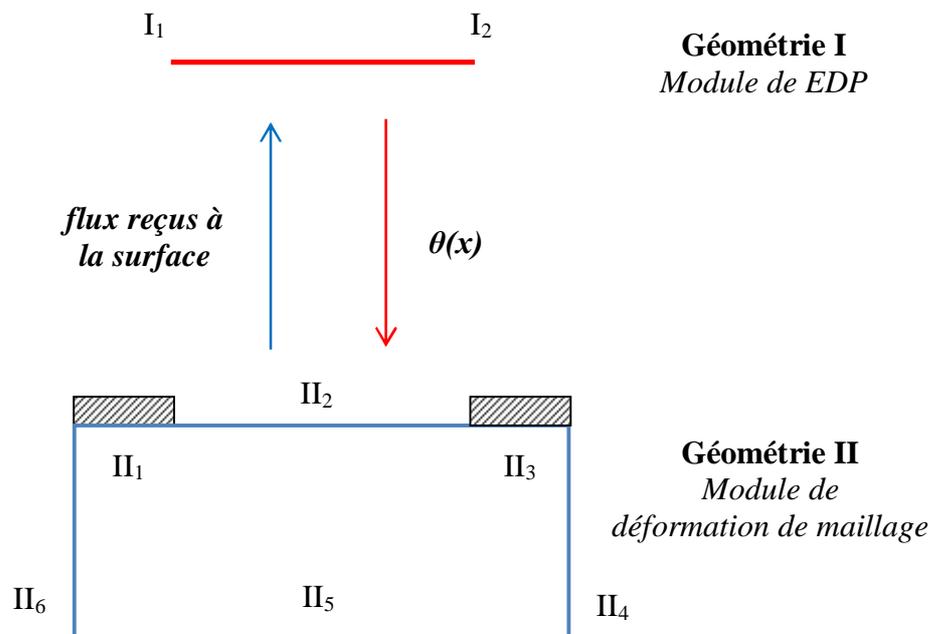
C'est cette Eq. (8.8) qui sera utilisée pour la validation du modèle numérique et l'étude de simulation de la gravure du silicium pour la validation de l'hypothèse de diffusion.

### 8.1.2. Approche numérique

La simulation de la gravure dans le cadre de mon travail de thèse a été réalisée à l'aide du logiciel commercial **COMSOL Multiphysics 3.5a**. Ce logiciel permet de résoudre des problèmes d'équations aux dérivées partielles (EDP) par la méthode des éléments finis. L'avantage majeur du logiciel COMSOL est la possibilité de réaliser le couplage entre plusieurs phénomènes physiques différents.

La simulation d'un modèle numérique sous COMSOL consiste en plusieurs étapes. L'étape préalable est la création de la géométrie et le choix du maillage. L'étape suivante réside dans le choix des modules de travail, incluant l'introduction des constantes et propriétés physiques des modules et le choix des conditions initiales et conditions aux limites. L'étape proprement dite de résolution requiert le choix d'un "solveur" et de la tolérance d'approximation du calcul, et l'exécution du calcul. L'étape de post-traitement consiste en l'extraction des résultats de modélisation sous forme d'image ou de graphique.

Dans notre étude, l'objectif est de simuler l'évolution de profils de gravure en fonction des trois paramètres indépendants  $A$ ,  $J$  et  $L^2$ . Pour cela, on utilise deux modules parallèles de COMSOL. Le premier module, c'est le module de EDP en 1D pour résoudre l'Eq. (8.8) et déterminer la valeur  $\theta(x)$ . Le second module est le module de déformation de maillage qui permet de simuler l'évolution du profil de gravure. Les géométries et le couplage entre les deux modules sont illustrés sur la Fig. 8.2.



**Figure 8.2.** Géométries et couplage entre deux modules de simulation de la gravure dans le logiciel COMSOL.

La géométrie dans le premier module est une ligne droite dont la longueur correspond à la largeur de la tranchée à graver. Les frontières de cette géométrie sont deux points  $I_1$  et  $I_2$  à l'extrémité de la ligne. Les conditions aux limites sur les deux frontières sont des conditions de type Neumann. Un problème d'EDP dans ce module a pour l'expression :

$$e_a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla u - \alpha u + \gamma) + \beta \cdot \nabla u + \alpha u = f \quad (8.9)$$

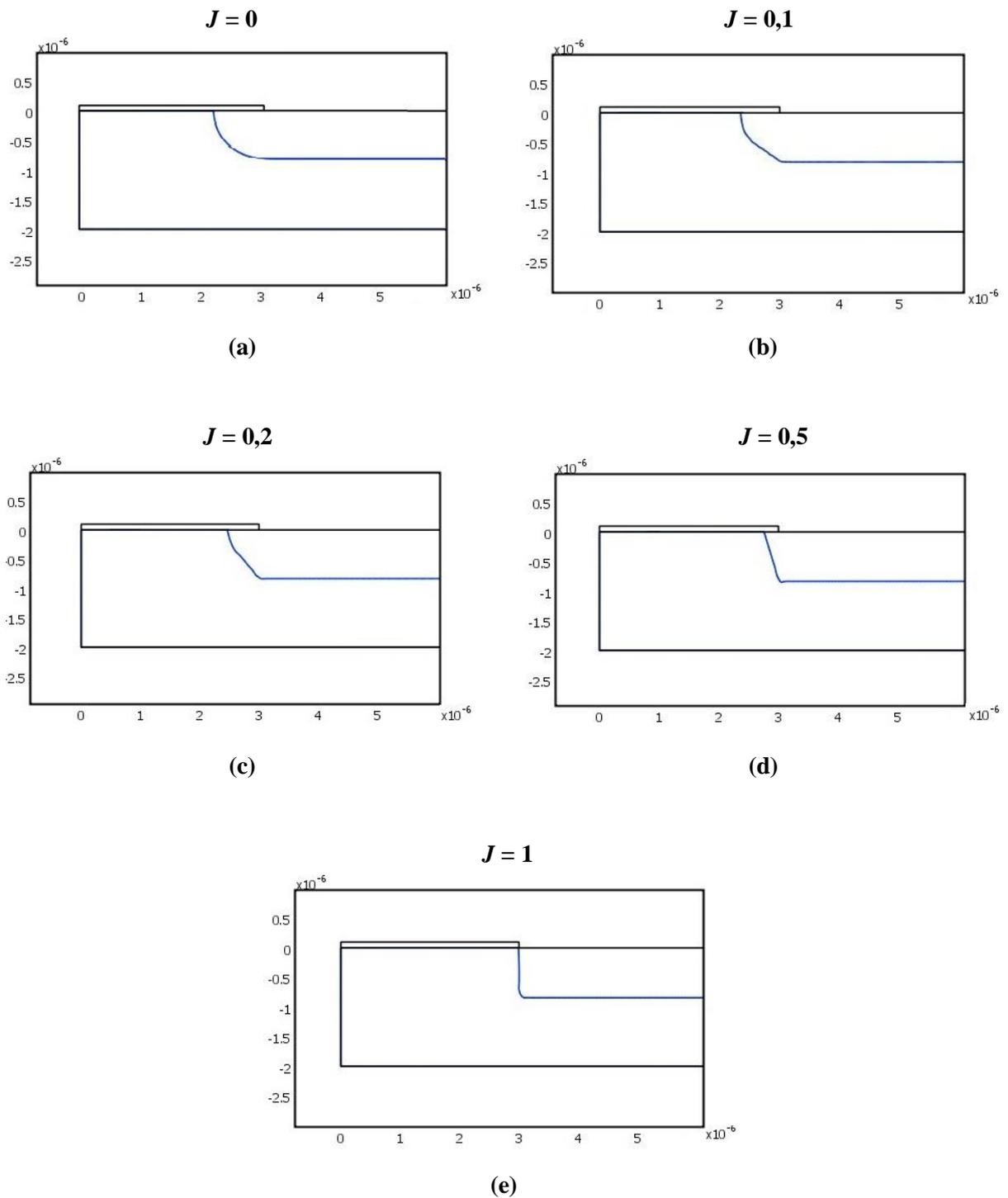
où  $u$  est une variable dépendante de l'équation. En remplaçant  $u$  par  $\theta$ , l'Eq. (8.9) permet de déterminer la valeur de  $\theta$  en chaque point de géométrie I.

La géométrie dans le module de déformation de maillage représente un matériau à graver en 2D. La surface à graver dans cette géométrie est réduite à une ligne. Afin de simuler le déplacement de cette ligne, et par conséquent, simuler le profil de gravure, ce module utilise une méthode appelé ALE (*Arbitrary Lagrangian Euleurian*). De plus, des conditions aux limites spécifiques ont été imposées aux différentes frontières de cette géométrie repérées sur la Fig. 8.2. La frontière  $II_2$  correspond à la surface à graver et sa condition aux limites est donc la vitesse de gravure calculée à partir de l'Eq. (8.3) en prenant en compte des valeurs calculées  $\theta(x)$  à la géométrie I. Les frontières restantes de géométrie II ont la contrainte de ne pas se déplacer.

En résumé, avec le logiciel COMSOL, une simulation de gravure est réalisée selon la procédure suivante : i) calculer  $\theta(x)$  dans le géométrie I du module de EDP, ii) coupler la valeur  $\theta(x)$  à la frontière  $II_2$  du géométrie II qui représente la surface à graver ; iii) déplacer cette frontière à la vitesse qui correspond à la vitesse de gravure en prenant en compte la valeur  $\theta(x)$  reçue; iv) coupler les nouveaux flux reçus sur cette frontière compte tenu de sa nouvelle position à la géométrie I ; v) recalculer  $\theta(x)$  en prenant en compte les nouveaux flux reçus sur la surface à graver. Cette procédure est itérative pour chaque pas de temps de gravure jusqu'au la fin de la simulation.

### 8.1.3. Validation du modèle numérique

**Transition gravure isotrope – gravure anisotrope.** Les résultats expérimentaux antérieurs ont montré que, dans la gravure du silicium en plasma de fluor, la gravure anisotrope peut être obtenue, soit en baissant la pression d'halogènes dans le plasma, et par conséquent, la concentration d'atomes de fluor dans le plasma, soit en augmentant l'intensité du bombardement ionique (flux et énergie des ions) [5]. Dans notre étude, ce résultat est vérifié en accroissant le flux d'ions et en laissant inchangés les autres paramètres plasma. Pour cela, une simulation de gravure sur une tranchée de  $20 \mu\text{m}$  de largeur est réalisée avec  $A = 0,7$ ,  $L^2 = 1\,000 \mu\text{m}^2$  et où  $J$  croît de 0 à 1. Les profils de gravure sont montrés sur la Fig. 8.3.

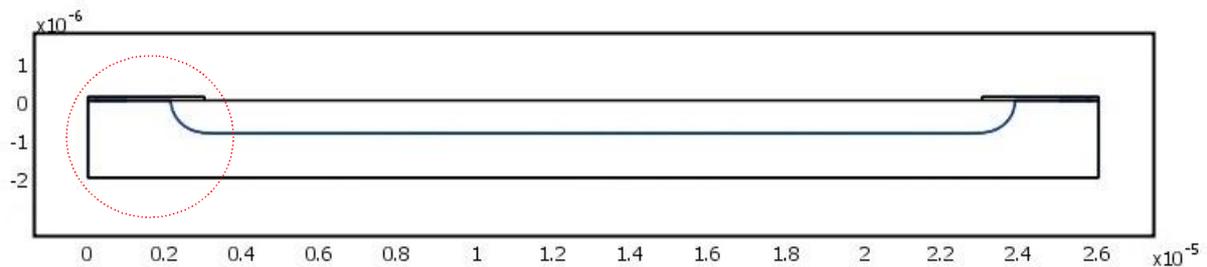


**Figure 8.3.** Évolution de l'anisotropie de gravure en fonction du flux de bombardement ionique (échelle micrométrique). La largeur de la tranchée à graver est  $20 \mu\text{m}$ ,  $L^2 = 1\,000 \mu\text{m}^2$  et  $A = 0,7$ .  
 (a)  $J = 0$  ; (b)  $J = 0,1$  ; (c)  $J = 0,2$  ; (d)  $J = 0,5$  et (e)  $J = 1$ .

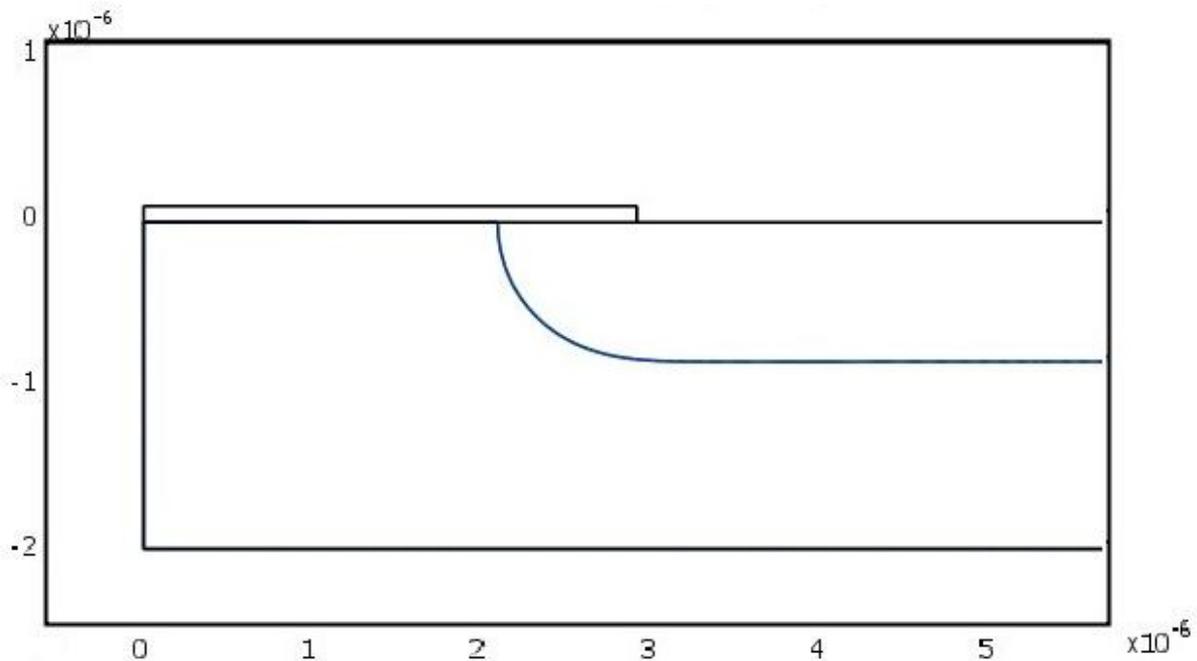
La Fig. 8.3 montre la transition depuis une gravure totalement isotrope, uniquement spontanée (sans bombardement ionique,  $J = 0$ ), vers une gravure parfaitement anisotrope, uniquement induite ( $J = 1$ ). En comparant nos résultats aux résultats de simulation de Gérodolle et Pelletier (cf. Fig. 3 dans [15]), il est facile de vérifier l'identité parfaite des résultats issus des deux études.

## 8.2. Validation de l'hypothèse de diffusion en surface des adatoms d'halogènes

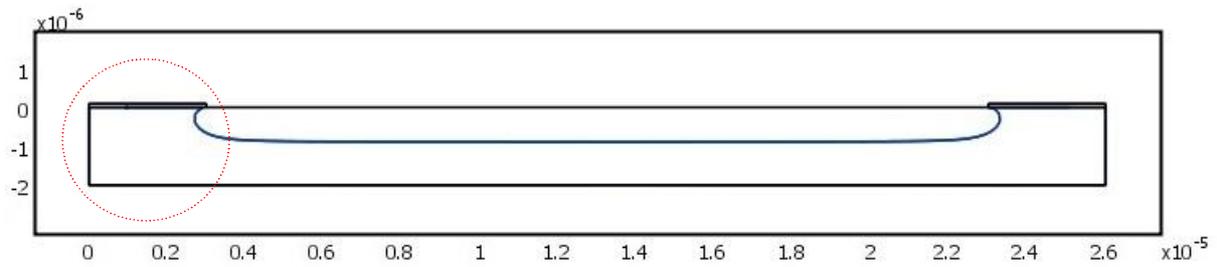
L'hypothèse de diffusion en surface des adatoms d'halogènes est une hypothèse clef du modèle de gravure de *Petit et Pelletier*. Cette hypothèse est toutefois très difficile à valider à partir de l'observation directe de résultats expérimentaux. Une solution de substitution est sa validation indirecte par simulation numérique. L'étude de validation de l'hypothèse de diffusion en surface des adatoms est réalisée en comparant les profils de gravure obtenus pour le silicium en plasma de fluor avec et sans diffusion de surface. Pour cela, la simulation de gravure d'une tranchée de 20  $\mu\text{m}$  de largeur a été effectuée dans deux cas : avec diffusion en surface ( $L^2 = 1000$ ) et sans diffusion de surface ( $L^2 = 0$ ). Les autres paramètres de simulation ont été maintenus constants ( $A = 0,7$  et  $J = 0$ ). Les Figs. 8.4 et 8.5 présentent respectivement deux profils de gravure obtenus pour ces deux cas.



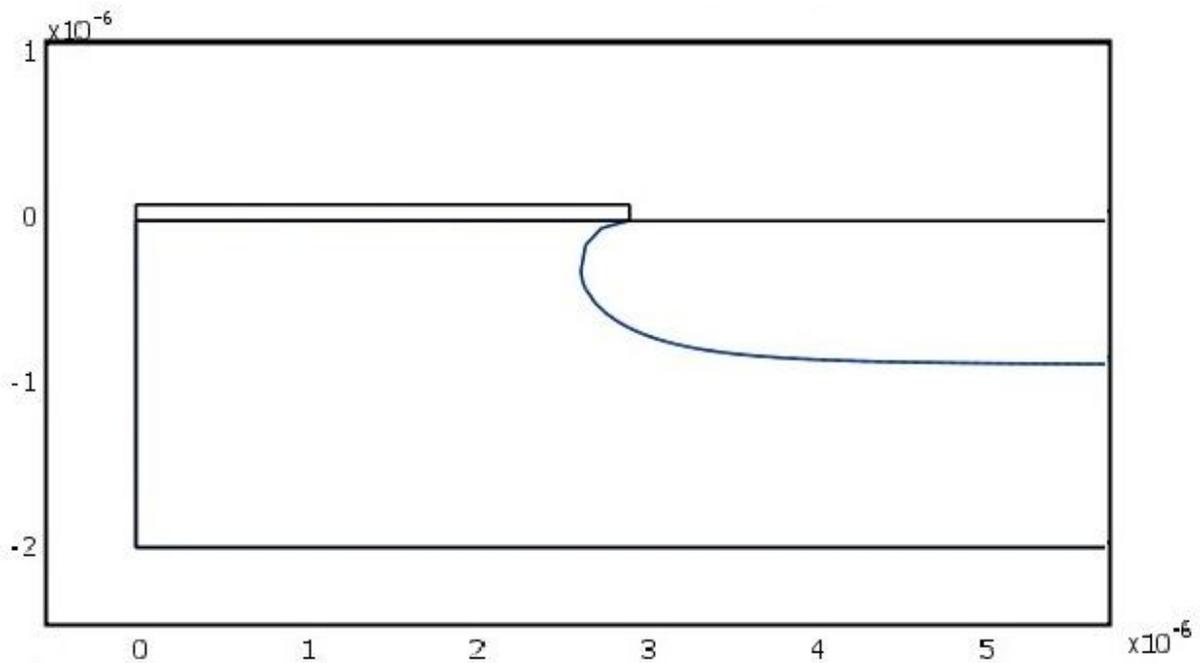
*Agrandissement de la zone entourée en rouge*



**Figure 8.4.** Gravure du silicium en prenant en compte la diffusion en surface des adatoms de fluor (échelle micrométrique) :  $L^2 = 1\,000\ \mu\text{m}^2$ ,  $A = 0,7$ ,  $J = 0$ .



*Agrandissement de la zone entourée en rouge*



**Figure 8.5.** Gravure du silicium en l'absence de diffusion en surface des adatoms de fluor (échelle micrométrique) :  $L^2 = 0$ ,  $A = 0,7$ ,  $J = 0$ .

Il est à noter que les gravures sur les Figs. 8.4 et 8.5 sont des gravures purement spontanées (absence de gravure induite,  $J = 0$ ). Comme on peut le voir sur la Fig. 8.4, le coefficient de diffusion des adatoms est dans ce cas élevé ( $L^2 = 1000$ ) et, par conséquent, les adatoms se répartissent partout uniformément sur la surface, y compris dans les zones protégées par les masques où le flux direct d'atomes de fluor est nul (ouverture angulaire égale à zéro) ou très faible comparé au flux aléatoire d'atomes de fluor  $F$  issus du plasma (Annexe J). Le taux de recouvrement en adatoms de fluor est donc constant le long de la surface, et la vitesse de gravure identique en fond de tranchée et sur les parois situées sous le masque.

En revanche, dans le cas présenté sur la Fig. 8.5, les adatoms de fluor ne diffusent pas sur la surface ( $L^2 = 0$ ). Autrement dit, les adatoms de fluor restent figés à leur point d'arrivée jusqu'à la formation de  $\text{SiF}_4$ . Dans une telle situation, les atomes de fluor issus du plasma ne peuvent pas atteindre les

zones protégées par le masque, d'où une vitesse de gravure nulle dans la région située immédiatement sous le masque (Fig. 8.5).

La confrontation des profils de gravure du silicium issus de notre étude de simulation avec les profils usuels de gravure du silicium (voir par exemple, les profils de la Fig. 9 de la référence [5] montrant les profils de gravure isotrope ( $j = 0$ ) obtenus en plasma de fluor sur le silicium) montre que le profil de simulation en l'absence de diffusion ne rend absolument pas compte de la réalité expérimentale. Ce résultat, d'une part, montre la nécessité de prendre en compte la diffusion des adatoms et/ou espèces adsorbées sur les surfaces, et, d'autre part, valide l'hypothèse de diffusion du modèle de *Petit et Pelletier*.

### **8.3. Conclusion sur la simulation de la gravure**

Dans ce chapitre, une nouvelle version de l'ancien modèle numérique de gravure basé sur le modèle de *Petit et Pelletier* et utilisant le logiciel commercial COMSOL Multiphysics a été développé. Une première étude de simulation de gravure utilisant ce logiciel a été effectuée et les résultats comparés avec ceux obtenus à partir du modèle numérique de gravure du logiciel de technologies TITAN développé par Anne Gérodolle au CNET à la fin des années 1980. La validation des résultats issus de ce logiciel de gravure s'appuyant sur COMSOL démontre que ce logiciel réactualisé et modernisé offre la possibilité de simuler des processus de gravure dans de nombreuses situations. En particulier, il a surtout permis, dans la seconde partie du chapitre, de valider l'hypothèse de diffusion en surface des adatoms en comparant les profils de gravure obtenus par simulation aux profils usuels obtenus dans les procédés de gravure du silicium. Ce résultat démontre aussi l'importance de disposer d'un outil de simulation qui permette d'obtenir la validation d'hypothèses très difficiles à vérifier par des études expérimentales.



## 9. Conclusions et perspectives

### 9.1. Conclusions

Depuis les premières tentatives de modélisation de la gravure plasma à la fin des années 70, de nombreux travaux ont été consacrés à améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels de surface au niveau moléculaire et leur intégration dans des modèles analytiques permettant en particulier de décrire les cinétiques de gravure observées expérimentalement ou dans des modèles numériques permettant par exemple la simulation des profils de gravure en fonction des paramètres d'interaction plasma-surface ou encore des simulations *ab initio* de la gravure au niveau moléculaire.

Malgré les avancées notables obtenues depuis 35 ans, la plupart des modèles de gravure plasma n'ont pas encore permis de rendre compte complètement de l'ensemble des données expérimentales obtenues pour la gravure du silicium, et, *a fortiori*, pour la gravure d'autres éléments et composés. En particulier, pour être accepté, un modèle de gravure plasma doit pouvoir, non seulement être complètement validé par la totalité des résultats expérimentaux existants, mais aussi être généralisé à l'ensemble des matériaux à graver. Dans le cadre d'un objectif à visée beaucoup plus limitée, mon travail a porté sur la généralisation de la modélisation de la gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor ou de chlore à celle de la gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V, de structure cristalline identique ou similaire à celle du silicium, dans les plasmas à base d'halogènes, *i.e.* fluor, chlore, brome et iode. Dans ce contexte, les effets stériques et de diffusion en volume ou en surface constituent les problématiques principales de l'extension de la modélisation de la gravure du silicium.

Par rapport aux différents modèles de gravure du silicium récapitulés dans le Chapitre 2, le modèle de *Petit et Pelletier* prend en compte un certain nombre d'hypothèses distinctes ou additionnelles telles que les interactions répulsives entre adatoms d'halogène proches voisins, les mécanismes de *Langmuir-Hinshelwood* pour la formation des produits de réaction, la nature mono-couche ou multicouches de l'adsorption, et la diffusion des adatoms en surface. Ce modèle, qui rend compte parfaitement des cinétiques et anisotropies observées en gravure du Si dans les plasmas à base de fluor n'a, à ce jour, été invalidé par aucune donnée expérimentale (*cf.* Chapitre 3). Il est donc apparu comme le plus approprié pour prendre en compte les effets stériques et de diffusion en vue de son extension à d'autres systèmes chimiques.

En préalable indispensable à toute étude de gravure, le Chapitre 4 résume les résultats des études thermodynamiques relatives à l'équilibre chimique, d'une part, entre les éléments de la colonne IV et chacun des halogènes notés X, et, d'autre part, à titre d'exemples, entre quelques composés III-V, c-BN, GaAs, InP, InSb, et chacun des halogènes. De manière générale, dans une situation de gravure par plasma, les produits de réactions avec les éléments de la colonne IV sont des tétra-halogénures

$\text{MX}_4$ , la plupart volatils à température ambiante, tandis que les produits de réaction avec les éléments des composés III-V sont principalement des tri-halogénures  $\text{MX}_3$ .

Concernant les effets stériques, le chapitre 5 montre la nécessité de distinguer deux types d'effets stériques : le premier relatif à la diffusion des atomes d'halogènes dans les structures cristallines de type diamant ou zinc-blende, le second relatif aux mécanismes réactionnels de la gravure sur les surfaces (100).

Dans le premier cas, c'est le rayon ionique des atomes d'halogènes qu'il convient de prendre en compte pour définir leurs conditions de diffusion dans les différents réseaux cristallins, et donc de prévoir la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption dans un système donné. On obtient pour les éléments de la colonne IV et pour les composés III-V une première loi de similitude entre la maille du réseau et le rayon ionique des halogènes pour les conditions de diffusion des atomes d'halogènes dans les différents réseaux cristallins. Cette loi de similitude peut se traduire par un diagramme prévisionnel, commun aux éléments de la colonne IV et aux composés III-V, délimitant les systèmes mono-couche et multi-couches.

Dans le second cas, c'est le rayon covalent des atomes d'halogènes qu'il faut prendre en considération. En effet, dans le cas de la gravure des éléments de la colonne IV où les produits de réaction spontanée  $\text{MX}_4$  sont obtenus par réaction entre deux groupes  $\text{MX}_2$  adsorbés en positions de proches voisins, les conditions de réaction spontanée ou induite sont définies par le nombre maximum d'adatoms qu'il est possible de chimisorber par longueur de maille élémentaire : i) possibilité de réactions spontanée et induite pour 2 adatoms par longueur de maille élémentaire des surfaces (100) ; ii) possibilité uniquement de réaction induite pour 3 adatoms par 2 longueurs de maille ; iii) pas de réaction (induite ou spontanée) pour 1 adatome par longueur de maille élémentaire. Ces lois de similitude correspondant à chaque condition de réaction peuvent se traduire par un diagramme prévisionnel délimitant chacun des domaines de gravure définis précédemment. Dans le cas de la gravure des composés III-V où les produits de réaction spontanée  $\text{MX}_3$  sont obtenus par réaction entre un groupe adsorbé  $\text{MX}$  et un groupe adsorbé  $\text{MX}_2$  en positions de proches voisins, les conditions de réaction spontanée ou induite sont elles aussi définies par le nombre maximum d'adatoms qu'il est possible de chimisorber par longueur de maille élémentaire : i) possibilité de réactions spontanée et induite pour 3 adatoms par 2 longueurs de maille ; ii) possibilité uniquement de réaction induite pour moins de 3 adatoms par 2 longueurs de maille, c'est-à-dire pour 1 adatome par longueur de maille élémentaire. La loi de similitude correspondant à ces deux conditions de réaction peut se traduire par un diagramme prévisionnel délimitant chacun des domaines de gravure définis précédemment.

Bien entendu, les frontières définies dans les différents diagrammes prévisionnels ne sont pas rigides, mais plutôt élastiques, par exemple en fonction de la température pour la diffusion des adatoms en volume (dans le cas d'une énergie d'activation non nulle), ou en fonction de la longueur ou de la distorsion angulaire des liaisons covalentes pour la chimisorption. Dans ces conditions, l'ensemble des

résultats expérimentaux connus, à l'exception de la gravure du diamant, peuvent s'inscrire dans l'un ou l'autre des diagrammes prévisionnels définis pour les éléments de la colonne IV et les composés III-V.

Les nouvelles lois de similitude de la gravure, définies dans cette étude à partir des effets stériques intervenant dans les phénomènes de diffusion en volume et les mécanismes réactionnels de surface, outre leur portée à caractère général, ont permis de fixer les comportements prévisionnels de gravure de nombreux systèmes. Elles ont aussi permis, en avançant de nouvelles hypothèses et en se basant sur les résultats expérimentaux existants (*cf.* Chapitre 3), de préciser certains scénarios de gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V par les halogènes.

Ainsi, en ce qui concerne les mécanismes réactionnels de surface conduisant aux produits de réaction dans les systèmes à adsorption de type mono-couche, l'hypothèse selon laquelle les réactions s'effectuent entre proches voisins d'une même ligne et non entre proches voisins de deux lignes contiguës invalide sur ce point le modèle de *Petit et Pelletier* qui supposait des réactions entre proches voisins suivant les deux dimensions. Bien que cette hypothèse n'affecte que marginalement le modèle en termes de cinétiques réactionnelles, elle permet avant tout de conforter le rôle majeur des effets stériques dans ces cinétiques réactionnelles.

Dans le cas des systèmes à adsorption de type multi-couches, les scénarios proposés dans le Chapitre 6 démontrent, d'une part, la pertinence d'une diffusion en volume couche après couche, et, d'autre part, une forte présomption de réactions préférentielles entre proches voisins de deux couches successives plutôt qu'entre proches voisins d'une même sous-couche comme avancé antérieurement dans le cadre du modèle de *Petit et Pelletier*.

La validation des diagrammes prévisionnels de gravure des éléments de la colonne IV par les halogènes est en partie vérifiée par les résultats expérimentaux antérieurs résumés dans le Chapitre 3. Toutefois, un certain nombre de données manquent, telles que les caractéristiques de gravure du Ge dans les plasmas de brome et d'iode. Les études expérimentales menées dans le Chapitre 7 permettent de combler ces lacunes : l'adsorption du brome sur le Ge est bien de type mono-couche et la gravure est anisotrope ; de même, l'absence de gravure par l'iode, y compris à 100°C pour tenir compte de la faible volatilité de GeI<sub>4</sub>, apporte une confirmation supplémentaire au diagramme prévisionnel de gravure des éléments de la colonne IV. Enfin, bien que la gravure de l'étain ne puisse être étudiée à température ambiante que dans sa structure cristalline tétragonale, 20% plus dense que la structure diamant, on a pu vérifier expérimentalement que l'iode peut effectivement graver des éléments de la colonne IV pour peu que les effets stériques ne l'interdisent pas.

Enfin, la diffusion en surface des adatoms, l'une des hypothèses de base du modèle de *Petit et Pelletier*, qui relie le recouvrement en fond de gravure et le recouvrement sur les parois latérales avait déjà permis d'expliquer la transition gravure isotrope - gravure anisotrope observée quand on diminue le recouvrement, et, d'autre part, de prévoir l'évolution de l'anisotropie en marche d'escalier lorsqu'on

augmente le recouvrement dans les systèmes à adsorption multi-couches, comme dans le cas de la gravure du silicium par le fluor. Pour venir en confirmation de cette hypothèse de diffusion, les études de profils de gravure effectuées dans le Chapitre 8 par simulation numérique en faisant varier, à paramètres d'interaction plasma-surface constants, la longueur de diffusion des adatoms de fluor en surface, permet de conclure que les profils de gravure obtenus en l'absence de toute diffusion en surface ne sont pas compatibles avec les profils expérimentaux de gravure du silicium en plasma de fluor.

## **9.2. Perspectives**

Le travail que j'ai effectué dans le cadre de cette thèse a permis de généraliser le modèle de gravure de *Petit et Pelletier* à la gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas d'halogènes, mais aussi d'apporter quelques correctifs à ce modèle, dont certains restent encore à vérifier ou confirmer au niveau expérimental.

Les lois de similitude et les diagrammes prévisionnels de gravure qui en découlent ont été validés dans le cadre de mon travail pour ce qui concerne la gravure des éléments de la colonne IV. Mais, pour les composés III-V, les références bibliographiques concernant les résultats expérimentaux sont très parcellaires et une étude expérimentale systématique de la gravure dans les plasmas d'halogènes des composés III-V cristallisant selon une structure zinc-blende est nécessaire pour valider les diagrammes prévisionnels correspondants. Cette étude pourrait à elle seule constituer un travail de thèse.

Par ailleurs, l'extension du modèle à d'autres systèmes et la recherche de lois de similitude pour la gravure de matériaux de structures cristallines similaires pourrait être menées en s'appuyant sur la méthodologie développée pour cette étude, à savoir : 1) étude thermodynamique pour la détermination de la stœchiométrie des produits de réaction finaux ; 2) représentation de la configuration spatiale des structures cristallines et des surfaces considérées ; 3) recherche des plans cristallins les plus denses et du plan de plus facile pénétration limitant la diffusion en volume ; 4) détermination des lois de similitude et des diagrammes prévisionnels pour la diffusion en volume et les mécanismes réactionnels de surface ; 5) validation des lois de similitudes à partir des résultats expérimentaux.

Enfin, la généralisation de la modélisation de la gravure menée dans le cadre de ce travail, qui s'est révélée déterminante pour une compréhension plus approfondie et plus fine des mécanismes de gravure, ouvre certes des perspectives nouvelles pour des études fondamentales, mais apporte aussi une méthodologie qui peut s'avérer utile pour le développement et la mise au point de nouveaux procédés de gravure industriels



## Annexe A

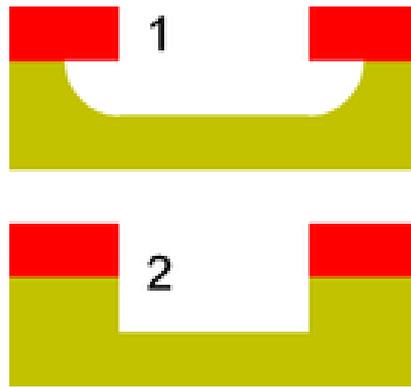
### De la gravure humide à la gravure sèche

**Gravure humide.** Jusqu'à la fin des années 1970, la gravure humide était encore la technologie clé pour la fabrication des circuits intégrés. Elle utilise une solution d'attaque du matériau à graver, généralement un acide ou une base, pour transférer les motifs à partir d'un masque. A titre d'exemples, l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  a été utilisé pour graver le silicium et l'acide fluorhydrique HF pour graver l'oxyde de silicium [134] selon les réactions :



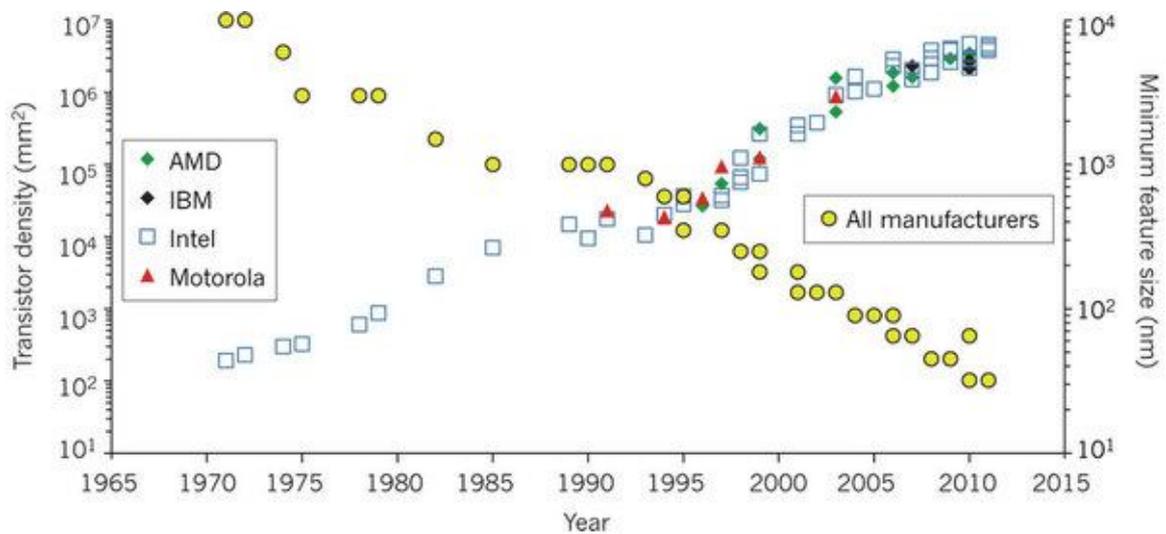
En effet, du point de vue de la fabrication, la gravure humide est très souvent sélective et rapide. Cependant, elle montre également des limitations significatives, en particulier lorsque la dimension des motifs diminue et devient submicronique. Les principaux inconvénients peuvent être résumés comme suit [135] : (1) mauvaises stabilité et reproductibilité du procédé de gravure dues à la difficulté de contrôler la composition chimique du bain en cours du traitement ; (2) danger de manipulation des solutions d'attaque au cours de la gravure humide, (3) importants volumes de déchets chimiques en termes de pollution, (4) coût total élevé de procédés humides ; (5) enfin et surtout, limitation la plus sérieuse, isotropie de la gravure, ce qui entraîne une sous-gravure du matériau sous le masque et limite la miniaturisation des motifs (Fig. A.1a). Aujourd'hui, la gravure humide est encore utilisée pour nettoyer des surfaces (élimination des contaminations métalliques ou organiques, élimination de l'oxyde natif sur Si...) et pour enlever les résines après gravure plasma.

**Gravure plasma.** Avec la réduction des motifs selon la loi de Moore, une gravure anisotrope devient essentielle. En plasma, la gravure est obtenue par attaque de la surface à graver par les espèces réactives générées dans la phase gazeuse du plasma et formation de produits de réaction volatils éliminés par pompage au fur et à mesure de leur formation. Par rapport à la gravure humide, l'anisotropie de gravure peut en effet être obtenue en plasma sous l'effet d'un bombardement ionique normal à la surface. Aussi, au début des années 1970, la gravure par plasma de  $\text{CF}_4$  [136] et  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  a été largement adoptée pour le transfert des motifs. Malgré une sélectivité de gravure réduite par rapport à la gravure humide, la possibilité d'obtenir des profils de gravure anisotropes (Fig. A.1b) a démontré le grand avantage de la gravure plasma par rapport à la gravure humide, en particulier dans le cadre de l'élaboration de structures submicroniques.



**Figure A.1.** Exemples de profils de gravure : (1) gravure isotrope ; (2) gravure anisotrope.

En fait, depuis les années 80, la miniaturisation exige une gravure strictement anisotrope qui permet de maîtriser convenablement la taille et la forme des circuits intégrés. Cela a conduit à un remplacement de la gravure humide par la gravure plasma pour toutes les opérations de gravure anisotrope dans la fabrication des circuits intégrés. La Fig. A.2 montre l'évolution caractéristique des circuits intégrés et de la densité du nombre de composants individuels en fonction du temps. On peut voir dans la figure que, à ce jour, la densité de transistors de circuit intégré dépasse  $10^7$  transistors/mm<sup>2</sup> et que leurs dimensions critiques atteignent des valeurs inférieures à la vingtaine de nm.



**Figure A.2.** Évolution de la densité de transistors par puce (mm<sup>2</sup>) et de leurs dimensions caractéristiques minimales [137].

## ANNEXE B

### Rappels : liaisons chimiques et structure spatiale des molécules

Les concepts et notions de base de chimie élémentaire rassemblées sous forme de résumé dans cette Annexe concernent essentiellement les liaisons chimiques et la structure spatiale des molécules. Pour la rédaction de cette annexe, nous nous sommes largement inspiré de l'ouvrage de Jacques Le Coarer, "*Chimie - Le minimum à savoir*", en raison de ses qualités didactiques et pédagogiques [138].

#### B.1. Configurations électroniques des atomes

**Généralités.** Un atome est caractérisé en premier lieu par son **numéro atomique  $Z$** , c'est-à-dire par le nombre de protons contenus dans son noyau. Pour un atome neutre, le nombre de protons est égal au nombre d'électrons du nuage électronique entourant le noyau. Un atome  ${}^A_ZM$  est aussi caractérisé par son **nombre de masse  $A$** , égal au nombre total de nucléons, protons et neutrons, situés dans son noyau.

Dans la **représentation de Bohr** des atomes, les électrons se déplacent sur des orbites circulaires centrées sur le noyau et toutes les orbites de même rayon constituent une **couche électronique**. Dans le modèle quantique de l'atome (respectivement de la molécule), les électrons occupent de manière probabiliste les différentes couches électroniques autour du noyau atomique. Cette fonction mathématique, appelée **orbitale atomique** (ou orbitale moléculaire pour les molécules), permet de décrire cette probabilité. La **configuration électronique** d'un atome ou d'une molécule est la répartition des électrons de cet atome ou de cette molécule selon ses différentes orbitales.

**Modèle quantique de l'atome.** Selon une approche quantique du modèle atomique, l'état d'énergie d'un électron sur l'une des orbitales atomiques d'un atome fait intervenir quatre nombres quantiques :  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$  où :

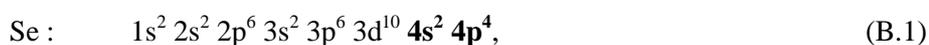
- $n$  est le nombre quantique principal, entier naturel non nul, qui définit le rang de la couche électronique ;
- $l$  est le nombre quantique secondaire, lié à la quantification du moment angulaire de l'orbitale électronique. Il peut prendre toutes les valeurs entières dans l'intervalle  $[0 \text{ à } (n - 1)]$  ;
- $m_l$  est le nombre quantique magnétique, qui représente la projection du moment angulaire sur un axe particulier. Il peut prendre toutes les valeurs entières dans l'intervalle  $[-l \text{ à } +l]$  ;
- $m_s$  est le nombre quantique du spin de l'électron. Il peut prendre les valeurs  $-1/2$  ou  $+1/2$ . Le spin est une propriété de l'électron, indépendante des autres nombres quantiques.

Dans un même atome, selon le **principe d'exclusion de Pauli**, il ne peut y avoir deux électrons dont l'état est représenté par le même ensemble  $[n, l, m_l, m_s]$  de nombres quantiques. L'énergie

correspondant à un état donné croît avec la valeur de  $n$ , et, pour une valeur de  $n$  donnée, croît avec la valeur de  $l$ . Ces deux nombres quantiques suffisent en général pour expliquer les propriétés chimiques essentielles des atomes et des molécules. Les électrons se répartissent dans les différents états quantiques possibles dans l'ordre des énergies croissantes de ces états.

Chaque nombre quantique principal  $n$  représente une couche électronique, *soit par ordre croissant* : la couche K ( $n = 1$ ), puis les couches L ( $n = 2$ ), M ( $n = 3$ ), N ( $n = 4$ ), etc..., où la couche K est la plus proche du noyau de l'atome et la couche correspondant au numéro  $n$  le plus élevé est appelée **couche de valence**. Les électrons de cette couche, qui interviennent dans les liaisons chimiques, sont appelés électrons de valence. Ensuite, à chaque doublet ( $n, l$ ) est associée une notation pour décrire une **sous-couche** de la couche électronique  $n$ . Par ordre d'état d'énergie croissant, ces sous-couches dénommées **s** ( $l = 0$ , noté ns), **p** ( $l = 1$ , noté np), **d** ( $l = 2$ , noté nd) et **f** ( $l = 3$ , noté nf), contiennent donc respectivement, en tenant compte des deux états possibles de spin, au maximum 2, 6, 10 et 14 électrons. Enfin, un triplet ( $n, l, m$ ) correspond à une orbitale atomique ou à une case quantique  $\square$  dans une sous-couche, chaque case quantique ne pouvant accueillir au maximum que deux électrons de spins  $+1/2$  et  $-1/2$ . On déduit de la répartition des électrons, telle que définie ci-dessus, que le nombre d'électrons dans un couche de rang  $n$  est au maximum de  $2n^2$  électrons, c'est-à-dire 2 électrons sur la couche K, 8 électrons sur la couche L, 18 électrons sur la couche M, et ainsi de suite...

**Formule électronique (ou quantique) d'un atome.** La formule quantique d'un atome permet une représentation symbolique des différents états occupés par les électrons du nuage électronique. Les électrons d'une sous-couche sont représentés successivement, par ordre d'écriture, par le numéro de la couche suivi du symbole de la sous-couche avec, sous forme d'exposant, le nombre d'électrons dans la sous-couche. La formule électronique d'un atome s'écrit toujours dans l'ordre de remplissage des couches, c'est-à-dire des  $n$  croissants, puis dans chaque couche, dans l'ordre des  $l$  croissants. L'application de ces règles permet d'écrire la formule quantique complète de n'importe quel atome de la classification périodique de Mendeleïev, sachant que les électrons des sous-couches **d** et **f** ne peuvent appartenir à une couche de valence d'un atome neutre dans son **état fondamental**. A titre d'exemple, la formule quantique du sélénium ( $Z = 34$ ) s'écrit :



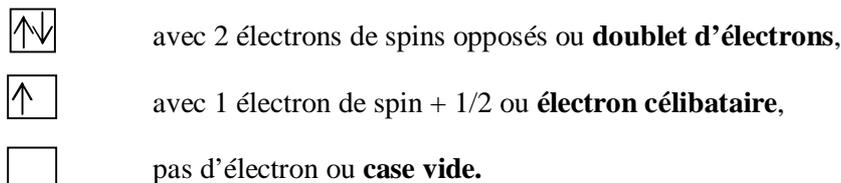
dans laquelle les électrons de la quatrième couche (en gras) constituent les électrons de valence.

## B.2. Principaux types de liaisons chimiques

**Couche de valence d'un atome.** Comme déjà mentionné ci-dessus, la couche de valence comprend l'ensemble des électrons de la couche de plus grande valeur de  $n$  (couche extérieure), soit, par exemple, les électrons  $4s^2 4p^4$  dans le cas du sélénium. Par ailleurs, compte tenu de l'ordre de remplissage des couches, les électrons des sous-couches d et f ne peuvent appartenir à un atome neutre

dans son état fondamental, ce qui signifie que l'on ne peut pas trouver plus de 8 électrons dans la couche de valence (cas des couches de valence des gaz rares de formule quantique  $ns^2 np^6$ ). D'où la **règle de l'octet** qui stipule que tout atome tend à **compléter sa couche extérieure à 8 électrons**, soit par ionisation, soit par liaison chimique.

**Remplissage des cases quantiques.** Chaque case quantique, qui correspond à un triplet  $(n, l, m)$ , peut accueillir un maximum de deux électrons de spins  $+ 1/2$  et  $- 1/2$ . Selon le remplissage, elles sont symbolisées par :



Si l'on considère des électrons d'un même doublet quantique  $[n, l]$ , ceux-ci se répartissent dans le maximum de cases quantiques. Autrement dit, les électrons ne forment des doublets que lorsque toutes les cases quantiques ont déjà accueilli un électron célibataire. Cette règle de remplissage est la **règle de Hund**.

Si l'on s'intéresse maintenant à la couche de valence de rang  $n$  d'un atome dans son état fondamental, celle-ci peut être représentée par 4 cases, c'est-à-dire 1 case  $ns$  et 3 cases  $np$ . En fonction du nombre d'électrons dans la couche de valence, on obtient les représentations typiques suivantes (par exemple pour 2, 5 et 6 électrons :

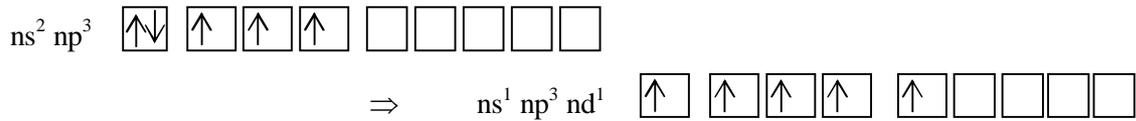


Si l'atome M n'est pas dans son état fondamental, il peut se trouver dans un **état excité** \*M correspondant à un **état de valence** dans un état de plus haute énergie. C'est le cas en particulier des atomes qui participent à la formation d'une liaison et où les électrons se répartissent alors dans le maximum de cases (cas par exemple où le nombre d'électrons est inférieur ou égal à 4) :



Lorsque les sous-couches d interviennent dans la formule quantique d'un atome, c'est-à-dire à partir de  $n = 3$ , il y a possibilité d'obtenir un état excité dans lequel un électron d'un doublet d'une sous-couche s ou p peut passer dans une case vide de la sous-couche d. On obtient ainsi deux électrons célibataires

supplémentaires comme le montre l'exemple suivant :



Le nombre d'électrons célibataires dans la couche de valence représente la **valence de l'atome**. Bien entendu, la valence de l'atome dépend de l'état fondamental ou excité de l'atome.

**Liaison covalente.** Une liaison covalente entre deux atomes est obtenue par la **mise en commun d'un doublet d'électrons, chaque atome apportant un des électrons du doublet**. En utilisant le *formalisme de Lewis*, la réaction de liaison entre deux atomes A et B s'écrit :



où les points représentent les électrons célibataires et les deux points (ou le tiret) représentent un doublet d'électrons. Le nombre de liaisons covalentes que peut former un atome (dans son état fondamental ou excité) est égal au nombre d'électrons célibataires dans la couche de valence. Il est donc possible de former entre deux atomes autant de liaisons covalentes qu'il y a d'électrons célibataires sur les deux atomes (**liaisons multiples**).

Enfin, une liaison covalente est non polarisée si les atomes liés ont la même *électronégativité* (l'électronégativité mesure la tendance d'un atome dans son état fondamental à retenir ses électrons de valence et à attirer des électrons supplémentaires), ou polarisée si la différence entre leurs électronégativités reste inférieure à 1,7. Au-delà de cette valeur, la liaison est dite ionique.

**Modèle ionocovalent.** Dans certains cas, une liaison covalente peut se former entre un atome possédant un **doublet libre** sur sa couche de valence (**atome donneur D**) et un autre atome possédant une **case quantique vide** (**atome accepteur A**). Ce type de liaison est décrit par le **modèle ionocovalent** : un électron du doublet du donneur est d'abord transféré dans la case vide de l'accepteur (ionisation positive du donneur et négative de l'accepteur), puis les deux électrons célibataires s'unissent pour former un doublet de liaison comme pour une liaison covalente ordinaire :



**Liaison ionique.** Ce type de liaison peut être formé par une paire d'atomes possédant une différence d'électronégativité supérieure à 1,7, par exemple entre un métal et un non-métal. Le métal donne un ou plusieurs électrons pour former un ion chargé positivement (cation), tandis que le non-métal capte ces électrons pour former un ion chargé négativement (anion). La liaison résulte de l'attraction électrostatique entre le cation dérivant du métal et l'anion dérivant du non-métal. Il est à noter que, contrairement à la liaison covalente qui est très directionnelle, la liaison ionique est non-directionnelle.

**Liaison métallique.** Ce type de liaison permet la cohésion des atomes d'un métal. Comme tous les métaux possèdent une faible électronégativité, ils ont tendance à donner les électrons de couche de

valence pour devenir les cations. Contrairement à la liaison ionique, ces électrons ne sont captés par aucun atome dans le cristal. Ainsi, ils deviennent les électrons libres et se déplacent autour des cations pour les maintenir en contact. Ces électrons sont à l'origine de la conductivité électrique des métaux.

**Autres types de liaisons.** En dehors des trois types de liaisons précédentes qui sont des liaisons chimiques fortes, il existe également des liaisons plus faibles telles que la liaison hydrogène ou la liaison de Van der Waals.

### B.3. Structure spatiale des molécules

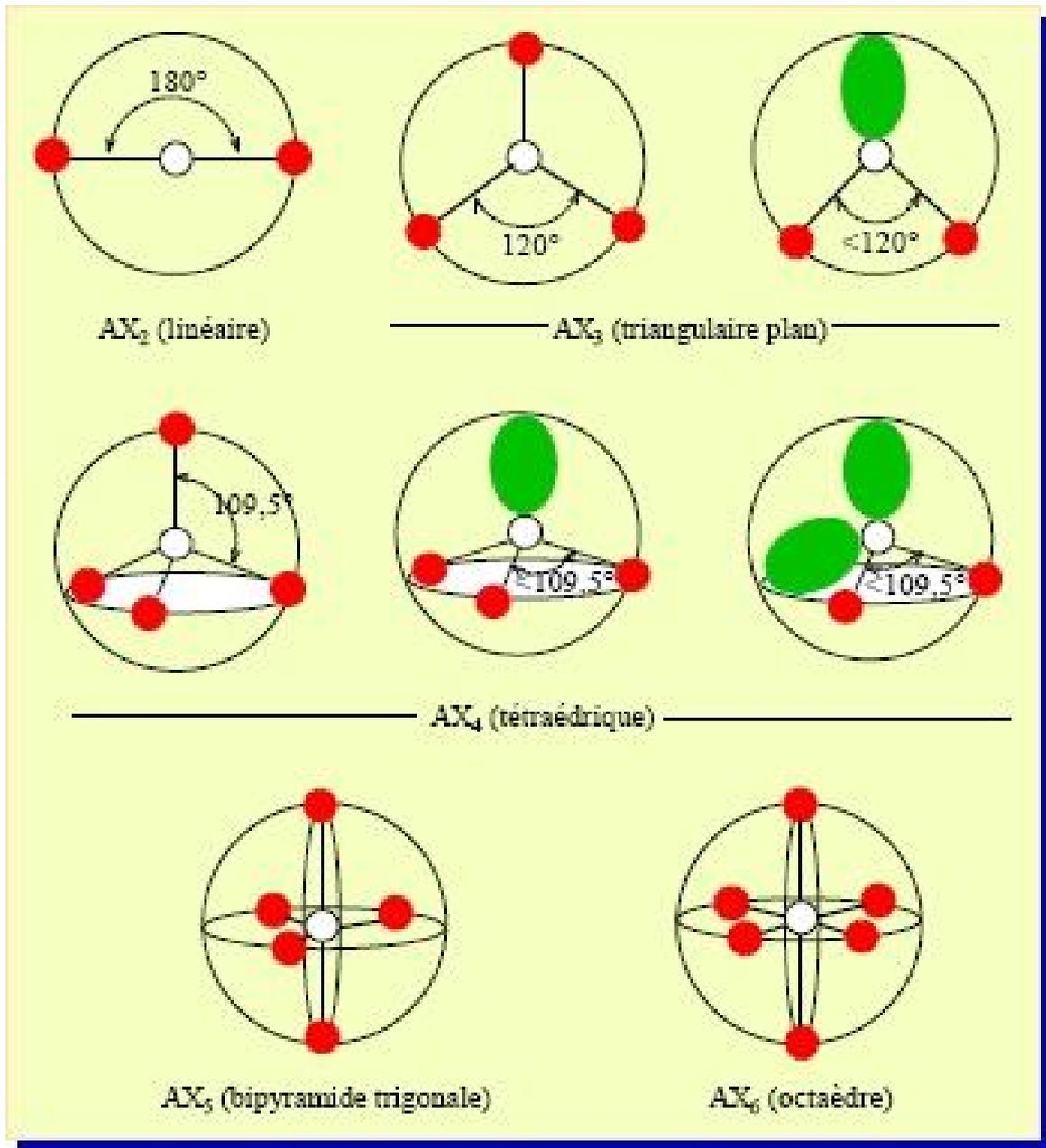
**Méthode de répulsion des doublets de Gillespie.** La formule d'une molécule indique de manière générale le nombre d'atomes qu'elle possède et leur enchaînement, mais ne renseigne en rien sur leur configuration spatiale. La connaissance de cette formule est nécessaire, mais n'est pas suffisante pour prédire l'ensemble de ses caractères chimiques, car plusieurs de ces caractères se déduisent directement des caractéristiques géométriques de la molécule. Toutefois, il existe une méthode simple, dite de **répulsion des doublets**, basée essentiellement sur le nombre de doublets électroniques de valence, qui permet de prévoir la forme des molécules.

A partir de l'idée introduite par N. Sidgwick et H. Powel selon laquelle les paires d'électrons de la couche de valence d'un atome exercent toujours les uns sur les autres des forces répulsives, R. J. Gillespie a posé des règles permettant de prédire l'orientation des liaisons (**angles de liaison**) autour d'un atome appelé **atome central A** de la molécule. Cette règle est appelé **méthode de Gillespie** ou **méthode RPECV** (répulsion des paires électroniques de la couche de valence). Elle repose sur le concept physique selon lequel des charges de même signe tendent à se repousser au maximum dans l'espace. Comme, par ailleurs, les doublets électroniques sont liés, ils se répartissent donc dans l'espace de façon rigoureuse, selon une **figure de répulsion** parfaitement définie autour d'un atome central A.

**Détermination de la géométrie d'une molécule.** Pour définir la figure de répulsion autour d'un atome central (entourés d'au moins deux autres atomes), il faut dans un premier temps procéder au décompte de tous les doublets électroniques de la couche de valence, c'est-à-dire des doublets liants et des doublets libres (doublets non-liants E). Ces doublets constituent autant de **centres répulsifs** qui se répartissent de manière équidistante, c'est-à-dire selon des géométries équilatérales inscriptibles dans un cercle ou une sphère (cf. Fig. B.1). Ainsi, la figure de répulsion d'un atome central entouré de 2 centres répulsifs est un segment de droite, celle d'un atome central avec 3 centres répulsifs est un triangle équilatéral (plan), celle d'un atome central avec 4 centres répulsifs un tétraèdre, celle d'un atome central avec 5 centres répulsifs une bi-pyramide triangulaire, celle d'un atome central avec 6 centres répulsifs un octaèdre, et celle d'un atome central avec 8 centres répulsifs un cube. En général, les molécules, dont la géométrie est facilement définissable grâce à la méthode RPECV sont de la forme  $AX_pE_q$ , où p est nombre des atomes X liés à l'atome central A et q est le nombre des doublets

non liants E de l'atome central A. A ce stade, il est donc important de bien distinguer entre figure de répulsion et géométrie de la molécule où seuls les atomes X liés à l'atome central A sont visibles.

**Représentation géométrique des molécules.**



**Figure B.1.** Orientations spatiales des doublets liants et des doublets libres (non-liants) autour de l'atome central A. Les doublets non-liants sont représentés par des zones ovales vertes. (source : [http://www.aclg.ulg.ac.be/Create/GeometrieMoleculaire\\_CG/page\\_17.htm](http://www.aclg.ulg.ac.be/Create/GeometrieMoleculaire_CG/page_17.htm))

## Annexe C

### Plan de plus facile pénétration pour les composés III-V et 3C-SiC

Contrairement aux surfaces des structures de type diamant, les principales caractéristiques des surfaces des structures de type zinc-blende dépendent de la nature des atomes qui constituent la surface (atome de la colonne III ou atome de la colonne V, ou cas du 3C-SiC). Les surfaces (100) et (111) des structures de type zinc-blende comportent exclusivement soit des atomes de la colonne III, soit des atomes de la colonne V, tandis que la surface (110) est constituée à partir d'atomes issus en nombre égaux de la colonne III et de la colonne V. Le rayon des sites d'adsorption en creux sur les surfaces (100) ( $r_{100III}$  et  $r_{100V}$ ) et (111) ( $r_{111III}$  et  $r_{111V}$ ) dépend donc de la nature des atomes qui constituent la surface (colonne III ou colonne V). Pour la surface (110), il existe deux types différents de site d'adsorption en creux sur une même surface, un site est constitué à partir de deux atomes de la colonne III et un atome de la colonne V  $r_{110III}$ , et l'autre est constitué à partir de deux atomes de la colonne V et d'un atome de la colonne III  $r_{110V}$ . En conséquence, la détermination du plan de plus facile pénétration pour les composés III-V et 3C-SiC doit être vérifié par chaque composé considéré. Le Tableau C.I présente les valeurs de  $r_{100III}$ ,  $r_{100V}$ ,  $r_{111III}$ ,  $r_{111V}$ ,  $r_{110III}$  et  $r_{110V}$  des composés III-V et 3C-SiC : dans tous les cas, le plan (100) est bien le plan de plus facile pénétration pour les composés III-V et 3C-SiC.

Composé	$r_{100III}$	$r_{100V}$	$r_{111III}$	$r_{111V}$	$r_{110III}$	$r_{110V}$
<b>BN</b>	0,95	1,09	0,62	0,76	0,85	0,89
<b>3C-SiC</b>	1,41	1,01	1,00	0,60	1,07	0,98
<b>BP</b>	1,41	1,15	0,99	0,73	1,12	1,06
<b>BA<sub>s</sub></b>	1,53	1,17	1,09	0,73	1,20	1,11
<b>GaP</b>	1,48	1,61	0,98	1,11	1,30	1,33
<b>AlP</b>	1,48	1,61	0,98	1,11	1,30	1,33
<b>GaAs</b>	1,58	1,61	1,06	1,09	1,36	1,36
<b>AlAs</b>	1,58	1,61	1,06	1,09	1,36	1,36
<b>InP</b>	1,51	1,82	0,97	1,28	1,38	1,45
<b>InAs</b>	1,61	1,82	1,05	1,26	1,44	1,48
<b>GaSb</b>	1,79	1,64	1,23	1,08	1,49	1,45
<b>AlSb</b>	1,80	1,66	1,24	1,1	1,49	1,46
<b>InSb</b>	1,81	1,83	1,22	1,24	1,55	1,56

*Tableau C.I. Valeurs en Å des rayons  $r_{100III}$ ,  $r_{100V}$ ,  $r_{111III}$ ,  $r_{111V}$ ,  $r_{110III}$  et  $r_{110V}$  calculés pour les plans (100), (111), et (110) des composés III-V et du 3C-SiC.*

## Annexe D

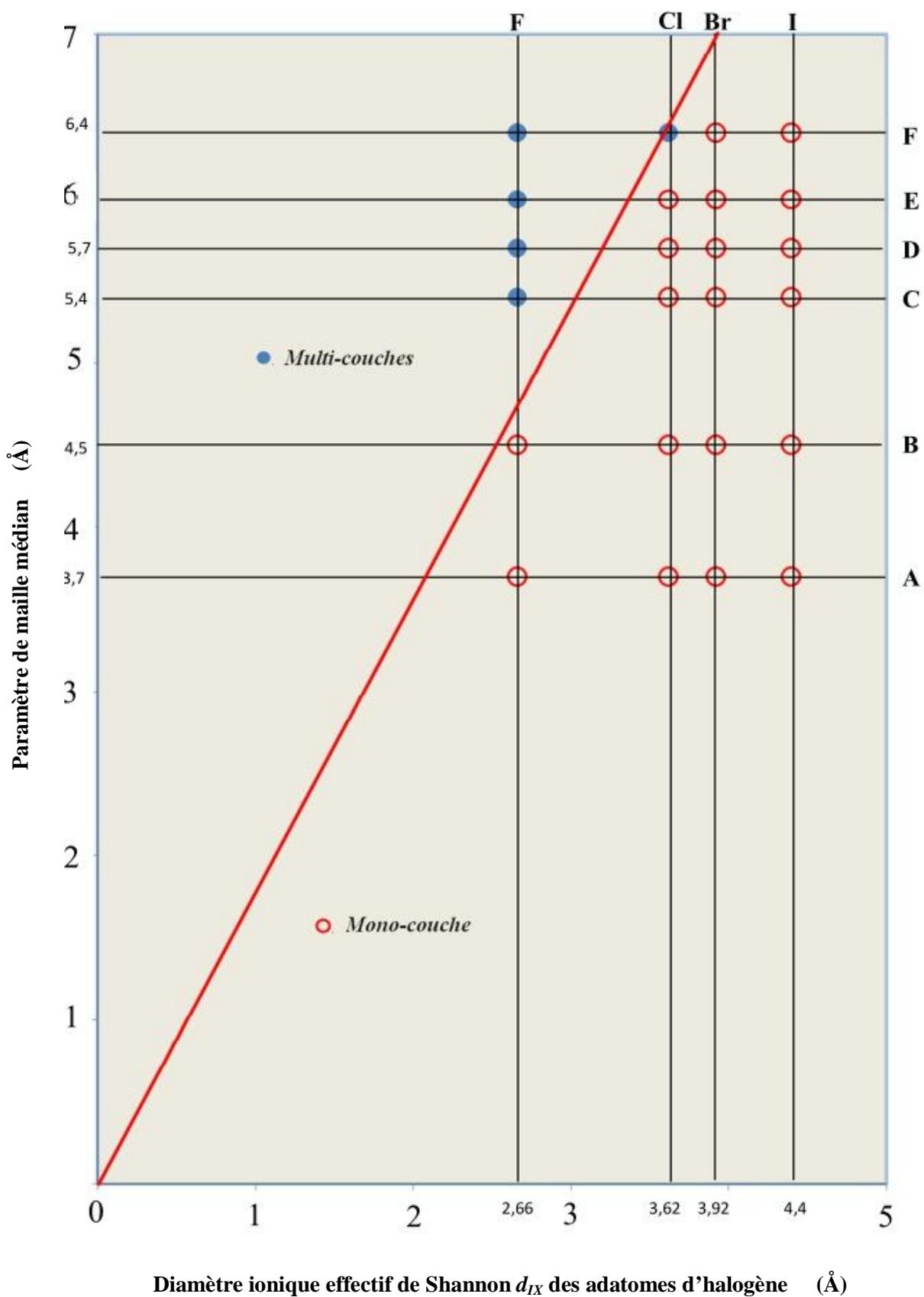
### Diagramme prévisionnel unique de la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption en fonction des groupes de maille

Les éléments de la colonne IV de structure cristalline de type diamant et les composés III-V de structure cristalline de type zinc-blende qui ont des valeurs similaires de paramètre de maille présentent généralement des comportements similaires d'adsorption des adatoms d'halogènes sur leurs structures cristallines. Il est donc possible de regrouper les éléments de la colonne IV de type diamant et les composés III-V de type zinc-blende en petits groupes notés de A à G en fonction de la valeur médiane des paramètres de maille des composants de ces groupes, chaque groupe présentant alors un comportement global de type mono-couche ou multi-couches pour l'adsorption des adatoms d'halogènes. Le Tableau D.I présente ces petits groupes et leurs comportements en termes d'adsorption.

Groupe	Composés ( $a$ en Å)	F	Cl	Br	I
A	C, BN (3,6 Å)	mono-couche	mono-couche	mono-couche	mono-couche
B	3C-SiC, BP, BAs (4,5 Å)	mono-couche	mono-couche	mono-couche	mono-couche
C	Si, GaP, AlP, (5,4 Å)	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
D	Ge, AlAs, GaAs, InP (5,7 Å)	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
E	GaSb, InAs, AlSb (6,0 Å)	multi-couches	mono-couche	mono-couche	mono-couche
F	$\alpha$ -Sn, InSb (6,4 Å)	multi-couches	multi-couches	mono-couche	mono-couche

*Tableau D. I. Comportements prévisionnels de l'adsorption des adatoms d'halogènes sur les structures diamant et zinc-blende des différents groupes d'éléments de la colonne IV et de composés III-V.*

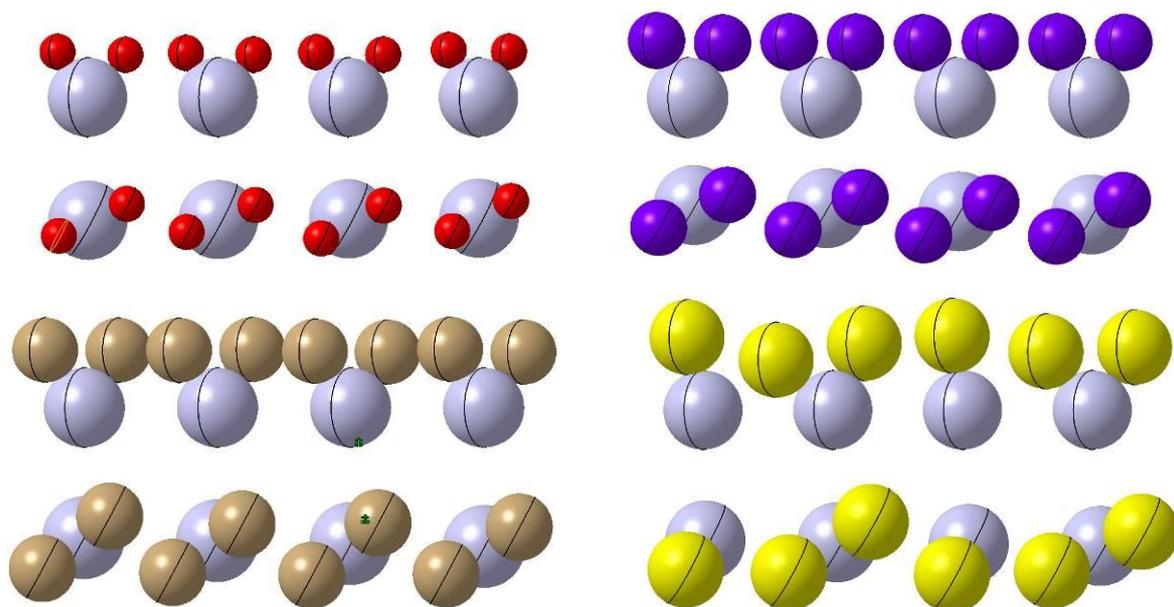
A partir des résultats du Tableau D.I, on peut également présenter les comportements d'adsorption des adatoms d'halogènes sur les structures cristallines de type diamant et de type zinc-blende des différents groupes d'éléments de la colonne IV et de composés III-V à partir d'un diagramme prévisionnel unique (Fig. D.1) dans un plan défini, en ordonnée, par le paramètre de maille médian des réseaux cristallins de chaque groupe et, en abscisse, par le diamètre ionique effectif de Shannon des adatoms d'halogènes.



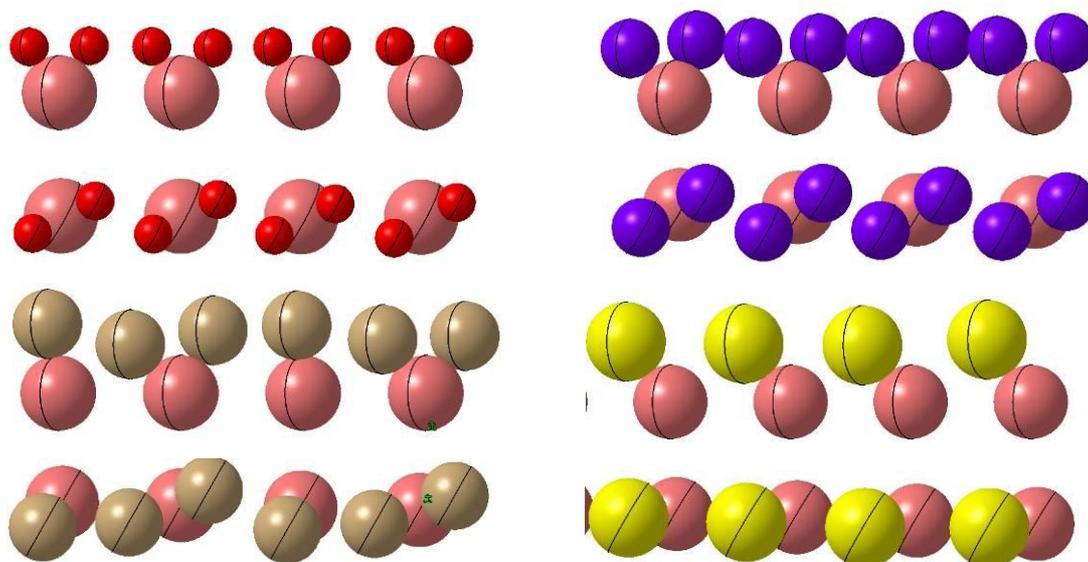
**Figure D.1.** Diagramme prévisionnel des comportements d'adsorption des adatoms d'halogènes sur les structures diamant et zinc-blende des éléments de la colonne IV et des composés III-V en fonction de leurs différents groupes.

## Annexe E

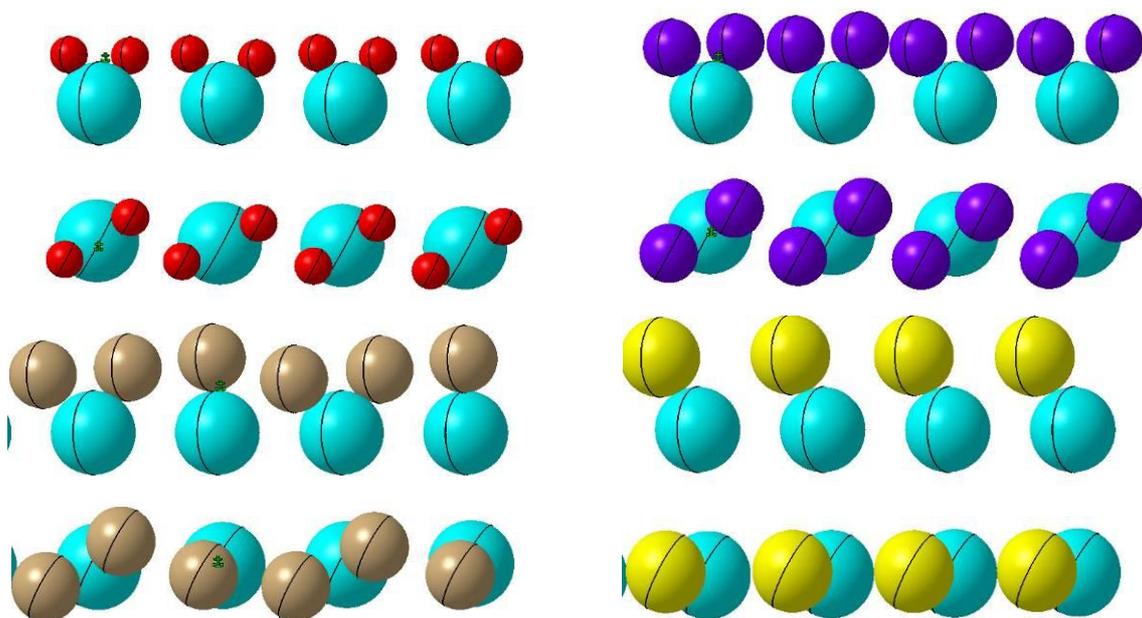
### Représentations moléculaires des surfaces (100) de $\alpha$ -Sn, GaAs et InP saturées en adatoms d'halogènes



**Figure E.1.** Vues de face et de dessus des représentations moléculaires des surfaces (100) de l'étain gris ( $\alpha$ -Sn) saturées en adatoms d'halogènes. Les atomes d'étain sont gris, et les adatoms de fluor, de chlore, de brome et d'iode sont respectivement en rouge, violet, beige et jaune.



**Figure E.2.** Vues de face et de dessus des représentations moléculaires des surfaces (100) de GaAs saturées en adatoms d'halogènes. Les atomes de gallium de la surface sont roses, et les adatoms de fluor, de chlore, de brome et d'iode sont respectivement en rouge, violet, beige et jaune.



**Figure E.3.** Vues de face et de dessus des représentations moléculaires des surfaces (100) de InP saturées en adatoms d'halogènes. Les atomes d'indium de la surface sont turquoises, et les adatoms de fluor, de chlore, de brome et d'iode sont respectivement en rouge, violet, beige et jaune.

## Annexe F

### Sonde de Langmuir cylindrique fine

Cet annexe présente la solution analytique de Langmuir pour une sonde cylindrique fine ( $\xi < 3$ ) où  $\xi$  est le rayon réduit de la sonde rapporté à la longueur de Debye  $\lambda_D$  du plasma. L'expression du courant de saturation (appelé aussi courant limite) de la branche électronique ( $V > 0$ ) est donnée par la relation ( $eV > 2kT_e$ ) :

$$I_e = An_e e \left( \frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \left( \frac{4}{\pi} \right)^{1/2} \left( 1 + \frac{eV}{kT_e} \right)^{1/2} \quad (\text{F.1})$$

où  $A$  est la surface de la sonde cylindrique. L'expression du courant de saturation ionique ( $V < 0$ ) se déduit de l'Eq. (F.1) par simple application du critère de Bohm, soit :

$$I_+ = An_+ e \left( \frac{kT_e}{2\pi m_+} \right)^{1/2} \left( \frac{4}{\pi} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{eV}{kT_e} \right)^{1/2}. \quad (\text{F.2})$$

En fait, pour l'exploitation des branches électronique et ionique de la caractéristique de sonde, la non-application du critère de Bohm donne un résultat identique puisque, pour  $|eV| > kT_e$ , le courant collecté est indépendant de la température, soit :

$$I_e = An_e \frac{e^{3/2}}{\pi} \left( \frac{2}{m_e} \right)^{1/2} V^{1/2}, \quad (\text{F.3})$$

$$I_+ = An_+ \frac{e^{3/2}}{\pi} \left( \frac{2}{m_+} \right)^{1/2} (-V)^{1/2}. \quad (\text{F.4})$$

Dans le cas de plasmas avec ions négatifs, le courant d'ions négatifs collecté ( $V > 0$ ) a pour expression :

$$|I_-| = An_- e \left( \frac{kT_-}{2\pi m_-} \right)^{1/2} \left( \frac{4}{\pi} \right)^{1/2} \left( 1 + \frac{eV}{kT_-} \right)^{1/2} \quad (\text{F.5})$$

qui, pour  $eV \gg kT_e$ , devient :

$$|I_-| = An_- \frac{e^{3/2}}{\pi} \left( \frac{2}{m_-} \right)^{1/2} V^{1/2}, \quad (\text{F.6})$$

où  $m$  est la masse des ions négatifs et  $T$  leur température ( $T_- \sim T_g$ ). Les Eqs. (F.3), (F.4) et (F.6) permettent une détermination simple et rapide de la densité d'électrons et d'ions négatifs. Le calcul repose sur le rapport :

$$R = \frac{|I_e + I_-|}{I_+} \quad (\text{F.7})$$

des courants de saturation mesurés pour des valeurs de polarisation  $V$  symétriques par rapport au potentiel plasma  $V_p$ . On en déduit les densités électroniques et d'ions négatifs, soit :

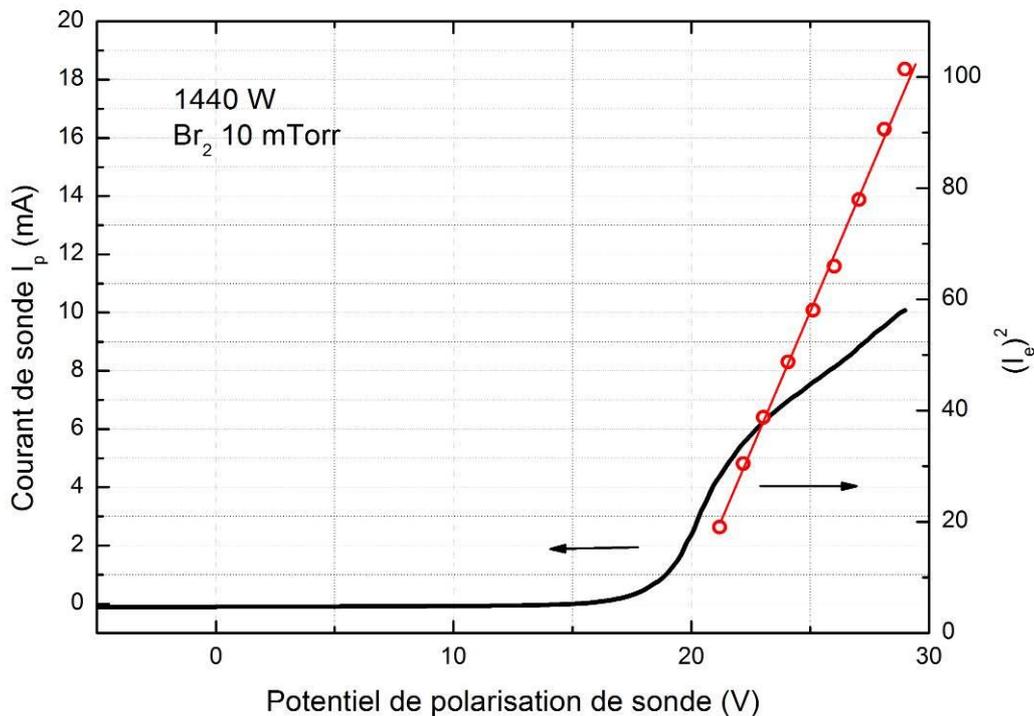
$$n_e = n_+ \left[ \frac{R - (m_+/m_e)^{1/2}}{(m_+/m_e)^{1/2} - (m_+/m_e)^{1/2}} \right], \quad (\text{F.8})$$

$$n_- = n_+ \left[ \frac{(m_+/m_e)^{1/2} - R}{(m_+/m_e)^{1/2} - (m_+/m_e)^{1/2}} \right]. \quad (\text{F.9})$$

A partir de l'Eq. (F.8), le taux d'ions négatifs  $\beta$  est donné par :

$$\beta = \frac{n_-}{n_+} = \left[ \frac{R - (m_+/m_e)^{1/2}}{(m_+/m_e)^{1/2} - (m_+/m_e)^{1/2}} \right]. \quad (\text{F.10})$$

La Fig. F.1 montre un exemple de caractéristique de sonde cylindrique fine utilisée dans le cadre de ce travail. La longueur de cette sonde est de 6 mm, le rayon de 0,0625 mm et la résistance de 11  $\Omega$ . La mesure a été effectuée dans le plasma de brome à 10 mTorr. La puissance micro-onde est de 1 440 W.



**Figure. F.1.** Exemple de caractéristique de sonde cylindrique fine : développement en  $I^2 = f(V)$  de la branche électronique.

## Annexe G

### Élaboration des masques durs de Cr et de Ni

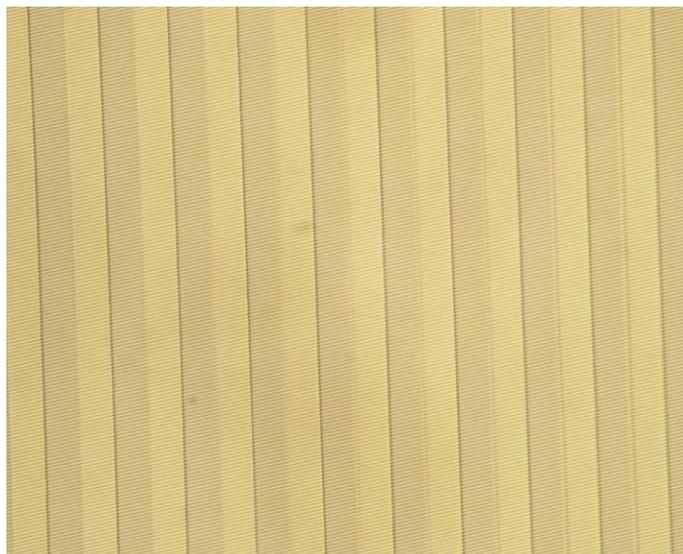
#### *Masque de Cr sur substrat Si et substrat Ge : gravure par le solvant liquide "Cr etch 18"*

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

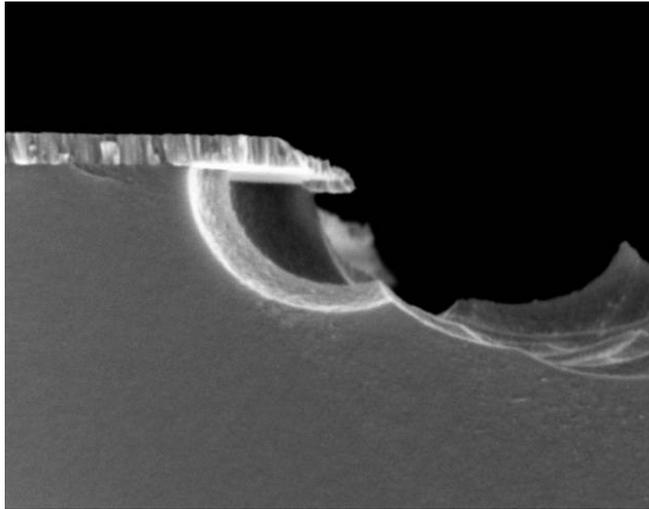
1) dépôt d'une couche de chrome de 100 nm par pulvérisation magnétron DC (équipement Techmeta-Bodycote disponible sur la plate-forme IAP3) d'une cible de Cr (argon 5 mTorr, courant de pulvérisation 0,5 A, tension 450 V, vitesse de dépôt 0,66 nm / s);

2) étape lithographique pour le transfert de motifs. Cette étape a été effectuée sur la plate-forme Nanofab de l'Institut Louis Néel. Les motifs sont des lignes de 5  $\mu\text{m}$  espacées de 5  $\mu\text{m}$  (ou avec pas de 20  $\mu\text{m}$ ). L'étape de lithographie a été réalisée avec une résine positive S 1818 (Shipley) selon les paramètres suivants : i) nettoyage acétone, puis alcool ; ii) étalement de la résine à 4000 tr/min pendant 30 s pour une épaisseur de 0,5  $\mu\text{m}$  ; iii) recuit à 115°C pendant 1 min ; iv) insolation UV de 35 mJ/cm<sup>2</sup> ; v) développement avec un mélange "microposit developer" : eau dé-ionisée (1:1) pendant 1 min.

3) gravure du masque de chrome avec le solvant liquide "Cr-etch 18". La vitesse de gravure du chrome est de 100 nm/min. Le motif est obtenu facilement (Fig. G.1). Malheureusement, cette procédure ne peut pas être appliquée pour réaliser un motif de Cr sur le substrat Ge, car le solvant liquide "Cr-etch 18" attaque également le substrat Ge (voir Fig. G.2).



**Figure G.1.** Photographie au microscope optique montrant les lignes de Cr gravées par le solvant liquide "Cr etch 18".



*Figure G.2. Photographie au MEB montrant l'attaque du Ge par le solvant liquide "Cr-etch 18".*

### ***Masque de Cr sur le substrat Ge : technique "lift-off" utilisant la résine LOR***

La procédure est la suivante : i) étalement d'une couche de résine **LOR** à 1000 tr/min pendant 30 s ; ii) recuit à 170°C pendant 1 min ; iii) étalement d'une couche de résine S1818 à 4000 tr/min pendant 30 s ; iv) recuit à 115 °C pendant 1 min ; v) insolation UV de 35 mJ/cm<sup>2</sup> ; vi) développement avec le mélange "microposit developer" : eau dé-ionisée (1:1) pendant 1 min ; vii) développement de LOR avec le développer "MF 319" pendant 30 s ; viii) dépôt d'une couche de chrome de 100 nm par pulvérisation magnétron continue ; ix) "lift-off" avec le solvant liquide "Remover PG" à 80°C pendant 60 min ; x) nettoyage par acétone, puis isopropanol. La Fig. G.3 montre une ligne de Cr sur Ge obtenue par la technique "lift-off".

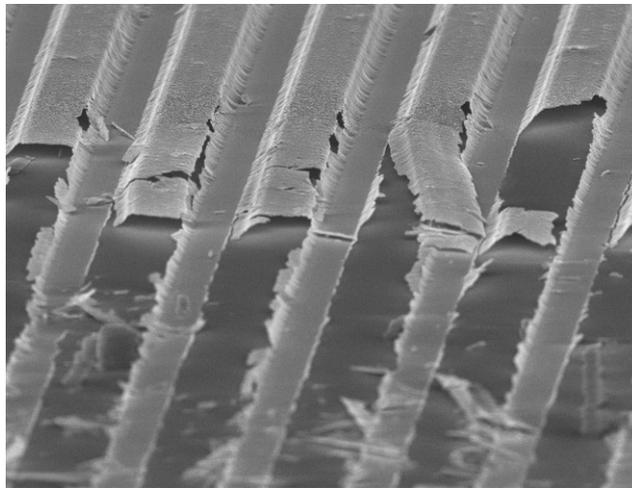


*Figure G.3. Photographie au MEB montrant le motif de Cr sur Ge obtenu par "lift-off".*

### ***Masque de Cr sur Ge : technique "lift-off" utilisant la résine négative "Ma-N 420"***

La procédure est la suivante :

- Étalement d'une couche de "PRIMER" à 3000 tr/min pendant 30 s pour améliorer l'adhésion entre la résine "Ma-N 420" et le substrat
- Étalement d'une couche de 2  $\mu\text{m}$  de "Ma-N 420" à 3000 tr/min pendant 30 s
- Recuit à 95°C pendant 150 s
- Insolation UV
- Développement de "Ma-N 420" avec le "Developper ma-D332/s" pendant 55 s
- Dépôt d'une couche de chrome de 100 nm par pulvérisation magnétron continue
- "Lift-off" avec acétone pendant 60 min (Fig. G.4).

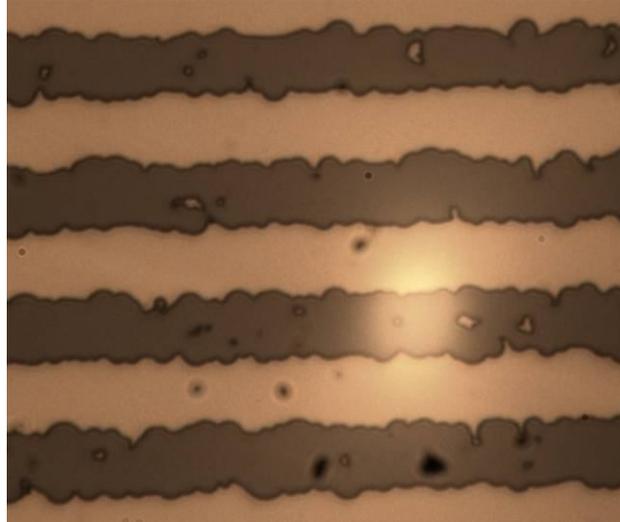


**Figure G.4.** Photographie au MEB montrant les lignes de Cr obtenues par "lift-off".

### ***Masque de Ni sur substrat Ge : gravure de Ni par solution 30 % de FeCl<sub>3</sub>***

La procédure est la suivante :

- Dépôt d'une couche de nickel de 100 nm par évaporation d'une cible de Ni (courant d'émission du faisceau d'électrons 0,15 A, vitesse de dépôt 0,06 nm/s)
- Lithographie effectuée avec une résine positive "S 1818" (Shipley) selon les étapes suivantes :
  - i) nettoyage acétone, puis alcool ;
  - ii) étalement de la résine à 4000 tr/min pendant 30 s pour une épaisseur de 0,5  $\mu\text{m}$  ;
  - iii) recuit à 115°C pendant 1 min ;
  - iv) insolation UV de 35  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  ;
  - v) développement avec un mélange "microposit developer" : eau dé-ionisée (1:1) pendant 1 min
- Gravure du nickel par une solution 30 % de FeCl<sub>3</sub> (Fig. G.5). La vitesse de gravure du nickel est de 50 nm/s.

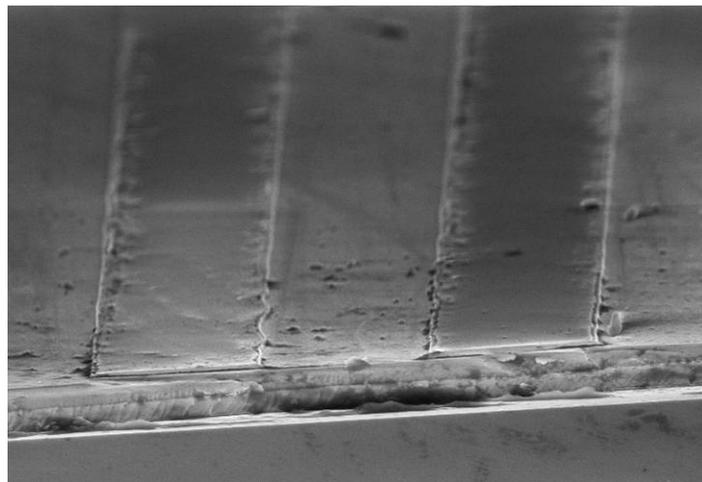


*Figure G.5. Photographie au microscope optique montrant les lignes de Ni gravées par la solution 30 % de  $\text{FeCl}_3$ .*

***Masque de Ni sur substrat Ge : gravure de Ni par faisceau d'ions***

La procédure est la suivante :

- Dépôt d'une couche de nickel de 100 nm par évaporation
- Lithographie effectuée avec une résine positive "S 1818" (Shipley)
- Gravure de Ni par faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  (Fig. G.6) utilisant un système de détection de fin d'attaque par SIMS. La vitesse de gravure du Ni est de 4 nm/min.

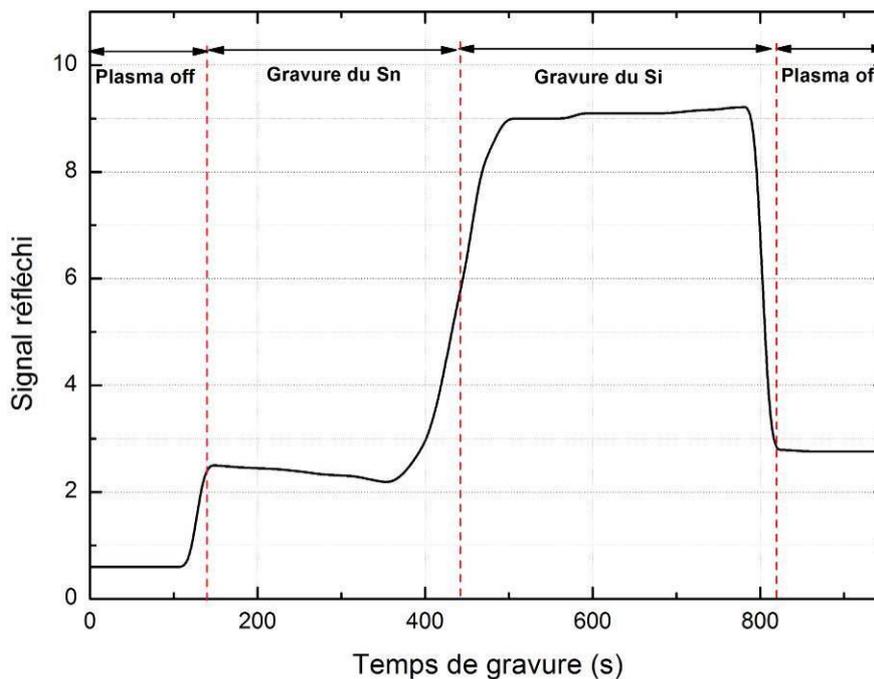


*Figure G.6. Photographies au MEB montrant les lignes de Ni gravées par faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$ .*

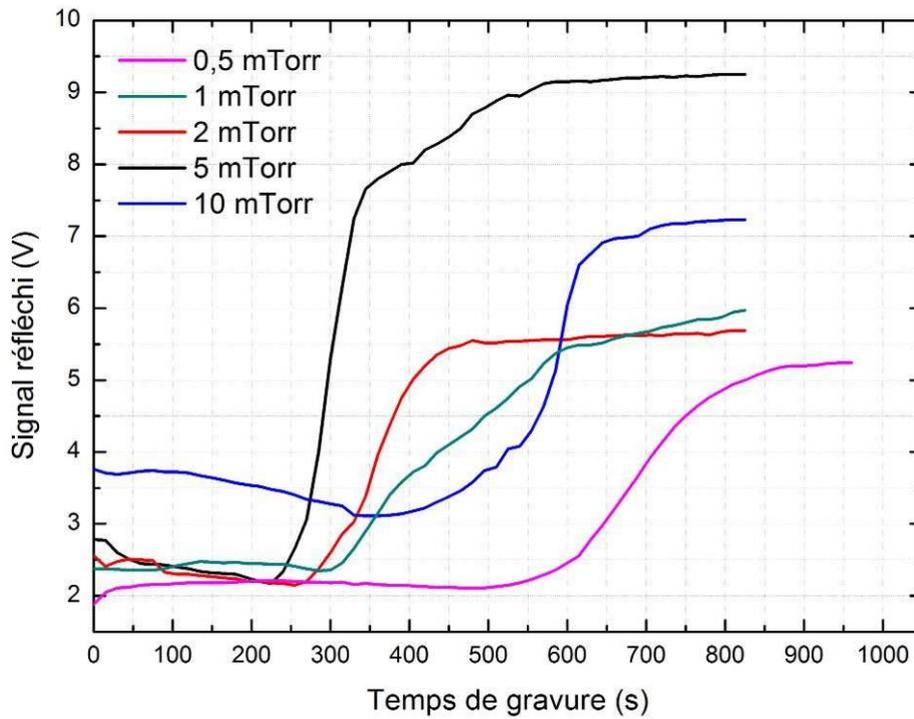
## Annexe H

### Réflectométrie laser : application à la gravure de Sn

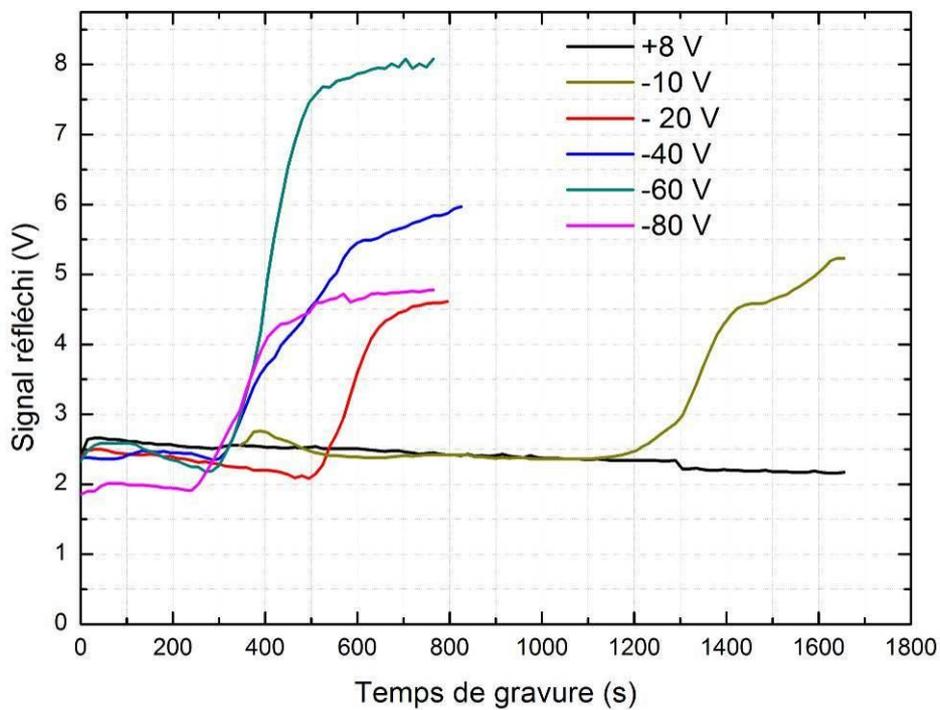
Les gravures ont été effectuées pleine plaque sur des couches de Sn (sans motif) de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposées sur substrat silicium. Les signaux réfléchis lors d'une opération de gravure de Sn en plasma d'iode sont observés séparément dans deux régions différentes : sur la couche d'étain et sur le substrat de silicium, comme on peut le voir sur la Fig. H.1. Comme le silicium n'est pas gravé dans un plasma d'iode, le temps nécessaire à la gravure complète de la couche de 1  $\mu\text{m}$  de Sn, et donc la vitesse de gravure de Sn sont déterminés à partir de la transition de signal réfléchi en fin de gravure de Sn. Cette technique de détection de fin de gravure a été appliquée pour mesurer la vitesse de gravure de Sn en fonction de la pression du plasma d'iode et de l'énergie de bombardement ionique. Les Figs. H.2 et H.3 montrent respectivement les signaux réfléchis observés lors de la gravure de Sn en fonction de ces paramètres.



*Figure H.1. Signal réfléchi de réflectométrie laser lors de la gravure de Sn en plasma d'iode.*



**Figure H.2.** Signaux réfléchis de réflectométrie laser lors de la gravure de Sn à différentes pressions du plasma d'iode.



**Figure H.3.** Signaux réfléchis de réflectométrie laser lors de la gravure de Sn en plasma d'iode à différentes énergies de bombardement ionique.

# Annexe I

## Simulation de la gravure : résumé de l'état de l'art

Le développement des capacités de traitement des ordinateurs a permis des progrès significatifs dans la simulation de la gravure plasma et de nombreux travaux ont été menés dans ce domaine depuis le début des années 80. Cette Annexe, qui présente une synthèse succincte de ces travaux portant sur la simulation des procédés de gravure (cinétiques, profils) est consacrée aux différentes approches et méthodes de simulation de la gravure et à leur analyse à partir de la comparaison des résultats obtenus avec les résultats expérimentaux.

### I.1. Logiciels existants

La miniaturisation dans les technologies microélectronique, où les dimensions atteignent des valeurs sub-micrométriques voire nanométriques, impose des contraintes plus strictes et des limitations plus sévères sur les procédés de gravure à utiliser. En outre, cette miniaturisation introduit de nouvelles familles de matériaux qui exigent de développer toute une variété de nouveaux procédés de gravure. Dans ce contexte, afin de développer et d'optimiser ces procédés, outre les processus de type essai-erreur qui restent très coûteux en temps et en argent, la modélisation et la simulation numérique des procédés de gravure sont des outils de plus en plus indispensables.

En effet, bien que la simulation de la gravure reste un véritable défi, on a également obtenu des progrès remarquables dans le développement de la simulation de la gravure pendant ces deux dernières décennies, parmi lesquels on peut citer les travaux des groupes de Sawin *et al.* [139] au MIT, Alkire *et al.* [140] à l'Université de l'Illinois, Rangelow *et al.* [141] à l'Université d'Ilmenau, McVittie *et al.* [142] à l'Université de Stanford, Jurgensen *et al.* [143] à AT & T. En réalité, avec l'évolution de la capacité de traitement des ordinateurs, les logiciels de simulation de la gravure s'approchent de plus en plus d'un modèle complet de gravure et prédisent de plus en plus précisément les profils de gravure 2D voire 3D en fonction des conditions opératoires.

La plupart des logiciels existants de simulation des profils de gravure plasma combinent des modules : (1) calcul des flux locaux du plasma (espèces neutres et ioniques) sur les facettes à graver ; (2) calcul des vitesses de gravure locale sur chaque élément de surface basé sur les flux et la composition des facettes et (3) avancement de la surface en fonction des vitesses de gravure locales. En plus, ces calculs doivent être réitérés pour effectuer des petites étapes incrémentales lorsque les flux et les compositions de la surface changent en fonction de la position de la facette.

Les flux du plasma arrivant à la surface à graver sont calculés par un certain nombre de techniques. Les flux locaux sur chaque facette peuvent être calculés, d'une part, en utilisant une intégration des

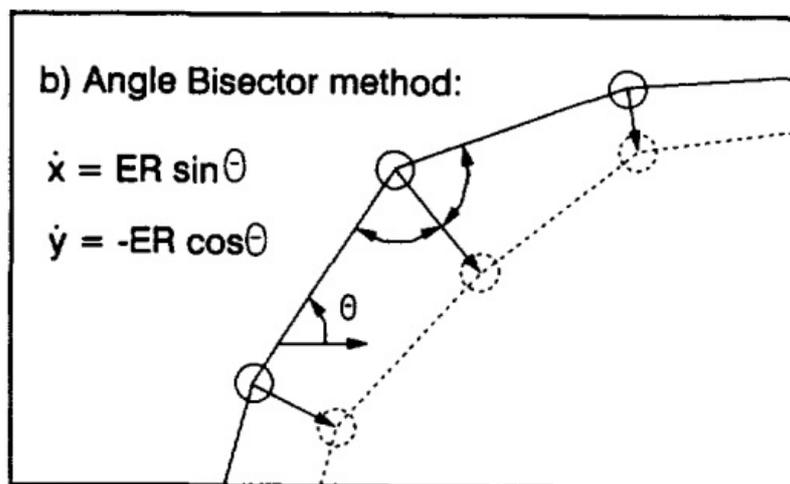
flux à partir des angles solides [144-147], d'autre part, en faisant la moyenne des flux obtenus par simulation Monte Carlo des particules incidentes à la surface à graver [148-150].

Afin de calculer l'évolution d'un profil de gravure, la surface est d'abord représentée par un certain nombre de techniques qui sont présentées ci-dessous, puis le mouvement de la surface en fonction du temps peut être calculé pour chaque facette de la surface. L'algorithme d'avancement de surface constitue un composant clé de la simulation de la gravure car il doit refléter fidèlement le mouvement de la surface sans calcul excessif. La suite de cette Annexe présente quelques méthodes d'avancement des surfaces en simulation de la gravure.

### ***1.1.1. Méthode de corde (String method)***

La méthode de la corde a été introduite par Jewett *et al.* [151]. Elle a été initialement utilisée pour décrire le développement d'une résine photosensible. Dans cette méthode, la surface est représentée par une corde de nœuds reliés par des segments de ligne droite. En fait, la méthode de corde est représentée par deux algorithmes, tels que l'algorithme de la bissectrice perpendiculaire (*perpendicular bisector method*) et l'algorithme d'avancement de segments (*segment advancement method*).

L'algorithme de la bissectrice perpendiculaire déplace chaque nœud le long de la bissectrice de l'angle qui divise en deux les normales de deux segments adjacents, comme montré sur la Fig. I.1.

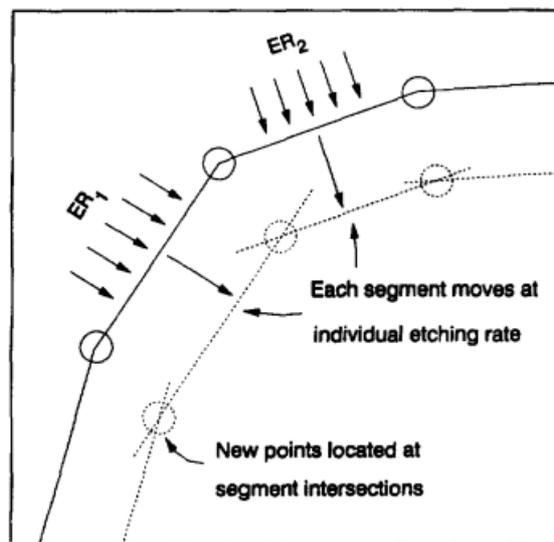


**Figure I.1.** Méthode de la bissectrice perpendiculaire [152].

L'intervalle d'avancement correspond à la moyenne des longueurs d'avancement de deux segments adjacents. En réalité, cette méthode a été appliquée à la simulation de la lithographie et de la gravure [153-154], au profil des tranchées dans Si dans des plasmas de Cl<sub>2</sub>/Ar [155] et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> [156] et à la formation de micro-tranchées (*microtrenching*) due à la dispersion d'ions (*ion scattering*) [157]... Cet algorithme simple requiert peu de mémoire de calcul. Jewett *et al.* [151] ont comparé cette méthode

avec la méthode à base de cellules et ont démontré que la méthode de la bissectrice perpendiculaire est plus précise et plus efficace que la méthode à base de cellules. Cependant, la difficulté de cette méthode se rencontre au niveau des coins pointus (*sharp corners*), où les points dans les coins avancent plus rapidement que ceux sur les flancs et provoquent une rétraction latérale irréaliste.

En revanche, l'algorithme d'avancement du segment déplace chaque segment parallèlement à lui-même d'une distance égale à la vitesse de gravure locale comme sur la Fig. I.2 [152]. La nouvelle position du nœud est déterminée par l'intersection des segments adjacents et les orientations angulaires des segments sont conservées. Pour simuler une gravure anisotrope, chaque segment avance à des vitesses différentes. En fait, Neureuther *et al.* [158] ont utilisé cette méthode pour simuler les processus de gravure ionique et ont démontré qu'elle est plus précise que celle obtenue par l'algorithme de la bissectrice perpendiculaire.



**Figure I.2.** Méthode d'avancement du segment [152].

### ***1.1.2. Méthode des caractéristiques (method of characteristics)***

La méthode des caractéristiques constitue une amélioration par rapport à la méthode de la bissectrice perpendiculaire. La trajectoire caractéristique de chaque nœud est définie par la vitesse de gravure et la variation de vitesse de gravure en fonction de l'angle et de la position de la surface. En effet, dans cette méthode, la trajectoire du nœud penche dans des directions différentes en fonction des dérivées de la vitesse de gravure locale, plutôt que d'avancer toujours le long de la bissectrice de l'angle des segments.

En fait, Shaqfeh et Jurgensen [143] ont comparé cette méthode avec la méthode de la corde et ont montré qu'elle est plus précise dans le traitement des coins pointus, ce qui constitue la plus grande source d'erreur de la méthode de corde. Ainsi, la méthode des caractéristiques a été utilisée pour

simuler la gravure ionique réactive [159], la gravure de tranchées dans Si en plasma de SF<sub>6</sub> [147], la gravure du Si en plasma de HCl/O<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> [160], la gravure de tranchées rectangulaires dans Si, la gravure de trous cylindriques dans Si [162]... Katardjiev *et al.* [163] ont étendu cette méthode à un modèle en 3D, mais les difficultés se produisent pour les structures dans lesquelles deux ou plusieurs solutions existent pour l'avancement de la surface.

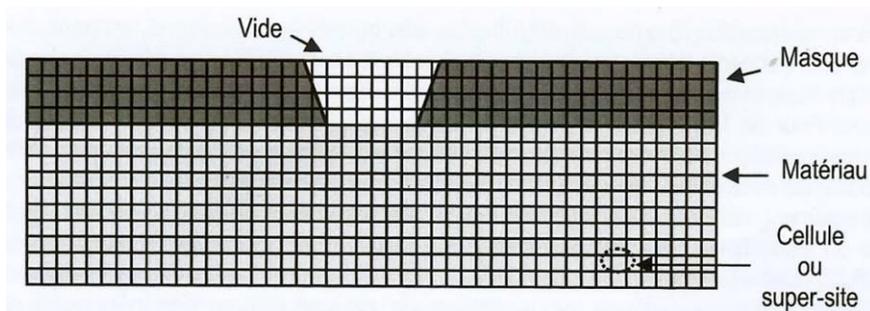
#### ***1.1.3. Méthode des lignes de niveau (2D) ou des surfaces de niveau (3D) (level-set method)***

La méthode des lignes de niveau dans l'évolution des profils de gravure a été introduite par Osher et Sethian [164]. Elle considère que le profil de la surface initiale (ou d'interface) est entraîné par un champ de vitesse dans une zone ou un volume selon des simulations 2D ou 3D, respectivement. Le champ de vitesse est représenté par une vitesse d'extension à chaque point de grille dans la zone ou le volume. En général, les vitesses d'extension doivent être mises à jour lorsque le profil avance pour tenir compte des variations de la vitesse de gravure avec les flux et la cinétique de la gravure. Le principal avantage de cette méthode est la facilité de manipulation des modifications topologiques et l'incorporation dans un modèle 3D. Il fournit des propriétés géométriques précises, à partir desquelles la normale de la surface locale et la courbure peuvent être calculées pour utilisation dans le calcul de la cinétique.

En réalité, la méthode des lignes de niveau a été utilisée pour simuler la gravure par faisceau ionique de tranchées rectangulaires [164], l'effet de charge des parois latérales dans la gravure de tranchées dans SiO<sub>2</sub> [165], et la gravure du Si par le procédé Bosch [166]. Hsiau *et al.* [167] ont intégré cette méthode dans le logiciel SPEEDIE pour simuler la gravure et le dépôt... Ces travaux ont démontré l'efficacité et la stabilité de la méthode des lignes de niveau.

#### ***1.1.4. Méthode à base de cellules (cell-based method)***

La méthode à base de cellules discrétise le domaine de calcul (2D ou 3D) en un ensemble de cellules qui sont associées aux différents matériaux (Fig. I.3). Le profil est défini par les cellules pleines adjacentes aux cellules non remplies (gaz). En général, les cellules sont remplies d'un nombre donné de particules [168-170] ou par une densité donnée [171]. La taille des cellules varie depuis l'échelle atomique [168] jusqu'à des dizaines de nanomètres [172-174]. Les cellules peuvent être de forme rectangulaire en 2D et cubique ou sphérique en 3D [175]. Chaque cellule dispose d'une donnée de structure qui doit être stockée pendant le calcul.



**Figure I.3.** Méthode à base de cellules.

En réalité, la représentation cellulaire a été combinée avec les calculs de flux pour simuler l'évolution du profil. Scheckler et Neureuther [146] ont réalisé une simulation de gravure ionique en 3D en effectuant les calculs de flux basé sur les facteurs de forme par rapport au plasma. La simulation de Monte Carlo peut également être associée à la représentation cellulaire de surface. L'avancement de la surface est représenté par le retrait ou l'ajout de cellules, mais l'algorithme de sélection des cellules peut produire des erreurs dans la simulation. En fait, la méthode à base de cellules a été utilisée pour simuler les facteurs de forme (*ARDE* ou *aspect ratio dependent etching*) [176], la gravure du Si-poly en plasma de chlore [177], les micro-tranchées [170], les dépôts sur les parois latérales et les effets de courbures de profil (*bowing*) [178]... Le principal avantage du modèle à base de cellules est la facilité de suivi des modifications topologiques pour des géométries arbitraires. Elle permet également l'incorporation d'un schéma complet de réaction et la modification de la cinétique en fonction de la composition de la surface. Le principal défi de cette méthode réside dans la détermination de la courbure des surfaces et, en général, elle exige plus de mémoire et plus de capacité de traitement de l'ordinateur que les autres méthodes discutées.

En outre, il convient de remarquer que, lorsque la capacité de calcul des ordinateurs croît, l'approche atomique de la simulation de gravure est de plus en plus populaire. Les simulations de gravure à l'échelle atomique peuvent être classées en deux catégories : (i) la simulation de type *ab initio* basée sur l'équation de Schrödinger dans laquelle les matériaux sont représentés par un nombre d'atomes très réduit [179], (ii) la simulation de type dynamique moléculaire basée sur l'équation de Newton pour suivre les trajectoires des atomes réactifs et des atomes du matériau à graver [180]. En effet, les simulations de gravure à l'échelle atomique peuvent apporter une vision plus claire sur les procédés de gravure, et en particulier sur les cinétiques de gravure.

## **I.2. Analyse critique**

Comme décrit dans la section précédente, les logiciels existants possèdent plusieurs techniques pour calculer les flux du plasma et faire évoluer le profil de la gravure. Cependant, afin de simuler précisément un procédé de gravure, il exige également un bon calcul des cinétiques de surface du procédé. En général, la cinétique de surface est un calcul séparé qui est ensuite couplé à l'évolution du

profil. Elle inclut les flux de neutres et d'ions, l'énergie et la distribution angulaire des ions, le calcul de la vitesse de gravure ou de dépôt, la stoechiométrie des produits de réaction, les taux de recouvrement de la surface, etc. Les modèles de cinétiques de surface sont principalement construits pour expliquer les résultats expérimentaux obtenus et, en particulier, les phénomènes provoqués par les effets bi-dimensionnels (*ARDE*, *trench distortion*, *facetting*, *sidewall bowing*, *microtrenching*, *surface charging* et *notching*...) dans la gravure. La forme mathématique de ces modèles est basée sur notre compréhension des caractéristiques physiques et chimiques des processus qui se déroulent dans la phase plasma et sur les surfaces.

En effet, en raison de la complexité des procédés plasma, seuls les radicaux et les ions les plus importants sont considérés. Les flux de plasma sur la surface à graver sont calculés avec une grande variété d'hypothèses pour simplifier les calculs. Comme les libres parcours moyens aux pressions opératoires de la gravure sont généralement grands, les collisions en phase gazeuse ne sont pas prises en compte et le transport des particules est supposé sans collision. De plus, l'énergie et la distribution angulaire des ions incidents ont été modélisées en utilisant de nombreuses approximations. A titre d'exemples, le flux d'ions est souvent considéré comme mono-énergétique et unidirectionnel [181], les ions mono-énergétiques avec des distributions angulaires gaussiennes [155], les distributions bimodales de l'énergie des ions avec une distribution angulaire quasi-unidirectionnelle [173]... En réalité, le modèle de gravure par pulvérisation dans lequel la vitesse de gravure est proportionnelle au flux et à l'énergie des ions a été utilisé par de très nombreux auteurs [142-143,155,182-186]. Ainsi, Chang *et al.* [186] ont construit un modèle cinétique de  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}$  et  $\text{SiCl}_2$  dans lequel le flux, l'énergie et la distribution angulaire de  $\text{Cl}^+$  améliorent fortement la gravure du Si polycristallin. Levinson *et al.* [155,182] ont mesuré et modélisé le taux de pulvérisation de Si en fonction du rapport des flux ions / neutres dans une gravure du Si par faisceau d'ions Cl / Ar.

La passivation des parois par polymère est également souvent prise en compte [160,184-185,187]. Hamaguchi et Dalvie [160] ont admis que le produit de gravure  $\text{SiCl}_x\text{H}_y$  puisse être ré-adsorbé et réagir avec O pour former une couche de  $\text{SiO}_2$  sur la paroi du Si dans les plasmas de mélanges  $\text{HCl}/\text{O}_2/\text{BCl}_3$ . Ensuite, l'émission des produits de gravure et la réémission des espèces réactives à partir des surfaces à graver ont été aussi considérées par plusieurs auteurs [147, 149-150]. McVittie *et al.* [149] ont utilisé une simulation de flux par méthode de Monte Carlo pour calculer les flux indirects issue de la réémission. Hoekstra *et al.* [150] ont également utilisé la méthode de Monte Carlo pour suivre les trajectoires des particules incidentes et la réémission.

En effet, il convient de noter que la plupart des efforts de simulation ont été concentrés sur les effets bi-dimensionnels. Osano et Ono [168] ont simulé le *RIE lag* et trouvé qu'il est plus important à forts rapports de flux neutres / ions et à haute énergie des ions. Shaqfeh et Jurgensen [143] ont montré que l'ombrage (*shadowing*) à la surface conduit aux effets de type ARDE dans la gravure. Shimada *et al.* [165] ont simulé le profil de tranchées dans  $\text{SiO}_2$  sous effets de charge et dépôt de polymère.

Mahorowala et Sawin [178] ont considéré le facetage (*facetting*) formé au niveau du masque en raison de l'angle de pulvérisation. Hoekstra *et al.* [169] et Mahorowala *et al.* [170] ont montré que le *bowing* de la paroi peut concentrer la dispersion d'ions et causer le *microtrenching* en fond de la gravure. En outre, la charge de surface a été utilisée par plusieurs auteurs pour expliquer les phénomènes d'effets bi-dimensionnels. Par exemple, Arnold *et al.* [181] ont modélisé la charge de surface et les distorsions de bombardement ionique pour démontrer leurs contributions au *RIE lag* et autres effets bi-dimensionnels de gravure. Hwang et Giapis [173] ont modélisé l'effet du champ électrique sur des lignes de Si-poly formées sur couche d'oxyde, où le Si a développé un potentiel négatif par rapport à l'oxyde du fond de gravure, ce qui a causé une déviation des espèces chargées responsable du *notching*.

Par contre, il n'y a pas beaucoup de modèles qui incluent l'hypothèse de diffusion des espèces réactives chimisorbées sur les surfaces à graver [15,147,184,188]. Parmi eux, Gérodolle et Pelletier ont simulé des effets bi-dimensionnels en utilisant le modèle de diffusion de *Petit et Pelletier*. Ce travail est à la base de l'étude de simulation de la gravure effectuée dans le cadre de ma thèse.

### **I.3. Conclusion**

La simulation de la gravure plasma représente une aide de plus en plus importante pour optimiser et valider des procédés, permettant ainsi de résoudre les nombreux défis de la gravure plasma. Les techniques générales de simulation de la gravure et les résultats obtenus pour l'étude des procédés ont été brièvement résumés dans cette Annexe. Ainsi, on a pu rapidement vérifier que la diffusion des adatoms sur les surfaces n'était pas considérée comme un élément très important de la gravure et qu'il n'y avait qu'un nombre très restreint de logiciels qui prenaient en compte cette diffusion. C'est précisément cet aspect qui est abordé dans ce Chapitre 8.

## Annexe J

### Calcul des flux aléatoires reçus à la surface des tranchées

L'objectif de cette Annexe est de préciser les calculs utilisés dans l'expression des flux aléatoires d'espèces réactives arrivant en un point donné d'une tranchée de largeur constante et de longueur infinie (Eq. 8.8).

#### J.1. Angle solide sous lequel l'ouverture d'une tranchée est vue depuis un point quelconque

Pour le calcul de l'angle solide sous lequel on voit l'ouverture d'une tranchée de longueur infinie et de largeur constante  $2a$  depuis un point P quelconque, il est intéressant de se placer dans le plan perpendiculaire à l'axe Px de la tranchée passant par P (voir Fig. J.1). L'angle solide sous lequel on voit l'ouverture de la tranchée est défini par les deux plans définis par l'axe Px et les deux bords de tranchée parallèles à Px (vue de côté de la Fig. J.1) et formant des angles orientés  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  avec le plan  $y = 0$ . Ces deux plans délimitent sur une sphère de rayon quelconque  $r$  centrée en P un secteur (voir vue de dessus de la Fig. J.1) de surface :

$$S = 2 \alpha_d r^2 \quad (\text{J.1})$$

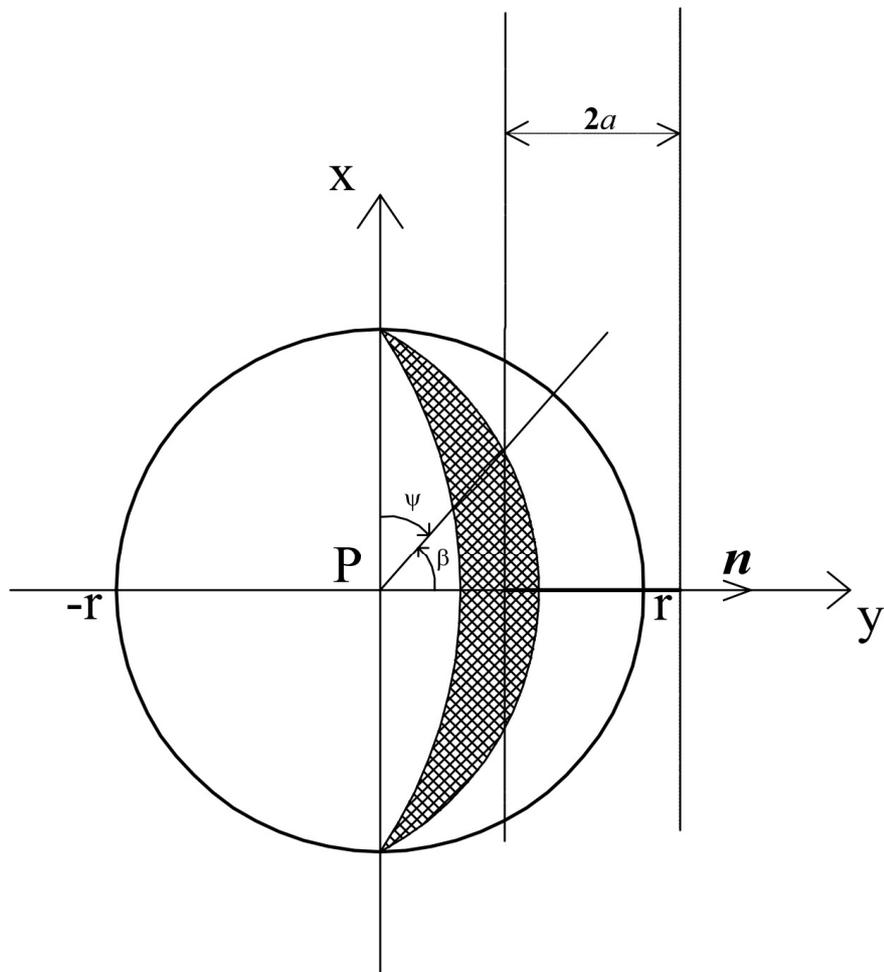
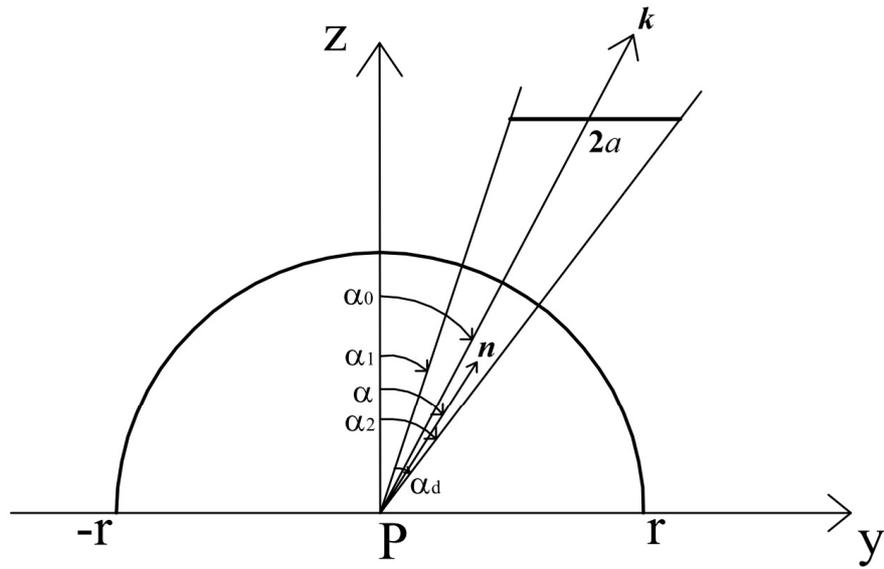
où 
$$\alpha_d = \alpha_2 - \alpha_1 \quad (\text{J.2})$$

Comme la normale  $\mathbf{n}$  de la surface de la sphère est en tout point de la surface parallèle au rayon  $\mathbf{r}$ , l'angle solide  $\Omega$  sous lequel on voit l'ouverture de la tranchée vaut :

$$\Omega = S / r^2 = 2 \alpha_d \quad (\text{J.3})$$

On vérifie bien que pour le demi-espace défini par  $\alpha_1 = -\pi/2$  et  $\alpha_2 = +\pi/2$  ( $\alpha_d = \pi$ ), on obtient bien  $\Omega = 2\pi$  stéradian.

Le calcul direct effectué précédemment résulte de simples considérations géométriques. Or, pour effectuer le calcul du flux aléatoire B reçu au point P depuis l'ouverture de la tranchée de longueur infinie, il est nécessaire de pouvoir intégrer le flux aléatoire élémentaire  $d^2B$  sur la totalité de l'angle solide  $\Omega$ , par intégration à partir de l'angle solide élémentaire  $d^2\Omega$ .



**Figure J.1.** Schéma géométrique définissant l'angle solide sous lequel on voit l'ouverture d'une tranchée de longueur infinie suivant  $x$  et de largeur constante  $2a$  depuis un point  $P$  quelconque.

L'angle solide sous lequel est vu l'ouverture de la tranchée depuis le point P résulte en réalité de l'intégration de l'angle solide élémentaire  $d^2\Omega$  sur les angles  $\alpha$  définis précédemment, et sur les angles orientés  $\beta$  définis par rapport au plan  $x = 0$ . De manière générale, l'angle solide élémentaire  $d^2\Omega$  sous lequel on voit depuis le centre d'une sphère un élément de surface  $d^2S$  compris entre les méridiens  $\alpha$  et  $\alpha + d\alpha$  et les parallèles  $\psi$  et  $\psi + d\psi$  (Fig. J.1) s'écrit :

$$d^2\Omega = \frac{d^2S}{r^2} = \sin\psi d\psi d\alpha, \quad (\text{J.4})$$

sachant que tous les éléments de surface sont à la même distance  $r$  du centre de la sphère et sont perpendiculaires au rayon  $r$  issu du centre de la sphère. Si l'on considère les angles orientés  $\beta$  ( $\beta = \pi/2 - \psi$ ), l'angle solide élémentaire devient :

$$d^2\Omega = -\cos\beta d\beta d\alpha. \quad (\text{J.5})$$

L'intégration de cette équation pour des angles  $\beta$  variant de  $+\pi/2$  à  $-\pi/2$ , soit :

$$d\Omega = 2 d\alpha, \quad (\text{J.6})$$

permet bien de retrouver la valeur d'angle solide donnée par l'Eq. (J.3).

## J.2. Flux aléatoire reçu par un point quelconque à travers l'ouverture d'une tranchée

Le calcul effectué ci-dessous suppose que, pour une distribution isotrope des vitesses, le flux élémentaire  $d^2B$  reçu au point P par angle solide élémentaire  $d^2\Omega$  est lui aussi isotrope. En revanche, si l'on veut intégrer ce flux élémentaire sur un angle solide  $\Omega$ , il est nécessaire de prendre en compte l'orientation de chaque flux élémentaire  $d^2\mathbf{B} = \mathbf{b}$  ( $|\mathbf{b}| = b$ ) par rapport à la normale  $\mathbf{n}$  à la surface. De manière générale, le flux aléatoire  $B$  dans la direction normale à la surface peut donc s'écrire sous la forme :

$$B = \iint -\mathbf{b} \cdot \mathbf{n} d^2\Omega = \iint -\mathbf{b} \cdot \mathbf{n} \cos\beta d\beta d\alpha, \quad (\text{J.7})$$

On peut effectuer le calcul de  $B$  en deux temps en considérant d'abord une tranche  $d\alpha$  comprise entre les angles  $\alpha$  et  $\alpha + d\alpha$  pour laquelle l'angle solide sous lequel on voit cette tranche  $d\alpha$  est symétrique de part et d'autre du plan  $x = 0$ . En supposant dans un premier temps la normale à la surface  $\mathbf{n}$  orientée suivant l'angle  $\alpha$  (Fig. J.1), le produit scalaire  $\mathbf{b} \cdot \mathbf{n}$  se réduit à :

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{n} = b \cos\beta. \quad (\text{J.8})$$

où le vecteur  $\mathbf{n}$  est le vecteur unitaire normal à la surface.

Le flux aléatoire correspondant à cette tranche  $d\alpha$  est obtenu par intégration sur les angles  $\beta$  variant de  $+\pi/2$  à  $-\pi/2$ , soit :

$$B = \int d\alpha \int -b \cos^2 \beta d\beta = \frac{\pi b}{2} \int d\alpha . \quad (\text{J.9})$$

Ce calcul a été effectué en supposant que la normale à la surface était orientée suivant l'angle  $\alpha$ . Comme ce n'est généralement pas le cas, il faut donc en tenir compte lors de l'intégration du flux suivant l'angle  $\alpha$  entre  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . Pour raison de symétrie, les angles  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont repérés par rapport à leur bissectrice définie par l'angle  $\alpha_0 = (\alpha_2 + \alpha_1) / 2$  et le vecteur  $\mathbf{k}$  comme indiqué sur la Fig. J.1. Pour un angle  $\alpha$  donné et pour une surface élémentaire dont l'angle de la normale à cette surface fait un angle  $\varphi$  avec le plan  $y = 0$ , le flux aléatoire s'écrit :

$$B = \frac{\pi b}{2} \int \cos(\alpha - \varphi) d\alpha . \quad (\text{J.10})$$

Comme  $\varphi$  est un angle fixe, l'intégration de l'Eq. (J.10) entre les angles  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  donne :

$$B = \frac{\pi b}{2} [\sin(\alpha_2 - \varphi) - \sin(\alpha_1 - \varphi)] , \quad (\text{J.11})$$

soit encore, en développant et en tenant compte de l'Eq. (J.2) :

$$B = \frac{\pi b}{2} \left[ 2 \sin\left(\frac{\alpha_d}{2}\right) \cos(\alpha_0 - \varphi) \right] . \quad (\text{J.12})$$

Ce résultat peut encore s'écrire sous la forme :

$$B = \pi b \sin\left(\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{2}\right) \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} . \quad (\text{J.13})$$

Dans le cas de l'ouverture d'une surface sur un demi-espace ( $\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} = 1$  et  $\alpha_2 - \alpha_1 = \pi$ ), on obtient l'identité :

$$B = A = \pi b , . \quad (\text{J.14})$$

soit :

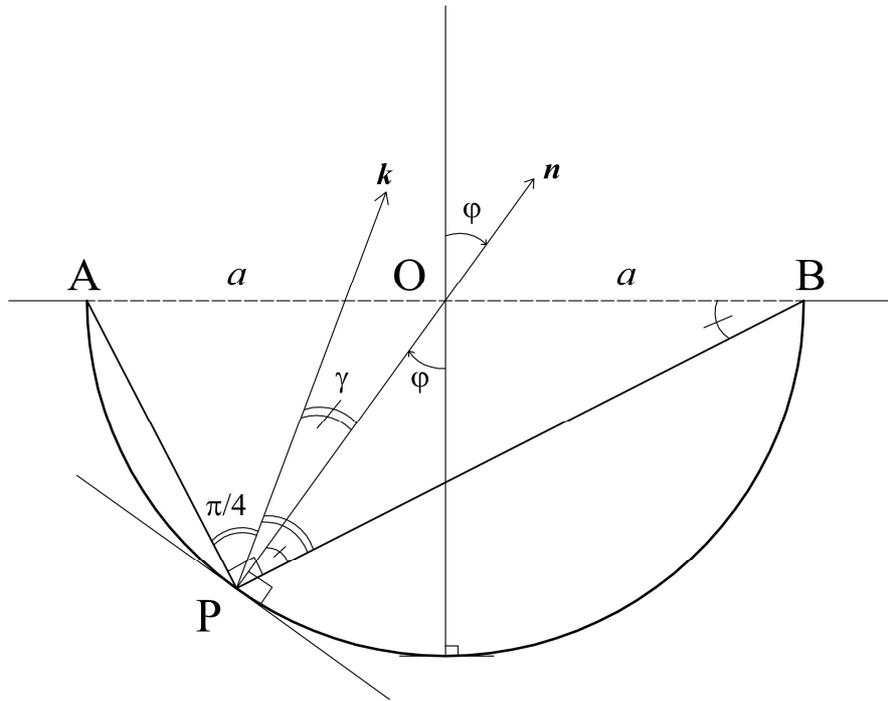
$$b = \frac{A}{\pi} . \quad (\text{J.15})$$

Dans ce cas, le flux aléatoire arrivant en un point donné d'une tranchée de largeur constante et de longueur infinie correspond bien à l'expression de l'Eq. (8.8) donnée par Anne Gérodolle [15], soit :

$$B = A \sin\left(\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{2}\right) \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} . \quad (\text{J.16})$$

### J.3. Vérification analytique du calcul du flux total arrivant sur les parois d'une tranchée dans le cas d'un exemple simple

Un exemple simple de profil géométrique permettant de vérifier analytiquement le calcul du flux total sur les parois d'une tranchée est présenté sur la Fig. J.2. Sur ce schéma, le profil de gravure d'un motif de longueur infinie suivant  $x$  est défini par le demi-cercle AB de diamètre  $2a$ . Les points A et B délimitent l'extrémité du masque de gravure supposé d'épaisseur très faible.



**Figure J.2.** Schéma géométrique d'un exemple simple de profil de gravure permettant la vérification analytique du calcul du flux total collecté à la surface d'une tranchée.

En supposant que le flux aléatoire reçu en un point P est donné par l'Eq. (J.16), le flux total  $\Phi_A$  arrivant sur un élément de surface  $ds = a d\varphi dx$  correspondant à une tranche d'épaisseur  $dx$  et où  $\varphi$  est l'angle entre la normale à l'élément de surface et la normale à AB s'écrit :

$$\Phi_A = \int A a dx \sin\left(\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2}\right) \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} d\varphi, \quad (\text{J.17})$$

où  $\mathbf{k}$  est le vecteur unitaire de la bissectrice de l'angle d'ouverture  $APB = \alpha_1 - \alpha_2$  à travers le masque. Dans le cas du profil simplifié défini précédemment,  $\alpha_1 - \alpha_2 = \pi / 2$  pour tout point P du profil, l'Eq. (J.17) peut s'écrire :

$$\Phi_A = A a dx \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) \int \cos \gamma d\varphi, \quad (\text{J.18})$$

où  $\gamma$  est l'angle entre les vecteurs  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{n}$ . On vérifie aisément (voir Fig. K.2), par exemple à partir du triangle isocèle POB (ou POA), que l'angle OPB =  $(\pi / 4) - \varphi / 2$ , et donc que  $\gamma = \varphi / 2$ . L'Eq. (J.17) s'écrit alors :

$$\Phi_A = A a d x \frac{\sqrt{2}}{2} \int \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) d\varphi, \quad (\text{J.19})$$

soit, après intégration :

$$\Phi_A = 2 A a d x. \quad (\text{J.20})$$

On obtient bien un flux total  $\Phi_A$  égal au flux aléatoire  $A$  traversant une surface de largeur  $2a$  et de longueur  $dx$ .

## Références

- [1] G E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics, **38** (1965) pp. 114-117
- [2] H. Abe, Y. Sonobe, T. Enomoto, *Etching characteristics of silicon and its compounds by gas plasma*, Jpn. J. Appl. Phys. **12** (1973) pp. 154-155
- [3] B. Petit, J. Pelletier, *Modèle de gravure plasma (présenté par P. Nozières)*, C. R. Acad. Sci. Paris II, **302** (1986) pp. 121-125
- [4] B. Petit, J. Pelletier *Mécanismes d'anisotropie dans la gravure du silicium en plasma de SF<sub>6</sub>: modèle de gravure*, Rev. Phys. Appl. **21** (1986) pp. 377-399
- [5] B. Petit, J. Pelletier, *A parametric study of the etching of silicon in SF<sub>6</sub> microwave multipolar plasmas: interpretation of etching mechanisms*, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) pp. 825-834
- [6] J. Pelletier, *A model for the halogen-based plasma etching of silicon*, J. Phys. D, **20** (1987) pp. 858-869
- [7] J. Pelletier, Y. Arnal, A. Durandet, *SF<sub>6</sub> plasma etching of silicon: evidence of sequential multilayer fluorine adsorption*, Europhys. Lett. **4** (1987) pp. 1049-1054
- [8] J. Pelletier, M. J. Cooke, *Microwave plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub> in halogen mixtures: interpretation of etching mechanisms*, J. Vac. Sci. Technol. B, **7** (1989) pp. 59-67
- [9] J. Pelletier, Y. Arnal, O. Joubert, *Etching mechanisms of polymers in oxygen microwave multipolar plasmas*, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) pp. 1914-1916
- [10] O. Joubert, J. Pelletier, Y. Arnal, *The etching of polymers in oxygen-based plasmas : a parametric study*, J. Appl. Phys. **65** (1989) pp. 5096-5100
- [11] A. Durandet, Y. Arnal, J. Pelletier, C. Pomot, *Anisotropy and kinetics of the etching of tungsten in SF<sub>6</sub> multipolar microwave plasma*, J. Appl. Phys. **67** (1990) pp. 2298-2302
- [12] F. Bounasri, J. Pelletier, M. Moisan, M. Chaker, *Surface diffusion model accounting for the temperature dependence of tungsten etching characteristics in a SF<sub>6</sub> magnetoplasma*, J. Vac. Sci. Technol. B, **16** (1998) pp. 1068-1076
- [13] T. Lagarde, J. Pelletier, Y. Arnal, *Parametric study of the etching of SiO<sub>2</sub> in SF<sub>6</sub> plasmas: modeling of the etching kinetics and validation*, J. Vac. Sci. Technol. B, **17** (1999) pp. 118-126
- [14] THERMODATA <http://thermodata.org> (Thermodynamical Data Bank, 6 rue du Tour de l'Eau, 38400 Saint Martin d'Hères, France)
- [15] A. Gérodolle, J. Pelletier, *Two dimensional implications of a purely reactive model for plasma etching*, IEEE Trans. Electron. Devices, **38** (1991) pp. 2025-2032
- [16] J. L. Mauer, J. S. Logan, L. B. Zielinski, G. C. Schwartz, *Mechanism of silicon etching by a CF<sub>4</sub> plasma*, J. Vac. Sci. Technol. **15** (1978) pp. 1734-1738
- [17] J. W. Coburn, H. F. Winters, *Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry – An important effect in plasma etching*, J. Appl. Phys. **50** (1979) pp. 3189-3196
- [18] Y.-Y. Tu, T. J. Chuang, H. F. Winters, *Chemical sputtering of fluorinated silicon*, Phys. Rev. B, **23** (1981) pp. 823-835
- [19] U. Gerlach-Meyer, *Ion enhanced gas-surface reactions: a kinetic model for the etching mechanism*, Surf. Sci. **103** (1981) pp. 524-534
- [20] J. A. Yarmoff, F. R. McFeely, *Mechanism of ion-assisted etching of silicon by fluorine atoms*, Surf. Sci. **184** (1987) pp. 389-400

- [21] D. L. Flamm, V. M. Donnelly, *The design of plasma etchants*, Plasma Chem. Plasma Process. **1** (1981) pp. 317-363
- [22] H. F. Winters, J. W. Coburn, T. Chuang, *Surface processes in plasma-assisted etching environments*, J. Vac. Sci. Technol. B, **1** (1983) pp. 469-480
- [23] H. F. Winters, J. W. Coburn, *Plasma-assisted etching mechanisms: the implications of reaction probability and halogen coverage*, J. Vac. Sci. Technol. B, **3** (1985) pp. 1376-1383
- [24] S. Tachi, S. Okudaira, *Chemical sputtering of silicon by  $F^+$ ,  $Cl^+$ , and  $Br^+$  ions: reactive spot model for reactive ion etching*, J. Vac. Sci. Technol. B, **4** (1986) pp. 459-467
- [25] D. C. Gray, I. Tepermeister, H. H. Sawin, *Phenomenological modeling of ion-enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma etching*, J. Vac. Sci. Technol. B, **11** (1993) pp. 1243-1257
- [26] N. C. Us, R. W. Sadowski, J. W. Coburn, *Quartz crystal microbalance simulation of the directionality of Si etching in  $CF_4$  glow discharges*, Plasma Chem. Plasma Process. **6** (1986) pp. 1-10
- [27] P. C. Weakliem, C. J. Wu, E. A. Carter, *First-principles-derived dynamics of a surface reaction: fluorine etching of Si(100)*, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) pp. 200-203
- [28] M. E. Barone, D. B. Graves, *Chemical and physical sputtering of fluorinated silicon*, J. Appl. Phys. **77** (1995) pp. 1263-1274
- [29] M. E. Barone, D. B. Graves, *Molecular-dynamics simulations of direct reactive ion etching of silicon by fluorine and chlorine*, J. Appl. Phys. **78** (1995) pp. 6604-6615
- [30] Brigitte Petit, *Le contrôle des paramètres de gravure dans les plasmas multipolaires micro-onde. Application à l'étude des mécanismes d'anisotropie dans la gravure du silicium en plasma  $SF_6$ . Modèle de gravure plasma*, Thèse de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Grenoble, France (13 novembre 1985)
- [31] Koo Min, *Effets de température dans les procédés de gravure plasma. Aspects fondamentaux et applications*, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France (22 décembre 2008)
- [32] J. A. Mucha, V. M. Donnelly, D. L. Flamm, L. M. Webb, *Chemiluminescence and the reaction of molecular fluorine with silicon*, J. Phys. Chem. **85** (1981) pp. 3529-3532
- [33] D. E. Ibbotson, D. L. Flamm, J. A. Mucha, V. M. Donnelly, *Comparison of  $XeF_2$  and F-atom reactions with Si and  $SiO_2$* , Appl. Phys. Lett. **44** (1984) pp. 1129-1131
- [34] J. W. Coburn, H. F. Winters, *Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching*, J. Appl. Phys. **50** (1979) pp. 3189-3196.
- [35] J. Matsuo, K. Karahashi, A. Sato, S. Hijiyama, *Study on chlorine adsorbed silicon surface using soft-X-Ray photoemission spectroscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) pp. 2025-2029
- [36] A. Szabó, P. D. Farrall, T. Engel, *Reactions of chlorine with Si(100) and Si(111): adsorption and desorption kinetics*, Surf. Sci. **312** (1994) pp. 284-300
- [37] M. C. Flowers, N. B. Jonathan, Y. Liu, A. Morris, *Temperature programmed desorption from the Si(100):Br and Si(100):D/Br surfaces: theory and experiment*, Surf. Sci. **343** (1995) pp. 133-147
- [38] R. D. Schnell, F. J. Himpsel, A. Bogen, D. Rieger, W. Steinmann, *Surface core-level shifts for clean and halogen-covered Ge(100) and Ge(111)*, Phys. Rev. B, **32** (1985) pp. 8052-8056
- [39] T. J. Chuang, *Electron spectroscopy study of silicon surfaces exposed to  $XeF_2$  and the chemisorption of  $SiF_4$  on silicon*, J. Appl. Phys. **51** (1980) pp. 2614-2619
- [40] K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu, O. Okada, *Reaction of atomic fluorine with silicon*, J. Appl. Phys. **58** (1985) pp. 1177-1182

- [41] C. Pomot, B. Mahi, B. Petit, Y. Arnal, J. Pelletier, *Anisotropic etching of silicon using an SF<sub>6</sub>/Ar microwave multipolar plasma*, J. Vac. Sci. Technol. B, **4** (1986) pp. 1-5
- [42] A. J. Perry, R. W. Boswell, *Fast anisotropic etching of silicon in an inductively coupled plasma reactor*, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) pp. 148-150
- [43] M. Seel, P. S. Bagus, *Ab initio cluster study of the interaction of fluorine and chlorine with the Si(111) surface*, Phys. Rev. B, **28** (1983) pp. 2023-2038
- [44] H. F. Winters, D. B. Graves, D. Humbird, S. Tougaard, *Penetration of fluorine into the silicon lattice during exposure to F atoms, F<sub>2</sub>, and XeF<sub>2</sub>: implications for spontaneous etching reactions*, J. Vac. Sci. Technol. A, **25** (2007) pp. 96-103
- [45] C. J. Mogab, *The loading effect in plasma etching*, J. Electrochem. Soc. **124** (1977) pp 1262-1268
- [46] S. Tachi, K. Tsujimoto, S. Arai, T. Kure, *Low-temperature dry etching*, J. Vac. Sci. Technol. A, **9** (1991) pp. 796-803
- [47] J. Y. Choe, I. P. Herman, V. M. Donnelly, *Analysis of the etching of silicon in an inductively coupled chlorine plasma using laser thermal desorption*, J. Vac. Sci. Technol. A, **15** (1997) pp. 3024-3031
- [48] D. Humbird, D. B. Graves, *Atomistic simulations of spontaneous etching of silicon by fluorine and chlorine*, J. Appl. Phys. **96** (2004) pp. 791-798
- [49] A. M. El-Masry, F.-O. Fong, J. C. Wolfe, J. N. Randall, *Magnetically enhanced reactive ion etching of silicon in bromine plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. B, **6** (1988) pp. 257-262
- [50] A. Freedman, *Halogenation of diamond (100) and (111) surfaces by atomic beams*, J. Appl. Phys. **75** (1994) pp. 3112-3120
- [51] T. I. Hukka, T. A. Pakkanen, M. P. D'Evelyn, *Chemisorption of fluorine, chlorine, HF, and HCl on the Diamond (100)2x1 surface: an ab initio study*, J. Phys. Chem. **99** (1995) pp. 4710-4719
- [52] T. Yamada, T. J. Chuang, H. Seki, Y. Mitsuda, *Chemisorption of fluorine, hydrogen and hydrocarbon species on the diamond C(111) surface*, Molec. Phys. **76** (1992) pp. 887-908
- [53] Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, *Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride*, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) pp. 3832-3841
- [54] G. S. Oehrlein, T. D. Bestwick, P. L. Jones, M. A. Jaso, J. L. Lindström, *Selective dry etching of germanium with respect to silicon and vice versa*, J. Electrochem. Soc. **138** (1991) pp. 1443-1452
- [55] T. D. Bestwick, G. S. Oehrlein, D. Angell, P. L. Jones, J. W. Corbett, *Study of oxygen addition to CF<sub>3</sub>Br reactive ion etching plasmas: effects on silicon surface chemistry and etching behavior*, Appl. Phys. Lett. **54** (1989) pp. 2321-2323
- [56] J. Y. Choe, I. P. Herman, V. M. Donnelly, *Laser-induced thermal desorption analysis of the surface during Ge etching in a Cl<sub>2</sub> inductively coupled plasma*, J. Vac. Sci. Technol. A, **16** (1998) pp. 3266-3273
- [57] C. Monget, A. Schiltz, O. Joubert, L. Vallier, M. Guillermet, B. Tormen, *Germanium etching in high density plasmas for 0.18 μm complementary metal-oxide-semiconductor gate patterning applications*, J. Vac. Sci. Technol. B, **16** (1998) pp. 1833-1840
- [58] M. Green, K. H. Maxwell, *The adsorption of chlorine on clean germanium surfaces*, J. Phys. Chem. Sol. **20** (1961) pp. 274-280

- [59] M. R. Baklanov, S. M. Repinsky, *On the nature of the rate limiting step of the reaction of interaction of monocrystalline germanium with gaseous bromine*, Surf. Sci. **88** (1979) pp. 427-438
- [60] M. Göthelid, G. Le Lay, C. Wigren, M. Björkqvist, U. O. Karlsson, *Halogen interaction with the Ge(111) and Ge(100) surfaces*, Surf. Rev. Lett. **5** (1998) pp. 119-124
- [61] A. Freedman, C. D. Stinespring, *Halogenation of gallium arsenide(100) and (111) surfaces using atomic beams*, J. Phys. Chem. **96** (1992) pp. 2253-2258
- [62] M. S. Ameen, T. M. Mayer, *Surface segregation during reactive etching of GaAs and InP*, J. Appl. Phys. **59** (1986) pp. 967-969
- [63] M. S. Ameen, T. M. Mayer, *Modulated ion beam studies of product formation and ejection in ion-induced etching of GaAs by Cl<sub>2</sub>*, J. Appl. Phys. **63** (1988) pp. 1152-1157
- [64] S. J. Pearton, U. K. Chakrabarti, W. S. Hobson, A. P. Kinsella, *Reactive ion etching of GaAs, AlGaAs, and GaSb in Cl<sub>2</sub> and SiCl<sub>4</sub>*, J. Vac. Sci. Technol. B, **8** (1990) pp. 607-617
- [65] V. M. Donnelly, D. L. Flamm, C. W. Tu, D. E. Ibbotson, *Temperature dependence of InP and GaAs etching in a chlorine plasma*, J. Electrochem. Soc. **129** (1982) pp. 2533-2537
- [66] J. H. Hat, E. A. Ogryzlo, *Rate constants for the etching of gallium arsenide by atomic chlorine*, Plasma Chem. Plasma Process. **11** (1991) pp. 311-321
- [67] S. J. Pearton, F. Ren, C. R. Abernathy, *Low temperature electron cyclotron resonance plasma etching of GaAs, AlGaAs, and GaSb in Cl<sub>2</sub>/Ar*, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) pp. 1673-1675
- [68] S. Tachi, K. Tsujimoto, S. Okudaira, *Low-temperature reactive ion etching and microwave plasma etching of silicon*, Appl. Phys. Lett. **52** (1988) pp. 616-618
- [69] Y. W. Chen, B. S. Ooi, G. I. Ng, C. L. Tan, *High-rate electron cyclotron resonance etching of GaAs via holes*, Materials Science and Engineering B, **74** (2000) pp. 282-285
- [70] G. Smolinsky, R. P. Chang, T. M. Mayer, *Plasma etching of III-V compound semiconductor materials and their oxides*, J. Vac. Sci. Technol. **18** (1981) pp. 12-16
- [71] R. J. Shul, G. B. McClellan, R. D. Briggs, D. J. Rieger, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, J. W. Lee, C. Constantine, C. Barratt, *High-density plasma etching of compound semiconductors*, The 43<sup>rd</sup> National Symposium of the American Vacuum Society, Philadelphia, Pennsylvania, **15** (1997) pp. 633-637
- [72] D. E. Ibbotson, D. L. Flamm, V. M. Donnelly, *Crystallographic etching of GaAs with bromine and chlorine plasmas*, J. Appl. Phys. **54** (1983) pp. 5974-5981
- [73] S. C. McNevin, *Chemical etching of GaAs and InP by chlorine: the thermodynamically predicted dependence on Cl<sub>2</sub> pressure and temperature*, J. Vac. Sci. Technol. B, **4** (1986) pp. 1216-1226
- [74] K. K. Ko, S. W. Pang, *High aspect ratio deep via holes in InP etched using Cl<sub>2</sub>/Ar plasma*, J. Electrochem. Soc. **142** (1995) pp. 3945-3949
- [75] K. Takimoto, K. Ohnaka, J. Shibata, *Reactive ion etching of InP with Br<sub>2</sub>-containing gases to produce smooth, vertical walls: fabrication of etched-faceted lasers*, Appl. Phys. Lett. **54** (1989) pp. 1947-1949
- [76] D. C. Flanders, L. D. Pressman, G. Pinelli, *Reactive ion etching of indium compounds using iodine containing plasmas*, The 34<sup>th</sup> International Symposium on Electron, Ion, and Photon Beams, San Antonio, Texas, **8** (1990) pp. 1990-1993
- [77] J. R. Flemish, K. Xie, *Profile and morphology control during etching of SiC using electron cyclotron resonant plasmas*, J. Electrochem. Soc. **143** (1996) pp. 2620-2623

- [78] F. Lanois, P. Lassagne, D. Planson, M. L. Locatelli, *Angle etch control for silicon carbide power devices*, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) pp. 236-238
- [79] J. Wu, J. D. Parsons, D. R. Evans, *Sulfur hexafluoride reactive ion etching of (111) beta - SiC epitaxial layers grown on (111) TiC substrates*, J. Electrochem. Soc. **142** (1995) pp. 669-671
- [80] G. McDaniel, J. W. Lee, E. S. Lambers, S. J. Pearton, P. H. Holloway, F. Ren, J. M. Grow, M. Bhaskaran, R. G. Wilson, *Comparison of dry etch chemistries for SiC*, J. Vac. Sci. Technol. A, **15** (1997) pp. 885-889
- [81] N. Hayafuji, Y. Yamamoto, N. Yoshida, T. Sonoda, S. Takamiya, S. Mitsui, *Thermal stability of AlInAs/GaInAs/InP heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) pp. 863-865
- [82] A. Taguchi, T. Ohno, et T. Sasaki, *Fluorine atoms in AlAs, GaAs, and InAs: stable state, diffusion, and carrier passivation*, Phys. Rev. B, **62** (2000) pp. 1821-1827
- [83] Y. Liu, A. J. Komrowski, et A. C. Kummel, *Site-selective reaction of Br<sub>2</sub> with second layer Ga Atoms on the As-rich GaAs(001)-2×4 surface*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) pp. 413-416
- [84] P. R. Varekamp, M. C. Håkansson, J. Kanski, D. K. Shuh, M. Björkqvist, M. Gothelid, W. C. Simpson, U. O. Karlsson, J. A. Yarmoff, *Reaction of I<sub>2</sub> with the (001) surfaces of GaAs, InAs, and InSb. I. Chemical interaction with the substrate*, Phys. Rev. B, **54** (1996) pp. 2101-2113
- [85] P. R. Varekamp, M. C. Håkansson, J. Kanski, B. J. Kowalski, L. Ö. Olsson, L. Ilver, Z. Q. He, J. A. Yarmoff, U. O. Karlsson, *Angle-resolved photoemission spectroscopy of the 1 × 1 ordered overlayers on iodine-saturated GaAs(001) and InAs(001)*, Surf. Sci. **352** (1996) pp. 387-390
- [86] A. J. Murrell, R. J. Price, R. B. Jackman, J. S. Foord, *Surface studies of the interaction of Cl<sub>2</sub> with InP(100)(4 × 2); an investigation of adsorption, thermal etching and ion beam assisted processes*, Surf. Sci. **227** (1990) pp. 197-207
- [87] W. K. Wang, W. C. Simpson, J. A. Yarmoff, *Passivation versus etching: adsorption of I<sub>2</sub> on InAs(001)*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) pp. 1465-1468
- [88] A. P. Mowbray, *The adsorption and desorption of iodine on InSb(001)*, Vacuum, **41** (1990) pp. 672-675
- [89] N. Medelci, A. Tempez, D. Starikov, N. Badi, I. Berishev, A. Bensaoula, *Etch characteristics of GaN and BN materials in chlorine-based plasmas*, Journal of Electronic Materials, **29** (2000) pp. 1079-1083
- [90] A. R. Giehl, M. Gumbel, M. Kessler, N. Herhammer, G. Hoffmann, H. Fouckhardt, *Deep dry etching of GaAs and GaSb using Cl<sub>2</sub>/Ar plasma discharges*, J. Vac. Sci. Technol. B, **21** (2003) pp. 2393-2397
- [91] P. R. Varekamp, M. C. Håkansson, J. Kanski, M. Björkqvist, M. Göthelid, B. J. Kowalski, Z. Q. He, D. K. Shuh, J. A. Yarmoff, U. O. Karlsson, *Reaction of I<sub>2</sub> with the (001) surfaces of GaAs, InAs, and InSb. II. Ordering of the iodine overlayer*, Phys. Rev. B, **54** (1996) pp. 2114-2120
- [92] W. K. Wang, W. C. Simpson, J. A. Yarmoff, *Reactions of I<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub> with In- and As-terminated InAs(001)*, Phys. Rev. B, **61** (2000) pp. 2164-2172
- [93] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, R. F. Kopf, F. Ren, *Low temperature chlorine-based dry etching of III-V semiconductors*, J. Electrochem. Soc. **141** (1994) pp. 2250-2256
- [94] W. K. Wang, S. R. Qiu, B. Corbitt, S. T. Riggs, J. A. Yarmoff, *Chemisorption of iodine on In- and Sb-terminated InSb(001)*, Surf. Sci. **462** (2000) pp. 211-221
- [95] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*, Cornell University Press, New York (1960)

- [96] X. G. Zhang, *Electrochemistry of silicon and its oxide*, Springer, New York (2001)
- [97] J. Dąbrowski et H.-J. Müssig, *Silicon surfaces and formation of interfaces: basic science in the industrial world*, World Scientific, Singapour (2000)
- [98] A. Ramstad, G. Brocks, P. J. Kelly, *Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction*, Phys. Rev. B, **51** (1995) pp. 14504-14523
- [99] H. N. Waltenburg, J. T. Yates, *Surface chemistry of silicon*, Chem. Rev. **95** (1995) pp. 1589-1673
- [100] D. Rioux, M. Chander, Y. Z. Li, J. H. Weaver, *Bromine interaction with Si(100)-2×1: chemisorption and initial stages of etching*, Phys. Rev. B, **49** (1994) pp. 11071-11079
- [101] P. Brault, *Fluorine diffusion in silicon under plasma treatment*, J. Phys: Condens. Matter. **3** (1991) pp. 7073-7078
- [102] J. E. Rowe, G. Margaritondo, S. B. Christman, *Chlorine chemisorption on silicon and germanium surfaces: photoemission polarization effects with synchrotron radiation*, Phys. Rev. B, **16** (1977) pp. 1581-1589
- [103] P. Funke, G. Materlik, *Adsorption sites of bromine on Si(111)1×1 and 7×7 surfaces*, Surf. Sci. **188** (1987) pp. 378-390
- [104] V. Barone, F. Lelj, *On the interaction of halogen atoms with (111) and (100) surfaces of silicon*, Solid State Communications, **59** (1986) pp. 433-436
- [105] C. W. Lo, *Influence of electronic structure on XeF<sub>2</sub> etching of silicon*, J. Vac. Sci. Technol. A, **11** (1993) pp. 2054
- [106] P. J. van den Hoek, W. Ravenek, E. J. Baerends, *Interaction of F and Cl with silicon surfaces*, Phys. Rev. B, **38** (1988) pp. 12508-12513
- [107] P. S. Bagus, *Cluster model theoretical study of the interaction and penetration of F on a Si surface*, MRS Online Proceedings Library, **38** (1984)
- [108] H. Nienhaus, *Electronic excitations by chemical reactions on metal surfaces*, Surf. Sci. Rep. **45** (2002) pp. 1-78
- [109] C. G. Van de Walle, F. R. McFeely, S. T. Pantelides, *Fluorine-silicon reactions and the etching of crystalline silicon*, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) pp. 1867-1870
- [110] D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, Cengage Learning, Victoria (2010)
- [111] M. J. Vasile, *Reaction of atomic fluorine with silicon: the gas phase products*, J. Appl. Phys. **53** (1982) pp. 3799-3806
- [112] J. Engstrom, M. Nelson, T. Engel, *The adsorption and reaction of fluorine on the Si(100) surface*, Surf. Sci. **215** (1989) pp. 437-500
- [113] C. J. Wu, E. A. Carter, *Structures and adsorption energetics for chemisorbed fluorine atoms on Si(100)-2×1*, Phys. Rev. B, **45** (1992) pp. 9065-9081
- [114] J. F. Morar, F. R. McFeely, N. D. Shinn, G. Landgren, F. J. Himpsel, *Synchrotron photoemission investigation: fluorine on silicon surfaces*, Appl. Phys. Lett. **45** (1984) pp. 174-176
- [115] Q. Gao, C. C. Cheng, P. J. Chen, W. J. Choyke, J. T. Yates, *Chlorine bonding sites and bonding configurations on Si(100)-(2×1)*, J. Chem. Phys. **98** (1993) pp. 8308-8323
- [116] R. Jackman, H. Ebert, et J. Foord, *Reaction mechanisms for the photon-enhanced etching of semiconductors: an investigation of the UV-stimulated interaction of chlorine with Si(100)*, Surf. Sci. **176** (1986) pp. 183-192

- [117] M. Chander, Y. Z. Li, D. Rioux, J. H. Weaver, *Pattern of Si(100): spontaneous etching with Br<sub>2</sub>*, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) pp. 4154-4157
- [118] R. Jackman, *Semiconductor surface etching by halogens: fundamental steps*, Appl. Surf. Sci. **36** (1989) pp. 296-312
- [119] D. Rioux, F. Stepniak, R. J. Pechman, J. H. Weaver, *Chemisorption and thermally activated etching of Si(100)-2×1 by iodine*, Phys. Rev. B, **51** (1995) pp. 10981-10988
- [120] V. Chakarian, D. K. Shuh, J. A. Yarmoff, M. C. Håkansson, U. O. Karlsson, *The adsorption of I<sub>2</sub> on Si(111)-7 × 7 studied by soft X-ray photoemission*, Surf. Sci. **296** (1993) pp. 383-392
- [121] H. Ibach, *Physics of surfaces and interfaces*, Springer, New York (2006)
- [122] M. Pichot, A. Durandet, J. Pelletier, Y. Arnal, L. Vallier, *Microwave multipolar plasmas excited by distributed electron cyclotron resonance: concept and performance*, Rev. Sci. Instrum. **59** (1988) pp. 1072-1075
- [123] J. Pelletier, *Distributed ECR plasma sources*, "High density plasma sources : concept, design and performance", Oleg A. Popov, éditeur, Noyes, Park Ridge (1996) pages 418-421
- [124] A. Lacoste, T. Lagarde, S. Bechu, Y. Arnal, J. Pelletier, *Multi-dipolar plasmas for uniform processing: physics, design and performance*, Plasma Sources Science Technol. **11** (2002) pp. 407-412
- [125] L. Latrasse, A. Lacoste, J. Sirou, J. Pelletier, *High density distributed microwave plasma sources in a matrix configuration: concept, design and performance*, Plasma Sources Science Technol. **16** (2007) pp. 7-12
- [126] J. Pollak, M. Moisan, Z. Zakrzewski, J. Pelletier, Y. A. Arnal, A. Lacoste, T. Lagarde, *Compact waveguide-based power divider feeding independently any number of coaxial lines*, IEEE Trans Microwave Theory and Techniques, **55** (2007) pp. 951-957
- [127] A. Mowbray, R. G. Jones, *A solid-state ultrahigh vacuum compatible source of molecular iodine*, J. Vac. Sci. Technol. A, **7** (1989) pp. 3373-3374
- [128] R. E. Fox, *Dissociative attachment of electrons in iodine. II. mass spectrographic determination of the energy dependence of the cross section*, Phys. Rev. **109** (1958) pp. 2008-2011
- [129] S. E. Hicks, W. Parkes, J. A. H. Wilkinson, C. D. W. Wilkinson, *Reflectance modeling for in situ dry etch monitoring of bulk SiO<sub>2</sub> and III-V multilayer structures*, The 38<sup>th</sup> International Symposium on Electron, Ion, and Photon beams, New Orleans, Louisiana, **12** (1994) pp. 3306-3310.
- [130] Y. M. Song, K. S. Chang, B. H. Na, J. S. Yu, Y. T. Lee, *Precise etch-depth control of microlens-integrated intracavity contacted vertical-cavity surface-emitting lasers by in-situ laser reflectometry and reflectivity modeling*, Thin Solid Films, **517** (2009) pp. 5773-5778
- [131] S. N. M. Mestanza, N. C. Frateschi, *Laser reflectometry in situ monitoring structural and growth effects on the electron cyclotron resonance etching of In<sub>0.49</sub>Ga<sub>0.51</sub>P layers in Al-free laser structures*, J. Vac. Sci. Technol. B, **19** (2001) pp. 192-196
- [132] H. K. Cho, J. Y. Lee, B. Lee, J. H. Baek, W. S. Han, *Control of wet-etching thickness in the vertical cavity surface emitting laser structure by in situ laser reflectometry*, J. Vac. Sci. Technol. B, **17** (1999) pp. 2626-2629
- [133] H. Moussa, R. Daneau, C. Meriadec, L. Manin, I. Sagnes, R. Raj, *Deep in situ dry-etch monitoring of III-V multilayer structures using laser reflectometry and reflectivity modeling*, J. Vac. Sci. Technol. A, **20** (2002) pp. 748-753

- [134] S. Wolf, R. N. Tauber, *Silicon processing for the VLSI era: process technology*, Lattice Press, Californie (2000)
- [135] H. Abe, M. Yoneda, N. Fujiwara, *Developments of plasma etching technology for fabricating semiconductor devices*, Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) pp. 1435-1455
- [136] H. Abe, Y. Sonobe, T. Enomoto, *Etching characteristics of silicon and its compounds by gas plasma*, Jpn. J. Appl. Phys. **12** (1973) pp. 154-155
- [137] I. Ferain, C. A. Colinge, J.-P. Colinge, *Multigate transistors as the future of classical metal-oxide-semiconductor field-effect transistors*, Nature, **479** (2011) pp. 310-316
- [138] J. Le Coarer, *Chimie - Le minimum à savoir*, EDP Sciences - Grenoble Sciences, Les Ulis, France (2003)
- [139] J. Liu, G. L. Huppert, H. H. Sawin, *Ion bombardment in rf plasmas*, J. Appl. Phys. **68** (1990) pp. 3916-3934
- [140] D. J. Economou, R. C. Alkire, *Effect of potential field on ion deflection and shape evolution of trenches during plasma-assisted etching*, J. Electrochem. Soc. **135** (1988) pp. 941-949
- [141] A. Fischelscher, I. W. Rangelow, R. Kassing, *Simulation of reactive ion-etching processes considering sheath dynamics*, Mater. Sci. Eng. **139** (1991) pp.412- 417
- [142] J. I. Ullacia F, J. P. McVittie, *A two-dimensional computer simulation for dry etching using Monte Carlo techniques*, J. Appl. Phys. **65** (1989) pp. 1484-1491
- [143] E. S. G. Shaqfeh, C. W. Jurgensen, *Simulation of reactive ion etching pattern transfer*, J. Appl. Phys. **66** (1989) pp. 4664-4675
- [144] E. Strasser, S. Selberherr, *Algorithms and models for cellular based topography simulation*, IEEE Trans. Comput.-Aided Des. Integr. Circuits Syst. **14** (1995) pp. 1104-1114
- [145] J. C. Arnold, D. C. Gray, H. H. Sawin, *Influence of reactant transport on fluorine reactive ion etching of deep trenches in silicon*, J. Vac. Sci. Technol. B, **11** (1993) pp. 2071-2080
- [146] E. W. Scheckler, A. R. Neureuther, *Models and algorithms for three-dimensional topography simulation with SAMPLE-3D*, IEEE Trans. Comput.-Aided Des. Integr. Circuits Syst. **13** (1994) pp. 219-230
- [147] V. K. Singh, E. S. G. Shaqfeh, J. P. McVittie, *Simulation of profile evolution in silicon reactive ion etching with re-emission and surface diffusion*, J. Vac. Sci. Technol. B, **10** (1992) pp. 1091-1104
- [148] B. E. Thompson, H. H. Sawin, D. A. Fisher, *Monte Carlo simulation of ion transport through rf glow-discharge sheaths*, J. Appl. Phys. **63** (1988) pp. 2241-2251
- [149] J. P. McVittie, J. C. Rey, A. J. Bariya, M. M. IslamRaja, L. Y. Cheng, S. Ravi, K. C. Saraswat, *SPEEDIE: a profile simulator for etching and deposition*, Proc. SPIE 1392, Advanced Techniques for Integrated Circuit Processing, **126** (1991) pp. 126-138
- [150] R. J. Hoekstra, M. J. Grapperhaus, M. J. Kushner, *Integrated plasma equipment model for polysilicon etch profiles in an inductively coupled plasma reactor with subwafer and superwafer topography*, J. Vac. Sci. Technol. A, **15** (1997) pp. 1913-1921
- [151] R. E. Jewett, P. I. Hagouel, A. R. Neureuther, T. Van Duzer, *Line-profile resist development simulation techniques*, Polym. Eng. Sci. **17** (1977) pp. 381-384
- [152] J. C. Arnold, H. H. Sawin, M. Dalvie, S. Hamaguchi, *Simulation of surface topography evolution during plasma etching by the method of characteristics*, J. Vac. Sci. Technol. A, **12** (1994) pp. 620-635
- [153] W. G. Oldham, S. N. Nandgaonkar, A. R. Neureuther, M. O'Toole, *A general simulator for VLSI lithography and etching processes: Part I -Application to projection lithography*, IEEE Trans. Electron Devices, **26** (1979) pp. 717-722

- [154] W. G. Oldham, A. R. Neureuther, C. Sung, J. L. Reynolds, S. N. Nandgaonkar, *A general simulator for VLSI lithography and etching processes: Part II - Application to deposition and etching*, IEEE Trans. Electron Devices, **27** (1980) pp. 1455-1459
- [155] J. A. Levinson, E. S. G. Shaqfeh, M. Balooch, A. V. Hamza, *Ion-assisted etching and profile development of silicon in molecular chlorine*, J. Vac. Sci. Technol. A, **15** (1997) pp. 1902-1912
- [156] M. Tuda, K. Ono, K. Nishikawa, *Effects of etch products and surface oxidation on profile evolution during electron cyclotron resonance plasma etching of poly-Si*, J. Vac. Sci. Technol. B, **14** (1996) pp. 3291-3298
- [157] J. S. Han, J. P. McVittie, J. Zheng, *Profile modeling of high density plasma oxide etching*, The 22<sup>nd</sup> Annual Conference on the Physics and Chemistry of Semiconductor Interfaces, Scottsdale, Arizona, **13** (1995) pp. 1893-1899
- [158] A. R. Neureuther, C. Y. Liu, C. H. Ting, *Modeling ion milling*, J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) pp. 1767-1771
- [159] S. Hamaguchi, M. Dalvie, R. T. Farouki, S. Sethuraman, *A shock-tracking algorithm for surface evolution under reactive-ion etching*, J. Appl. Phys. **74** (1993) pp. 5172-5184
- [160] S. Hamaguchi, M. Dalvie, *Microprofile simulations for plasma etching with surface passivation*, J. Vac. Sci. Technol. A, **12** (1994) pp. 2745-2753
- [161] B. Abraham-Shrauner, W. Chen, *Neutral shadowing in circular cylindrical trench holes*, J. Vac. Sci. Technol. B, **14** (1996) pp. 3492-3496
- [162] I. V. Katardjiev, G. Carter, M. J. Nobes, S. Berg, H.-O. Blom, *Three-dimensional simulation of surface evolution during growth and erosion*, J. Vac. Sci. Technol. A, **12** (1994) pp. 61-68
- [163] S. Osher, J. A. Sethian, *Fronts propagating with curvature-dependent speed: algorithms based on Hamilton-Jacobi formulations*, J. Comput. Phys. **79** (1988) pp. 12-49
- [164] H.-B. Kim, G. Hobler, A. Steiger, A. Lugstein, E. Bertagnolli, *Level set approach for the simulation of focused ion beam processing on the micro/nano scale*, Nanotechnology, **18** (2007) p. 265307
- [165] T. Shimada, T. Yagisawa, T. Makabe, *Self-consistent modeling of feature profile evolution in plasma etching and deposition*, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) pp. L132-L134
- [166] G. Kokkoris, A. Tserepi, A. G. Boudouvis, E. Gogolides, *Simulation of SiO<sub>2</sub> and Si feature etching for microelectronics and microelectromechanical systems fabrication: a combined simulator coupling modules of surface etching, local flux calculation, and profile evolution*, J. Vac. Sci. Technol. A, **22** (2004) pp. 1896-1902
- [167] Z.-K. Hsiau, E. C. Kan, J. P. McVittie, R. W. Dutton, *Robust, stable, and accurate boundary movement for physical etching and deposition simulation*, IEEE Trans. Electron Devices, **44** (1997) pp. 1375-1385
- [168] Y. Osano, K. Ono, *An atomic scale model of multilayer surface reactions and the feature profile evolution during plasma etching*, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) pp. 8650-8660
- [169] R. J. Hoekstra, M. J. Kushner, V. Sukharev, P. Schoenborn, *Microtrenching resulting from specular reflection during chlorine etching of silicon*, J. Vac. Sci. Technol. B, **16** (1998) pp. 2102-2104
- [170] A. P. Mahorowala, H. H. Sawin, *Etching of polysilicon in inductively coupled Cl<sub>2</sub> and HBr discharges. II. Simulation of profile evolution using cellular representation of feature composition and Monte Carlo computation of flux and surface kinetics*, J. Vac. Sci. Technol. B, **20** (2002) pp. 1064-1076
- [171] M. Fujinaga, N. Kotani, *3-D topography simulator (3-D MULSS) based on a physical description of material topography*, IEEE Trans. Electron Devices, **44** (1997) pp. 226-238

- [172] G. S. Hwang, K. P. Giapis, *Aspect ratio independent etching of dielectrics*, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) pp. 458-460
- [173] G. S. Hwang, K. P. Giapis, *On the origin of the notching effect during etching in uniform high density plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. B, **15** (1997) pp. 70-87
- [174] G. S. Hwang, K. P. Giapis, *On the link between electron shadowing and charging damage*, J. Vac. Sci. Technol. B, **15** (1997) pp. 1839-1842
- [175] V. Arunachalam, S. Rauf, D. G. Coronell, P. L. G. Ventzek, *Integrated multi-scale model for ionized plasma physical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **90** (2001) pp. 64-73
- [176] Y. Osano, K. Ono, *Atomic-scale cellular model and profile simulation of poly-Si gate etching in high-density chlorine-based plasmas: Effects of passivation layer formation on evolution of feature profiles*, J. Vac. Sci. Technol. B, **26** (2008) pp. 1425-1439
- [177] J. Hoang, C.-C. Hsu, J. P. Chang, *Feature profile evolution during shallow trench isolation etch in chlorine-based plasmas. I. Feature scale modeling*, J. Vac. Sci. Technol. B, **26** (2008) pp. 1911-1918
- [178] A. P. Mahorowala, H. H. Sawin, *Etching of polysilicon in inductively coupled Cl<sub>2</sub> and HBr discharges. III. Photoresist mask faceting, sidewall deposition, and microtrenching*, J. Vac. Sci. Technol. B, **20** (2000) pp. 1077-1083
- [179] A. Jenichen, C. Engler, *Etching of the InP(001) surface by chlorine: quantum chemical calculations to the reaction mechanisms*, Surf. Sci. **561** (2004) pp. 171-182
- [180] C. F. Abrams, D. B. Graves, *Energetic ion bombardment of SiO<sub>2</sub> surfaces: molecular dynamics simulations*, J. Vac. Sci. Technol. A, **16** (1998) pp. 3006-3019
- [181] J. C. Arnold, H. H. Sawin, *Charging of pattern features during plasma etching*, J. Appl. Phys. **70** (1991), pp. 5314-5317
- [182] J. A. Levinson, E. S. G. Shaqfeh, M. Balooch, A. V. Hamza, *Ion-assisted etching and profile development of silicon in molecular and atomic chlorine*, J. Vac. Sci. Technol. B, **18** (2000) pp. 172-190
- [183] J. I. U. F, C. J. Petti, J. P. McVittie, *Crystal-orientation dependent etch rates and a trench model for dry etching*, J. Electrochem. Soc. **135** (1988) pp. 1521-1525
- [184] W. Pilz, J. Pelka, P. Banks, *Profile evolution in the multi-level technique*, Microelectron. Eng. **11** (1990) pp. 521-525
- [185] W. Pilz, H. Hübner, F. Heinrich, P. Hoffmann, M. Franosch, *Discussion in profile phenomena in sub- $\mu$ m resist reactive ion etching*, Microelectron. Eng. **9** (1989) pp. 491-494
- [186] J. P. Chang, A. P. Mahorowala, H. H. Sawin, *Plasma-surface kinetics and feature profile evolution in chlorine etching of polysilicon*, International workshop on basic aspects of nonequilibrium plasmas interacting with surfaces (BANPIS'97), Shirahama, Wakayama (Japan), **16** (1998) pp. 217-224
- [187] J. Pelka, K. P. Muller, H. Mader, *Simulation of dry etch processes by COMPOSITE*, IEEE Trans. Comput.-Aided Des. Integr. Circuits Syst. **7** (1988) pp. 154-159
- [188] J. Pelka, M. Weiss, W. Hoppe, D. Mewes, *The influence of ion scattering on dry etch profiles*, International Symposium on Electron, Ion, and Photon Beams, Monterey, California, **7** (1989) pp. 1483-1487

**Résumé.** L'objectif de ce travail porte sur la généralisation de la modélisation de la gravure du silicium dans les plasmas de fluor ou de chlore à celle de la gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V de structure cristalline de type diamant ou zinc-blende dans les plasmas d'halogènes, *i.e.* fluor, chlore, brome et iode. Dans ce contexte, les **effets stériques** et de **diffusion** en volume et/ou en surface en constituent les problématiques principales. Cette généralisation s'appuie sur le modèle de gravure de *Petit et Pelletier* qui, par rapport aux modèles antérieurs, prend en compte un certain nombre d'hypothèses distinctes ou additionnelles telles que les interactions répulsives entre adatoms d'halogènes proches voisins, les mécanismes de *Langmuir-Hinshelwood* pour la formation des produits de réaction, la nature mono-couche ou multi-couches de l'adsorption, et la diffusion des adatoms en surface. Les effets stériques relatifs à la diffusion des atomes d'halogènes à travers les surfaces (100) des structures cristallines des éléments de la colonne IV et des composés III-V définissent une **première loi de similitude** entre la maille du réseau cristallin et le **rayon ionique** de *Shannon* des atomes d'halogènes concernant leurs conditions de diffusion en volume. Cette loi se traduit par un **diagramme prévisionnel**, commun aux éléments de la colonne IV et aux composés III-V, délimitant les systèmes de gravure de types **mono-couche et multi-couches**. Les effets stériques relatifs aux mécanismes réactionnels de gravure sur les surfaces (100) aboutissent à des **secondes lois de similitude** entre la maille du réseau et le **rayon covalent** des adatoms d'halogènes caractérisant la nature de la gravure : gravure isotrope, gravure anisotrope, ou absence de gravure. Ces lois de similitude, distinctes pour les éléments de la colonne IV et les composés III-V (stœchiométrie différente des produits de réaction), se traduisent par deux **diagrammes prévisionnels** délimitant les différents **domaines de gravure**. Les diagrammes prévisionnels pour les éléments de la colonne IV ont pu être validés, d'une part, à partir des résultats expérimentaux antérieurs, et, d'autre part, en l'absence de données, à partir d'études expérimentales complémentaires : gravure de Si et Ge en plasma de brome et d'iode, gravure de Sn en plasma d'iode.

**Abstract.** The objective of this work is the generalization of the modeling of the etching of silicon in fluorine or chlorine plasmas to that of the etching of the elements in column IV and of III-V compounds with diamond-like or zinc-blend crystal structure in halogen plasmas (*i.e.* fluorine, chlorine, bromine and iodine). In this context, **steric effects** and volume and/or surface **diffusion** are the main issues. This generalization is based on the etching model of *Petit and Pelletier* which, compared to previous models, takes into account a number of separate or additional assumptions such as the repulsive interactions between halogen adatoms in nearest neighbor positions, the *Langmuir-Hinshelwood* mechanisms for the formation of reaction products, the mono-layer or multi-layer nature of the adsorption, and the diffusion of adatoms on the surface. Steric effects related to the diffusion of halogens through the (100) surfaces of the crystal structures of the elements of column IV and III-V compounds define a **first law of similarity** between the crystal lattice and the *Shannon ionic radius* of the halogen atoms concerning their bulk diffusion conditions. This law results in a **forecast diagram**, common to column IV elements and III-V compounds, delimiting the mono-layer or multi-layer type of the etching systems. Steric effects related to the reaction mechanisms of etching on (100) surfaces lead to the **second laws of similarity** between the crystal lattice and the **covalent radius** of halogen adatoms characterizing the etching behavior: isotropic etching, anisotropic etching or no etching. These laws of similarity, distinct between the elements of the column IV and III-V compounds (different stoichiometry of the reaction products), result in two **forecast diagrams** delimiting the distinct **etching domains**. Forecast diagrams for column IV elements have been validated, first, from previous experimental results, and, secondly, in the absence of data, from additional experimental studies: etching of Si and Ge in bromine and iodine plasmas, and etching of Sn in iodine plasmas.