



HAL
open science

Etude expérimentale des mécanismes physico-chimiques de gravure des polymères dans les plasmas à base d'oxygène. Application aux procédés de gravure profonde

Alexandre Bès

► **To cite this version:**

Alexandre Bès. Etude expérimentale des mécanismes physico-chimiques de gravure des polymères dans les plasmas à base d'oxygène. Application aux procédés de gravure profonde. Plasmas. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENY065 . tel-01457002

HAL Id: tel-01457002

<https://theses.hal.science/tel-01457002>

Submitted on 6 Feb 2017

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

Alexandre BÈS

Thèse dirigée par **Ana LACOSTE** et
codirigée par **Jacques PELLETIER**

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

Étude expérimentale des mécanismes physico-chimiques de gravure des polymères dans les plasmas à base d'oxygène Application aux procédés de gravure profonde

Thèse soutenue publiquement le **19.12.2014**,
devant le jury composé de:

M. Mohamed CHAKER

Professeur - INRS, Rapporteur

M. Christophe CARDINAUD

Directeur de Recherche - Institut des Matériaux Jean ROUXEL, Rapporteur

M. Rémi DUSSART

Professeur - Université d'Orléans

M. Olivier JOUBERT

Directeur de Recherche - LTM

Mme. Ana LACOSTE

Professeur - Université de Grenoble Alpes, Directrice de thèse

M. Jacques PELLETIER

Directeur de Recherche Émérite - LPSC, Co-Directeur de thèse



Remerciements

J'adresse en premier lieu mes sincères remerciements à Ana Lacoste et Jacques Pelletier, ma directrice et mon co-directeur de thèse, sans qui je n'aurais pu, tout d'abord, me lancer dans cette aventure et surtout aller au bout. Leur assistance et leur support scientifique, leur soutien et leurs encouragements durant toute la durée de ce travail ont été d'une aide précieuse et indispensable.

Je souhaiterais également remercier tous les membres du jury, Monsieur Mohamed Chaker et Monsieur Christophe Cardinaud pour leur travail de rapporteur, ainsi que Monsieur Olivier Joubert et Monsieur Rémy Dussart pour avoir accepté de participer à ma soutenance.

Mon travail de thèse a été effectué au sein du LPSC et mes remerciements s'adressent donc naturellement à tous les personnels des différents groupes et services du laboratoire avec qui j'interagis quotidiennement. Un remerciement tout particulier au service mécanique qui a fortement participé à la réalisation du réacteur de gravure.

Je tiens à remercier toute l'équipe de Nanofab, Thierry Fournier, Bruno, Jeff, Sébastien, Gwenaëlle et Thierry pour la mise à disposition de tous leurs équipements, pour leur aide et leur disponibilité sans faille.

Je tiens à remercier la structure Thermodata, Elisabeth Blanquet et Evelyne Fischer pour leurs apports dans les calculs de thermodynamiques.

Mes remerciements vont également à tous les membres et collègues du CRPMN, à commencer par Laurent et bien sûr Stéphane mais également Pierre, Rémy, Long, Huy, Alexandru, Codrin et Marie.

Je souhaite avoir une pensée envers ma famille, ma mère, Carine, Virginie, Sébastien, Carla, Hanaée, Liam et Joshua.

Pour finir, je souhaite exprimer ma gratitude à Valérie qui me supporte, dans les deux sens du terme, depuis longtemps et tout particulièrement ces dernier mois.

A mon Père

Table des matières

1. Introduction	1
2. Modèle de gravure du Si(100) dans les plasmas à base de fluor et de chlore : rappels	7
2.1. Définitions, aspects thermodynamiques et rappels	7
2.1.1. Principe de la gravure sèche par voie chimique	7
2.1.2. Formation des produits de réaction volatils	8
2.1.3. Approche de la modélisation de la gravure du Si dans les plasmas d'halogènes	8
2.2. Modèle de gravure spontanée du Si(100) dans les plasmas à base de fluor ou de chlore	9
2.2.1. Généralités	9
2.2.2. Hypothèses de base du modèle de gravure du Si	9
2.2.3. Mécanisme séquentiel d'adsorption des adatoms d'halogène	10
2.2.4. Adsorption dissociative des molécules	11
2.2.5. Cinétiques d'adsorption des atomes	11
2.2.6. Mécanisme de formation et de désorption des produits de réaction	12
2.2.7. Cinétique de désorption spontanée des produits de réaction volatils	13
2.2.8. Cinétique de gravure spontanée	14
2.3. Modèle de gravure induite du silicium par le bombardement ionique	15
2.3.1. Mode d'action du bombardement ionique en gravure plasma	15
2.3.2. Cinétique de désorption induite par le bombardement ionique	16
2.4. Cinétiques de gravure du Si(100) dans les plasmas à base de fluor ou de chlore	16
2.4.1. Cinétique de désorption totale	16
2.4.2. Cinétique de gravure	17
2.5. Modèle de diffusion de la gravure du silicium	17
2.5.1. Situations réelles de gravure	17
2.5.2. Modèle de diffusion	18
2.5.3. Transition gravure isotrope – gravure anisotrope et cinétiques de gravure	19
2.5.4. Définition et calcul de l'anisotropie de gravure	21
2.6. Généralisation du modèle de gravure du silicium à d'autres systèmes chimiques	22
3. Transposition du modèle de gravure du silicium à la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène	25
3.1. État actuel de la modélisation de la gravure des polymères	25
3.1.1. Généralités sur la combustion et la gravure des polymères	25
3.1.2. Premières données expérimentales sur la gravure des polymères	25
3.1.3. État actuel de la modélisation de la gravure des polymères	30
3.1.4. Effets du bombardement ionique sur la gravure des polymères	33
3.2. Les polymères : des matériaux pas comme les autres	34
3.2.1. Généralités sur les polymères : définitions et principales caractéristiques	34
3.2.2. Propriétés visco-élastiques des polymères	35
3.3. Vers un modèle de gravure prenant en compte la nature des polymères	38
3.3.1. Caractère uni-dimensionnel du modèle de gravure	39
3.3.2. Mécanismes réactionnels de la gravure des polymères : réexamen des données	40
3.3.3. Modèle de gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène	41
3.3.4. Cinétiques de gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène	46
3.3.5. Rôle des UV dans la gravure des polymères en plasma d'oxygène	51
3.4. Conclusion sur la modélisation de la gravure des polymères	53

4. Retombées immédiates de la modélisation et problématiques nouvelles	57
4.1. Retour sur l'interprétation de la dégradation des polymères en volume	57
4.1.1. <i>État actuel des connaissances</i>	57
4.1.2. <i>Interprétation à partir du modèle de gravure</i>	58
4.2. Origine du saut de vitesse de gravure à la température de transition vitreuse	59
4.2.1. <i>État antérieur des investigations</i>	59
4.2.2. <i>Interprétation à partir du modèle de gravure</i>	60
4.3. Problématiques spécifiques à la diversité des polymères en gravure plasma	63
4.3.1. <i>Position du problème</i>	63
4.3.2. <i>Relation entre vitesse de gravure et formulation chimique des polymères</i>	63
4.3.3. <i>Relation entre énergies d'activation et formulation chimique des polymères</i>	65
5. Réacteur de gravure : optimisation des performances en argon et caractérisation des plasmas O₂ et H₂O	73
5.1. Conception, réalisation et mise en œuvre du réacteur de gravure	73
5.1.1. <i>Des plasmas DECR aux plasmas à conditions opératoires étendues</i>	73
5.1.2. <i>Sources élémentaires micro-onde à configuration magnétique tête-bêche</i>	77
5.1.3. <i>Réacteur à sources tête-bêche distribuées : de la conception à la réalisation</i>	80
5.2. Caractérisation des plasmas d'argon et optimisation des performances	81
5.2.1. <i>Caractérisation générale préliminaire en fonction des conditions opératoires</i>	81
5.2.2. <i>Optimisation des performances en fonction des configurations magnétiques</i>	84
5.3. Caractérisation des plasmas à base d'oxygène	89
5.3.1. <i>Caractérisation des plasmas d'oxygène</i>	89
5.3.2. <i>Caractérisation des plasmas de H₂O</i>	93
6. Étude expérimentale de la gravure des polymères en fonction de leur formulation	99
6.1. Procédure expérimentale	99
6.1.1. <i>Caractéristiques des polymères étudiés</i>	99
6.1.2. <i>Élaboration des échantillons</i>	101
6.1.3. <i>Moyens de caractérisation des échantillons</i>	102
6.2. Influence de la formulation chimique des polymères sur leur cinétique de gravure	103
6.2.1. <i>Étude expérimentale des cinétiques de gravure</i>	103
6.2.2. <i>Conclusion sur l'étude</i>	105
6.3. Influence de la formulation chimique des polymères sur leurs énergies d'activation	105
6.3.1. <i>Énergies d'activation en fonction des paramètres plasma</i>	105
6.3.2. <i>Énergies d'activation en fonction de la formulation chimique des polymères</i>	112
6.3.3. <i>Conclusion sur l'étude</i>	116
7. Nouveau procédé de gravure anisotrope des polymères	119
7.1. Procédés de gravure anisotrope des polymères	119
7.1.1. <i>Procédés généraux de gravure anisotrope</i>	119
7.1.2. <i>Procédés de gravure anisotrope des polymères : état de l'art antérieur</i>	120
7.1.3. <i>Choix d'un nouveau procédé</i>	122
7.2. Étude expérimentale de la gravure des polymères dans les plasmas à base de H ₂ O	124
7.2.1. <i>Données et résultats thermodynamiques</i>	124
7.2.2. <i>Étude de la gravure des polymères en plasma de H₂O</i>	126
7.2.3. <i>Analyse des résultats</i>	128

7.3. Gravure profonde des polymères dans les plasmas à base de H ₂ et N ₂	129
7.3.1. <i>Étude expérimentale de la gravure des polymères dans les plasmas à base de H₂ et N₂</i>	129
7.3.2. <i>Hypothèses sur la gravure des polymères dans les plasmas à base de H₂ et N₂</i>	131
7.4. Conclusion sur les procédés de gravure profonde des polymères	132
8. Conclusions et perspectives	135
8.1. Conclusion générale	135
8.2. Perspectives	136
Annexes	
Annexe I	141
Annexe II	147
Annexe III	149
Annexe IV	153
Références	155

1. Introduction

L'interaction des plasmas avec les polymères constitue aujourd'hui une discipline à part entière en raison des très nombreuses applications auxquelles elle conduit, aussi bien au niveau fondamental qu'au niveau applicatif, comme la fonctionnalisation des surfaces des polymères afin de leur conférer des propriétés hydrophiles ou hydrophobes, des propriétés biocides, des fonctions de catalyse, ou encore des propriétés d'adhérence en vue de recevoir un revêtement, ou comme les dépôts par plasma de films de nature organique (ou polymères "plasma") possédant par exemple des caractéristiques physico-chimiques inédites en termes de propriétés électroniques, mécaniques, ou optiques.

Les polymères trouvent aussi, depuis bientôt cinquante ans [1], un champ d'applications très vaste en microélectronique et dans les nanotechnologies. Il est intéressant de rappeler ici que c'est l'introduction de l'implantation ionique pour le dopage des semi-conducteurs qui a été à l'origine de la première utilisation des plasmas dans l'industrie microélectronique : en effet, seuls les plasmas d'oxygène, en substitution aux mélanges sulfo-chromiques bouillants, ont permis l'enlèvement des résines fortement réticulées après implantation.

En effet, les polymères jouent depuis longtemps en microélectronique un rôle incontournable, d'abord avec les résines photo- ou électro-sensibles qui permettent le transfert d'images par lithographie optique ou électronique, et, plus récemment, pour repousser les limites de la miniaturisation et augmenter les vitesses des circuits intégrés, en tant que matériaux nouveaux, comme c'est le cas des matériaux à faible permittivité diélectrique (*low-k dielectrics*). Les films polymère peuvent donc intervenir à différents niveaux dans des opérations de gravure, soit comme masque (*e.g.* développement des résines par plasma, et enlèvement des masques de résine après gravure), soit, plus récemment, comme nouveaux matériaux à graver (*e.g.* gravure des films polymères à faible permittivité diélectrique).

Parmi les opérations de gravure de résines ou de polymères, effectuées généralement dans des plasmas à base d'oxygène, il faut donc distinguer les opérations qui requièrent une gravure aussi isotrope que possible comme les étapes d'enlèvement des résines utilisées comme masques (par exemple après une étape de gravure ou d'implantation ionique), de celles qui requièrent une gravure parfaitement anisotrope où le respect des cotes est primordial comme les étapes de développement des résines par plasma ou de gravure des films diélectriques à faible permittivité. La maîtrise de tels procédés plasma avec des spécifications aussi contradictoires nécessite une compréhension aussi approfondie que possible des mécanismes réactionnels de gravure pouvant intervenir à l'échelle microscopique.

La complexité de l'étude des mécanismes fondamentaux de la gravure des polymères dans les plasmas à base d'oxygène résulte essentiellement du fait que l'on fait interagir des milieux gazeux eux-mêmes complexes avec des matériaux polymérisés de caractéristiques très diversifiées en termes de formulation chimique, de nature des liaisons, de longueur de chaîne, de structure spatiale, et de

propriétés visco-élastiques (température de transition vitreuse, coefficient d'auto-diffusion). Et c'est bien la combinaison de tous ces facteurs qui a rendu particulièrement difficile les premières tentatives de modélisation de la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène.

Les premières études paramétriques de la gravure des polymères utilisant des technologies plasma permettant d'isoler et de mesurer séparément les différentes variables du procédé ont permis de mettre en évidence dans un premier temps les facteurs principaux intervenant dans la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène et leur influence respective sur les cinétiques de gravure [2-5]. Aujourd'hui, il est désormais formellement établi que les principaux paramètres de l'interaction plasmas d'oxygène / polymères sont le flux (ou la concentration) d'oxygène atomique O dans la phase gazeuse, le flux d'ions bombardant la surface, l'énergie de bombardement, et la température de la surface.

Les résultats expérimentaux issus de ces travaux ont ouvert la voie à une modélisation basée sur le modèle de gravure de *Petit et Pelletier* [6-9] du silicium dans les plasmas à base de fluor et de chlore, modèle transposé à la gravure des polymères dans les plasmas à base d'oxygène en supposant une adsorption de type mono-couche de l'oxygène atomique à la surface des films de polymères [3-5].

Toutefois, si cette modélisation a permis de rendre compte des comportements généraux de la gravure des polymères en termes de cinétiques et d'anisotropies de gravure, il a fallu interpréter un certain nombre d'épiphénomènes spécifiques aux polymères, comme ceux liés à la modification de leurs propriétés visco-élastiques en fonction de la température [10-13] en cours de gravure ou à leur transformation sous bombardement ionique [2,3,14]. Par ailleurs, cette toute première modélisation ne prend pas en compte l'implication des photons UV dans la gravure des polymères [15] par le mécanisme de photo-désorption induite des produits de réaction.

Dans ce contexte, mon travail de thèse a parmi ses objectifs de compléter la modélisation de la gravure des polymères, d'une part, en prenant totalement en compte la nature physico-chimique des polymères et, d'autre part, en recherchant l'absence ou l'existence de nouveaux dénominateurs communs entre polymères, par exemple en fonction de leur composition chimique ou de certains effets de température. A partir de ces objectifs à caractère fondamental, la meilleure compréhension des mécanismes de gravure issue de ces études paramétriques permet d'envisager des objectifs à caractère plus appliqué comme la mise au point de procédés plus performants en termes de cinétiques de gravure et de contrôle de l'anisotropie. Dans ce contexte, un dernier objectif de mon travail est l'étude d'un procédé de gravure anisotrope des polymères pouvant déboucher à l'avenir sur la réalisation de filtres polymères pour micro-filtration à partir de films plastiques disponibles dans le commerce.

Mon mémoire de thèse comporte au total huit chapitres incluant l'introduction et la conclusion.

Après ce premier chapitre d'*Introduction*, le *Chapitre 2* décrit le modèle de gravure de *Petit et Pelletier* développé dans le cadre de la gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor et de

chlore. Après quelques définitions et rappels à caractère général sur la gravure sèche et ses aspects thermodynamiques, ce chapitre est donc consacré à la présentation des principales hypothèses de ce modèle de gravure plasma du silicium et au calcul des cinétiques spontanée et induite qui découlent naturellement de ces hypothèses en fonction des paramètres d'interaction entre le plasma et la surface.

Le **Chapitre 3** est consacré à la transposition du modèle de gravure du silicium à la gravure des polymères, principalement dans les plasmas d'oxygène. Après une description des données expérimentales existantes et de l'état actuel de la modélisation de la gravure des polymères, suivie d'un rappel de la nature des polymères et de leurs propriétés visco-élastiques, une modélisation complète est proposée, qui intègre à la fois les données expérimentales disponibles, les hypothèses du modèle de gravure du silicium, la nature profonde des polymères, ainsi que les effets parasites des UV.

L'exploitation de ce modèle de gravure me permet ensuite, dans le **Chapitre 4**, d'une part, d'apporter une explication sur l'origine du saut de cinétique de gravure observée au franchissement de la température de transition vitreuse, et, d'autre part, de poser de nouvelles problématiques sur l'influence de la composition chimique des polymères sur les cinétiques de gravure et, en particulier, sur le rôle de la température dans ces cinétiques. Ces nouvelles problématiques font l'objet des études expérimentales menées dans le **Chapitre 6** en vue de la validation de leurs hypothèses et de la détermination des énergies d'activation des différents mécanismes de gravure spontanée.

Ces études expérimentales sont menées dans un réacteur plasma basé sur le principe de la distribution de sources élémentaires et utilisant de nouvelles sources micro-onde pouvant opérer dans une gamme étendue de conditions opératoires (pression, puissance, fréquence). La description de ces sources, l'optimisation du réacteur dans les plasmas d'argon, et les performances obtenues en argon et les plasmas à base d'oxygène font l'objet du **Chapitre 5**.

La meilleure connaissance des mécanismes réactionnels de gravure des polymères acquise dans le cadre des Chapitres 4 et 6 permettent ensuite d'aborder l'étude de procédés de gravure profonde des polymères dans les plasmas à base d'oxygène, malgré la présence de photons UV aux effets néfastes pour l'obtention de profils de gravure anisotrope. Le **Chapitre 7** propose donc, après une analyse critique des tentatives antérieures dans les plasmas à base d'oxygène (*e.g.* procédés par passivation latérale à partir de mélanges tels que CO/O₂ ou SO₂/O₂), de tester expérimentalement de nouveaux procédés en vue d'obtenir des facteurs de forme élevés.

Mon mémoire s'achève par un dernier chapitre de **Conclusions et Perspectives** qui résume les principaux résultats obtenus au niveau des mécanismes fondamentaux de gravure des polymères et qui décrit quelques perspectives dans les micro-nanotechnologies et au niveau des applications industrielles.

2. Modèle de gravure du Si(100) dans les plasmas à base de fluor et de chlore : rappels	7
2.1. Définitions, aspects thermodynamiques et rappels	7
2.1.1. Principe de la gravure sèche par voie chimique	7
2.1.2. Formation des produits de réaction volatils	8
2.1.3. Approche de la modélisation de la gravure du Si dans les plasmas d'halogènes	8
2.2. Modèle de gravure spontanée du Si(100) dans les plasmas à base de fluor ou de chlore	9
2.2.1. Généralités	9
2.2.2. Hypothèses de base du modèle de gravure du Si	9
2.2.3. Mécanisme séquentiel d'adsorption des adatoms d'halogène	10
2.2.4. Adsorption dissociative des molécules	11
2.2.5. Cinétiques d'adsorption des atomes	11
2.2.6. Mécanisme de formation et de désorption des produits de réaction	12
2.2.7. Cinétique de désorption spontanée des produits de réaction volatils	13
2.2.8. Cinétique de gravure spontanée	14
2.3. Modèle de gravure induite du silicium par le bombardement ionique	15
2.3.1. Mode d'action du bombardement ionique en gravure plasma	15
2.3.2. Cinétique de désorption induite par le bombardement ionique	16
2.4. Cinétiques de gravure du Si(100) dans les plasmas à base de fluor ou de chlore	16
2.4.1. Cinétique de désorption totale	16
2.4.2. Cinétique de gravure	17
2.5. Modèle de diffusion de la gravure du silicium	17
2.5.1. Situations réelles de gravure	17
2.5.2. Modèle de diffusion	18
2.5.3. Transition gravure isotrope – gravure anisotrope et cinétiques de gravure	19
2.5.4. Définition et calcul de l'anisotropie de gravure	21
2.6. Généralisation du modèle de gravure du silicium à d'autres systèmes chimiques	22

2. Modèle de gravure du Si(100) dans les plasmas à base de fluor et de chlore : rappels

Comme mentionné dans l'introduction, la modélisation de la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène s'appuie sur le modèle de gravure du silicium de *Petit et Pelletier* dans les plasmas à base de fluor et de chlore. C'est ce modèle qui a été transposé tel quel au cas de la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène et ensuite validé expérimentalement dans le cadre du travail de thèse de Olivier Joubert [16]. Aussi, on se limitera donc dans ce chapitre à une simple présentation du modèle de gravure du silicium en vue de sa transposition, dans le chapitre suivant, au cas de la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène.

Le modèle de gravure du Si(100) dans les plasmas à base de fluor et de chlore a été développé par Brigitte Petit et Jacques Pelletier en 1985 dans le cadre de la thèse de Brigitte Petit [17]. Il s'appuie sur un certain nombre d'hypothèses à partir desquelles sont déduites la cinétique de gravure chimique spontanée et celle induite par le bombardement ionique.

2.1. Définitions, aspects thermodynamiques et rappels

2.1.1. Principe de la gravure sèche par voie chimique

A l'inverse des procédés de dépôt qui consistent à faire croître des matériaux à la surface d'un substrat, les procédés de gravure sont basés sur l'ablation de matière. Alors qu'en gravure humide, l'ablation de matière résulte de la réaction entre la surface du matériau à graver et une phase liquide, l'ablation de matière par voie sèche résulte de la réaction entre la surface du matériau et les espèces présentes dans la phase gazeuse en contact avec cette surface.

Parmi les mécanismes de gravure sèche, on peut identifier les mécanismes de gravure par voie purement physique ou mécanique comme l'évaporation, l'ablation laser, ou la pulvérisation par bombardement ionique et les mécanismes de gravure par voie chimique où l'ablation de matière résulte de la formation de produits de réactions volatils entre la surface à graver et les espèces chimiques actives (molécules, atomes, radicaux, ions) présentes dans la phase gazeuse (gaz ou plasma). Les produits de réaction volatils ainsi formés peuvent ensuite être évacués par pompage au fur et à mesure de leur formation.

Il en résulte qu'une condition nécessaire à la gravure sèche par voie chimique d'un matériau donné est l'existence de produits de réaction volatils à la température de travail. Ainsi, le silicium forme de nombreux composés volatils comme SiF_4 , SiCl_4 , SiBr_4 ou encore SiH_4 . En l'absence de produits de réaction volatils, il n'y a pas gravure et 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).

2.1.2. Formation des produits de réaction volatils

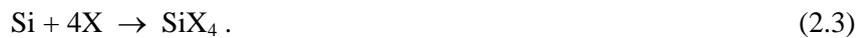
Si l'existence de produits de réaction volatils est une condition nécessaire à la gravure sèche par voie chimique, elle ne constitue pas une condition suffisante. Ainsi, bien que la pression de vapeur saturante du silane SiH_4 soit supérieure à celle du tétrafluorure de silicium SiF_4 , c'est-à-dire bien que le SiH_4 soit plus volatil que SiF_4 , la gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor est très rapide alors qu'elle est pratiquement nulle dans les plasmas d'hydrogène. Cela tient au fait que, dans les conditions opératoires de gravure, l'hydrogène ne réagit pas avec le silicium pour former SiH_4 . En effet, l'étude thermodynamique du système Si / H_2 montre que, dans les conditions opératoires de gravure [18], l'état final stable du système est Si et H_2 et non SiH_4 puisque, à l'équilibre thermodynamique :



Ainsi, en plasma d'hydrogène, le schéma réactionnel le plus probable est donc :



En revanche, dans les plasmas à base d'halogène X (par exemple, fluor ou chlore), l'étude thermodynamique des systèmes Si / X montre bien que SiX_4 est le produit de réaction final stable du système issu de la réaction complète entre le silicium et 4 atomes X d'halogène, soit :



On vérifie ainsi sur ces deux exemples simples que la probabilité de formation d'un produit de réaction volatil est d'autant plus élevée que sa stabilité chimique est grande. Cependant, si l'étude thermodynamique d'un système chimique permet d'en établir l'état final, il ne renseigne en rien sur la cinétique réactionnelle menant à cet état final, d'où l'importance de la détermination expérimentale de ces cinétiques.

2.1.3. Approche de la modélisation de la gravure du Si dans les plasmas d'halogènes

Parmi les espèces actives d'un plasma de gravure à base d'halogène, il faut prendre en compte, d'une part, les espèces chimiques réactives présentes dans le plasma, principalement, les espèces atomiques X , et, d'autre part, les ions positifs du plasma qui, après accélération vers la surface à graver, peuvent apporter une assistance à la gravure chimique et lui conférer ainsi une certaine anisotropie.

Pour la présentation du modèle de gravure du silicium de *Petit et Pelletier*, on procédera par étape, en prenant dans un premier temps uniquement en compte les espèces chimiques réactives dans le calcul de la cinétique de gravure (**gravure spontanée**), puis, dans un second temps, en montrant comment la cinétique de **gravure induite** par le bombardement ionique s'ajoute à celle de la gravure spontanée.

Après un certain nombre de généralités, on rappellera les **hypothèses de base du modèle** et on en déduira les mécanismes physico-chimiques se déroulant à la surface (100) du silicium et les cinétiques de gravure correspondantes.

2.2. Modèle de gravure spontanée du Si(100) dans les plasmas à base de fluor ou de chlore

2.2.1. Généralités

De manière générale, la gravure plasma est parfaitement résumée par la réaction complète décrite dans l'Équ. (2.3) où le membre de gauche correspond à l'adsorption des atomes d'halogène X à la surface du silicium et celui de droite à la formation et la désorption des produits de réaction volatils SiX_4 . Si l'on admet que ce sont ces deux mécanismes qui gouvernent la gravure du silicium, on peut alors écrire, en régime permanent, que le flux v des atomes d'halogène X adsorbés sur le silicium est égal au flux ρ des atomes d'halogène désorbés sous forme du produit de réaction SiX_4 , soit :

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

où θ est le taux de recouvrement en adatoms d'halogène à la surface du silicium défini comme le rapport de la densité σ de sites d'adsorption du silicium occupés par des atomes d'halogène à la densité totale de sites de chimisorption de la surface Si(100) considérée dans le modèle, soit :

$$\theta = \sigma / \sigma_0 . \quad (2.5)$$

Comme, de manière générale, le flux adsorbé $v(\theta)$ est, *a priori*, une fonction décroissante du taux de recouvrement θ et le flux désorbé $\rho(\theta)$ une fonction croissante de ce taux de recouvrement, la valeur du taux de recouvrement θ est donc parfaitement déterminée par l'Équ. (2.4). Toutefois, établir cette équation du bilan du taux de recouvrement nécessite de pouvoir calculer les expressions des flux d'adsorption et de désorption des adatoms X à la surface du Si(100) et donc d'en connaître parfaitement les mécanismes.

2.2.2. Hypothèses de base du modèle de gravure du Si

Le modèle de gravure de *Petit et Pelletier* relatif à la gravure du Si dans les plasmas à base de fluor et de chlore s'appuie sur deux hypothèses fondamentales.

1) La première est l'existence d'**interactions répulsives fortes** entre atomes d'halogènes adsorbés (adatoms X) à la surface du silicium en positions de proches voisins. Ces interactions, qui résultent du caractère très électronégatif des halogènes, sont supposées fortes si l'énergie d'interaction ε est telle que $\varepsilon > kT$ où k est la constante de Boltzmann et T la température de surface.

2) La seconde hypothèse, la **diffusion des adatoms en surface**, permet aux adatoms adsorbés au hasard sur les sites d'adsorption restés disponibles à la surface du Si de se positionner de façon à minimiser les interactions répulsives entre voisins.

Comme on va le voir, ces deux hypothèses vont entraîner des conséquences très importantes sur les mécanismes réactionnels d'adsorption des espèces réactives et de désorption des produits de réaction et donc sur leurs cinétiques.

2.2.3. Mécanisme séquentiel d'adsorption des adatoms d'halogène

Le processus d'adsorption est fortement influencé par l'existence d'interactions répulsives fortes entre adatoms X et il conduit, comme on va le montrer, à un mécanisme séquentiel d'adsorption lorsque le taux de recouvrement augmente.

Dans le cas de l'adsorption sur la surface Si(100) du silicium, chaque atome de silicium de la surface possède deux sites d'adsorption (correspondant chacun à une liaison pendante) comme indiqué sur la Fig. 2.1. En raison des fortes interactions répulsives entre adatoms d'halogène X, ils évitent, dans une première étape, de se positionner sur deux atomes de Si proches voisins sur la surface. Cela n'est possible que tant que le taux de recouvrement θ de la surface en adatoms X reste inférieur à $1/4$ ($\theta < 1/4$). On aboutit ainsi, pour $\theta = 1/4$, à une couche parfaitement ordonnée SiX-Si-SiX-Si (cf. Fig. 2.1). Si le recouvrement augmente, les adatoms d'halogène, dans une seconde étape évitent de se positionner sur un même atome de Si et on aboutit, pour $\theta = 1/2$, à une couche parfaitement ordonnée SiX-SiX-SiX-SiX. Si le taux de recouvrement continue à augmenter, les étapes 3 et 4 (cf. Fig. 2.1) aboutissent chacune à des couches ordonnées SiX-SiX₂-SiX-SiX₂ et SiX₂-SiX₂-SiX₂-SiX₂ respectivement pour les taux de recouvrement $\theta = 3/4$ et $\theta = 1$. A ce dernier niveau de recouvrement, toutes les liaisons pendantes à la surface du Si(100) sont occupées par des adatoms X.

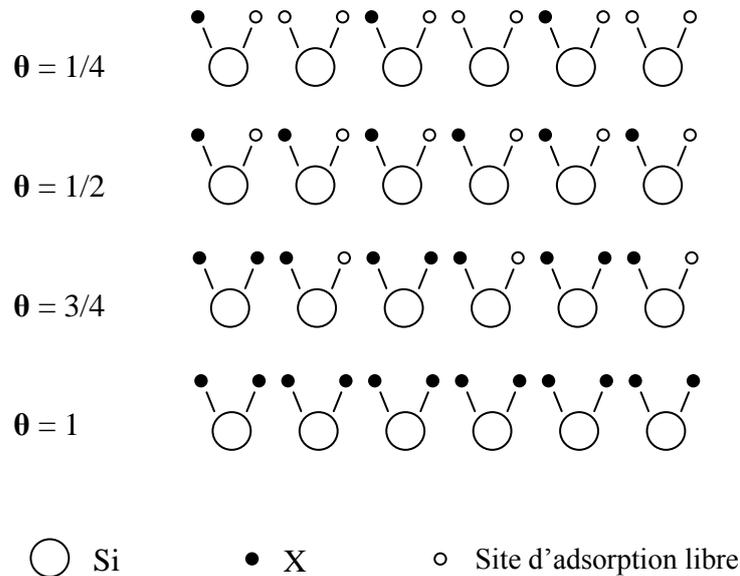


Figure 2.1. Mécanisme séquentiel d'adsorption en fonction du taux de recouvrement θ en adatoms d'halogènes X sur la surface Si(100) du silicium.

A ce stade de recouvrement, deux cas peuvent se présenter : i) soit les adatoms X ne peuvent pas pénétrer dans le réseau cristallin du silicium, ce qui est le cas pour le chlore, et, dans ce cas, l'adsorption du chlore sature pour le taux de recouvrement $\theta = s = 1$ correspondant à une monocouche, où s est le nombre de couches accessibles. Ce type d'adsorption, limitée à la couche

superficielle, constitue un mécanisme d'**adsorption mono-couche** ; ii) soit les adatoms X peuvent pénétrer dans le réseau cristallin du silicium, ce qui est le cas pour le fluor, et, dans ce cas, il n'y a pas saturation de l'adsorption ($s \rightarrow \infty$) et le taux de recouvrement peut prendre des valeurs très supérieures à la mono-couche ($\theta > 1$). Les atomes de fluor peuvent alors rompre les liaisons arrière entre atomes de silicium et former des liaisons de chimisorption avec les atomes de Si des sous-couches successives. Ce second type d'adsorption constitue un mécanisme d'**adsorption multi-couches**.

Le mécanisme d'adsorption séquentiel des adatoms d'halogène résultant des interactions répulsives fortes entre adatoms ainsi que du caractère mono-couche ou multi-couches de l'adsorption va entraîner des conséquences importantes sur les cinétiques d'adsorption des espèces moléculaires ou atomiques présentes dans la phase gazeuse du plasma.

2.2.4. Adsorption dissociative des molécules

De manière générale, la chimisorption des molécules sur les surfaces est dissociative, comme c'est le cas, par exemple, du chlore moléculaire Cl_2 sur le silicium. Elle nécessite donc, pour s'accomplir, deux sites d'adsorption vides en positions de proches voisins au point de contact de la molécule avec la surface. Ainsi, à la surface Si(100) du silicium, en s'appuyant sur la Fig. 2.1, on vérifie que, au-delà du taux de recouvrement $\theta = 1/2$, il n'est plus possible de trouver deux sites vides en positions de proches voisins (hypothèse d'interactions répulsives fortes), d'où une cinétique d'adsorption nulle. Pour aller au-delà de $\theta = 1/2$, c'est-à-dire jusqu'à la saturation ($\theta = 1$), il faut alors chauffer la surface jusqu'à $kT \sim \varepsilon$ afin de créer du désordre dans la phase adsorbée et ainsi détruire l'ordre à courte distance instauré par les interactions répulsives entre adatoms proches voisins.

En revanche, comme l'adsorption du chlore sous forme atomique ne requiert qu'un seul site d'adsorption, l'adsorption de Cl peut donc se poursuivre jusqu'à saturation de la surface Si(100), c'est-à-dire jusqu'au taux de recouvrement $\theta = s = 1$ (couche superficielle SiCl_2 complète). Une conséquence importante est que, dans un plasma de chlore, et plus généralement un plasma à base d'halogène, contenant à la fois des espèces atomiques et moléculaires, l'adsorption prépondérante des atomes de chlore, et plus généralement des atomes X d'halogène, au-delà du taux de recouvrement $\theta = 1/2$, bloque l'adsorption dissociative des molécules de chlore Cl_2 , et plus généralement celle des molécules à base d'halogènes, dont la cinétique d'adsorption devient nulle.

2.2.5. Cinétiques d'adsorption des atomes

Si la cinétique d'adsorption des espèces réactives d'un plasma se limite à la seule adsorption des espèces atomiques présentes dans la phase gazeuse du plasma, le calcul du flux $v(\theta)$ des espèces réactives adsorbées est donc considérablement simplifiée.

Le flux ϕ_X d'atomes d'halogène X issus du plasma arrivant sur une surface de silicium est égal au flux aléatoire :

$$\phi_x = \frac{n_x \langle v_x \rangle}{4} \quad (2.6)$$

où n_x représente la concentration des atomes X dans le plasma et

$$\langle v_x \rangle = \left(\frac{8 k T_x}{\pi m_x} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

est la vitesse moyenne des atomes X, m_x leur masse et T_x leur température. Lorsqu'un atome X arrive sur un site déjà occupé de la surface, sa probabilité d'adsorption est nulle. En revanche, s'il arrive sur un site d'adsorption vacant, sa probabilité d'adsorption est alors égale au coefficient de collage c_0 ($0 < c_0 < 1$). La partie de flux aléatoire qui peut être adsorbée est alors proportionnelle à la fraction de sites d'adsorption vides (ou vacants), c'est-à-dire proportionnelle à $(1 - \theta)$ dans le cas d'une adsorption de type 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. Compte tenu des Équs. (2.6) et (2.7), le flux adsorbé $v(\theta)$ prend alors la forme générale :

$$\begin{aligned} v(\theta) &= \phi_x c_0 \left(\frac{s - \theta}{s} \right) = \frac{n_x \langle v_x \rangle}{4} c_0 \left(\frac{s - \theta}{s} \right) \\ &= n_x \left(\frac{k T_x}{2 \pi m_x} \right)^{1/2} c_0 \left(\frac{s - \theta}{s} \right) = \frac{c_0}{(2 \pi m_x k T_x)^{1/2}} p_x \left(\frac{s - \theta}{s} \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

où p_x est la pression partielle des atomes d'halogène dans le plasma (loi des gaz parfaits). Cette Équ. (2.8) peut s'exprimer sous la forme simplifiée :

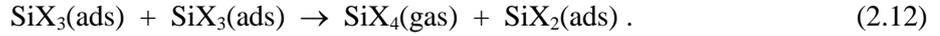
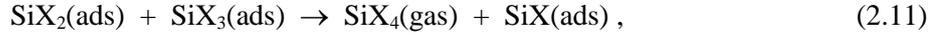
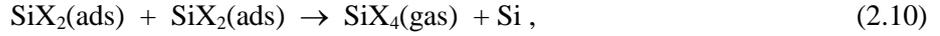
$$v(\theta) = \kappa p_x \left(\frac{s - \theta}{s} \right) \quad (2.9)$$

où κ est une constante d'adsorption. On vérifie bien sur les Équs. (2.8) et (2.9) que le flux adsorbé $v(\theta)$ est une fonction décroissante du taux de recouvrement θ . Deux cas extrêmes à considérer sont l'adsorption de type mono-couche ($s = 1$) qui correspond au modèle d'adsorption de Langmuir, et l'adsorption de type multi-couches avec s infini ($s \rightarrow \infty$) qui correspond au modèle d'adsorption de Brunauer-Emmet-Teller [6] (modèle B.E.T.). Dans ce dernier cas asymptotique, le flux adsorbé est tout simplement proportionnel à la pression partielle ou à la concentration des atomes d'halogène X dans le plasma.

2.2.6. Mécanisme de formation et de désorption des produits de réaction

Le calcul des cinétiques de désorption des adatoms X sous forme de produits de réaction nécessite de connaître les mécanismes réactionnels de surface conduisant à la formation des produits de réaction volatils SiX_4 . Selon le modèle de gravure spontanée proposé par *Petit et Pelletier* [6-8], la formation

de SiX_4 résulte de réactions bi-moléculaires entre **espèces adsorbées** SiX_2 (et/ou SiX_3 dans le cas du fluor) en **positions de proches voisins** (mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood) suivant les réactions :



Ce mode de formation des produits de réaction volatils, via des états précurseurs (ou intermédiaires), constitue un mécanisme de désorption associative (mécanisme inverse de la chimisorption dissociative) dont la cinétique est, de manière générale, gouvernée par **activation thermique**.

Selon le mécanisme d'adsorption séquentiel schématisé sur la Fig. 2.1, la formation de SiX_4 (SiF_4 ou SiCl_4) par réaction entre deux groupes SiX_2 adsorbés en positions de proches voisins requiert un taux de recouvrement θ supérieur à un taux de recouvrement seuil (ou recouvrement critique) $\theta_c = 3/4$. Au-dessous de ce recouvrement, il ne peut y avoir formation de produits de réaction, d'où une cinétique de gravure forcément nulle. Ce résultat permet d'expliquer de manière très simple l'absence de gravure du silicium en présence uniquement de chlore moléculaire Cl_2 [19] : en effet, toujours d'après la Fig. 2.1, l'adsorption du chlore moléculaire Cl_2 (en l'absence d'activation plasma de la phase gazeuse) sur la surface Si(100) est stoppée lorsque le taux de recouvrement atteint la valeur $\theta = 1/2$ alors que la formation de SiCl_4 à partir de deux groupes SiCl_2 en positions de proches voisins ne peut s'amorcer qu'à partir du taux de recouvrement critique $\theta_c = 3/4$, d'où une cinétique de gravure nulle du Si dans du chlore gazeux Cl_2 . En plasma, l'adsorption du chlore atomique Cl produit dans la phase gazeuse permet de poursuivre l'adsorption de chlore au-delà de $\theta = 1/2$ jusqu'à la saturation ($\theta = 1$), de dépasser le taux de recouvrement critique θ_c , et donc de graver le silicium.

2.2.7. Cinétique de désorption spontanée des produits de réaction volatils

Si l'on considère que le produit de réaction final de la gravure du silicium par les halogènes SiX_4 (SiF_4 ou SiCl_4) est obtenu par réaction de surface entre deux groupes SiX_2 adsorbés en positions de proches voisins, on peut conclure que le flux de produits de réaction SiX_4 désorbé (et donc la vitesse de gravure du Si) est proportionnel à la densité de paires SiX_2 - SiX_2 (groupes SiX_2 en positions de proches voisins) à la surface du silicium, c'est-à-dire au taux de recouvrement $\theta_{\text{SiX}_2\text{-SiX}_2}$ en paires SiX_2 - SiX_2 (Fig. 2.1). Par conséquent, au-dessous du taux de recouvrement critique θ_c , le flux $\rho_s(\theta)$ d'adatoms X désorbés de manière spontanée sous forme de produits de réaction SiX_4 est nul :

$$\theta < \theta_c \quad \rho_s(\theta) = 0 , \quad (2.13)$$

tandis qu'au-dessus du recouvrement critique θ_c (voir Fig. 2.1), ce flux varie linéairement avec le taux de recouvrement θ en adatoms X, soit :

$$\theta > \theta_c \quad \rho_s(\theta) = \frac{\sigma_0(\theta - \theta_c)}{\tau} \quad (2.14)$$

où σ_0 est la densité de sites d'adsorption dans une mono-couche et τ le temps d'adsorption des adatoms X avant désorption spontanée sous forme de SiX_4 par réaction entre deux groupes SiX_2 en positions de proches voisins. Si R est l'énergie d'activation de cette réaction de désorption associative, le temps d'adsorption d'un adatome X s'exprime simplement par :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{R}{kT}\right) \quad (2.15)$$

où τ_0 est un terme pré-exponentiel constant et T la température de la surface.

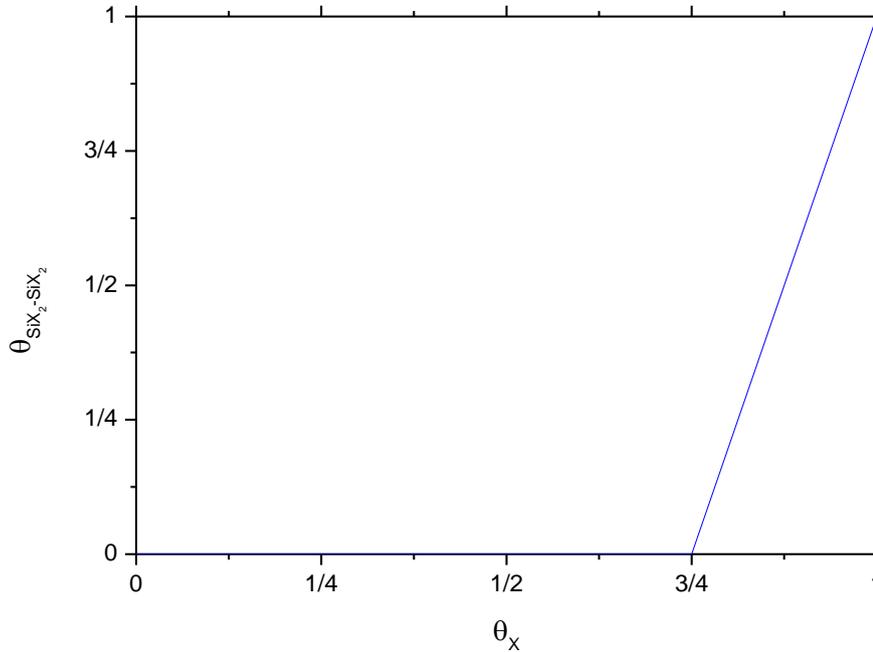


Figure 2.2. Taux de recouvrement $\theta_{\text{SiX}_2\text{-SiX}_2}$ en paires $\text{SiX}_2\text{-SiX}_2$ en fonction du taux de recouvrement θ en adatoms d'halogène X sur la surface Si(100) du silicium.

2.2.8. Cinétique de gravure spontanée

A partir des expressions de $v(\theta)$ et $\rho(\theta)$ obtenues précédemment de manière indépendante, il est possible de résoudre l'Équ. 2.4 décrivant le bilan des flux d'atomes d'halogène X à la surface Si(100) du silicium en l'absence de bombardement ionique ($\rho(\theta) = \rho_s(\theta)$). En fonction de la valeur du taux de recouvrement θ par rapport au taux de recouvrement critique θ_c , l'Équ. (2.4), compte tenu des Équs. (2.9) et (2.14), s'écrit alors, en régime permanent :

$$\theta < \theta_c \quad v(\theta) = \rho(\theta) = \rho_s(\theta) = 0, \quad (2.16)$$

$$\theta > \theta_c \quad v(\theta) = \kappa p_x \left(\frac{s - \theta}{s} \right) = \rho(\theta) = \frac{\sigma_0(\theta - \theta_c)}{\tau} . \quad (2.17)$$

Bien entendu, pour $\theta < \theta_c$, la vitesse de gravure est nulle. Pour $\theta > \theta_c$, l'Équ. (2.17) permet de calculer la valeur de θ à l'équilibre, valeur qui, reportée dans l'expression de $\rho(\theta)$, fournit le flux d'atomes X désorbés sous forme de produits de réaction volatils SiX_4 . Sachant que le flux de silicium correspondant extrait de la surface de silicium est le quart de celui des atomes d'halogène, soit :

$$n_{\text{Si}} V_{\text{Si}} = \frac{\rho(\theta)}{4} . \quad (2.18)$$

On en déduit immédiatement la vitesse de gravure V_{Si} du silicium :

$$V_{\text{Si}} = \frac{\rho(\theta)}{4 n_{\text{Si}}} = C \rho(\theta) \quad (2.19)$$

où le coefficient C inclut la stœchiométrie des produits de réaction et la densité n_{Si} des atomes de Si dans le silicium massif.

2.3. Modèle de gravure induite du silicium par le bombardement ionique

2.3.1. Mode d'action du bombardement ionique en gravure plasma

Dans un environnement plasma, outre la dissociation des molécules déjà abordée dans le modèle de gravure spontanée, la production d'espèces excitées, qui peut augmenter de façon significative les coefficients de collage des espèces polyatomiques, et surtout la production d'ions, qui permet le bombardement ionique des surfaces, sont responsables de l'augmentation significative des vitesses de gravure. En particulier, le bombardement ionique peut induire des effets de synergie très importants avec les espèces réactives responsables de la gravure [19].

Comme suggéré initialement par Flamm et Donnelly [20], l'accroissement de la cinétique de gravure sous bombardement ionique est dû à l'accroissement de la cinétique de formation et désorption des produits de réaction volatils entraînant ainsi une forte diminution du taux de recouvrement θ et l'augmentation corrélative de la cinétique d'adsorption selon l'Équ. (2.4).

Le mode d'action du bombardement ionique, caractérisé par la densité de courant et l'énergie des ions, et, en second lieu, par la nature atomique ou moléculaire des ions et de leur masse, réside essentiellement dans le transfert de quantité de mouvement des ions aux atomes de la surface à graver et aux adatoms qui y sont adsorbés. Aux énergies de bombardement ionique de l'ordre ou inférieures à la centaine d'eV (où les effets de pulvérisation directe peuvent être négligés), les ions produisent autour de leur point d'impact des déplacements d'atomes et d'espèces adsorbées à l'origine d'un ensemble de réactions chimiques conduisant à la formation de produits de réaction volatils et à leur

désorption. Dans le cas de la gravure du silicium, comme suggéré par Chuang [21], deux groupes SiX_2 (ou SiX_3) déjà en position de proches voisins peuvent immédiatement réagir sous impact ionique et désorber sous forme de produit de réaction SiX_4 . De même, des groupes SiX_2 qui ne sont pas en position de proches voisins peuvent le devenir, réagir et désorber sous forme de produit de réaction SiX_4 . A plus haute énergie, dans le cas de faibles taux de recouvrement, des groupes SiX_x ($x < 4$) peuvent aussi désorber directement sous impact ionique.

2.3.2. Cinétique de désorption induite par le bombardement ionique

Comme pour la pulvérisation directe (purement physique) supposée ici négligeable par rapport à la gravure chimique induite, la cinétique de gravure induite par le bombardement ionique peut être supposée proportionnelle à la densité de courant j du bombardement ionique. De même, on peut admettre que le flux d'atomes d'halogène X désorbés sous forme de produits de réaction volatils est aussi proportionnel à leur densité $\sigma = \sigma_0\theta$ sur la surface. En termes de collisions, le flux d'atomes d'halogène désorbés 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 atomes d'halogène adsorbés sur la surface (cibles) que multiplie une section efficace b de collisions. Comme, en pratique, on mesure directement la densité de courant d'ions, le flux $\rho_i(\theta)$ d'atomes d'halogène X désorbés sous forme induite par le bombardement ionique peut donc s'exprimer sous la forme :

$$\rho_i(\theta) = \frac{j b \sigma_0 \theta}{e} = \eta j \sigma_0 \theta \quad (2.20)$$

où $\eta = b / e$ est une constante de réaction atomique qui, tout comme la section efficace b , dépend de la masse et du numéro atomique des ions, augmente avec l'énergie des ions, et qui inclut aussi la stœchiométrie des produits de réaction volatils désorbés.

2.4. Cinétique de gravure du Si(100) dans les plasmas à base de fluor ou de chlore

2.4.1. Cinétique de désorption totale

A ce stade du calcul, il est primordial de comprendre comment les cinétiques de désorption spontanée et de désorption induite se combinent et de vérifier si la cinétique de gravure spontanée calculée en l'absence de bombardement ionique est modifiée de façon significative par le bombardement ionique. Pour cela, il est nécessaire de calculer certains ordres de grandeur caractéristiques tels que la fréquence des impacts ioniques par atome de la surface.

Si l'on considère que, de manière générale, les densités d'atomes à la surface des matériaux est de l'ordre de 10^{15} atomes/cm², chaque atome de la surface subit moins de 10 impacts par seconde lorsque la surface est soumise à un flux de bombardement ionique de 1 mA/cm² (flux de $6,25 \times 10^{15}$ ions/cm²). Par ailleurs, si l'on considère qu'un impact ionique qui dure 10^{-14} s déclenche sur la surface des

oscillations de période de 10^{-13} s (inverse de la fréquence des phonons) et que le temps de relaxation de la surface vers l'équilibre peut être estimé à une dizaine d'oscillations, la durée totale de la perturbation locale créée par un impact ionique est de l'ordre de 10^{-12} s. Il en résulte, d'une part, que deux impacts ioniques successifs en chaque point de la surface sont des événements indépendants, et, d'autre part, que, entre deux impacts, chacun d'une durée infinitésimale de 10^{-12} s, et séparés de plus d'un dixième de seconde, l'adsorption et la désorption spontanée ne sont pas perturbées par le bombardement ionique et se déroulent normalement.

Il résulte de ce calcul d'ordres de grandeur que, en présence de bombardement ionique, la **cinétique de désorption spontanée s'ajoute telle quelle à la cinétique de gravure induite** par le bombardement ionique. L'équation de bilan des adatoms X à la surface du silicium (Équ. 2.4) peut donc s'écrire :

$$v(\theta) = \rho(\theta) = \rho_s(\theta) + \rho_i(\theta) . \quad (2.21)$$

2.4.2. Cinétique de gravure

Dans le cas de la gravure du Si(100) dans les plasmas à base de fluor ou de chlore, l'équation de bilan (2.21) s'écrit, compte tenu des Équs. (2.16), (2.17), et (2.20) :

$$\theta < \theta_c \quad \kappa p_x \left(\frac{s-\theta}{s} \right) = \rho_s(\theta) + \rho_i(\theta) = 0 + \eta j \sigma_0 \theta , \quad (2.22)$$

$$\theta > \theta_c \quad \kappa p_x \left(\frac{s-\theta}{s} \right) = \rho_s(\theta) + \rho_i(\theta) = \frac{\sigma_0 (\theta - \theta_c)}{\tau} + \eta j \sigma_0 \theta . \quad (2.23)$$

Les Équs. (2.22) et (2.23) permettent de calculer dans chaque cas la valeur de θ à l'équilibre, valeur qui, reportée dans $\rho(\theta)$, permet de calculer (Équ. 2.19) la vitesse de gravure du Si(100) dans les plasmas à base de fluor ($s \rightarrow \infty$) et les plasmas de chlore ($s = 1$).

2.5. Modèle de diffusion de la gravure plasma du silicium

2.5.1. Situations réelles de gravure

De manière très générale, les opérations de gravure sont effectuées dans des plasmas non uniformes en termes de flux d'espèces neutres réactives ou de flux de bombardement ionique, et sur des plaquettes présentant des densités et des dimensions de motifs très irrégulières aux niveaux microscopique et macroscopique (*e.g.* effets de bord, effets de "remplissage", de "densification" ou de "charge" appelés aussi "loading effects", effets de charges électriques, etc...). De plus, les cas de gravure concrets présentent généralement (voir Fig. 2.3) 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). De telles situations génèrent inévitablement sur les surfaces des

gradients de densités d'espèces adsorbées (ou gradients de taux de recouvrement) qui, compte tenu de l'hypothèse de diffusion du modèle de gravure, engendrent sur la surface des flux de diffusion des espèces adsorbées.

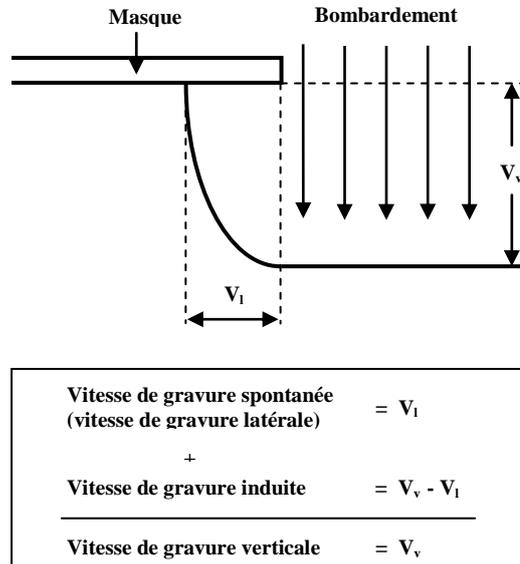


Figure 2.3. Schéma de gravure plasma effectuée pendant une unité de temps (e.g. la minute). Le fond de gravure est soumis au bombardement ionique (gravure induite + gravure spontanée) tandis que les parois latérales sont protégées du bombardement ionique par le masque (gravure spontanée). Définition des différentes composantes de vitesse de gravure et leurs relations.

2.5.2. Modèle de diffusion

Les situations de gravure décrites précédemment imposent 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 des adatoms en un point donné de la surface sont contrôlés par leur flux de diffusion en surface. Dans le cas le plus général, l'équation du bilan de taux de recouvrement à une dimension de ce modèle de diffusion peut s'écrire :

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

où D est la constante de diffusion et x une coordonnée de la surface. En régime permanent, l'Équ. (2.24) prend la forme suivante :

$$\frac{\partial \left(D \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)}{\partial x} + v(\theta) - \rho(\theta) = 0 \quad (2.25)$$

Bien entendu, dans le cas général, la modélisation de la gravure nécessite la résolution de l'équation de diffusion, essentiellement par voie numérique.

Toutefois, l'Équ. 2.25 se simplifie considérablement si l'on considère que la gravure est effectuée sur des **motifs de grandes dimensions** (pas d'effet bi-dimensionnel) et que l'**épaisseur gravée est petite par rapport aux dimensions des motifs et à la longueur de diffusion des adatoms en surface**. Il est à noter que ces hypothèses sont toujours valides en début de gravure (épaisseur de gravure nulle). Avec ces hypothèses, le taux de recouvrement θ , dont la valeur est proche de celle calculée sur le fond de gravure, peut être considéré comme uniforme sur le fond de gravure et sur les parois latérales. Avec l'hypothèse d'un taux de recouvrement uniforme, le terme de diffusion de l'Équ. (2.25) s'annule et on est alors ramené aux Équs. (2.22) et (2.23).

2.5.3. Transition gravure isotrope – gravure anisotrope et cinétiques de gravure

Dans le cadre des hypothèses précédentes, le calcul du taux de recouvrement θ s'effectue à partir des Équs. (2.22) et (2.23) en considérant le fond du motif qui est soumis au bombardement ionique. La cinétique de gravure comporte dans ce cas une composante de gravure induite par le bombardement ionique, et une composante de gravure spontanée si le taux de recouvrement θ à l'équilibre est supérieur au recouvrement critique θ_c ($\theta > \theta_c$). Les valeurs de taux de recouvrement obtenues à partir des Équs. (2.22) et (2.23) sont respectivement données par :

$$\theta < \theta_c \quad \theta = \frac{\kappa p_x}{\frac{\kappa p_x}{s} + \eta j \sigma_0} \quad , \quad (2.26)$$

$$\theta > \theta_c \quad \theta = \frac{\kappa p_x + \frac{\sigma_0 \theta_c}{\tau}}{\frac{\kappa p_x}{s} + \eta j \sigma_0 + \frac{\sigma_0}{\tau}} \quad . \quad (2.27)$$

Ces deux équations montrent que le taux de recouvrement θ diminue lorsque la pression partielle d'atomes d'halogène diminue ou lorsque l'intensité du bombardement ionique ηj croît, c'est-à-dire lorsque la densité de courant et/ou l'énergie du bombardement ionique augmentent. Lorsque le taux de recouvrement devient inférieur au taux de recouvrement critique ($\theta < \theta_c$), la composante de gravure spontanée (gravure latérale) devient nulle et la gravure devient parfaitement anisotrope. On observe donc une **transition gravure isotrope – gravure anisotrope** pour le taux de recouvrement critique θ_c .

Par conséquent (cf. Fig. 2.3), si $\theta < \theta_c$, la vitesse de gravure latérale V_L , égale à la vitesse de gravure spontanée, est nulle, et la vitesse de gravure verticale V_V est égale à la seule vitesse de gravure induite par le bombardement ionique. Compte tenu des Équs. (2.19), (2.22), et (2.26), les expressions de V_L et V_V peuvent s'écrire sous la forme :

$$\theta < \theta_c \quad V_L = C \rho_s(\theta) = 0, \quad (2.28)$$

$$\theta < \theta_c \quad V_V = C(0 + \rho_i(\theta)) = C \frac{\kappa p_x \eta j \sigma_0}{\frac{\kappa p_x}{s} + \eta j \sigma_0}. \quad (2.29)$$

Si $\theta > \theta_c$, la vitesse de gravure latérale V_L est égale à la vitesse de gravure spontanée, et la vitesse de gravure verticale V_V est égale à la somme des vitesses de gravure spontanée et induite par le bombardement ionique. Compte tenu des Équs. (2.19), (2.23), et (2.27), les expressions de V_L et V_V peuvent s'écrire sous la forme :

$$\theta > \theta_c \quad V_L = C \rho_s(\theta) = C \frac{\sigma_0}{\tau} \left[\frac{\kappa p_x \left(1 - \frac{\theta_c}{s}\right) - \eta j \sigma_0 \theta_c}{\frac{\sigma_0}{\tau} + \eta j \sigma_0 + \frac{\kappa p_x}{s}} \right], \quad (2.30)$$

$$\theta > \theta_c \quad V_V = C (\rho_s(\theta) + \rho_i(\theta)) = C \kappa p_x \left[\frac{\frac{\sigma_0}{\tau} \left(1 - \frac{\theta_c}{s}\right) - \eta j \sigma_0}{\frac{\sigma_0}{\tau} + \eta j \sigma_0 + \frac{\kappa p_x}{s}} \right]. \quad (2.31)$$

Les Équs. (2.28) à (2.31) décrivent l'évolution des vitesses de gravure latérale et verticale dans le cas général en fonction des paramètres d'interaction plasma-surface, c'est-à-dire la pression ou la concentration des atomes d'halogène, le flux et l'énergie de bombardement ionique, et la température de la surface.

Dans le cas de la gravure du silicium dans les plasmas de chlore où l'adsorption est celle d'un système de type mono-couche ($s = 1$), les vitesses de gravure latérale et verticale dépendent de l'ensemble des paramètres. On vérifie aisément, d'une part, que la vitesse de gravure latérale augmente lorsque : i) la concentration en atomes de chlore augmente ; ii) lorsque le flux et l'énergie de bombardement ionique diminuent ; iii) lorsque la température de surface augmente (activation thermique), et, d'autre part, que la vitesse de gravure verticale augmente puis atteint un niveau de saturation lorsque l'un ou l'autre des paramètres plasma augmente. Si, en outre, on néglige la composante de vitesse de gravure spontanée (par rapport à la composante de vitesse de gravure induite) dans la vitesse de gravure verticale, la vitesse de gravure verticale prend la forme générale :

$$V_V = \frac{u \times v}{u + v} \quad (2.32)$$

où u et v représentent respectivement l'un des paramètres plasma de la gravure. Si l'on fait varier u en maintenant v constant, la vitesse de gravure V_V varie alors proportionnellement au paramètre u pour

les faibles valeurs de ce paramètre ($V_V \propto u$), puis sature pour les fortes valeurs de u à un niveau de saturation proportionnel à la valeur du paramètre v ($V_V \propto v$).

Dans le cas de la gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor où l'adsorption est celle d'un système de type multi-couches ($s \rightarrow \infty$), l'Équ. (2.33) se simplifie considérablement et la vitesse de gravure verticale se réduit à :

$$s \rightarrow \infty \quad V_V = C \kappa p_F . \quad (2.33)$$

Ce résultat indique que la vitesse de gravure verticale est proportionnelle à la seule pression partielle p_F d'atomes de fluor (ou leur concentration n_F) dans le plasma. Elle est donc indépendante des autres paramètres de gravure, à savoir le flux et l'énergie de bombardement ionique et la température de la surface. Dans ce cas, le seul paramètre d'ajustement qui dépend de ces conditions opératoires est le taux de recouvrement θ (cf. Équs. 2.26 et 2.27).

2.5.4. Définition et calcul de l'anisotropie de gravure

L'anisotropie de gravure A est définie à partir du rapport des vitesses de gravure latérale et verticale mesurées sur le profil d'un motif selon la relation :

$$A = 1 - \frac{V_L}{V_V} . \quad (2.34)$$

Cette expression présente l'avantage de relier de façon simple vitesses de gravure spontanée et induite (Fig. 2.3) par une mesure directe de leurs vitesses relatives. On obtient une **anisotropie** de gravure **parfaite** pour une anisotropie unité ($A = 1$) et une **isotropie parfaite** pour une anisotropie nulle ($A = 0$), c'est-à-dire lorsque les vitesses latérale et verticale sont égales.

Dans le cas de motifs de grandes dimensions (épaisseur gravée petite devant les dimensions du motif, d'où absence d'effets bi-dimensionnels) et avec l'hypothèse d'un taux de recouvrement uniforme (longueur de diffusion des adatoms en surface grande devant l'épaisseur gravée) calculé sur le fond de gravure (Équ. 2.26 ou 2.27), la vitesse de gravure spontanée est identique sur les parois et le fond du motif (cf. Fig. 2.3). L'anisotropie A s'écrit alors :

$$A = 1 - \frac{\rho_s(\theta)}{\rho_s(\theta) + \rho_i(\theta)} = 1 - \frac{\rho(j=0)}{\rho(j)} , \quad (2.35)$$

soit, compte tenu des Équs. (2.22) ou (2.23) :

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

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

D'après l'Équ. (2.37), on vérifie bien que l'anisotropie unité est obtenue pour $\theta = \theta_c$ et que la condition d'obtention de cette anisotropie unité ($A = 1$) se calcule en posant $\theta = \theta_c$ dans l'une ou l'autre des Équs. (2.22) ou (2.23), soit :

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

L'Équ. (2.38) définit la relation que doit remplir l'un ou l'autre des trois paramètres plasma, à savoir la densité de courant de bombardement ($j > j_c$), la pression partielle d'atomes d'halogène ($p_x < p_{xc}$), ou l'énergie des ions (coefficient $\eta > \eta_c$), pour atteindre une anisotropie unité.

2. 6. Généralisation du modèle de gravure du silicium à d'autres systèmes chimiques

A ce jour, le modèle de gravure du Si(100) qui vient d'être présenté a permis de rendre compte de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques observés en gravure du silicium dans les plasmas de chlore ou à base de fluor (transition gravure isotrope – gravure anisotrope, effets de température) et d'en déduire les cinétiques spontanée et induite qui en découlent. Ce modèle s'appuie sur un certain nombre d'hypothèses (interactions répulsives entre adatoms en position de proches voisins, diffusion en surface des adatoms, mécanismes réactionnels de type Langmuir-Hinshelwood, adsorption de type mono-couche ou multi-couches) qui, jusqu'à ce jour, n'ont pas été invalidées par les très nombreux résultats expérimentaux disponibles.

Ainsi, ce modèle a permis d'expliquer de manière rationnelle et logique l'évolution de l'anisotropie en marche d'escalier observée lors de la gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor [22,23] ou l'évolution de l'anisotropie vers l'anisotropie unité ($A = 1$) à basse température [24,25]. Ce modèle de gravure a aussi été étendu avec succès à la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène [3-5,10-15], à la gravure du silicium dans les plasmas de mélanges d'halogènes [26], à la gravure du tungstène [27,28] et du SiO₂ [29] dans les plasmas à base de fluor, et, plus récemment, à la gravure de l'ensemble des éléments de la colonne IV et des composés III-V dans les plasmas à base d'halogènes [30].

Dans le chapitre suivant, mon objectif est donc de montrer comment le modèle de gravure du silicium peut, moyennant un certain nombre d'aménagements et de correctifs, être appliqué à la gravure des polymères dans les plasmas à base d'oxygène.

3. Transposition du modèle de gravure du silicium à la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène	25
3.1. État actuel de la modélisation de la gravure des polymères	25
3.1.1. Généralités sur la combustion et la gravure des polymères	25
3.1.2. Premières données expérimentales sur la gravure des polymères	25
3.1.3. État actuel de la modélisation de la gravure des polymères	30
3.1.4. Effets du bombardement ionique sur la gravure des polymères	33
3.2. Les polymères : des matériaux pas comme les autres	34
3.2.1. Généralités sur les polymères : définitions et principales caractéristiques	34
3.2.2. Propriétés visco-élastiques des polymères	35
3.3. Vers un modèle de gravure prenant en compte la nature des polymères	38
3.3.1. Caractère uni-dimensionnel du modèle de gravure	39
3.3.2. Mécanismes réactionnels de la gravure des polymères : réexamen des données	40
3.3.3. Modèle de gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène	41
3.3.4. Cinétiques de gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène	46
3.3.5. Rôle des UV dans la gravure des polymères en plasma d'oxygène	51
3.4. Conclusion sur la modélisation de la gravure des polymères	53

3. Transposition du modèle de gravure du silicium à la gravure des polymères dans les plasmas d’oxygène

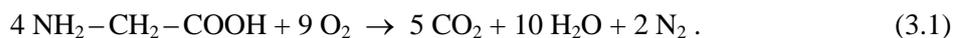
3.1. État actuel de la modélisation de la gravure des polymères

Comme dans le cas de la gravure du silicium dans les plasmas à base de fluor et de chlore, la modélisation de la gravure des polymères dans les plasmas d’oxygène s’est effectuée par étapes à partir des données issues des travaux expérimentaux consacrés aux premières études sur l’enlèvement des résines et, un peu plus tard, au développement des résines photo-sensibles.

L’objectif n’est pas ici de proposer une chronologie exhaustive des principales étapes de la modélisation, mais plutôt d’en tracer les grandes lignes et d’en dresser l’état actuel.

3.1.1. Généralités sur la combustion et la gravure des polymères

Les réactions des composés organiques (hydrocarbures, polymères, monomères) avec l’oxygène de l’air (ou avec l’oxygène moléculaire) sont des combustions ou, plus communément, des oxydations [31]. Dans le cas où la combustion est complète, on obtient le plus souvent, sauf conditions extrêmes ou oxydation ménagée, du gaz carbonique CO₂ et de l’eau H₂O. A titre d’exemple, la combustion complète d’un acide aminé comme la glycine (ou glycolle) dans l’oxygène conduit à :



Toutefois, à **température ambiante**, la cinétique de ces réactions d’oxydation dans l’**oxygène moléculaire à pression atmosphérique** est nulle et il faut généralement atteindre des températures supérieures à 400°C pour obtenir le déclenchement spontané des réactions de combustion (e.g. 425°C pour l’éthylène).

Contrairement à la combustion des polymères dans l’oxygène moléculaire, la cinétique de **gravure des polymères dans les plasmas** à base d’oxygène est **notable à température ambiante**, et même en-dessous : ce résultat constitue une énorme différence de comportement entre l’oxydation des polymères en milieu gazeux (oxygène moléculaire dans son état fondamental) et leur oxydation en milieu plasma.

Du point de vue de leur composition chimique brute, les polymères sont constitués de squelettes carbonés le long desquels sont greffés des atomes d’éléments volatils (non-métaux et halogènes), principalement l’hydrogène, l’azote, l’oxygène, le fluor ou le chlore. Il est dans ce cas évident que l’étape limitante de la gravure par oxydation des polymères dans les plasmas à base d’oxygène est la formation de composés volatils entre le carbone et l’oxygène car, d’une part, le carbone est le seul élément chimique des polymères qui n’est pas intrinsèquement volatil, et d’autre part, ce sont les liaisons carbone-carbone qui constituent l’ossature des chaînes de polymères et assurent leur stabilité. On peut donc supposer que l’oxydation et/ou la désorption rapide des éléments ou des groupements

chimiques volatils (H, O, OH, N) greffés le long des chaînes polymériques est suivie par l'attaque, plus lente, des squelettes carbonés des polymères.

3.1.2. Premières données expérimentales sur la gravure des polymères

Les premières données expérimentales sur la gravure des polymères concernent essentiellement les résultats obtenus dans les plasmas d'oxygène et les plasmas à base de fluor (SF₆ ou CF₄), les plus utilisés en microélectronique pour des opérations élémentaires (enlèvement de résine, gravure de Si et SiO₂ en présence de masques de résine, développement des résines).

Les toutes premières études avaient pour principal objectif de comprendre les mécanismes responsables des cinétiques de gravure observées à température ambiante dans les plasmas d'oxygène ou à base de fluor et pour cela, d'identifier la nature des espèces réactives à l'origine de ces cinétiques et les produits de réaction issus de la gravure. L'augmentation spectaculaire des cinétiques de gravure obtenues par l'addition d'un faible pourcentage de SF₆ ou de CF₄ dans les plasmas d'oxygène a aussi fait l'objet de travaux importants pendant plusieurs années.

Comme l'enlèvement des résines après implantation ou gravure, opération généralement effectuée sans assistance ionique, a vite constitué une étape incontournable de la fabrication des circuits intégrés, de nombreuses études ont été menées sur l'activation thermique de la gravure des polymères en plasma d'oxygène avec pour finalité la détermination des énergies d'activation thermique à partir de courbes d'Arrhénius.

Dans le but de modéliser la gravure des polymères, les études ultérieures ont ensuite été ciblées sur l'étude paramétrique de la cinétique de gravure des polymères en fonction des paramètres d'interaction plasma-surface, c'est-à-dire, la concentration d'atomes réactifs, la densité de courant et l'énergie de bombardement ionique.

Identification des espèces réactives. Très rapidement, les toutes premières études relatives aux mécanismes de gravure des polymères dans les plasmas à base d'oxygène ont montré que l'accélération de la cinétique de gravure, *i.e.* de combustion, des polymères à température ambiante était due à la présence des atomes d'oxygène générés dans le plasma [32-36] et que la cinétique de gravure était directement corrélée à la concentration d'oxygène atomique dans le plasma. En particulier, Cook et Benson [35] ont démontré, en suivant par RPE (résonance paramagnétique électronique) les espèces paramagnétiques présentes dans les plasmas d'oxygène [O₂(³Σ), O₂(¹Δ), O(³P)] que, pendant la gravure, seul l'oxygène atomique était consommé alors que la concentration d'oxygène moléculaire ne présentait pas de variation. Joubert *et al.* [4] ont aussi confirmé, par comparaison directe entre les comportements de gravure d'un plasma N₂O exempt d'oxygène moléculaire et d'un plasma de mélange N₂ / O₂ que, dans les plasmas à base d'oxygène, l'oxygène moléculaire ne joue pas de rôle direct dans l'interaction plasma/polymère.

Enfin, Turban et Rapeaux [34] ont montré que, comme dans les plasmas à base d'oxygène, c'est bien le fluor atomique qui est à l'origine de la gravure des polymères dans les plasmas à base de fluor (SF_6 et CF_4).

Effet de l'addition de gaz fluorés dans les plasmas d'oxygène. Pendant près d'une dizaine d'années, de nombreuses études [34,37-48] ont été consacrées à la mise en évidence et à la compréhension des mécanismes responsables de la forte augmentation, de plus d'une décade, des vitesses de gravure atteintes par la simple addition de faibles quantités (7 à 20 %) de SF_6 ou de CF_4 dans les plasmas d'oxygène. Très longtemps, cet accroissement de vitesse de gravure a été attribué à une augmentation corrélative de la dissociation de l'oxygène [39] résultant, selon les auteurs, soit d'une augmentation de la densité électronique [42,47], soit d'une augmentation de la température électronique du plasma [48].

Aujourd'hui, il est généralement admis que l'augmentation de la concentration d'oxygène atomique dans le plasma en présence d'un faible pourcentage de fluor n'est pas due à une augmentation correspondante de la production d'oxygène atomique, mais à une réduction drastique de ses pertes par diffusion sur les parois du réacteur, si l'on suppose que l'adsorption préférentielle du fluor sur les parois bloque la recombinaison de l'oxygène atomique en oxygène moléculaire, et réduit d'autant les pertes en oxygène atomique par diffusion.

Détermination des énergies d'activation. L'enlèvement des résines après implantation ou gravure est généralement réalisé dans des conditions sans assistance ionique ou très faible assistance ionique (e.g. au potentiel flottant) afin de ne pas détériorer ou modifier les surfaces exposées au plasma. Dans ces conditions, l'étude de l'évolution de la vitesse de gravure en fonction de la température, qui permet en principe d'en déterminer l'énergie d'activation, a fait l'objet d'un certain nombre de publications [15,35,44,49-52]. Les résultats correspondants, qui ont déjà été répertoriés et discutés [15,53], sont résumés par ordre chronologique dans le Tableau 3.1.

Réacteur	Polymère	Méthode	Pourcentage	Température	E_a (eV)	Réf.
Réacteur tunnel	Novolaque	Arrhénius	100% O_2	-	0,50	49
Réacteur RF plan	KTFR Kodak 747 Waycoat	Arrhénius	100 % O_2	20 < T < 200	0,12	50
					0,12	
					0,10	
MO / Post-décharge	Novolaque	Arrhénius	100 % O_2	130 < T < 180	0,50	35
MO / Post-décharge	Polyimide	Arrhénius	100 % O_2	T > 110°C	0,58	51
			0,5 % CF_4	T < 110°C	0,10	
MO / Post-décharge	Novolaque	Arrhénius	C_2F_6 < 1 %	120 < T < 200	$\leq 0,35$	44
MO / Post-décharge	Novolaque	Arrhénius	100 % O_2	125 < T < 230	0,48	52
MO / V_L	Novolaque	V_L /Arrhénius	100 % O_2	0 < T < 60°C	0,035	15

Tableau 3.1. Énergies d'activation de la gravure des polymères déterminées à partir des courbes d'Arrhénius sous différentes conditions opératoires dans les plasmas d'oxygène pur ou avec addition de gaz fluorés.

Alors que dans l’article de revue de Hartney *et al.* [53], le tableau récapitulatif ne mentionnait comme paramètres expérimentaux que le type de réacteur et le pourcentage de gaz fluoré dans le plasma d’oxygène, le Tableau 3.1 précise en outre le domaine de température exploré.

En effet, la réduction de l’énergie d’activation initialement attribuée à la présence dans le plasma de fluor atomique [53] supposé faciliter la désorption d’hydrogène, a été plus tard attribuée à l’apparition de CO [15] comme produit de réaction au-delà de 110°C (entre 100 et 120°C) dans des conditions opératoires à très basse pression [18]. Les énergies d’activation mesurées au-dessus de 110°C, de l’ordre de 0,5 eV sont nettement supérieures à celles mesurées au-dessous de 110°C (voir Fig. 3.1), de telle sorte que dans les plasmas d’oxygène pur où la concentration en atomes d’oxygène est beaucoup plus faible (jusqu’à plusieurs décades), l’obtention de vitesses de gravure significatives requiert des températures plus élevées. Cela explique pourquoi les mesures de vitesse de gravure dans les plasmas d’oxygène pur ont été effectuées dans des domaines de température élevés, d’où les erreurs d’interprétation initiales sur l’origine des différences d’énergie d’activation mesurées.

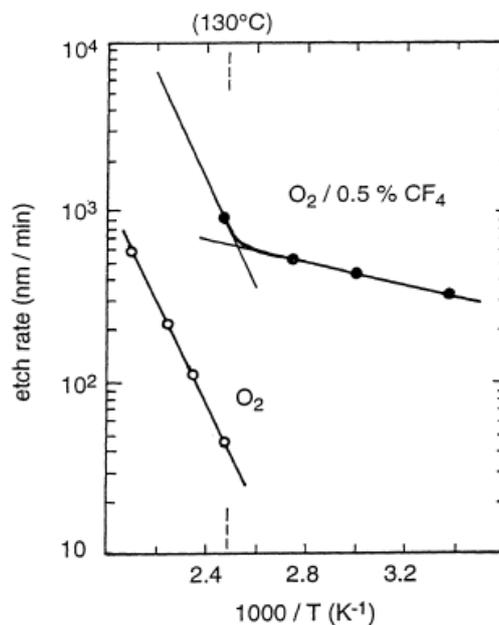


Figure 3.1. Évolution de la vitesse de gravure du polyimide dans les plasmas différenciés à base d’oxygène en fonction de l’inverse de la température (références [15] et [51]).

Identification des produits de réaction. La détermination des produits de réaction, en particulier en fonction des conditions opératoires, est très utile pour aider à la compréhension des mécanismes réactionnels de la gravure des polymères.

Dans une première étude utilisant des pièges à différentes températures en sortie de réacteur pour condenser et isoler les produits de réaction de la gravure (enlèvement de résine) des polymères en plasma d’oxygène [54], Reichelderfer *et al.* ont montré que tout l’hydrogène du film de polymère s’est retrouvé condensé sous forme de H₂O tandis que la moitié du carbone présent dans le polymère a été

piégé sous forme de gaz carbonique CO_2 , l'autre moitié ayant été probablement converti en monoxyde d'azote CO (non condensable à la température des pièges).

Dans une seconde étude effectuée par spectrométrie de masse [34], Turban et Rapeaux ont identifié CO , CO_2 et H_2O comme principaux produits de réaction des polymères dans les plasmas d'oxygène et CF_4 et HF dans les plasmas de SF_6 . Toujours par spectrométrie de masse, Chou *et al.* [46] n'ont détecté aucun produit de réaction de masse supérieure à celle de CO_2 . Ce résultat est confirmé par spectrométrie d'émission optique où des produits tels que H_2 , H_2O , et CO sont usuellement détectés lors d'opérations d'enlèvement de résine dans les plasmas d'oxygène [55-58].

Cinétiques de gravure en fonction des paramètres plasma. Les premières études réellement systématiques de la gravure des polymères dans les plasmas à base d'oxygène ou de fluor en fonction des différents paramètres d'interaction plasma-surface (concentration des espèces atomiques réactives, densité et énergie de bombardement ionique) ont été initiées à partir du milieu des années 1980 [2-5].

Dans les plasmas à base d'oxygène, les résultats obtenus [2-4] montrent que l'évolution de la vitesse de gravure des polymères croît fortement avec l'énergie de bombardement ionique (à conditions opératoires du plasma constantes) avant d'atteindre un régime de saturation généralement entrecoupé d'une variation en marche d'escalier (voir Fig. 3.2). Un résultat similaire est aussi observé en plasma de SF_6 [5], ce qui semble indiquer, contrairement aux premières hypothèses émises, que le phénomène est lié non pas à la nature du plasma ou de son interaction avec la surface, mais plutôt relié à certaines propriétés intrinsèques aux polymères (cf. § 3.1.4).

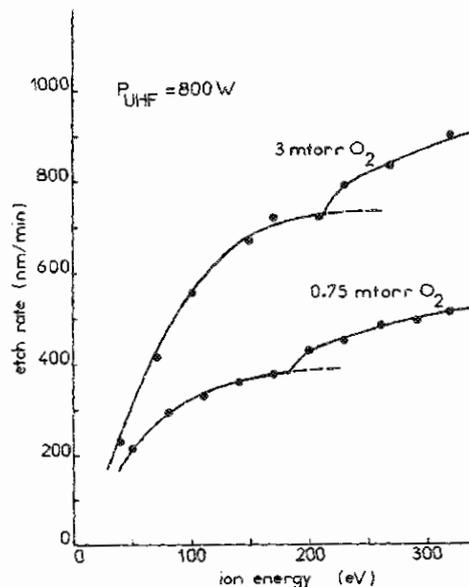


Figure 3.2. Vitesse de gravure d'une résine photosensible en fonction de l'énergie de bombardement ionique à puissance micro-onde constante et pour deux pressions d'oxygène [3].

Par ailleurs, l'évolution de la vitesse de gravure des polymères en fonction de la densité de courant de bombardement ionique (Fig. 3.3) montre (à énergie de bombardement et concentration d'oxygène atomique constantes) une variation de vitesse de gravure proportionnelle à la densité de courant suivie d'une saturation lorsque la densité de courant d'ions augmente [4].

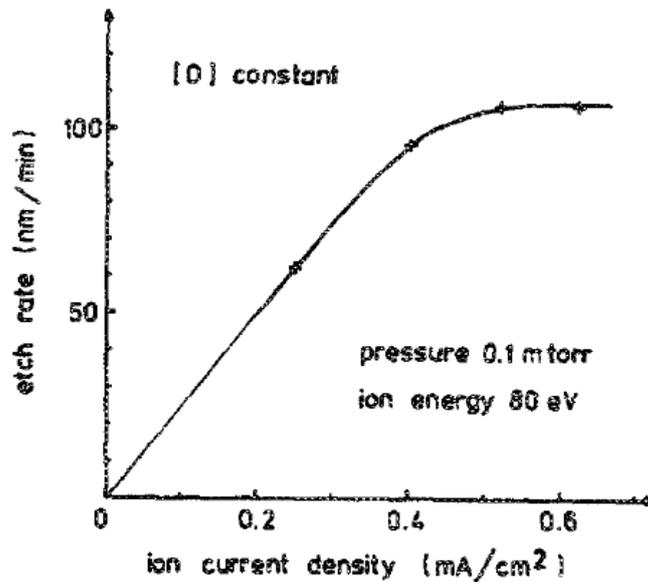


Figure 3.3. Vitesse de gravure d'une résine photosensible dans un plasma de mélange N_2/O_2 en fonction de la densité de courant ionique à énergie de bombardement et pression constantes [4].

L'évolution de la vitesse de gravure des polymères en fonction de la concentration en oxygène atomique est plus difficile à mesurer compte tenu des fortes limitations des mesures par actinométrie des concentrations en oxygène atomique dans les plasmas à base d'oxygène [59]. Toutefois, les études semblent indiquer une saturation de la vitesse de gravure des polymères lorsque la concentration en oxygène atomique augmente [3,4]. Ainsi, à titre d'exemple, on constate sur la Fig. 3.2, dans des conditions opératoires où mesures de concentration en oxygène atomique par actinométrie et par absorption résonnante à 130 nm sont en accord [59], qu'une augmentation par 4 de la pression d'oxygène (et de la concentration en oxygène atomique mesurée par actinométrie) entraîne seulement une augmentation inférieure à un facteur 2 de la vitesse de gravure à saturation.

En plasma de SF_6 , pour lesquels les mesures de concentration en fluor atomique par actinométrie sont validées, on observe bien une variation linéaire de la vitesse de gravure suivie d'une saturation lorsque la concentration de fluor atomique augmente [5].

3.1.3. État actuel de la modélisation de la gravure des polymères

Modélisation simplifiée. La première modélisation de la gravure des polymères dans les plasmas à base d'oxygène ou de fluor a été effectuée dans le cadre du travail de thèse de Olivier Joubert [16] qui,

sur la base des études expérimentales qu'il a menées, a considéré que l'hypothèse la plus pertinente pour expliquer l'interaction plasma-polymère était de supposer une **adsorption de type mono-couche** pour l'oxygène atomique ou le fluor atomique à la **surface du polymère**. En effet, si la dissociation de l'oxygène moléculaire est suffisante, l'adsorption dissociative des molécules O₂ sur les surfaces, qui requiert deux sites d'adsorption vides en positions de proches voisins, est bloquée par l'adsorption préalable d'oxygène atomique O au-delà de la limite d'adsorption pour l'oxygène moléculaire O₂.

En s'appuyant sur le modèle de gravure du silicium dans les plasmas d'halogènes (*cf.* Chapitre 2) et en supposant donc une adsorption des atomes O (ou F) sur les polymères de type mono-couche ($s = 1$), le flux d'adsorption $v(\theta_o)$, dans le cas de l'oxygène, s'écrit [4] :

$$v(\theta_o) = \kappa p_o (1 - \theta_o) \quad (3.2)$$

où p_o est la pression partielle d'oxygène atomique dans le plasma et θ_o le recouvrement de la surface en oxygène. Avec l'hypothèse simplificatrice supplémentaire d'une gravure spontanée négligeable, l'équation de bilan du flux d'oxygène se résume à :

$$v(\theta_o) = \kappa p_o (1 - \theta_o) = \rho_i(\theta_o) = \eta j \sigma_o \theta_o \quad (3.3)$$

où κ , η , σ_o and j représentent les grandeurs déjà définies au Chapitre 2. Dans ces conditions, la vitesse de gravure verticale du polymère prend la forme simplifiée [4] :

$$V_v \propto \frac{\kappa p_o \eta j \sigma_o}{\kappa p_o + \eta j \sigma_o}, \quad (3.4)$$

qui est de la forme décrite par l'Équ. (2.32).

L'Équ. (3.4) rend effectivement compte des variations de vitesse de gravure observées en fonction de chacun des paramètres plasma intervenant dans la gravure des polymères, c'est-à-dire une variation proportionnelle au paramètre considéré pour les faibles valeurs de ce paramètre suivie d'une saturation pour les fortes valeurs du même paramètre, les autres paramètres de gravure étant maintenus sensiblement constants.

Il est à noter que, dans ces études expérimentales [16], les vitesses de gravure des polymères ont été obtenues à partir de films "**pleine plaque**", c'est-à-dire en l'absence de motifs permettant de mesurer la vitesse de gravure spontanée, mais le plus souvent dans des conditions opératoires à faible pression et forte assistance ionique où la vitesse de gravure spontanée peut être généralement négligée par rapport à la vitesse de gravure induite.

Modélisation avec gravure spontanée. Il a fallu attendre le début des années 1990 avec les travaux de thèse de Michel Pons sur le développement des résines photosensibles [60] pour parvenir à une modélisation de la gravure des polymères incluant une composante de gravure spontanée. Le modèle

reprend la plupart des éléments du modèle précédent en supposant une adsorption de type monocouche ($s = 1$) des atomes d'oxygène sur une **surface de polymère uniforme** [15].

Pour ce qui concerne la gravure spontanée des polymères dans les plasmas d'oxygène, la modélisation suppose que, au-dessous de 110°C, CO₂ est le seul produit de réaction de la gravure spontanée. Quant aux mécanismes réactionnels de formation de CO₂, le modèle reprend les principales hypothèses du modèle de gravure du silicium, à savoir, d'une part, l'existence de fortes interactions répulsives entre adatoms d'oxygène en positions de proches voisins, et, d'autre part, la formation et la désorption de CO₂ par désorption associative à partir de deux adatoms O adsorbés en positions de proches voisins sur la chaîne carbonée (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood). Avec ces hypothèses, la désorption associative de CO₂ ne peut intervenir qu'au dessus du recouvrement seuil $\theta_c = 1/2$ [15]. Suivant la valeur de θ_0 par rapport à ce seuil critique, le bilan du flux d'oxygène en surface s'écrit alors :

$$\theta_0 < \theta_c \quad v(\theta_0) = \kappa p_o (1 - \theta_0) = \rho_i(\theta_0) + \rho_s(\theta_0) = \eta j \sigma_o \theta_0 + 0, \quad (3.5)$$

$$\theta_0 > \theta_c \quad v(\theta_0) = \kappa p_o (1 - \theta_0) = \rho_i(\theta_0) + \rho_s(\theta_0) = \eta j \sigma_o \theta_0 + \frac{\sigma_o(\theta_0 - \theta_c)}{\tau_{CO_2}}, \quad (3.6)$$

avec :

$$\tau_{CO_2} = \tau_2 \exp\left(\frac{R_2}{kT}\right) \quad (3.7)$$

où τ_2 est un facteur pré-exponentiel et R_2 représente l'énergie d'activation pour la désorption associative de CO₂ [15].

Pour ce qui concerne la gravure induite par le bombardement ionique, le modèle admet parfaitement que CO puisse apparaître comme un produit de réaction important formé dans des conditions hors équilibre thermodynamique. En particulier, on peut vérifier sur la Fig. 3.4 que, au potentiel flottant V_f , c'est-à-dire dans les conditions habituelles des procédés d'enlèvement de résine, la vitesse de gravure spontanée est de l'ordre de grandeur de la vitesse de gravure induite. Par conséquent, si CO est le produit de réaction prépondérant de la gravure induite, le fait de retrouver seulement la moitié du carbone présent dans le polymère sous forme de CO₂ dans une opération d'enlèvement de résine [54] est en parfaite cohérence avec cette hypothèse.

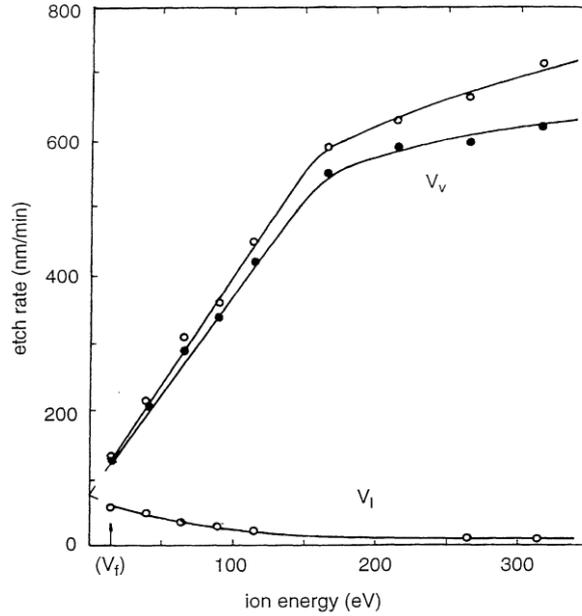


Figure 3.4. Évolutions corrélatives des vitesses de gravure verticale V_v et latérale V_l d'une résine photosensible en plasma d'oxygène en fonction de l'énergie de bombardement ionique [15] à pression d'oxygène constante ($0,75 \text{ mTorr} / 10^{-1} \text{ Pa}$) et puissance micro-onde constante (800 W). V_f est le potentiel flottant. Cercles vides : substrats maintenus à température ambiante ; cercles pleins : substrats non refroidis.

Le modèle ci-dessus de la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène, développé dans le cadre du travail de thèse de Michel Pons [60], constitue à l'heure actuelle le modèle de gravure le plus complet, capable de rendre compte correctement des cinétiques de gravure et d'une grande partie des faits expérimentaux observés.

3.1.4. Effets du bombardement ionique : rôle des propriétés visco-élastiques des polymères

Malgré ses perfectionnements successifs, le modèle de gravure précédent ne permet d'expliquer qu'une partie des résultats expérimentaux liés en particulier aux effets directs du bombardement ionique ou aux effets indirects résultant de l'augmentation de température des films de polymère soumis au bombardement ionique. Parmi ces résultats expérimentaux, on peut citer : 1) l'évolution en marche d'escalier de la vitesse de gravure en fonction de l'énergie de bombardement ionique ; 2) la graphitisation du polymère en surface, puis en volume, dans des conditions de bombardement ionique prédominantes ; 3) la diminution de la vitesse de gravure induite lorsque la température augmente.

L'évolution en marche d'escalier de la vitesse de gravure des polymères en fonction de l'énergie des ions a été observée non seulement dans les plasmas à base d'oxygène [2-4], mais aussi dans les plasmas à base de fluor [5]. La démonstration expérimentale que cette évolution est liée, sous l'effet du bombardement ionique, au franchissement de la température de transition vitreuse T_g des films de polymères sur des substrats non régulés en température [10,12,13] met en évidence l'influence des

propriétés viscoélastiques des polymères. L'origine exacte de l'augmentation de vitesse de gravure observée lors du franchissement de T_g n'est toutefois pas complètement établie.

En ce qui concerne la dégradation des polymères par exposition au bombardement ionique dans les plasmas à base d'oxygène ou d'argon, les analyses XPS ont montré qu'elle se traduit par une graphitisation du polymère due à la désorption sous impact ionique (effet mécanique) des éléments intrinsèquement volatils du polymère. En outre, l'augmentation de température du film polymère sous l'effet du bombardement ionique (effet thermique) permet l'extension de la dégradation en volume par autodiffusion des chaînes de polymère au-delà de la température de transition vitreuse [11,12,14]. En revanche, si le phénomène d'autodiffusion est négligeable (*e.g.* $T < T_g$ ou forte réticulation du polymère), la graphitisation du polymère reste confinée près de la surface soumise au bombardement ionique.

Enfin, le phénomène d'augmentation de la vitesse de gravure induite lorsque la température du film polymère diminue [13,15], a été analysé à partir de l'Équ. (3.3) du bilan en adatoms d'oxygène à la surface du film polymère : l'hypothèse avancée pour expliquer le phénomène est celle d'une légère augmentation de la constante d'adsorption κ lorsque la température du film de polymère diminue [13].

A l'évidence, certaines caractéristiques de gravure des polymères semblent fortement influencées par les propriétés intrinsèques des polymères, d'où l'intérêt de quelques rappels de base relatifs à ce type de matériaux.

3.2. Les polymères : des matériaux pas comme les autres

3.2.1. Généralités sur les polymères : définitions

Les polymères sont des matériaux issus de la chimie organique qui, en raison de leur facilité d'élaboration et de la diversité de leurs propriétés physico-chimiques, intéressent de très nombreux secteurs industriels pour leurs applications.

Les polymères (voir exemple sur la Fig.3.5) sont généralement constitués de **chaînes moléculaires** (ou chaînes polymériques) de forte masse et de grande longueur (macromolécules) élaborées par polymérisation d'une molécule mère selon un même motif de base (monomère à base de carbone) de masse M_0 . Pour des degrés de polymérisation n élevés, on peut ainsi obtenir des polymères de très grande longueur et donc de masse molaire très élevée (masse $M = M_0 \times n$) qui confèrent aux matériaux qu'ils composent des propriétés très particulières, comparées aux matériaux (solides) conventionnels.

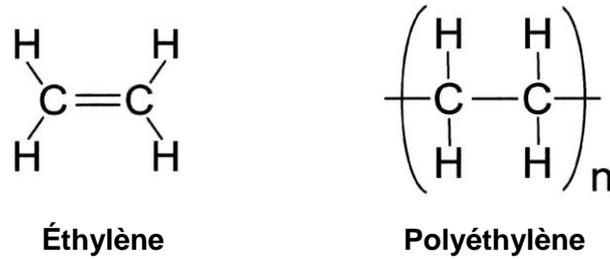


Figure 3.5. Formule du motif de base (monomère) du polyéthylène et de l'éthylène, molécule mère dont il est issu par polymérisation. L'indice n représente le degré de polymérisation.

Les propriétés chimiques des polymères résultent de la nature chimique du monomère tandis que leurs propriétés physiques dépendent essentiellement de la longueur des chaînes carbonées formant le polymère. Une chaîne polymère est donc constituée d'un squelette carboné le long duquel sont greffés les éléments non métalliques (hydrogène, oxygène, azote, halogènes...) à l'origine des propriétés chimiques (fonctionnelles) du monomère.

De manière générale, les polymères sont amorphes, mais dans certains cas, selon la nature du monomère, certains polymères peuvent présenter à la fois des parties cristallines et des parties amorphes, toujours présentes, conduisant ainsi à deux catégories de polymères, les polymères totalement amorphes et les polymères semi-cristallins.

Dans les procédés des micro-nanotechnologies (lithographie, aplanissement, films diélectriques...), les polymères sont généralement élaborés et utilisés sous forme de films minces amorphes. Aussi, dans un souci de simplification, nous nous limiterons donc dans la section suivante à la seule description des propriétés des **polymères amorphes**, et en particulier de leurs propriétés **visco-élastiques**.

3.2.2. Propriétés visco-élastiques des polymères

Origine et description des propriétés visco-élastiques des polymères. De manière générale, les propriétés visco-élastiques des polymères dépendent de la température, mais aussi des échelles de temps (ou vitesses) des sollicitations mécaniques ou thermiques auxquels les polymères sont soumis. Dans la suite, nous supposons que ces échelles de temps sont suffisamment grandes pour que les polymères considérés aient atteint leur configuration d'équilibre.

L'évolution des propriétés visco-élastiques des polymères amorphes en fonction de la température est représentée schématiquement sur la Fig. 3.6 qui montre l'évolution typique du module mécanique E d'un polymère amorphe en fonction de la température. Lorsque la température augmente, le polymère passe d'abord d'un état solide amorphe, ou **état vitreux**, où le module mécanique est généralement de l'ordre du gigapascal (10^9 Pa), à un **état caoutchouteux**, formant un plateau plus ou moins étendu, de module mécanique inférieur à celui de l'état vitreux de deux à trois décades (fonction du taux de réticulation du polymère), puis, au-delà de la température de fusion T_f , à l'**état liquide**. Le passage de

l'état vitreux à l'état caoutchouteux s'effectue sur une plage de température de 20 à 30°C autour de la **température** T_g dite **de transition vitreuse** (*glass transition temperature*). La température de transition vitreuse T_g est, de loin, le paramètre le plus important d'un polymère, en particulier pour sa classification suivant les domaines d'applications, par exemple pour un usage du polymère dans un domaine de température donné (*e.g.* à température ambiante) à l'état solide (état vitreux) ou à l'état caoutchouteux (propriétés élastiques).

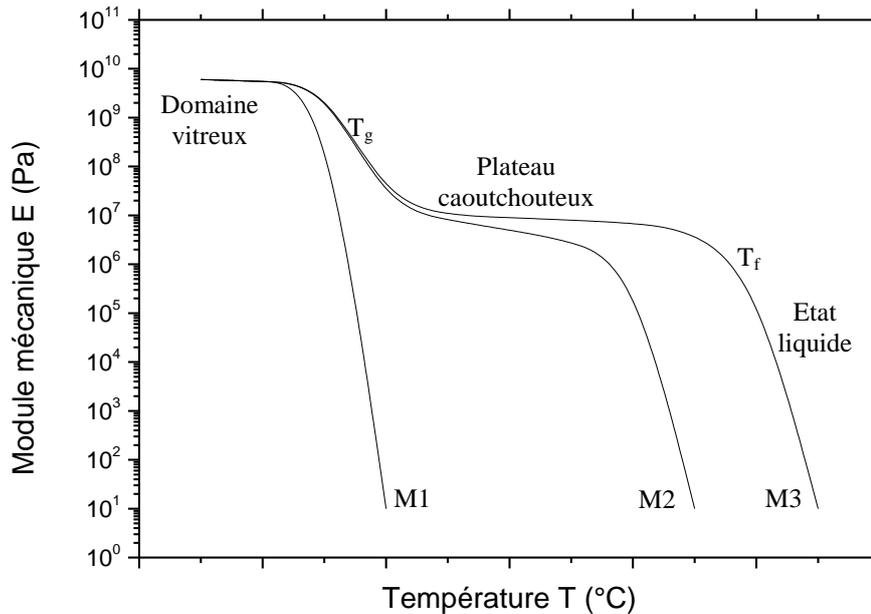


Figure 3.6. Évolution schématique du module mécanique E d'un polymère amorphe en fonction de la température T et de sa masse molaire ($M_1 < M_c < M_2 < M_3$). La température de transition vitreuse T_g correspond à la transition de l'état vitreux à l'état caoutchouteux et la température de fusion T_f à la transition de l'état caoutchouteux à l'état liquide. M_c est la masse critique du polymère pour l'existence d'enchevêtrements.

Dans un polymère amorphe, une augmentation progressive de la température se traduit par l'activation successive d'un certain nombre de mouvements atomiques et moléculaires qui peuvent être classés par énergie thermique kT croissante nécessaire à leur activation :

1. Mouvements d'oscillation (vibration) des atomes autour de leur position d'équilibre dans la chaîne polymérique ;
2. Diffusion des atomes le long de leur chaîne polymérique ;
3. Rotation de segments de chaînes (quelques dizaines d'atomes) autour des liaisons covalentes ;
4. Mouvements combinés de torsions, flexions, repliements et élongations des chaînes polymériques ;
5. Mouvement de translation de chaînes entières (écoulement du polymère à l'état liquide).

Au-dessous de la température de transition vitreuse ($T < T_g$), les chaînes polymériques restent figées les unes contre les autres et seuls les mouvements de vibration (1) et de diffusion (2) des atomes le long de leur chaîne polymérique sont possibles.

Dans la zone de transition vitreuse ($T \sim T_g$), les mouvements de rotation de segments de chaînes autour des liaisons covalentes (3) apparaissent et peuvent entraîner des déformations localisées des chaînes polymériques.

Puis, dans le **domaine caoutchouteux** (plateau caoutchouteux) entre la température de transition vitreuse et jusqu'à la température de fusion ($T_g \leq T < T_f$), les mouvements de torsion, flexions, repliements et élongation des chaînes polymériques (4) se déploient progressivement, conférant aux chaînes une certaine flexibilité les unes par rapport aux autres, et apportant ainsi une certaine souplesse (élasticité) au polymère.

Enfin, à partir de la température de fusion ($T > T_f$), les chaînes polymériques deviennent indépendantes les unes par rapport aux autres et peuvent s'écouler librement (domaine fluide ou état liquide).

L'étendue du **plateau caoutchouteux**, de la température de transition vitreuse à la température de fusion dépend en premier lieu de la masse des polymères ou, corrélativement, de leur longueur. En effet, au-dessus d'une **masse critique** M_c , c'est-à-dire au-dessus d'une **longueur critique**, il y a **enchevêtrements** des chaînes polymériques entre elles. Lorsque la température augmente, certes la flexibilité entre chaînes augmente, mais tant que les enchevêtrements persistent à grande échelle, les chaînes polymériques ne sont pas indépendantes les unes par rapport aux autres et il ne peut y avoir écoulement. L'étendue du plateau caoutchouteux ($T_g \leq T < T_f$) est donc d'autant plus grande (Fig. 3.6) que la masse ou la longueur des chaînes polymériques est grande et que les enchevêtrements entre chaînes (ou nœuds) sont nombreux (à noter, un effet similaire est observé avec le taux de réticulation). En revanche, au-dessous de la masse critique (ou longueur critique), il n'y a pas enchevêtrement et le polymère passe alors directement de l'état vitreux à l'état liquide (5) à la température de fusion (voir Fig. 3.6).

Il est important de noter que, dans le domaine caoutchouteux, les mouvements de torsion, flexions, repliements et élongation des chaînes polymériques qui se déploient progressivement lorsque la température augmente induisent un mécanisme d'**autodiffusion** du polymère en volume qui croît fortement lorsque le nombre d'enchevêtrements diminue.

Changement de propriétés des polymères à la température de transition vitreuse. La description ci-dessus des propriétés des polymères montre bien que, contrairement à la température de fusion T_f , la température de transition vitreuse T_g ne correspond pas à un changement d'état ou de structure du matériau, mais à une **modification de la mobilité** moléculaire des chaînes polymériques formant le matériau. Il n'existe donc pas de discontinuité à proprement parler à la température de transition

vitreuse, mais l’augmentation de la mobilité moléculaire lors du franchissement de T_g entraîne soit des changements rapides des propriétés elles-mêmes des polymères, soit de leur gradient en fonction de la température. Les principaux changements de propriétés engendrés par le franchissement (température croissante) de T_g sont :

- chute importante des modules mécaniques (module d’Young et modules d’élasticité) au passage de T_g (voir Fig. 3.6) ; et corrélativement :
- chute importante de la viscosité au passage de T_g ;
- forte augmentation de la capacité calorifique au passage de T_g . Cette augmentation résulte de l’activation d’un certain nombre de degrés de liberté qui restent figés (gelés) au-dessous de la température de transition vitreuse T_g ;
- augmentation du gradient du volume spécifique en fonction de la température au passage de T_g . Cette variation du volume spécifique s’accompagne d’une diminution corrélative du gradient de l’indice optique.

Facteurs influençant la température de transition vitreuse. Les rappels précédents indiquent que les propriétés visco-élastiques des polymères, et en particulier leur température de transition vitreuse, dépendent certes du polymère considéré, mais dans une bien moindre mesure de sa formulation chimique. Ainsi, les principaux facteurs qui gouvernent la température de transition vitreuse sont :

- la longueur des chaînes (masse du polymère) qui détermine le nombre d’enchevêtrements ;
- la rigidité des chaînes (doubles liaisons C=C, chaînes fortement aromatiques) ;
- la mobilité interne des chaînes (rotation autour des liaisons covalentes simples C–C) ;
- le taux de branchement (ramifications) ;
- le volume libre du polymère ;
- le taux de réticulation entre chaînes ;
- et la formulation chimique (nature des liaisons, caractère aliphatique ou aromatique des polymères, fonctions chimiques).

Les polymères : des matériaux pas comme les autres. Ces rappels sur les caractéristiques des polymères, qui présentent des propriétés visco-élastiques très spécifiques, montrent que ces matériaux ne sont pas des matériaux comme les autres. Ainsi, les études paramétriques de gravure des polymères dans les plasmas ont révélé l’existence de phénomènes nouveaux comme, par exemple, la dégradation des polymères sous forte assistance ionique ou l’apparition, sous certaines conditions opératoires, de vitesses de gravure en marche d’escalier (cf. § 3.1.4). Ces études antérieures ont certes démontré que ces phénomènes étaient effectivement reliés aux propriétés visco-élastiques des polymères [10-14], mais toutefois sans pouvoir toujours en expliquer les mécanismes exacts.

3.3. Vers un modèle de gravure prenant en compte la nature des polymères

Les modélisations actuelles de la gravure des polymères dans les plasmas d’oxygène ont été jusqu’à présent basées sur des modèles bi-dimensionnels s’appuyant sur les principaux résultats obtenus dans

les études expérimentales antérieures (§ 3.1.2). Ces modèles (§ 3.1.3), qui permettent généralement de rendre compte de manière correcte des cinétiques de gravure observées, présentent toutefois un certain nombre de défauts et de lacunes en termes de mécanismes réactionnels aux échelles atomique et moléculaire.

L’adoption d’une modélisation de type uni-dimensionnel (hypothèse déjà soulevée [15]) et la prise en compte de faits expérimentaux ignorés, négligés ou sous-estimés dans les modèles actuels devraient permettre d’aboutir à une représentation beaucoup plus précise et juste des mécanismes réactionnels de surface intervenant dans la gravure des polymères. Ainsi, par exemple, la forte proportion de CO parmi les produits de réaction et l’existence de deux énergies d’activation distinctes pour la gravure spontanée font partie des données expérimentales parfaitement connues, mais totalement occultées au stade de la modélisation.

3.3.1. Caractère uni-dimensionnel du modèle de gravure

Contrairement aux surfaces des monocristaux ou même des solides amorphes (*e.g.* silice SiO₂) qui, à l’échelle atomique, sont caractérisées par un ordre à courte distance bien défini, les surfaces des matériaux organiques telles que celles des polymères (totalement) amorphes peuvent être considérées comme totalement désordonnées. En effet, les polymères amorphes étant composés de chaînes polymériques enchevêtrées, on peut facilement admettre que **la surface d’un polymère** est composée de **segments de chaînes polymériques affleurant la surface de façon aléatoire** le long desquels se distribuent les sites d’adsorption. Avec cette description plus conforme à la réalité microscopique, le caractère bi-dimensionnel attribué jusqu’à présent à la surface des polymères dans les tous premiers modèles de gravure ne peut pas être considéré comme valide. Les modèles doivent donc être remplacés par un **modèle de type uni-dimensionnel** basé sur la description d’une **surface formée de segments de chaînes polymériques distribués de façon aléatoire**.

Pour affiner la description microscopique de segments de chaînes polymériques distribués en surface, on peut ajouter que la distance interatomique carbone-carbone le long d’une chaîne polymérique peut varier en fonction la nature de la liaison (1,54 Å pour une simple liaison, 1,34 Å pour une double liaison). Par ailleurs, bien que le caractère uni-dimensionnel d’une chaîne polymérique puisse être atténué par les liaisons faibles (liaisons hydrogène, liaisons Van der Waals) ou les liaisons fortes (réticulation) entre chaînes, on peut aussi admettre que, de manière générale, la distance entre chaînes polymériques, éminemment variable, reste grande devant la distance interatomique carbone-carbone le long d’une même chaîne. Pour cette raison, on peut considérer que chaque chaîne est indépendante des chaînes avec lesquelles elle est enchevêtrée et, par conséquent, qu’un **modèle uni-dimensionnel** est tout à fait pertinent et adapté à la description de la surface des polymères amorphes basée sur **l’affleurement en surface de segments de chaînes polymériques**.

3.3.2. Mécanismes réactionnels de la gravure des polymères : réexamen des données

Rappel sur les notions d'équilibre thermodynamique et de cinétique réactionnelle. Comme déjà mentionné au § 3.1.1, la **combustion complète** (ou oxydation complète) d'un polymère dans l'oxygène à **pression atmosphérique** est connue pour engendrer du gaz carbonique CO₂ et de l'eau H₂O, produits de réaction stables prévus par l'étude de l'équilibre thermodynamique. Toutefois, si l'étude de l'équilibre thermodynamique permet de prévoir l'état final stable d'un système chimique donné, elle ne permet en aucun cas de prédire la cinétique de réaction permettant d'atteindre cet état final.

En l'occurrence, le fait que la cinétique de combustion des polymères dans le dioxygène (oxygène moléculaire) de l'air est nulle à température ambiante, est une **évidence expérimentale** (les objets en matière plastique et les espèces organiques, végétales et animales, qui nous entourent peuvent subsister durablement dans notre atmosphère). En revanche, toujours à température ambiante, les polymères sont rapidement gravés dans les plasmas d'oxygène grâce à la présence d'oxygène atomique (ou d'ozone) dans le plasma. On vérifie, à partir de ces deux situations expérimentales, que les cinétiques réactionnelles peuvent varier du tout au tout en fonction de l'état initial du système chimique considéré, ou encore, autre cas, en présence de catalyseurs.

Dans ce contexte, le calcul prévisionnel des cinétiques de gravure dans le cadre d'un modèle de gravure requiert, dans des conditions opératoires données, d'une part, de bien connaître l'état final stable du système chimique considéré, et, d'autre part, les chemins réactionnels et les produits de réaction intermédiaires qui peuvent conduire à cet état final.

Mécanismes réactionnels de surface et produits de réaction. Si l'on considère qu'une chaîne polymérique est constituée d'un squelette carboné sur lequel vient se greffer principalement de l'hydrogène, on peut considérer, de fait, que le processus limitant de la gravure des polymères est l'oxydation finale du carbone qui forme, à partir des liaisons carbone-carbone, l'architecture de base des polymères, et qui en constitue le seul élément chimique intrinsèquement non volatil. Dans ce cas, le scénario généralement retenu [15] est la désorption, dans une phase initiale, de l'hydrogène (et éventuellement des autres éléments volatils) greffés par liaison covalente sur les atomes de carbone, suivie de l'oxydation des atomes de carbone une fois dépouillés des atomes d'hydrogène. Ce mécanisme en deux temps a été confirmé par analyse XPS des surfaces des polymères, dont les spectres montrent une graphitisation des surfaces (*cf.* § 3.1.4), en particulier dans les plasmas d'argon et les plasmas pauvres en oxygène atomique [11,12,14] où la gravure des polymères est bloquée en fin de première phase.

Résultats thermodynamiques antérieurs. Comme rappelé précédemment, la combustion d'un polymère dans l'oxygène à pression atmosphérique produit **uniquement** du gaz carbonique CO₂ (oxydation du carbone) et de l'eau H₂O (oxydation de l'hydrogène). Toutefois, suivant les conditions

de température et de pression, l'étude de l'équilibre thermodynamique montre (Fig. 3.7) que la combustion du carbone dans l'oxygène (qui correspond à la seconde phase du scénario de gravure décrit ci-dessus) peut aussi produire une proportion plus ou moins grande de monoxyde de carbone CO [18]. Néanmoins, on vérifie bien que, à température ambiante (300 K), même à très basse pression (10^{-9} atmosphère), le seul produit de réaction final est CO_2 . En revanche, on constate que, à 500 K, des proportions significatives de CO sont déjà présentes à 10^{-6} atmosphère ($\sim 10^{-1}$ Pa). Ce résultat est en accord avec la forte présence de CO parmi les produits de réaction et le changement de l'énergie d'activation observée vers 400 K lors de la gravure spontanée des polymères (cf. Fig. 3.1).

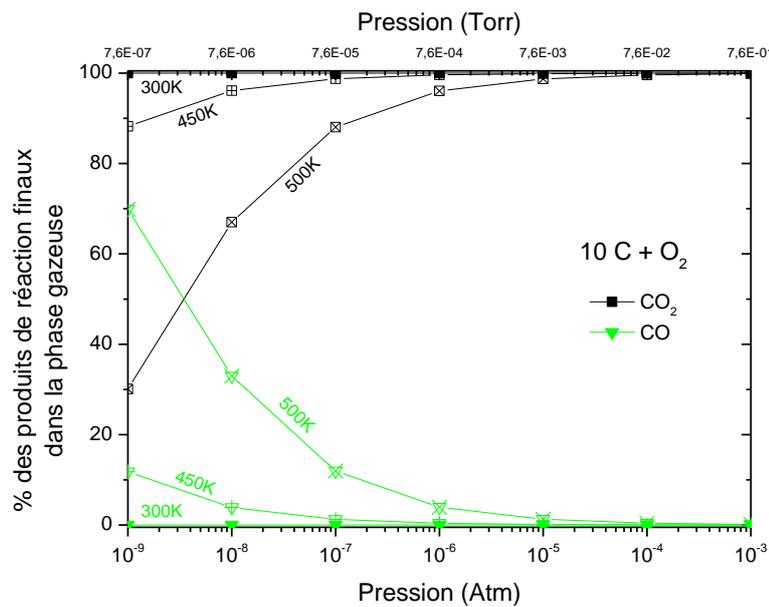


Figure 3.7. Évolution du pourcentage à 300, 450 et 500 K des produits de réaction CO et CO_2 en fonction de la pression totale à l'équilibre thermodynamique [15].

3.3.3. Modèle de gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène

Hypothèses spécifiques du modèle. Le modèle de gravure réactualisé dans le cadre de mon travail de thèse, bien qu'il reprenne un grand nombre des hypothèses retenues dans les modèles antérieurs de gravure du silicium (Chapitre 2), puis de gravure des polymères (§ 3.1.3), s'en écarte de façon importante sur au moins deux points essentiels, à savoir, d'une part, le caractère unidimensionnel du modèle de gravure (voir § 3.3.1), et, d'autre part, l'apparition de CO comme produit de réaction spontanée à partir de 100°C (voir Figs. 3.1 et 3.7).

Les hypothèses générales du modèle réactualisé sont donc les suivantes :

1. Modèle de type uni-dimensionnel basé sur la description d'une surface formée de segments de chaînes polymériques affleurant la surface de façon aléatoire ;
2. Oxydation et/ou désorption rapide, dans une phase initiale, de l'hydrogène ou autres éléments volatils greffés par liaison covalente sur les atomes de carbone constitutifs des segments de

chaînes polymériques. Les segments de chaîne polymérique, ainsi épluchés de leurs atomes volatils, deviennent des segments de chaîne carbonée partiellement ou totalement dénudés (squelettes carbonés) ;

3. Gravure, dans une seconde phase, des segments des chaînes carbonées constitutives du polymère (squelettes carbonés). Cette seconde phase peut être considérée comme l’**étape limitante de la gravure** des polymères ;
4. Fortes interactions latérales répulsives entre adatoms d’oxygène adsorbés en positions de proches voisins (sur les sites d’adsorption du carbone contigus ou successifs) le long des segments de chaînes carbonées ;
5. Diffusion des adatoms d’oxygène le long des segments de chaînes carbonées ;
6. CO et CO₂ sont les deux produits de réaction de la gravure du carbone induite par le bombardement ionique ;
7. CO₂, unique produit de réaction spontanée de la gravure du carbone à température ambiante, est formé par désorption associative de CO₂ à partir de deux adatoms O adsorbés en positions de proches voisins (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood) selon la réaction :



8. CO, principal produit de réaction spontanée de la gravure du carbone au-dessus de 120°C, est obtenu par désorption directe de CO :



Structure microscopique des polymères à l’échelle moléculaire. Avant d’aborder la description du modèle de gravure des polymères, il est nécessaire de procéder à un certain nombre de rappels sur les notions de base de la chimie (du carbone) qui gouvernent la microstructure des polymères à l’échelle moléculaire.

L’atome de carbone est un élément de la colonne IV ($Z = 6$) de formule quantique $1s^2 2s^2 2p^2$ qui possède donc sur la couche L (couche de valence) jusqu’à 4 électrons célibataires dans son état excité (lorsque les électrons de valence se répartissent dans le nombre maximal de cases quantiques, c’est-à-dire la case s et les 3 cases p de la couche L). Ces 4 électrons célibataires peuvent donc former jusqu’à 4 liaisons covalentes par la mise en commun, dans chaque liaison covalente avec un atome, d’un doublet d’électrons, chaque atome apportant un des électrons du doublet. Ce sont ces liaisons covalentes du carbone qui gouvernent la chimie des polymères.

Les liaisons covalentes sont des liaisons fortes. Si l’on considère les liaisons carbone-carbone qui interviennent en chimie organique et dans la chimie des polymères, les énergies des liaisons C–C (liaison covalente simple), C=C (double liaison) et C≡C (triple liaison) sont respectivement de 348 kJ/mole (3,61 eV), 612 kJ/mole (6,34 eV) et 837 kJ/mole (8,67 eV) et les distances interatomiques

correspondantes sont 1,54 Å pour une simple liaison et 1,34 Å pour une double liaison (1,20 Å pour une triple liaison).

Les liaisons covalentes sont aussi des liaisons dirigées de telle sorte que les orientations des liaisons issues d'un même atome ne se répartissent pas au hasard mais obéissent au contraire à des règles très précises. En effet, les paires d'électrons de la couche de valence d'un atome exerçant les unes sur les autres des forces répulsives, l'orientation des liaisons autour d'un atome central (par exemple, un atome de carbone d'une chaîne polymérique) suit la règle de Gillespie, ou méthode RPECV (répulsion des paires électroniques de la couche de valence), qui repose sur le concept physique selon lequel des charges de même signe tendent à se repousser au maximum dans l'espace. Comme ces doublets électroniques sont liés à l'atome, ils se répartissent dans l'espace suivant une figure de répulsion parfaitement définie autour d'un atome central. Ainsi, le carbone C peut former 4 doublets électroniques (correspondant à 4 liaisons covalentes) qui constituent autant de centres répulsifs qui se répartissent de manière équidistante suivant une géométrie équilatérale inscriptible dans une sphère. La figure de répulsion d'un atome de carbone avec 4 centres répulsifs est donc celle d'un tétraèdre où les liaisons (entre l'atome central et les sommets du tétraèdre) forment entre elles un angle de $109,5^\circ$ ($109^\circ 30'$).

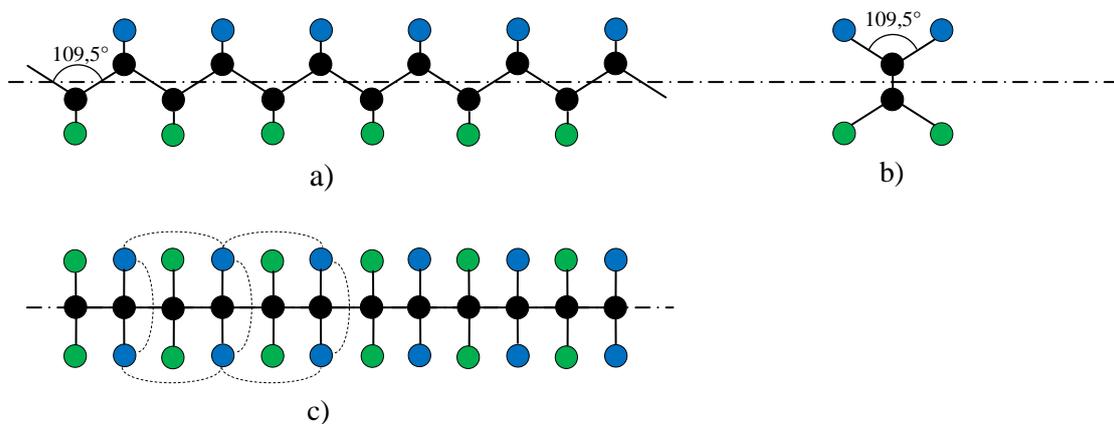


Figure 3.8. Représentation schématique d'un segment de chaîne polymérique : (a) vue de face ; (b) vue de côté ; (c) vue de dessus. Les atomes de carbone sont en noir. On vérifie facilement (vues a et b) que seuls les atomes (de même couleur) greffés du même côté de la chaîne carbonée peuvent se trouver en positions de proches voisins. Les parenthèses (vue c) indiquent les liens d'interaction entre atomes proches voisins (chaque atome bleu possède trois proches voisins).

Par conséquent, si l'on considère un segment de chaîne polymérique (Fig. 3.8), les deux liaisons (simples) d'un atome de carbone avec ses voisins de la chaîne forment un angle de $109,5^\circ$ (dans le plan de la feuille) et les deux liaisons restantes (par exemple avec des atomes d'hydrogène ou autre élément volatil) du carbone situées dans le plan de symétrie vertical (plan vertical perpendiculaire à la feuille) forment aussi entre elles (et avec chacune des liaisons C-C) un angle de $109,5^\circ$ (Fig. 3.8).

A partir de la configuration spatiale des liaisons autour d'un atome central de carbone dans une chaîne polymérique, il faut ajouter que, si les angles de liaisons de chaque atome de carbone sont fixés, il est possible pour des segments de chaîne polymérique d'effectuer des rotations autour des liaisons covalentes simples C–C. Cette possibilité ouvre la voie pour une chaîne polymérique à un grand nombre de possibilités de configurations spatiales (appelées généralement conformations) qui peuvent être irrégulières ou régulières, comme les conformations de type zigzag plan (exemple du polyéthylène, Fig. 3.8) et celles de type hélicoïdal (polypropylène). Bien entendu, ces conformations idéales deviennent beaucoup plus complexes dans le cas général (cas des polymères amorphes) où les chaînes présentent de nombreux défauts, ramifications, accidents de structure...

Naturellement, si l'on refroidit le polymère au-dessous de la température de transition vitreuse, il y a blocage de ces mouvements moléculaires de rotation autour des liaisons C–C et donc blocage des possibilités de changement de conformations du polymère. Par ailleurs, il faut préciser qu'il n'y a pas possibilité de rotation autour des doubles liaisons C=C (y compris au-dessus de la température de transition vitreuse), d'où une plus grande rigidité des polymères comportant des doubles liaisons.

Cette description de la structure microscopique des polymères à l'échelle moléculaire est indispensable pour aboutir à une modélisation de la gravure des polymères prenant complètement en compte la nature des polymères.

Mécanisme séquentiel d'adsorption des atomes d'oxygène. Les hypothèses (1) et (2) du modèle conduisent à une situation où les segments de chaîne polymérique en surface, épluchés de leurs atomes volatils, deviennent des segments de chaîne carbonée avec des sites d'adsorption vacants, donc disponibles pour l'adsorption d'oxygène. En s'appuyant sur la vue de dessus (c) de la Fig. 3.8 relative aux atomes de couleur bleue (ou aux atomes de couleur verte), cette situation peut être représentée **très schématiquement** par un segment linéaire de chaîne carbonée le long duquel se répartissent les sites d'adsorption identifiés par des traits verticaux équidistants et situés de part et d'autre du squelette carboné (Fig. 3.9).

Les hypothèses (3) et (4), qui reprennent les hypothèses des modélisations antérieures, conduisent à un mécanisme séquentiel d'adsorption de l'oxygène lorsque le recouvrement θ_0 en adatoms d'oxygène augmente le long d'un segment de chaîne carbonée. En effet, en raison de l'existence d'interactions répulsives fortes entre adatoms d'oxygène en positions de proches voisins (hypothèse 3), les adatoms évitent, en fonction du nombre de sites d'adsorption disponibles, de se placer sur des sites d'adsorption en positions de proches voisins. Naturellement, l'instauration de cet ordre suppose que les adatoms puissent diffuser facilement vers des sites d'adsorption vacants le long de la chaîne carbonée (hypothèse 5). Ce mécanisme est représenté schématiquement sur la Fig. 3.9 en considérant les sites d'adsorption laissés vacants par les atomes bleus de la Fig. 3.8 (idem pour les sites d'adsorption laissés vacants par les atomes verts de la Fig. 3.8). Jusqu'au recouvrement $\theta_c = 1/2$

($\theta_o < \theta_c$), les adatoms d'oxygène (en bleu sur la Fig. 3.9) peuvent se positionner sur des sites d'adsorption qui n'ont pas de sites proches voisins occupés (instauration d'un ordre à courte distance). Lorsque le recouvrement atteint $\theta_c = 1/2$, seul un site d'adsorption sur deux sites consécutifs est occupé, conduisant ainsi à l'instauration d'un ordre parfait (ordre à grande distance) sur toute la longueur du segment de chaîne carbonée. Au-dessus de $\theta_c = 1/2$ ($\theta_o > \theta_c$), les adatoms supplémentaires (en rouge) sont alors contraints d'occuper les sites d'adsorption vacants en positions de proches voisins, et ce, jusqu'à la saturation en oxygène de tous les sites d'adsorption le long du segment de chaîne carbonée ($\theta_o = s = 1$). Ce mécanisme séquentiel d'adsorption entraîne un certain nombre de conséquences, d'une part, sur les mécanismes d'adsorption puis de désorption de l'oxygène sous forme de produits de réaction volatils, et, d'autre part, sur les cinétiques réactionnelles correspondantes.

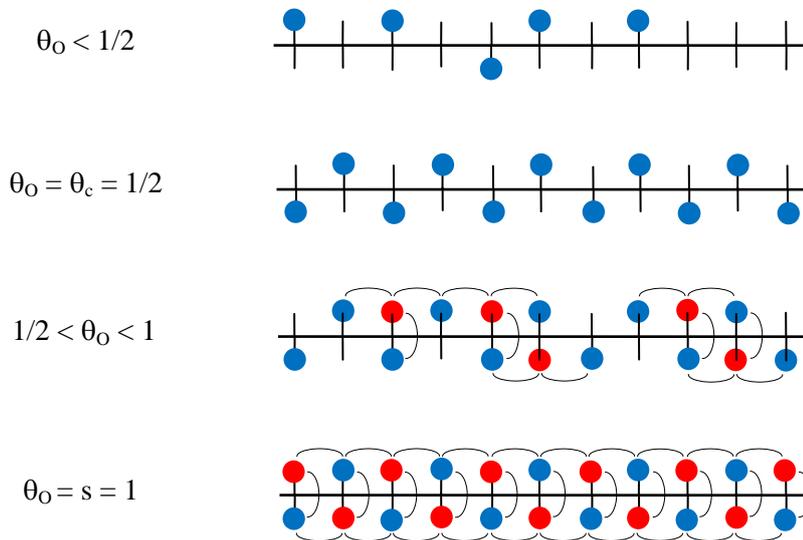


Figure 3.9. Mécanisme séquentiel d'adsorption de l'oxygène sur un segment de chaîne carbonée en fonction du recouvrement θ_o . Les sites d'adsorption sont schématisés par des traits verticaux situés de part et d'autre du squelette carboné. Les taux de recouvrement $\theta_c = 1/2$ et $s = 1$ correspondent à l'occupation, respectivement, de la moitié et de la totalité des sites d'adsorption. Les parenthèses indiquent les liens d'interaction répulsive entre deux adatoms d'oxygène en positions de proches voisins (paire d'adatoms). Chaque adatome d'oxygène (rouge ou bleu) peut former jusqu'à trois paires d'adatoms avec ses proches voisins (bleu ou rouge).

Conséquences générales. Une première conséquence de ce mécanisme séquentiel d'adsorption concerne l'adsorption dissociative de l'oxygène moléculaire O_2 . En effet, pour que l'adsorption dissociative du dioxygène puisse s'effectuer, il est nécessaire de disposer de deux sites d'adsorption vacants (vides) en positions de proches voisins. Si l'on se réfère au schéma de la Fig. 3.9, on constate qu'au-delà du taux de recouvrement critique $\theta_c = 1/2$, il n'est plus possible de trouver deux sites d'adsorption vides en positions de proches voisins, de telle sorte que l'adsorption de O_2 est bloquée

lorsque $\theta_O \geq 1/2$. En revanche, l'adsorption d'oxygène atomique O peut se poursuivre au-delà de $\theta_c = 1/2$ puisqu'elle ne requiert qu'un seul site d'adsorption vacant. Dans ce cas, l'adsorption peut se poursuivre jusqu'à saturation, c'est-à-dire jusqu'à $\theta_O = s = 1$. Par conséquent, dans un plasma d'oxygène, la facilité d'adsorption de l'oxygène atomique à des taux de recouvrement généralement supérieurs au taux de recouvrement critique ($\theta_O > 1/2$) bloque l'adsorption de l'oxygène moléculaire lui aussi présent dans le plasma.

Une fois l'oxygène adsorbé sur les segments de chaînes carbonées, la formation de CO_2 , unique produit de réaction à température ambiante (hypothèse 6), par désorption associative à partir de deux adatoms O adsorbés en positions de proches voisins (Équ. 3.8) implique l'adsorption de deux adatoms d'oxygène sur deux sites d'adsorption en positions de proches voisins. Pour cela, il faut donc, comme on peut le vérifier sur la Fig. 3.9, que le taux de recouvrement θ_O soit supérieur au taux de recouvrement critique $\theta_c = 1/2$, soit $\theta_O > 1/2$.

Une seconde conséquence, d'ordre très général, résultant du mécanisme séquentiel d'adsorption décrit précédemment, concerne l'absence de réactivité de l'oxygène moléculaire O_2 à température ambiante vis-à-vis des polymères et, plus largement, des matériaux organiques. En effet, l'adsorption de l'oxygène moléculaire n'est possible qu'au-dessous du taux de recouvrement critique $\theta_c = 1/2$, tandis que la formation de CO_2 requiert un taux de recouvrement supérieur à ce même taux de recouvrement critique. Il en résulte donc que les deux domaines de taux de recouvrement pour l'adsorption de O_2 ($\theta_O < \theta_c$) et pour la formation de CO_2 ($\theta_O > \theta_c$) sont disjoints, d'où une cinétique nulle de la gravure des matériaux organiques dans l'oxygène moléculaire (à température ambiante). Ce cas est en fait totalement similaire à celui relatif à l'absence de réactivité du silicium dans le chlore moléculaire Cl_2 (voir § 2.2.6).

A contrario, si le monoxyde de carbone CO avait été un produit final stable de l'oxydation des matériaux organiques à température ambiante, comme sa formation sur la surface se produit pour toute valeur de taux de recouvrement ($0 < \theta_O < 1$), l'oxydation des polymères et des matières organiques se produirait alors dans l'oxygène moléculaire avec une cinétique non nulle à température ambiante. Dans cette hypothèse, toute vie aérobie basée sur la chimie du carbone aurait été impossible.

3.3.4. Cinétiques de gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène

Cinétique d'adsorption de l'oxygène. Si l'on admet que la cinétique d'adsorption du dioxygène O_2 est strictement nulle ($\theta_O < \theta_c$) ou négligeable ($\theta_O > \theta_c$) dans les plasmas riches en oxygène atomique O, le flux d'oxygène $v(\theta_O)$ adsorbé à la surface d'un polymère s'écrit, comme dans les modèles antérieurs, sous la forme :

$$v(\theta_O) = \kappa p_O (1 - \theta_O) . \quad (3.10)$$

Cinétique de désorption induite par le bombardement ionique. Le flux d'oxygène $\rho_i(\theta_o)$ désorbé par le bombardement ionique sous forme des produits de réaction CO et CO₂ (hypothèse 5) peut, lui aussi, s'écrire selon une expression similaire à celle des modèles antérieurs, soit :

$$\rho_i(\theta_o) = \eta j \sigma_o \theta_o . \quad (3.11)$$

Ici, il est important de préciser que, dans le cadre de notre modèle de gravure uni-dimensionnel, la densité de sites d'adsorption σ_o figurant dans l'Équ. (3.3) n'est pas la densité linéique (cm⁻¹) de sites d'adsorption sur un segment de chaîne carbonée (grandeur microscopique), mais représente la densité surfacique moyenne (cm⁻²) de sites d'adsorption accessibles à la surface du polymère (grandeur macroscopique).

Par ailleurs, il est aussi nécessaire de rappeler que la constante de réaction ionique η est une grandeur proportionnelle à une section efficace qui intègre en outre la stœchiométrie des produits de réaction.

Cinétiques de gravure spontanée. Par rapport aux modèles de gravure antérieurs, notre modèle réactualisé prend en compte la possibilité de former CO₂ (hypothèse 7) et CO (hypothèse 8) selon les réactions spontanées décrites par les Équs. (3.8) et (3.9).

Compte tenu de l'Équ. (3.8), le flux de molécules CO₂ désorbées est proportionnel à la densité σ_{oo} d'adatoms O en positions de proches voisins (ou de paires O O) le long d'une chaîne carbonée, elle-même proportionnelle au taux de recouvrement θ_{oo} en paires d'adatoms d'oxygène. En tenant compte de la stœchiométrie du produit de réaction (2 atomes d'oxygène par CO₂ désorbé), le flux d'oxygène ρ_{CO_2} désorbé sous forme du produit de réaction spontanée CO₂ peut s'écrire :

$$\rho_{CO_2}(\theta_{oo}) = \frac{2 \sigma_{oo}}{\tau_{CO_2}} . \quad (3.12)$$

Pour mettre l'Équ. (3.10) sous sa forme habituelle en fonction de σ_o et de θ_o , il est nécessaire de relier le taux de recouvrement θ_{oo} en paires d'adatoms O O au taux de recouvrement θ_o en adatoms O, puis de relier la densité de paires d'adatoms σ_{oo} à la densité de sites d'adsorption σ_o .

Compte tenu des interactions répulsives fortes entre adatoms en positions de proches voisins et du mécanisme séquentiel d'adsorption qui en résulte (Fig. 3.9), le taux de recouvrement θ_{oo} reste nul tant que θ_o est inférieur à θ_c ($\theta_o < \theta_c$), puis, augmente linéairement avec θ_o lorsque θ_o devient supérieur à θ_c ($\theta_c < \theta_o < 1$), et ce, jusqu'au recouvrement unité correspondant à la saturation, soit $\theta_{oo} = \theta_o = 1$ (Fig. 3.10). On en déduit :

$$0 < \theta_o < \theta_c \quad \theta_{oo} = 0 , \quad (3.13)$$

$$\theta_c < \theta_o < 1 \quad \theta_{oo} = 2 (\theta_o - \theta_c) . \quad (3.14)$$

Pour relier la densité de paires d'adatoms σ_{oo} à la densité de sites d'adsorption σ_o , il suffit d'effectuer un simple dénombrement des paires d'adatoms. En effet, si N est le nombre total de sites

d'adsorption et N_O le nombre de sites d'adsorption occupés, le taux de recouvrement est $\theta_O = N_O/N$, et si N_{OO} est le nombre de paires O O, le taux de recouvrement θ_{OO} est égal à N_{OO} divisé par le nombre total de paires de sites disponibles sur la surface. Par ailleurs, sachant que, dans une paire d'adatoms OO le nombre de "**liens d'interaction** (répulsive)" aboutissant sur les adatoms d'une paire d'adatoms est égal à 2, et posant le nombre total de "**liens d'interaction** (répulsive)" aboutissant sur un adatome égal à z , le nombre total de paires de sites est alors égal à $zN/2$. On en déduit :

$$\theta_{OO} = \frac{N_{OO}}{\frac{zN}{2}} = \frac{2\sigma_{OO}}{z\sigma_0}, \quad (3.15)$$

soit :

$$\sigma_{OO} = \frac{\theta_{OO} z \sigma_0}{2}. \quad (3.16)$$

Sachant que chaque adatome O peut former jusqu'à 3 paires O O avec les adatoms proches voisins (Figs. 3.8 et 3.9), on a $z = 3$. Finalement, compte tenu des Équs. (3.10), (3.12) et (3.14), le flux d'oxygène ρ_{CO_2} désorbé sous forme du produit de réaction spontanée CO_2 se met sous la forme finale :

$$\theta_c < \theta_O < 1 \quad \rho_{CO_2}(\theta_O) = \frac{z \sigma_0 \theta_{OO}}{\tau_{CO_2}} = \frac{6 \sigma_0 (\theta_O - \theta_c)}{\tau_{CO_2}}, \quad (3.17)$$

avec

$$\tau_{CO_2} = \tau_2 \exp\left(\frac{R_2}{kT}\right) \quad (3.18)$$

où R_2 représente l'énergie d'activation pour la désorption associative de CO_2 .

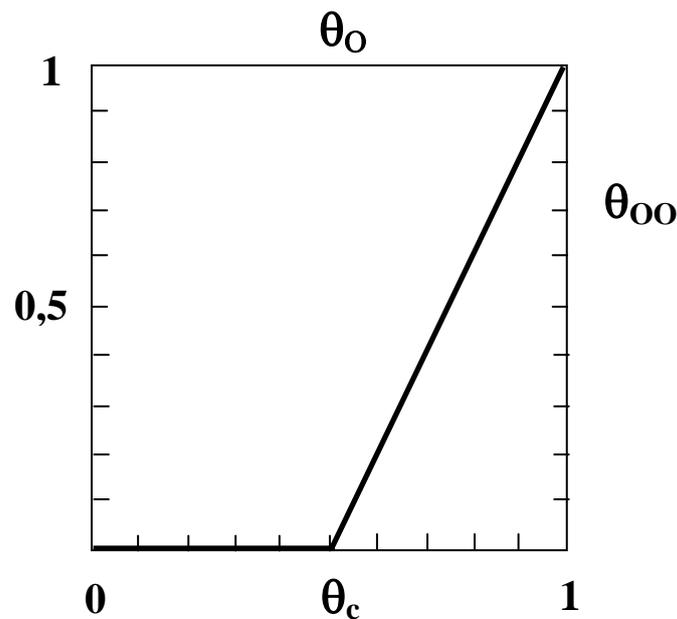


Figure 3.10. Évolution du taux de recouvrement θ_{OO} en paires O O d'adatoms d'oxygène (adatoms en positions de proches voisins) en fonction du taux de recouvrement θ_O en adatoms d'oxygène.

Pour ce qui concerne la formation de CO (au-dessus de 100°C), elle est obtenue (hypothèse 8) par désorption directe des groupes CO présents le long des chaînes carbonées (Équ. 3.9). Le flux de molécules CO désorbé est donc directement proportionnel à la densité de groupes CO, c'est-à-dire à la densité d'adatoms d'oxygène O et donc au taux de recouvrement θ_o . Compte tenu de la stœchiométrie du produit de réaction (un atome d'oxygène par CO désorbé), le flux d'oxygène ρ_{CO} désorbé sous forme du produit de réaction spontanée CO a donc pour expression :

$$0 < \theta_o < 1 \quad \rho_{CO}(\theta_o) = \frac{\sigma_o \theta_o}{\tau_{CO}}, \quad (3.19)$$

avec

$$\tau_{CO} = \tau_1 \exp\left(\frac{R_1}{kT}\right) \quad (3.20)$$

où τ_1 est un facteur pré-exponentiel et R_1 représente l'énergie d'activation correspondant à la désorption directe de CO.

Bilan des flux d'oxygène en surface. Dans le cas général, le bilan général du flux d'oxygène en fond de gravure :

$$v(\theta_o) = \rho_i(\theta_o) + \rho_s(\theta_o) = \rho_i(\theta_o) + \rho_{CO}(\theta_o) + \rho_{CO_2}(\theta_o) \quad (3.21)$$

s'écrit, compte tenu des Équs. (3.2), (3.3), (3.15) et (3.16) :

$$\theta_o < \theta_c \quad \kappa p_o (1 - \theta_o) = \eta j \sigma_o \theta_o + \left(\frac{\sigma_o \theta_o}{\tau_{CO}}\right) + 0, \quad (3.22)$$

$$\theta_o > \theta_c \quad \kappa p_o (1 - \theta_o) = \eta j \sigma_o \theta_o + \left(\frac{\sigma_o \theta_o}{\tau_{CO}}\right) + \frac{6 \sigma_o (\theta_o - \theta_c)}{\tau_{CO_2}}. \quad (3.23)$$

Toutefois, il est important de rappeler que le flux d'oxygène désorbé sous forme de produit de réaction CO est nul à température ambiante et que le flux d'oxygène désorbé sous forme de CO₂ devient négligeable au-dessus de 120°C (*cf.* Fig. 3.1).

Vitesses de gravure des polymères. Les vitesses de gravure latérale (sous le masque) et verticale peuvent se calculer de manière simple dans le cas de motifs de grandes dimensions (pas d'effet bi-dimensionnel) et où l'épaisseur gravée est petite par rapport aux dimensions des motifs et à la longueur de diffusion des adatoms d'oxygène le long des chaînes carbonées. Avec ces hypothèses, le taux de recouvrement θ_o calculée sur le fond de gravure peut être considéré comme uniforme sur le fond de gravure et sur les parois latérales. Les taux de recouvrement correspondants calculés à partir des Équs. (3.19) et (3.20) sont respectivement donnés par :

$$\theta_o < \theta_c \quad \theta_o = \frac{\kappa p_o}{\left[\kappa p_o + \eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} \right]}, \quad (3.24)$$

$$\theta_o > \theta_c \quad \theta_o = \frac{\left[\kappa p_o + \frac{6\sigma_o\theta_c}{\tau_{CO_2}} \right]}{\left[\kappa p_o + \eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + \frac{6\sigma_o}{\tau_{CO_2}} \right]}. \quad (3.25)$$

Les vitesses de gravure latérale V_L et verticale V_V calculées à partir des Équs. (3.18) à (3.22) peuvent s'écrire sous la forme finale :

$$\theta_o < \theta_c \quad V_L = C \rho_{CO}(\theta_o) = C \frac{\kappa p_o \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}}}{\kappa p_o + \eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}}}, \quad (3.26)$$

$$V_V = C [\rho_i(\theta_o) + \rho_{CO}(\theta_o)] = C \frac{\kappa p_o \left(\eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} \right)}{\kappa p_o + \eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}}}, \quad (3.27)$$

$$\theta_o > \theta_c \quad V_L = C [\rho_{CO}(\theta_o) + \rho_{CO_2}(\theta_o)] = C \frac{\frac{6\sigma_o}{\tau_{CO_2}} [\kappa p_o(1-\theta_c) - \eta j \sigma_o \theta_c] + \kappa p_o \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}}}{\kappa p_o + \eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + \frac{6\sigma_o}{\tau_{CO_2}}}, \quad (3.28)$$

$$V_V = C [\rho_i(\theta_o) + \rho_{CO}(\theta_o) + \rho_{CO_2}(\theta_o)] = C \frac{\kappa p_o \left[\eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + \frac{6\sigma_o}{\tau_{CO_2}} (1-\theta_c) \right]}{\kappa p_o + \eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + \frac{6\sigma_o}{\tau_{CO_2}}} \quad (3.29)$$

$$\text{avec} \quad C = \frac{1}{x n_C} \quad (3.30)$$

où n_C est la densité des atomes de carbone dans le polymère massif et x la stœchiométrie moyenne des produits de réaction du carbone ($1 < x < 2$).

A partir de ce cas général, si la cinétique de gravure spontanée conduisant à la formation de CO_2 est strictement nulle ($\theta_o < \theta_c$) ou négligeable devant la cinétique de gravure spontanée conduisant à la formation de CO ($T > 120^\circ C$), les termes avec τ_{CO_2} dans les Équs. (3.25) et (3.26) peuvent être négligés. De la même manière, si la cinétique de gravure spontanée conduisant à la formation de CO est négligeable, ce qui est par exemple le cas à température ambiante, les termes avec τ_{CO} dans les Équs. (3.23) à (3.26) peuvent être négligés.

Transition gravure isotrope-gravure anisotrope. En gravure des polymères en plasma d'oxygène, les conditions théoriques d'obtention d'une gravure parfaitement anisotrope sont, d'une part, le passage à un taux de recouvrement θ_0 inférieur au recouvrement critique θ_c ($\theta_0 < \theta_c$), et d'autre part, une température du polymère inférieure à la température d'apparition de CO dans les produits de réaction (par exemple, gravure à température ambiante) puisqu'il n'existe pas de recouvrement seuil pour la désorption de CO par activation thermique. Si ces deux conditions sont remplies, la vitesse de gravure latérale (Équ. 3.23) doit être strictement égale à zéro.

Sur un plan expérimental, malgré des conditions opératoires en plasma d'oxygène pur (c'est-à-dire, en l'absence de passivation latérale intentionnelle) remplissant largement les deux conditions ci-dessus, une **gravure latérale résiduelle** est toujours observée, conduisant ainsi à une **transition vers une anisotropie imparfaite** [15].

3.3.5. Rôle des UV dans la gravure des polymères en plasma d'oxygène

Une autre spécificité de la gravure des polymères par rapport à la gravure des autres matériaux est l'implication des photons UV émis par le plasma dans la formation de produits de réaction CO et/ou CO₂ par désorption induite (photodésorption). Ce mécanisme doit donc être pris en compte dans le calcul des cinétiques de gravure pour aboutir à une modélisation plus complète de la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène.

Mise en évidence expérimentale. Par rapport à une situation idéale où une anisotropie parfaite ($A = 1, V_L = 0$) serait obtenue en faisant décroître le taux de recouvrement en oxygène au-dessous du recouvrement critique ($\theta_0 < \theta_c$), une vitesse de gravure latérale résiduelle a toujours été observée [15,61]. Cette cinétique de gravure résiduelle étant indépendante de la température [15], le phénomène a été attribué à un **mécanisme de gravure induite** qui se produit à la fois sur les parois latérales (non soumises au bombardement ionique) et sur le fond de gravure : la **photodésorption** de CO et/ou CO₂. Cette hypothèse de gravure induite a par ailleurs été confirmée par des études spécifiques de l'interaction UV-polymères [62-64].

Cinétiques de gravure induite par les UV. Le flux $\rho_{UV}(\theta_0)$ d'atomes d'oxygène désorbés sous forme de CO et/ou de CO₂ de manière induite par les photons UV peut être supposé proportionnel, d'une part, au flux de photons incidents ϕ , et d'autre part, à la densité d'adatoms $\sigma_0\theta_0$ présents sur la surface. En termes de collisions, le flux d'atomes d'oxygène désorbés est donc égal au produit du flux de photons ϕ et de la densité $\sigma_0\theta$ des adatoms d'oxygène (cibles) que multiplie la section efficace de collision a , soit :

$$\rho_{UV}(\theta_0) = a \phi \sigma_0 \theta_0 . \quad (3.31)$$

Il est à noter que, alors que le flux de bombardement ionique, nul sur les parois, est supposé uniforme et perpendiculaire au fond de gravure (voir Fig. 2.3), le flux de photons issus du plasma s'apparente au

flux aléatoire des espèces neutres réactives issues du même plasma. Ce flux, qui dépend de l'angle solide qui le délimite et de son angle d'incidence, varie toutefois entre le fond de gravure et les parois latérales.

Avec cette nouvelle composante de gravure induite par les photons UV, le bilan général des flux d'oxygène en fond de gravure (Équ. 3.18) est modifié comme suit :

$$v(\theta_o) = \rho_i(\theta_o) + \rho_s(\theta_o) + \rho_{UV}(\theta_o) = \rho_i(\theta_o) + \rho_{CO}(\theta_o) + \rho_{CO_2}(\theta_o) + \rho_{UV}(\theta_o) \quad (3.32)$$

et s'écrit, compte tenu des Équs. (3.2), (3.3), (3.15), (3.16) et (3.18) :

$$\theta_o < \theta_c \quad \kappa p_o (1 - \theta_o) = \eta j \sigma_o \theta_o + \left(\frac{\sigma_o \theta_o}{\tau_{CO}} \right) + 0 + a \phi \sigma_o \theta_o, \quad (3.33)$$

$$\theta_o > \theta_c \quad \kappa p_o (1 - \theta_o) = \eta j \sigma_o \theta_o + \left(\frac{\sigma_o \theta_o}{\tau_{CO}} \right) + \frac{6 \sigma_o (\theta_o - \theta_c)}{\tau_{CO_2}} + a \phi \sigma_o \theta_o. \quad (3.34)$$

Les taux de recouvrement correspondants calculés à partir des Équs. (3.30) et (3.31) sont donnés par :

$$\theta_o < \theta_c \quad \theta_o = \frac{\kappa p_o}{\left[\kappa p_o + \eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + a \phi \sigma_o \right]}, \quad (3.35)$$

$$\theta_o > \theta_c \quad \theta_o = \frac{\left[\kappa p_o + \frac{6 \sigma_o \theta_c}{\tau_{CO_2}} \right]}{\left[\kappa p_o + \eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + \frac{6 \sigma_o}{\tau_{CO_2}} + a \phi \sigma_o \right]}. \quad (3.36)$$

Sachant que la composante de gravure induite par les UV s'ajoute aux deux vitesses de gravure latérale V_L et verticale V_V , ces vitesses, calculées à partir des Équs. (3.29) à (3.33), peuvent s'écrire sous la forme finale :

$$\theta_o < \theta_c \quad V_L = C [\rho_{CO}(\theta_o) + \rho_{UV}(\theta_o)] = C \frac{\kappa p_o \left(\frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + a \phi \sigma_o \right)}{\kappa p_o + \eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + a \phi \sigma_o}, \quad (3.37)$$

$$V_V = C [\rho_i(\theta_o) + \rho_{CO}(\theta_o) + \rho_{UV}(\theta_o)] = C \frac{\kappa p_o \left(\eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + a \phi \sigma_o \right)}{\kappa p_o + \eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + a \phi \sigma_o}, \quad (3.38)$$

$\theta_o > \theta_c$

$$V_L = C[\rho_{CO}(\theta_o) + \rho_{CO_2}(\theta_o) + \rho_{UV}(\theta_o)] = C \frac{\kappa p_o \left(\frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + a \phi \sigma_o \right) + \frac{6 \sigma_o}{\tau_{CO_2}} [\kappa p_o (1 - \theta_c) - \eta j \sigma_o \theta_c]}{\kappa p_o + \eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + \frac{6 \sigma_o}{\tau_{CO_2}} + a \phi \sigma_o} \quad (3.39)$$

$$V_V = C[\rho_i(\theta_o) + \rho_{CO}(\theta_o) + \rho_{CO_2}(\theta_o) + \rho_{UV}(\theta_o)] = C \frac{\kappa p_o \left[\eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + \frac{6 \sigma_o}{\tau_{CO_2}} (1 - \theta_c) + a \phi \sigma_o \right]}{\kappa p_o + \eta j \sigma_o + \frac{\sigma_o}{\tau_{CO}} + \frac{6 \sigma_o}{\tau_{CO_2}} + a \phi \sigma_o} \quad (3.40)$$

Conséquences sur la gravure des polymères. Ces calculs montrent comment, en fonction des conditions opératoires, les vitesses de gravure latérales et verticales sont modifiées en présence d'une composante de gravure induite par les photons UV.

En particulier, l'Équ. (3.34) rend compte de l'impossibilité d'obtenir une anisotropie de gravure parfaite dans les plasmas d'oxygène pur à température ambiante. Par conséquent, l'obtention d'une anisotropie parfaite, par exemple dans le cas du développement des résines par plasma, impose de procéder par passivation latérale des parois (*cf.* Chapitre 7).

Remarque. Dans les plasmas d'oxygène, il est possible de minimiser la gravure induite par les photons, en particulier sous le masque de gravure, en choisissant un masque métallique plutôt qu'un masque diélectrique transparents aux photons UV.

3.4. Conclusion sur la modélisation de la gravure des polymères

La modélisation de la gravure des polymères que j'ai développé tout au long de ce chapitre, bien que s'appuyant fortement sur les modélisations antérieures, a été enrichie par la prise en compte, non seulement de l'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux disponibles, mais aussi de la nature profonde des polymères, matériaux aux propriétés complexes. En particulier, la construction de ce modèle m'a permis de relier entre eux un grand nombre de données et de paramètres de l'interaction entre polymères et plasmas d'oxygène.

Cette modélisation me sera très utile dans la suite de cette étude pour apporter des réponses à un certain nombre de questions en suspend.

4. Retombées immédiates de la modélisation et problématiques nouvelles	57
4.1. Retour sur l'interprétation de la dégradation des polymères en volume	57
4.1.1. <i>État actuel des connaissances</i>	57
4.1.2. <i>Interprétation à partir du modèle de gravure</i>	58
4.2. Origine du saut de vitesse de gravure à la température de transition vitreuse	59
4.2.1. <i>État antérieur des investigations</i>	59
4.2.2. <i>Interprétation à partir du modèle de gravure</i>	60
4.3. Problématiques spécifiques à la diversité des polymères en gravure plasma	63
4.3.1. <i>Position du problème</i>	63
4.3.2. <i>Relation entre vitesse de gravure et formulation chimique des polymères</i>	63
4.3.3. <i>Relation entre énergies d'activation et formulation chimique des polymères</i>	65

4. Retombées immédiates de la modélisation et problématiques nouvelles

Dans le domaine de la gravure des polymères, un certain nombre de questions, qui n'ont pas à ce jour reçues de réponse entièrement satisfaisante, restent ouvertes. Ainsi, parmi les effets de température liés à la gravure induite par le bombardement ionique (§ 3.1.4), seul celui de la dégradation des polymères en surface, puis en volume, par graphitisation dans des conditions de bombardement ionique prédominantes a fait l'objet d'une interprétation partielle en excellente adéquation avec les résultats expérimentaux [5,11,12,14]. En revanche, les autres phénomènes comme le saut de vitesse de gravure observée au franchissement de la température de transition vitreuse T_g ou l'augmentation de la vitesse de gravure induite avec la diminution de la température n'ont pas été vraiment élucidés [13,15].

Dans ce contexte, la modélisation détaillée et minutieuse développée dans le chapitre précédent peut non seulement apporter un éclairage nouveau sur certaines questions toujours en suspend, mais aussi permettre d'explorer de nouvelles problématiques liées à la gravure des polymères.

4.1. Retour sur l'interprétation de la dégradation des polymères en volume

La plupart des phénomènes impliqués dans la dégradation des polymères soumis aux **effets mécaniques et thermiques** d'une forte assistance ionique dans les plasmas à base d'oxygène ou de fluor, en particulier dans les plasmas pauvres en oxygène (*e.g.* plasma d'argon) sont, à ce jour, très bien compris. Aussi, l'objectif ici n'est pas de revenir sur les résultats acquis, mais plutôt d'apporter des éléments d'explication nouveaux sur certaines données expérimentales.

4.2.1. État actuel des connaissances

Les principaux phénomènes et mécanismes mis en évidence dans la dégradation des polymères sont :

1. Une graphitisation de la surface mise en évidence par analyse XPS avec l'apparition d'une forte composante graphite dans les spectres [5,11,12,14,65] ;
2. La graphitisation résulte de la volatilisation (désorption) des éléments volatils (hydrogène et oxygène) du polymère induite par le bombardement ionique [14,65] ;
3. L'apparition de la graphitisation dépend fortement de l'importance relative entre effets mécaniques dus au bombardement ionique et effets chimiques de gravure [5] ;
4. L'extension en volume de la dégradation résulte de l'autodiffusion des chaînes de polymère au-delà de la température de transition vitreuse [11,12,14]. La graphitisation reste confinée à la surface si le mécanisme d'autodiffusion est annihilé : maintien de la température au-dessous de T_g [5], polymère de forte masse (T_g élevé) [14] ou réticulation du polymère [12] ;
5. La dégradation en volume engendre des surfaces d'aspect extrêmement torturé avec des reliefs très importants de l'ordre du micron [14].

L'apparition d'une très forte graphitisation de surface (1) est tout à fait cohérente avec la désorption des éléments volatils sous les effets mécaniques du bombardement ionique (2). Quant au mécanisme

d'extension en volume de la dégradation par autodiffusion des chaînes (4), il a été validé expérimentalement de diverses manières, souvent complémentaires. En revanche, le rôle de l'importance relative des effets mécaniques et chimiques dans la dégradation des polymères ainsi que les déformations dantesques observées sur les surfaces soumises principalement aux effets mécaniques sont deux faits expérimentaux qui restent à approfondir.

4.1.2. Interprétation à partir du modèle de gravure

Pour comprendre le rôle de l'importance relative des effets mécaniques et chimiques, il faut s'appuyer sur la description microscopique des polymères au niveau moléculaire (Chapitre 3, § 3.3.3) et en particulier sur le schéma de la Fig. 3.8.

En effet, un des effets immédiat du bombardement ionique est la volatilisation (désorption induite) des éléments volatils greffés sur le squelette carboné de la chaîne polymérique (ou d'un segment de chaîne polymérique). On se trouve, alors, en présence d'un squelette carboné pouvant offrir deux sites d'adsorption par atome de carbone. Il est à noter que, à ce stade de la gravure, cette **situation est commune à tous les polymères**, quelle que soit leur formulation ou leur conformation initiale (par exemple, chaînes fortement aromatiques), puisque la valence du carbone est quatre.

A partir de cette situation, deux scénarios sont possibles :

- a) Si le plasma est suffisamment riche en espèces réactives (par exemple, oxygène atomique), les atomes d'oxygène vont pouvoir occuper immédiatement les sites d'adsorption disponibles le long du squelette carboné en lieu et place des éléments volatils initialement greffés sur la chaîne polymérique, et éliminer (graver) les segments de squelette carboné par formation de produits de réaction volatils (CO et CO₂). La gravure du polymère peut donc ensuite se poursuivre selon le même scénario.
- b) Si, en revanche, le plasma est très pauvre en espèces réactives (ou exempt d'espèces réactives), le squelette carboné ne peut pas former de produits de réaction volatils (du carbone) et va donc évoluer vers une phase de type graphitique, état final stable du carbone, sous l'effet du bombardement ionique.

Ces deux scénarios montrent à quel point la graphitisation dépend de **l'importance relative entre effets mécaniques dus au bombardement ionique et effets chimiques de gravure** [5], mais ne permettent pas d'expliquer l'état des surfaces engendré par la dégradation en volume des polymères. Pour cela, il est nécessaire de faire appel, non seulement à la description microscopique à l'échelle moléculaire des polymères, mais aussi à leurs propriétés visco-élastiques. En effet, au-dessus de la température de transition vitreuse, les chaînes polymériques deviennent plus mobiles et peuvent donc évoluer plus facilement les unes par rapport aux autres, selon le mécanisme d'autodiffusion.

Dans le cas du scénario (b) menant à la graphitisation des polymères, en l'absence d'atomes réactifs capables d'occuper les sites d'adsorption laissés vacants sur les atomes de carbone du squelette

carboné, chaque atome de carbone va donc pouvoir former, avec ses deux liaisons de valence disponibles, des doubles liaisons C=C avec ses deux atomes de carbone voisins pour former un segment de chaîne =C=C=C=. Les conséquences de cette nouvelle situation sont multiples : i) blocage des mouvements de rotation entre segments de chaîne carbonée, d'où : ii) structure figée du squelette carboné, iii) grande rigidité du squelette carboné ; iv) et modification de la longueur des liaisons et de l'angle entre liaisons carbone-carbone, v) d'où apparition de contraintes gigantesques le long du squelette carboné résultant des changements localisés de conformations.

Bien entendu, au-dessus de T_g , les squelettes carbonés ainsi formés en surface vont être emportés (entraînés) dans le volume du polymère par mécanisme d'autodiffusion des chaînes polymériques (encore intactes et mobiles) issus du volume, et remplacés (en surface) par des chaînes polymériques encore intactes. Ce processus peut se répéter tant que le mécanisme d'autodiffusion se poursuit, c'est-à-dire, tant que les chaînes polymériques (mobiles) restent en nombre suffisant pour assurer une mobilité relative suffisante en volume. La disparition progressive des chaînes polymériques mobiles au profit des squelettes carbonés rigides et figés va, avec l'apparition simultanée de très fortes contraintes, mettre fin à l'autodiffusion et laisser place à la surface figée et tourmentée apparaissant sur les photos au MEB.

Une représentation assez fidèle du mécanisme de dégradation en volume décrit ci-dessus consiste à assimiler les segments de chaîne carbonée formés à la surface à des bâtonnets rigides et les chaînes polymériques présentes dans le volume à des spaghettis capables de se mouvoir les uns par rapport aux autres (autodiffusion). Ainsi, dans leur mouvement, les spaghettis entraînent les bâtonnets de la surface vers le volume du polymère, et prennent leur place à la surface. Les nouveaux bâtonnets rigides produits en surface sont à nouveau entraînés en volume... et ainsi de suite. La proportion de bâtonnets (rigides) dans le mélange bâtonnets-spaghettis augmente progressivement, ce qui diminue en même temps la capacité des spaghettis à se mouvoir les uns par rapport aux autres. La viscosité du mélange augmente donc corrélativement, entraînant le ralentissement progressif de l'autodiffusion et l'apparition de fortes contraintes. La surface du mélange se fige alors, dans l'état, dès l'arrêt de l'autodiffusion.

4.2. Origine du saut de vitesse de gravure à la température de transition vitreuse

Un second phénomène qui n'a pas encore été totalement élucidé est celui du saut de vitesse de gravure des polymères constaté lors du franchissement de la température de transition vitreuse. Mon objectif est donc d'identifier aussi précisément que possible le mécanisme responsable de ce phénomène et d'en chiffrer l'ordre de grandeur.

4.2.1. État actuel des investigations

C'est en 1986 que ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois, lors d'une étude de la vitesse de gravure d'un film polymère en fonction de l'énergie de bombardement ionique dans un

plasma d'oxygène [2]. Ce résultat, plus ou moins considéré à l'origine comme un accident expérimental de cause inconnue, a été ensuite reproduit à de nombreuses reprises, d'abord dans les plasmas d'oxygène [3], puis dans les plasmas à base d'oxygène [4] et les plasmas de SF₆ [5]. Comme ce saut de vitesse de gravure a été observé dans différents plasmas (O₂, N₂O, SF₆), mais uniquement avec les polymères, l'origine du phénomène a été très vite attribuée aux propriétés intrinsèques des polymères.

En l'absence de régulation thermique du polymère, le saut de vitesse de gravure apparaît uniquement lorsque la température du polymère, sous l'effet du bombardement ionique, franchit la température de transition vitreuse T_g du polymère [10].

Plus précisément, le saut de vitesse de gravure apparaît très fortement corrélé au changement de capacité calorifique des polymères et, plus généralement, au changement de leurs propriétés viscoélastiques lors du franchissement de T_g [12,13]. Toutefois, dans le cas des polymères de masses très élevées (*e.g.* polystyrène), le saut de vitesse de gravure s'étale sur une large plage de température au-dessus de T_g [12].

Enfin, l'amplitude du saut de vitesse de gravure subit généralement une augmentation de 20 à 30 % de la vitesse de gravure. Cependant, dans le cas des polymères de masses très élevées, la vitesse de gravure peut doubler [12]. En revanche, l'amplitude du saut de vitesse est très atténuée lorsque le polymère est fortement réticulé [12,13].

En résumé, tous les résultats expérimentaux ont démontré clairement que le saut de vitesse de gravure est généralement très corrélé à la variation de capacité calorifique des polymères sur une plage de 20 à 30°C lors du franchissement de la température de transition vitreuse, excepté dans le cas des polymères de masses très élevées où la variation de vitesse de gravure, moins abrupte, semble s'étendre sur une plage de température plus large dans le domaine du plateau caoutchouteux. Toutefois, comme la capacité calorifique des polymères est un paramètre qui n'intervient pas directement dans le calcul des cinétiques de gravure, il reste à identifier le paramètre de gravure qui est réellement affecté lors du franchissement de T_g.

4.2.2. Interprétation à partir du modèle de gravure

Lors du franchissement de la température de transition vitreuse, un certain nombre de propriétés des polymères sont fortement modifiées, principalement le module d'Young et la viscosité qui chutent fortement (de plusieurs ordres de grandeur), le gradient de volume spécifique qui augmente légèrement, et la capacité calorifique qui augmente fortement. Si l'on procède par élimination, la variation du module d'Young (et plus généralement des modules mécaniques) et du gradient de volume spécifique n'apparaissent pas, en termes de propriétés physiques et d'ordre de grandeur, pertinentes pour expliquer l'origine du saut de vitesse de gravure. De même, comme l'autodiffusion ne semble pas à l'origine du saut de vitesse de gravure [12], la viscosité peut être aussi éliminée. Reste

donc le saut de capacité calorifique lors du franchissement de T_g qui résulte de l'activation d'un certain nombre de degrés de libertés qui sont figés au-dessous de T_g .

Comme indiqué dans le Chapitre 3 (§ 3.2.2) où les mouvements atomiques et moléculaires dans les polymères sont classés par énergies thermiques kT croissantes nécessaires à leur activation, les mouvements d'oscillation (vibration) des atomes autour de leur position d'équilibre et de diffusion des atomes le long de leur chaîne polymérique, déjà activés au-dessous de T_g , ne contribuent donc pas à la variation de capacité calorifique au franchissement de T_g . Il en est de même pour le mouvement de translation de chaînes entières (écoulement du polymère à l'état liquide) qui n'apparaît qu'au-dessus de la température de fusion.

En réalité, les seuls mouvements moléculaires qui sont activés, totalement ou partiellement, lors du franchissement de T_g sont, d'une part, les mouvements de rotation de segments de chaînes autour des liaisons covalentes simples entre atomes de carbone, et, d'autre part, les mouvements combinés de torsions, flexions, repliements et élongations des chaînes polymériques. Ce sont donc ces mouvements qui sont donc très certainement à l'origine des sauts de gravure observés lors du franchissement de T_g .

Cas des polymères de masse faible. Considérons d'abord les mouvements de rotation de segments de chaînes autour des liaisons covalentes simples entre atomes de carbone qui peuvent être considérés comme totalement activés lors du franchissement de T_g . Dans cette situation, les segments de chaînes polymériques en surface qui étaient figés au-dessous de T_g et qui n'exposaient donc qu'un côté de la chaîne polymérique au plasma, effectuent désormais, au-dessus de T_g , des mouvements de rotation très rapides exposant ainsi les segments (en surface) de chaîne polymérique au plasma sous tous ses angles. Par rapport à la situation initiale où la désorption des atomes volatils greffés le long de la chaîne polymérique était partielle, leur désorption est désormais totale, augmentant ainsi d'un pourcentage important la densité des sites d'adsorption disponibles pour les atomes d'oxygène.

Toutefois, le raisonnement ne tient pas si l'on suppose que la diffusion des atomes et/ou des adatoms, déjà activée au-dessous de T_g , peut s'effectuer sans limitation le long d'une chaîne polymérique. En réalité, la diffusion d'un atome (ou adatome) le long d'une chaîne polymérique ne peut s'effectuer qu'en sautant de site (proche voisin) en site (proche voisin). Or, on vérifie facilement sur la Fig. 3.8 qu'un atome (ou adatome) situé d'un côté de la chaîne polymérique ne peut pas diffuser vers l'autre côté de la chaîne (les atomes ou adatoms de couleur bleue ne peuvent pas diffuser du côté des atomes ou adatoms de couleur verte).

Par conséquent, dans le cas des polymères où les segments de chaînes peuvent effectuer des rotations lors du franchissement de T_g , le saut de vitesse de gravure est dans ce cas parfaitement corrélé à la variation de capacité calorifique du polymère à T_g .

Pour calculer l'ordre de grandeur du saut de vitesse de gravure, on peut prendre dans ce cas l'exemple de la Fig. 3.8. Dans une situation figée (pas de rotation au-dessous de T_g), si le zigzag plan est dans le

plan de la surface, 100 % des atomes greffés peuvent être volatilisés conduisant à 100% de sites d'adsorption disponibles. Par contre, si le zigzag plan est dans un plan perpendiculaire à la surface, seulement 50 % des atomes greffés peuvent être volatilisés conduisant à 50 % de sites d'adsorption disponibles. Si on prend une moyenne (probablement par excès) de 75 % de sites d'adsorption générés (sur un total de 100 %), et si on admet que la vitesse de gravure suit une cinétique définie par l'Équ. (2.32) où u et v sont du même ordre de grandeur, la vitesse de gravure est proportionnelle à :

$$V_v = C \frac{\kappa p_0 \times \eta j \sigma_0}{\kappa p_0 + \eta j \sigma_0} \propto \frac{u \times v}{u + v}, \quad (4.1)$$

$$V_v \propto \frac{u \times v}{u + v} = \frac{0,75 \times 0,75}{0,75 + 0,75} = 0,375. \quad (4.2)$$

Dans une situation avec rotation où 100 % de sites d'adsorption sont générés, la vitesse de gravure devient :

$$V_v \propto \frac{u \times v}{u + v} = \frac{1 \times 1}{1 + 1} = 0,50. \quad (4.3)$$

On constate donc, quand on passe de l'Équ. (4.2) à l'Équ. (4.3), que le saut de vitesse de gravure atteint une valeur de 33 %, valeur en bon accord avec les données expérimentales. Bien entendu, en cas de forte réticulation du polymère, un certain nombre de segments sont dans l'impossibilité d'effectuer des rotations (les rotations sont figées) et les sauts de capacité calorifique et de vitesse de gravure (toujours en très bonne corrélation) sont réduits d'autant.

Cas des polymères de masse élevée. Dans le cas des polymères de masse élevée et surtout d'encombrement diamétral élevé (par exemple, cas du polystyrène), les rotations autour des liaisons covalentes simples entre atomes de carbone peuvent s'avérer difficiles voire impossibles, par exemple pour des effets stériques, soit restreintes à des segments très localisés. Dans ce cas, la variation de capacité calorifique au franchissement de T_g ne s'accompagne pas d'un saut de vitesse de gravure, mais plutôt d'une augmentation progressive de la vitesse de gravure. En effet, pour qu'une chaîne polymérique longue et d'encombrement diamétral important puisse présenter la totalité de sa surface sous tous ses angles au plasma, il est nécessaire que les mouvements de torsions, flexions, repliements et élongations de la chaîne polymérique ne soient plus figés et puissent se développer. Il en résulte que la variation de vitesse de gravure est progressive et s'étale sur une large plage de température dans le domaine caoutchouteux.

Dans ce cas, pour calculer l'ordre de grandeur de la variation de vitesse de gravure, on peut supposer que, compte tenu de l'encombrement diamétral de la chaîne polymérique, seulement 50 % de la surface de la chaîne est exposée au plasma dans une situation figée. La vitesse de gravure correspondante vaut alors, selon l'Équ. (4.2) :

$$V_v \propto \frac{u \times v}{u + v} = \frac{0,5 \times 0,5}{0,5 + 0,5} = 0,25 . \quad (4.4)$$

Dans la situation où les mouvements de torsions, flexions, repliements et élongations ne sont plus figés et où 100 % de la surface de la chaîne polymérique est exposée au plasma, la vitesse de gravure devient :

$$V_v \propto \frac{u \times v}{u + v} = \frac{1 \times 1}{1 + 1} = 0,50 , \quad (4.5)$$

ce qui correspond à un doublement de la vitesse de gravure. Cet ordre de grandeur est en excellent accord avec les données expérimentales obtenues avec le polystyrène [12].

4.3. Problématiques spécifiques à la diversité des polymères en gravure plasma

4.3.1. Position du problème

Les polymères comprennent un très grand nombre de familles distinctes se distinguant soit par la nature des liaisons C–C (chaînes aliphatiques ou aromatiques), soit par la nature des éléments non métalliques greffés le long des chaînes carbonées, soit par leur(s) fonctionnalité(s) chimique(s), soit encore par leur composition chimique brute. En outre, à l'intérieur de chaque famille, les polymères se différencient par leur degré de polymérisation (longueur des chaînes), par leur volume libre, ou encore par leur degré de réticulation...

Il existe donc une infinité de polymères dont les comportements en gravure plasma peuvent varier fortement d'un polymère à l'autre, principalement en fonction de leurs propriétés visco-élastiques, c'est-à-dire leur température de transition vitreuse, leur viscosité (auto-diffusion), etc... Toutefois, malgré cette grande diversité des polymères, il peut être intéressant de vérifier s'il n'est pas possible de relier de façon simple la formulation chimique des polymères aux principales caractéristiques de gravure, cinétiques et énergies d'activation.

4.3.2. Relation entre vitesse de gravure et formulation chimique des polymères

Face à la diversité des polymères, on peut observer un large éventail de vitesses de gravure pour des polymères soumis à des conditions d'interaction plasma/polymère similaires. Ainsi, à titre d'exemple, la vitesse de gravure d'un film de polyimide et d'un film de novolaque soumis à un plasma d'oxygène dans des conditions opératoires similaires (incluant $T < T_g$) peut varier pratiquement du simple au double [10].

Afin d'examiner comment aborder au plan expérimental le problème de la relation entre cinétique de gravure et formulation chimique des polymères, une méthodologie simple consiste à s'appuyer sur le modèle de gravure des polymères développé dans le chapitre précédent.

Dans le cas le plus général, la vitesse de gravure verticale V_v est donnée, suivant la valeur du taux de recouvrement θ_0 par rapport à θ_c , par les Équs. (3.35) ou (3.37). Si l'on se place à la température ambiante ou à une température inférieure, on peut négliger dans les équations précédentes tous les termes liés à la gravure spontanée. En outre, si on néglige les termes liés à la gravure induite par les photons UV, les Équs. (3.30) et (3.32) se réduisent à la même expression, soit :

$$V_v = C \frac{\kappa p_0 \eta j \sigma_0}{\kappa p_0 + \eta j \sigma_0} . \quad (4.6)$$

Lorsqu'on fait varier le seul terme $\eta j \sigma_0$, par exemple en fonction de l'énergie de bombardement ionique, dans le domaine des très faibles valeurs ($\eta j \sigma_0 \rightarrow 0$), la vitesse de gravure verticale (Équ. 4.1) varie linéairement avec $\eta j \sigma_0$ selon :

$$V_v = C \eta j \sigma_0 = \frac{\eta j \sigma_0}{x n_c} . \quad (4.7)$$

Si l'on suppose, d'une part, que la stœchiométrie x des produits de réaction ne varie pas en fonction de la chaîne carbonée, et, d'autre part, que la densité σ_0 de sites d'adsorption est égal à deux fois (deux sites d'adsorption symétriques par atome de carbone d'une chaîne carbonée) la densité surfacique d'atomes de carbone, soit :

$$\sigma_0 = 2(n_c)^{2/3} , \quad (4.8)$$

la vitesse de gravure verticale peut alors s'écrire sous la forme :

$$V_v = \frac{2 \eta j}{x n_c^{1/3}} . \quad (4.9)$$

Par conséquent, aux très faibles valeurs d'énergie de bombardement ionique, la vitesse de gravure varie proportionnellement au paramètre ηj avec une pente inversement proportionnelle à la racine cubique de la densité de carbone n_c dans le volume du polymère.

Lorsqu'on fait varier le seul terme $\eta j \sigma_0$, toujours en fonction de l'énergie de bombardement ionique, mais cette fois dans le domaine des très fortes valeurs ($\eta j \sigma_0 \rightarrow \infty$), la vitesse de gravure verticale V_v atteint une valeur de saturation donnée par (Équ. 4.1) :

$$V_v = C \kappa p_0 = \frac{\kappa p_0}{x n_c} . \quad (4.10)$$

Dans ce cas, la valeur à saturation de la vitesse de gravure varie comme l'inverse de la densité de carbone n_c dans le volume du polymère.

La validation sur le plan expérimental de ces lois générales peut être obtenue à partir de polymères avec différentes densité volumiques d'atomes de carbone en traçant la vitesse de gravure en fonction

de l'énergie de bombardement ionique depuis le potentiel flottant jusqu'à la saturation (ou pseudo-saturation) de la vitesse de gravure (Chapitre 6).

4.3.3. Relation entre énergies d'activation et formulation chimique des polymères

Considérations générales. Comme dans le cas des cinétiques de gravure, la relation entre énergies d'activation de la gravure spontanée des polymères et leur formulation chimique peut être obtenue en se référant à nouveau au modèle de gravure des polymères.

En effet, la formation de CO₂ par désorption associative de deux adatoms (paire) OO adsorbés en positions de proches voisins le long d'une chaîne carbonée et la désorption directe des groupes CO sont deux mécanismes qui peuvent être considérés comme identiques d'une chaîne carbonée à une autre. Dans ce cas, les énergies d'activation correspondantes devraient être identiques d'un polymère à un autre, ce qui mérite d'être validé sur le plan expérimental. Si la situation apparaît cette fois plus simple que dans le cas des cinétiques de gravure, la méthodologie permettant de déterminer les véritables énergies d'activation semble en effet beaucoup plus difficile à mettre en œuvre au niveau expérimental.

Les énergies d'activation peuvent en principe être obtenues à partir des vitesses de gravure spontanée le plus souvent mesurées en présence d'une assistance ionique réduite, par exemple en opérant au potentiel flottant ou en plasma différé. Malgré ces précautions, une assistance ionique résiduelle peut profondément altérer les valeurs d'énergies d'activation déduites de courbes d'Arrhénius tracées directement à partir des vitesses de gravure (Tableau 3.1).

Dans le cas de la gravure des polymères, la situation se complique encore en raison de l'existence de deux énergies d'activation distinctes selon le mécanisme réactionnel considéré, et du risque d'imbrication des deux cinétiques correspondantes. Aussi, il semble judicieux de s'appuyer à nouveau sur le modèle de gravure des polymères pour essayer de définir une méthode expérimentale aussi juste et simple que possible.

Discussion sur l'approche expérimentale. L'intérêt majeur de déterminer les énergies d'activation à partir de la vitesse de gravure latérale sous le masque est de s'affranchir ainsi complètement du bombardement ionique. Dans le cas le plus général, la vitesse de gravure latérale V_L est donnée, suivant la valeur du taux de recouvrement θ_0 par rapport à θ_c , par les Équs. (3.34) ou (3.36). On constate immédiatement la présence des termes exponentiels d'activation thermique τ_{CO} et τ_{CO_2} à la fois au numérateur et au dénominateur des expressions de V_L . Dans ce cas, tracer des courbes d'Arrhénius à partir de l'évolution de V_L en fonction de l'inverse de la température et en extraire une valeur d'énergie d'activation n'a pas grand sens et peut conduire à des valeurs d'énergie d'activation erronées. Par ailleurs, on constate aussi, sur l'expression de V_L dans le cas où $\theta_0 > \theta_c$, que les deux énergies d'activation sont fortement imbriquées, d'où la nécessité de rechercher une méthode

permettant de déterminer de manière indépendante les deux énergies d'activation R_1 (Équ. 3.17) et R_2 (Équ. 3.7).

L'examen des Équs. (3.34) à (3.37) montre que l'ensemble des vitesses de gravure latérales et verticales comportent chacune des termes de photodésorption UV. Toutefois, sur un plan expérimental, on peut admettre, d'une part, que la composante de gravure due à la photodésorption UV est faible devant la vitesse de gravure verticale, et, d'autre part, que la composante de gravure due à la photodésorption UV dans la vitesse de gravure latérale mesurée sous le masque (masque métallique opaque) est, elle aussi, très faible puisque l'angle solide sous lequel on voit le plasma est lui aussi très faible. On peut alors, dans cette hypothèse, se reporter aux Équs. (3.23) à (3.26) qui ne prennent pas en compte la composante UV.

Si l'on considère maintenant les expressions des vitesses de gravure latérale données par les Équs. (3.23) et (3.25), on sait que, pour $\theta_0 < \theta_c$, le mécanisme de désorption associative de CO_2 n'a pas lieu et que seule l'énergie d'activation R_1 correspondant à la désorption directe de CO est impliquée dans l'évolution de la vitesse de gravure latérale (Équ. 3.23). L'énergie d'activation R_1 peut alors être déduite par simple ajustement entre la courbe théorique (Équ. 3.23) et la courbe expérimentale. Toutefois, sur un plan expérimental, la difficulté réside dans l'obtention de la condition $\theta_0 < \theta_c$ qui nécessite d'opérer dans des conditions opératoires extrêmes, c'est-à-dire des densités plasma élevées, des pressions d'oxygène inférieures au mTorr et des énergies de bombardement ionique de l'ordre de 300 eV [15].

Malgré cette difficulté opératoire, une fois l'énergie d'activation R_1 obtenue, on peut obtenir l'énergie d'activation R_2 à partir de l'Équ. (3.25) en opérant avec des conditions opératoires telles que $\theta_0 > \theta_c$ et dans le domaine de température ($T < 100^\circ\text{C}$) où la désorption directe de CO est négligeable. Dans ce cas, les termes d'activation thermiques τ_{CO} peuvent alors être négligés dans l'Équ. (3.25) et l'énergie d'activation R_2 peut alors être déduite par simple ajustement entre la courbe théorique (Équ. 3.25) et la courbe expérimentale.

Cette méthode générale de détermination des énergies d'activation R_1 et R_2 , outre la difficulté expérimentale évoquée ci-dessus, nécessite de recourir à **deux conditions opératoires du plasma très différentes** pour satisfaire successivement les deux inégalités $\theta_0 < \theta_c$ et $\theta_0 > \theta_c$. C'est pourquoi une méthodologie permettant d'obtenir les deux énergies d'activation R_1 et R_2 à partir de **conditions opératoires du plasma identiques** est de beaucoup préférable. De plus, vérifier que les valeurs des énergies d'activation R_1 et R_2 sont indépendantes des conditions opératoires du plasma n'en est ainsi que plus facile.

Enfin, plutôt que de déterminer les énergies d'activation à partir des vitesses de gravure latérales déterminées par MEB (microscopie électronique à balayage) avec le risque d'introduction d'erreurs systématiques sur les valeurs absolues d'une mesure à l'autre, il est préférable de les déterminer à

partir de l'évolution du rapport des vitesses V_L/V_V mesuré directement par MEB (voir études antérieures sur le tungstène [28] et le silicium [66]). Un autre avantage d'utiliser le rapport des vitesses latérale et verticale est que, comme l'anisotropie A (cf. Équ. 2.34), ce rapport est normé entre zéro et l'unité ($0 < V_L/V_V < 1$).

Méthodologie pour la détermination des énergies d'activation. Comme suggéré dans la discussion précédente, il est préférable, au plan expérimental, de se placer dans le domaine de taux de recouvrement $\theta_o > \theta_c$ avec des conditions opératoires du plasma identiques pour la détermination des deux énergies d'activation R_1 et R_2 et, pour cela, de suivre l'évolution du rapport V_L/V_V en fonction de l'inverse de la température. Compte tenu des Équs. (3.25) et (3.26), on peut écrire ce rapport sous la forme :

$$\theta_o > \theta_c \quad \frac{V_L}{V_V} = \frac{\frac{\kappa p_o}{\tau_{CO}} + \frac{6}{\tau_{CO2}} [\kappa p_o(1-\theta_c) - \eta j \sigma_0 \theta_c]}{\kappa p_o \left[\eta j + \frac{1}{\tau_{CO}} + \frac{6(1-\theta_c)}{\tau_{CO2}} \right]}, \quad (4.11)$$

soit encore, sachant que $\theta_c = 1/2$:

$$\theta_o > \theta_c \quad \frac{V_L}{V_V} = \frac{\frac{\kappa p_o}{\tau_{CO}} + \frac{3}{\tau_{CO2}} [\kappa p_o - \eta j \sigma_0]}{\kappa p_o \left[\eta j + \frac{1}{\tau_{CO}} - \frac{3}{\tau_{CO2}} \right]}. \quad (4.12)$$

Dans ce cas, les termes d'activation thermique τ_{CO} et τ_{CO2} sont fortement imbriqués et il est donc indispensable d'opérer en deux étapes pour calculer les valeurs des énergies d'activation correspondantes à partir de l'évolution expérimentale de V_L/V_V en fonction de la température.

Pour cela, il faut, dans une première étape, se placer dans le domaine de température ($T < 100^\circ\text{C}$) où la désorption directe de CO est négligeable. Dans ce cas, les termes d'activation thermique τ_{CO} peuvent alors être négligés dans l'Équ. (4.12) qui, en multipliant numérateur et dénominateur par $\tau_{CO2}/3$, se réduit à :

$$\theta_o > \theta_c \quad \left(\frac{V_L}{V_V} \right)_{CO2} = \frac{\kappa p_o - \eta j \sigma_0}{\kappa p_o \left[1 + \frac{\eta j \tau_{CO2}}{3} \right]}. \quad (4.13)$$

Du point de vue analytique, l'Équ. (4.13) peut se mettre sous la forme finale simplifiée :

$$\theta_o > \theta_c \quad \left(\frac{V_L}{V_V} \right)_{CO2} = \frac{\alpha_2}{1 + \beta_2 \exp\left(\frac{R_2}{kT}\right)}, \quad (4.14)$$

avec :
$$\alpha_2 = \frac{\kappa p_0 - \eta j \sigma_0}{\kappa p_0} \quad (4.15)$$

et :
$$\beta_2 = \frac{\eta j \tau_2}{3} . \quad (4.16)$$

Le terme α_2 est un terme sans dimension qui dépend uniquement des conditions opératoires du plasma et qui est toujours inférieur à l'unité, tandis que le terme β_2 , lui aussi sans dimension, inclut en outre le terme pré-exponentiel τ_2 de l'activation thermique de la désorption de CO_2 .

Comme indiqué sur la Fig. 4.1, on vérifie facilement à partir de l'Équ. (4.14) que lorsque T tend vers zéro ($T \rightarrow 0$), le rapport V_L/V_V tend aussi vers zéro ($V_L/V_V \rightarrow 0$ et $A \rightarrow 1$), et que, lorsque T tend vers l'infini ($T \rightarrow \infty$), θ_0 tend vers $\theta_c = 1/2$ (Équ. 3.22) et V_L/V_V tend vers $\alpha_2 / (1 + \beta_2) \approx \alpha_2$ (sachant que $\beta_2 \ll 1$). Les valeurs de α_2 , β_2 et de l'énergie d'activation R_2 peuvent alors être déduites par simple ajustement entre la courbe théorique (Figure 4.1) donnée par l'Équ. (4.14) et la courbe expérimentale.

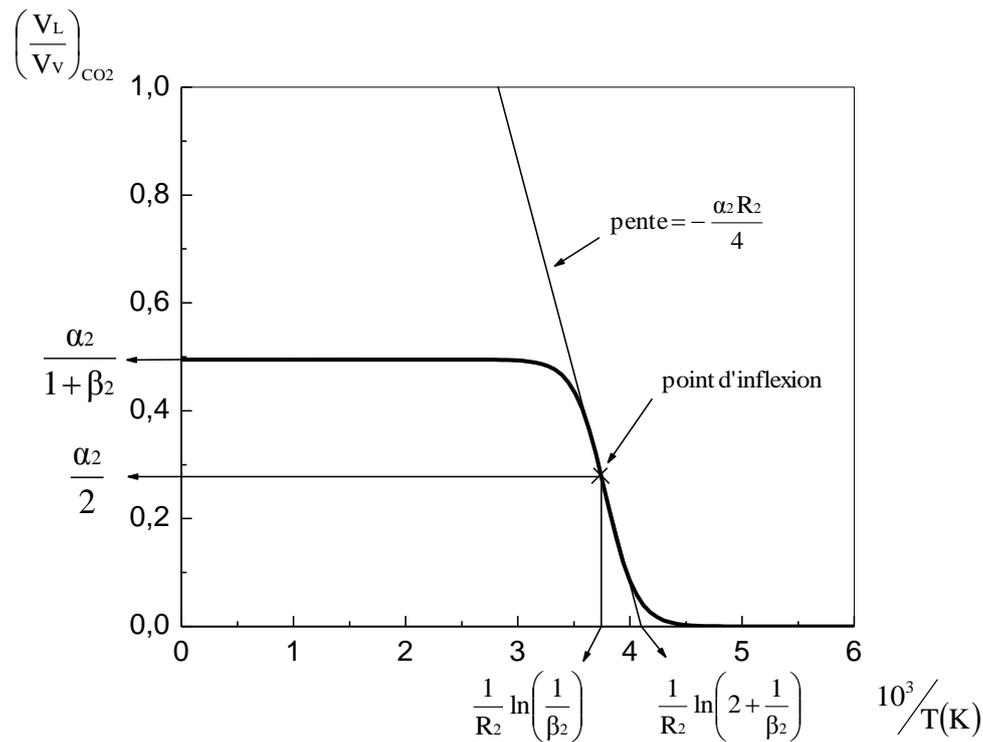


Figure 4.1. Courbe théorique $(V_L/V_V)_{\text{CO}_2}$ en fonction de $1/T(\text{K})$ permettant de déterminer les grandeurs α_2 , β_2 et R_2 .

Dans un deuxième temps, une fois la valeur de R_2 déterminée dans le domaine de température inférieur à 100°C , on peut alors se placer dans le domaine de température au-dessus de 100°C où la

désorption de CO s'ajoute à celle de CO₂. Dans ce cas, l'Équ. (4.12) peut s'écrire, en multipliant numérateur et dénominateur par $\eta_j \tau_{CO} \tau_{CO_2} / 3$:

$$\theta_o > \theta_c \quad \left(\frac{V_L}{V_V} \right)_{CO+CO_2} = \frac{\alpha_1 \frac{\eta_j \tau_{CO_2}}{3} + \alpha_2 \eta_j \tau_{CO}}{\eta_j \tau_{CO} + \frac{\eta_j \tau_{CO} \eta_j \tau_{CO_2}}{3} + \frac{\eta_j \tau_{CO_2}}{3}}, \quad (4.17)$$

ou encore :

$$\theta_o > \theta_c \quad \left(\frac{V_L}{V_V} \right)_{CO+CO_2} = \frac{\alpha_1 \beta_2 \exp\left(\frac{R_2}{kT}\right) + \alpha_2 \beta_1 \exp\left(\frac{R_1}{kT}\right)}{\beta_1 \exp\left(\frac{R_1}{kT}\right) + \beta_1 \beta_2 \exp\left(\frac{R_1 + R_2}{kT}\right) + \beta_2 \exp\left(\frac{R_2}{kT}\right)}, \quad (4.18)$$

$$\text{avec :} \quad \alpha_1 = \frac{\kappa p_o}{\kappa p_o} = 1 \quad (4.19)$$

$$\text{et :} \quad \beta_1 = \eta_j \tau_1 \quad (4.20)$$

où τ_1 est le terme pré-exponentiel de l'activation thermique de la désorption de CO. On vérifie facilement à partir de l'Équ. (4.18) que, lorsque T tend vers zéro ($T \rightarrow 0$), le rapport V_L/V_V tend aussi vers zéro ($V_L/V_V \rightarrow 0$ et $A \rightarrow 1$).

Au-dessus de 120°C, lorsque le flux de désorption de CO₂ devient négligeable devant le flux de désorption de CO ($\tau_{CO} \ll \tau_{CO_2}$) et que θ_o est inférieur à θ_c ($\theta_o < \theta_c$), l'Équ. (4.12) se réduit à :

$$\theta_o < \theta_c \quad \left(\frac{V_L}{V_V} \right)_{CO} = \frac{\frac{\kappa p_o}{\tau_{CO}}}{\kappa p_o \left(\eta_j + \frac{1}{\tau_{CO}} \right)} = \frac{\alpha_1}{1 + \beta_1 \exp\left(\frac{R_1}{kT}\right)}. \quad (4.21)$$

Lorsque T tend vers l'infini ($T \rightarrow \infty$), le rapport V_L/V_V tend vers :

$$T \rightarrow \infty \quad \left(\frac{V_L}{V_V} \right) \rightarrow \frac{\alpha_1}{1 + \beta_1} \approx \alpha_1 = 1 \quad (4.22)$$

puisque $\beta_1 \ll 1$. On peut aussi vérifier directement sur les Équs. (3.21), (3.23) et (3.24) que lorsque T tend vers l'infini ($T \rightarrow \infty$), τ_{CO} tend vers zéro, le taux de recouvrement θ_o tend vers zéro et que :

$$V_L = V_V = C \kappa p_o. \quad (4.23)$$

Lorsque T tend vers zéro ($T \rightarrow 0$), le rapport V_L/V_V donné par l'Équ. (4.21) tend aussi, comme attendu, vers zéro (voir Fig. 4.2).

Il est aussi important de noter que, à $\theta_0 = \theta_c$, il n'y a pas discontinuité de V_L/V_V , mais de la pente de V_L/V_V (Fig. 4.2)

Il est donc important de noter que, à ce stade du développement analytique, la courbe globale $(V_L/V_V)_{CO+CO_2}$ (Fig. 4.2) n'est pas la somme des Équ. (4.14) et (4.21), mais une combinaison plus complexe.

Aussi, les valeurs de α_2 , β_2 et R_2 ayant déjà été déterminées précédemment, les valeurs de β_1 et de l'énergie d'activation R_1 doivent alors être déduites par ajustement entre la courbe globale théorique $(V_L/V_V)_{CO}$ donnée par l'Équ. (4.21) pour $\theta_0 < \theta_c$ (c'est-à-dire au-dessus de la discontinuité de V_L/V_V) et la courbe expérimentale.

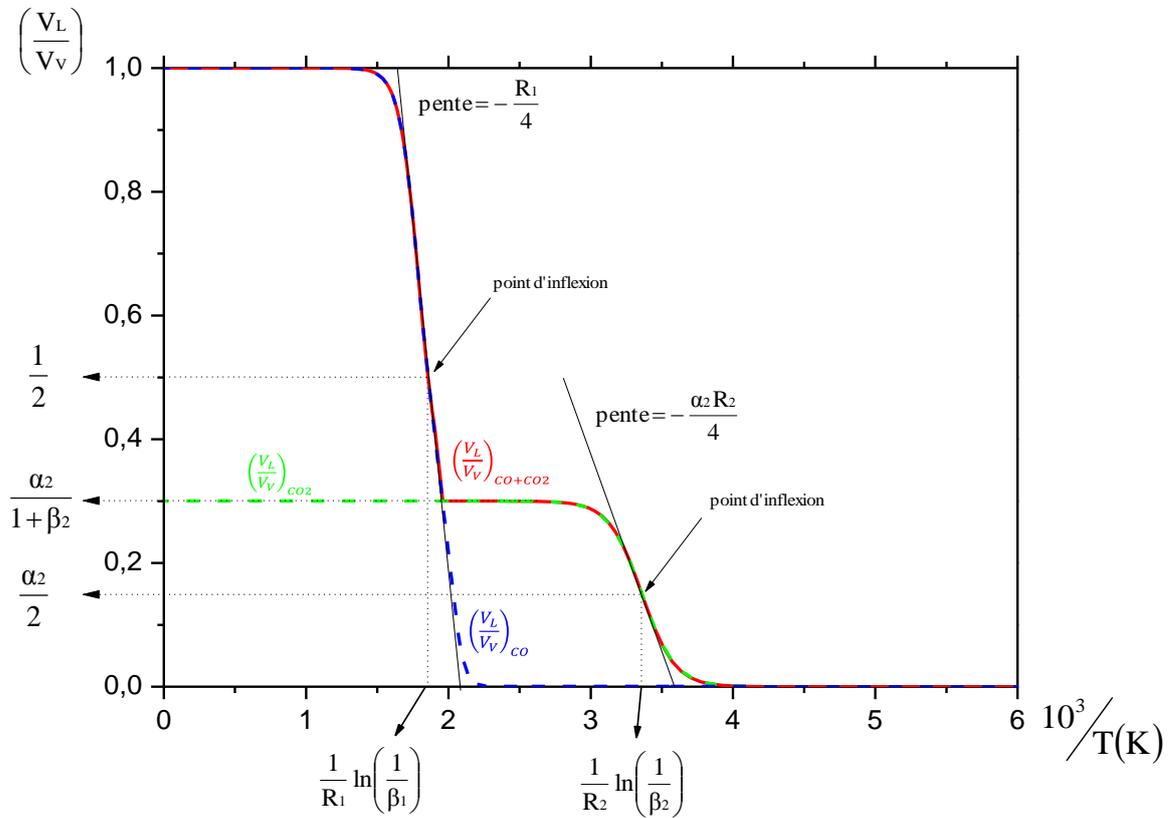


Figure 4.2. Courbes théoriques $(V_L/V_V)_{CO_2}$, $(V_L/V_V)_{CO}$, et $(V_L/V_V)_{CO+CO_2}$ en fonction de $1/T(K)$ permettant de déterminer les grandeurs α_2 , β_2 et R_2 , puis β_1 et R_1 ($\alpha_1 = 1$).

5. Réacteur de gravure : optimisation des performances en argon et caractérisation des plasmas O₂ et H₂O	73
5.1. Conception, réalisation et mise en œuvre du réacteur de gravure	73
5.1.1. <i>Des plasmas DECR aux plasmas à conditions opératoires étendues</i>	73
5.1.2. <i>Sources élémentaires micro-onde à configuration magnétique tête-bêche</i>	77
5.1.3. <i>Réacteur à sources tête-bêche distribuées : de la conception à la réalisation</i>	80
5.2. Caractérisation des plasmas d'argon et optimisation des performances	81
5.2.1. <i>Caractérisation générale préliminaire en fonction des conditions opératoires</i>	81
5.2.2. <i>Optimisation des performances en fonction des configurations magnétiques</i>	84
5.3. Caractérisation des plasmas à base d'oxygène	89
5.3.1. <i>Caractérisation des plasmas d'oxygène</i>	89
5.3.2. <i>Caractérisation des plasmas de H₂O</i>	93

5. Réacteur de gravure : optimisation des performances en argon et caractérisation des plasmas O₂ et H₂O

Ce chapitre est consacré, d'une part, à la présentation du réacteur de gravure utilisé pour les études expérimentales, depuis sa conception jusqu'à sa réalisation et à sa mise en œuvre, et, d'autre part, à la caractérisation des principaux plasmas de gravure des polymères. Ce réacteur a été développé récemment dans le cadre d'un projet ANR "APANAGE", projet dans lequel ma contribution portait essentiellement sur l'architecture et la réalisation de ce réacteur prototype de nouvelle génération avec pour perspective l'extension au traitement de plaquettes de 300 mm (réalisation en cours). Ce réacteur, basé sur le concept de distribution de sources élémentaires de plasma entretenu par micro-ondes, met en œuvre des sources à conditions opératoires étendues (retombées du projet ANR "PLASMODIE").

5.1. Conception, réalisation et mise en œuvre du réacteur de gravure

5.1.1. Des plasmas DECR aux plasmas à conditions opératoires étendues

Principe de la RCE et du confinement magnétique multipolaire. Pour qu'un plasma puisse être généré à la RCE (résonance cyclotronique électronique) par application simultanée d'un champ électrique micro-onde et d'un champ magnétique statique, l'amplitude du champ magnétique doit remplir la condition :

$$B_0 = \frac{2 \pi m_e f_0}{e} \quad (5.1)$$

où la fréquence micro-onde f_0 est égale à la fréquence de giration $\omega_{ce}/2\pi$ des électrons dans un champ magnétique statique d'amplitude B_0 . A la fréquence micro-onde $f_0 = 2,45$ GHz, l'amplitude de champ magnétique qui remplit la condition de RCE est de 875 Gauss (1 tesla = 10^4 gauss). Les électrons qui tournent de manière synchrone avec l'onde circulaire droite du champ électrique micro-onde sont alors accélérés de façon très efficace à très basse pression, c'est-à-dire lorsque les collisions n'entravent pas de façon significative le mouvement synchrone des électrons [67].

Confinement magnétique multipolaire. Une méthode pour limiter les pertes par diffusion vers les parois dans les plasmas à basse et très basse pression est de confiner le plasma grâce à des champs magnétiques.

Si l'on veut éviter de magnétiser l'ensemble du volume de plasma, une solution bien connue est d'utiliser le confinement magnétique multipolaire [68] en disposant à la périphérie du volume de confinement des structures d'aimants permanents présentant au plasma des polarités magnétiques alternées. L'intérêt de telles configurations est que l'intensité du champ magnétique décroît de façon exponentielle lorsqu'on s'éloigne de la structure multipolaire, laissant ainsi le volume de confinement exempt de champ magnétique.

Le principe du confinement magnétique multipolaire est que les électrons créés dans le volume du plasma, au lieu de se perdre sur les parois, soit sont réfléchis par le champ magnétique multipolaire,

soit sont piégés (par piégeage collisionnel) dans le champ magnétique multipolaire. Ces électrons oscillent alors entre deux pôles magnétiques opposés selon un mouvement hélicoïdal autour des lignes de champ magnétique joignant ces deux pôles, tout en subissant une dérive magnétique dans une direction perpendiculaire au plan du champ magnétique [68].

Les plasmas à RCE distribuée. Les plasmas micro-onde à RCE distribuée (ou plasmas DECR) associent excitation du plasma à la RCE et confinement magnétique multipolaire du plasma via l'application d'un champ électrique micro-onde le long de la structure magnétique multipolaire qui fournit la condition de RCE (Équ. 5.1). Ainsi, les électrons accélérés par RCE dans le champ magnétique multipolaire y restent piégés et produisent du plasma le long de leurs trajectoires entre pôles magnétiques opposés. Les électrons froids et les ions ainsi produits dans le champ magnétique diffusent ensuite dans le volume central sous l'influence des gradients de densité et du champ électrique de dérive auto-consistant.

Depuis la première version de plasma DECR en 1984 [69], de nombreuses configurations de réacteur DECR ont été réalisées et testées dans des études expérimentales aussi variées que la gravure, le nettoyage des surfaces, l'épitaxie ou les dépôts [70]. La dernière version de plasma DECR a été celle d'un réacteur de grandes dimensions dédié à l'implantation ionique par immersion plasma [71]. L'enceinte du réacteur de 60 cm de diamètre et 70 cm de haut est tapissée intérieurement de 24 aimants tubulaires (à aimantation radiale) et 24 propagateurs micro-onde disposés verticalement entre les barreaux (Fig. 5.1). Cette configuration qui permet d'obtenir un plasma uniforme le long de chaque barreau et une source de plasma périphérique génère un plasma uniforme dans tout le volume central de l'enceinte.

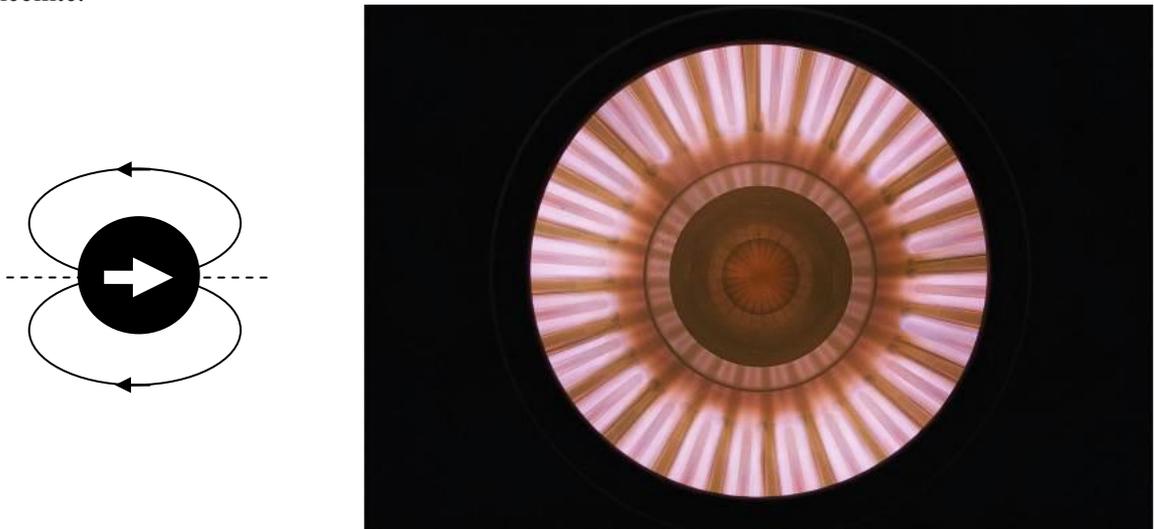


Figure 5.1. Vue de dessus d'un plasma d'azote généré par micro-ondes à 2,45 GHz dans un réacteur DECR (à droite). Section droite (à gauche) d'un des 24 barreaux d'aimants cylindriques (aimantation diamétrale) du confinement magnétique multipolaire.

Malgré des performances intéressantes en termes d'uniformité et de contrôle des procédés, les plasmas DECR présentent un certain nombre de limitations au niveau des possibilités d'extension d'échelle,

des interactions entre applicateurs linéaires (rayonnement), et de saturation de la densité du plasma à la densité critique (condition limite de propagation des micro-ondes dans le plasma).

Les plasmas multi-dipolaires. Afin de remédier aux limitations des plasmas DECR liées à la propagation des micro-ondes dans le plasma, il a été nécessaire d'étendre le concept de distribution des micro-ondes en passant d'un réseau d'applicateurs linéaires à un réseau bi-dimensionnel d'applicateurs localisés où la puissance micro-onde est absorbée par le plasma directement en sortie d'applicateur, ce qui permet d'éviter toute propagation des micro-ondes dans le plasma.

Les sources élémentaires de plasma développées dans ce cadre sont constituées d'une structure coaxiale intégrant à la fois une ligne de propagation micro-onde et un aimant permanent cylindrique à aimantation axiale disposé en sortie de ligne coaxiale (Fig. 5.2). Dans ce cas, le plasma est produit par les électrons accélérés à la RCE et piégés dans le **champ magnétique dipolaire** de l'aimant permanent. Des plasmas uniformes de grandes dimensions peuvent ainsi être obtenus en assemblant autant de sources élémentaires que nécessaires (**plasmas multi-dipolaires**), sans limitation physique ou technologique selon des réseaux bi-dimensionnels (source de plasma étendue) ou tri-dimensionnels (volume de plasma) [72].



Figure 5.2. *Vue en perspective d'une source élémentaire dipolaire (à gauche).
Photo d'un plasma d'argon généré par micro-ondes à 2,45 GHz
dans un réacteur multi-dipolaire (à droite).*

Ce type de source est utilisé au LPSC sur deux réacteurs dédiés à l'élaboration de matériaux en couches minces par PAPVD (pulvérisation assistée par plasma ou plasma assisted sputtering / PAS) demandant une grande souplesse et un contrôle très précis des conditions opératoires, par exemple pour les dépôts d'hydrures métalliques [73] et d'alliages métalliques ternaires ou quaternaires [74].

Les plasmas matriciels. Une limitation et un inconvénient majeur des plasmas multi-dipolaires est le domaine de pression très étroit dans lequel ils peuvent opérer à la RCE, au mieux entre le dixième et la dizaine de mTorr. Pour opérer à plus haute pression, par exemple de quelques dizaines de mTorr à quelques Torr (1 Torr = 133 Pa), l'applicateur de micro-ondes ne requiert plus de champ magnétique devenu inefficace aussi bien pour le confinement du plasma que pour le couplage résonnant à la RCE. La structure de l'applicateur est dans ce cas similaire à celle de l'applicateur dipolaire après suppression du dipôle magnétique et insert d'un diélectrique dans la structure coaxiale (Fig. 5.3).

Afin d'obtenir des plasmas plans de grandes dimensions, il est nécessaire de distribuer les sources élémentaires de plasma suivant un réseau bi-dimensionnel de type matriciel (Fig. 5.3).

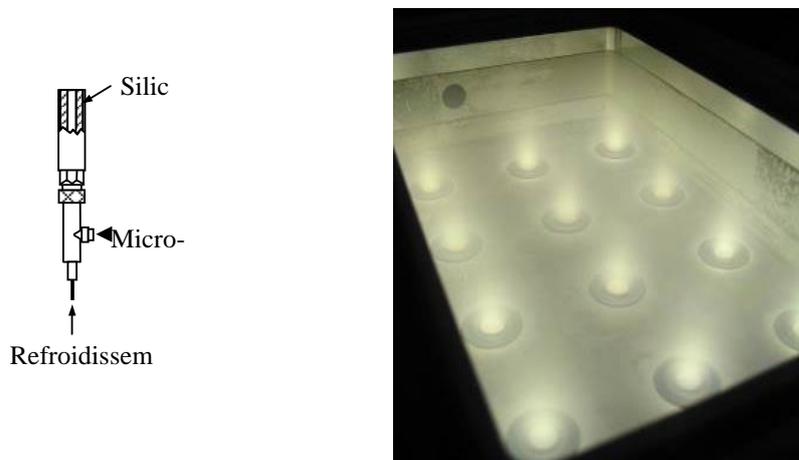


Figure 5.3. Schéma de principe d'un applicateur pour plasma matriciel (à gauche). Photo d'un plasma d'oxygène généré par micro-ondes à 2,45 GHz dans un réacteur matriciel (à droite).

Le réacteur prototype conçu au LPSC [75] a permis d'obtenir des plasmas de très hautes densités (jusqu'à 10^{13} cm^{-3} dans l'argon) avec une excellente uniformité. Les tests ont montré qu'il était possible d'effectuer des gravures et des dépôts à très grande vitesse avec une bonne uniformité [76]. Par ailleurs, un second réacteur prototype a été développé en collaboration avec le LSPM dans le cadre du projet ANR "PLASMODIE" pour le dépôt de diamant nanocristallin sur grande surface [77].

Sources élémentaires à conditions opératoires étendues. Les plasmas multi-dipolaires peuvent opérer entre 0,1 et 10 mTorr avec un mode de couplage micro-onde – plasma de type RCE tandis que les plasmas matriciels peuvent opérer entre 50 mTorr et une dizaine de Torr (Fig. 5.4) avec un mode de couplage de type absorption collisionnelle. Les applicateurs de ces deux types de plasma, conçus dans le cadre d'un fonctionnement très spécifique, ne permettent un fonctionnement que sur deux domaines de pression très restreints et sans recouvrement (Fig. 5.4), d'où l'intérêt de disposer, pour une plus grande souplesse en termes de procédé, d'applicateurs à conditions opératoires élargies comme les nouveaux applicateurs "tête-bêche" (Figs. 5.4 et 5.5) décrits dans la suite.

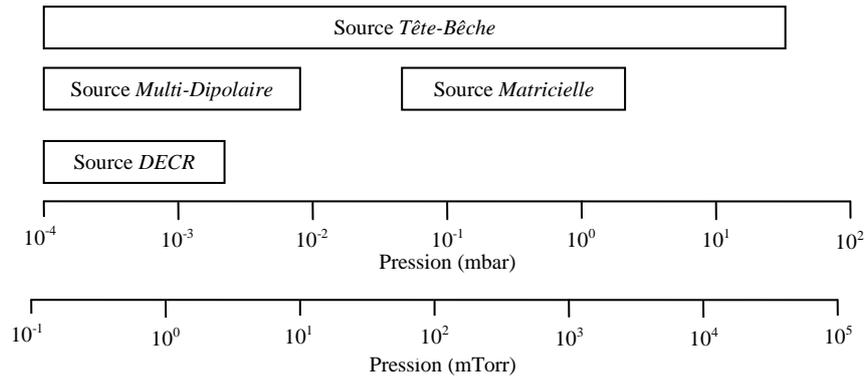


Figure 5.4. *Domaine de fonctionnement en pression des différentes sources plasmas (DECR, Multi-Dipolaire, Matricielle et Tête-Bêche).*



Figure 5.5. *Vue en perspective d'une source élémentaire à aimant tête-bêche (à gauche). Photo d'un plasma d'argon généré par micro-ondes à 2,45 GHz dans une source élémentaire tête-bêche (à droite).*

5.1.2. Sources élémentaires micro-onde à configuration magnétique tête-bêche

Outre l'objectif d'extension du domaine de fonctionnement en pression de ces nouvelles sources, deux autres objectifs majeurs pour la conception de ces nouvelles sources étaient l'optimisation de la transmission et du couplage de la puissance micro-onde au plasma et une production du plasma plus orientée vers l'avant de la source par rapport aux sources dipolaires.

Les premier et troisième objectifs ont été remplis en adoptant une géométrie d'applicateur coaxial dérivée de celle du plasma matriciel et une configuration de champ magnétique statique telles qu'il soit possible de passer de manière continue d'un mode de couplage RCE à basse pression à un mode de couplage de type absorption collisionnelle comme dans les plasmas matriciels.

La configuration magnétique qui a été choisie consiste en deux aimants cylindriques à aimantations axiales identiques collés par leurs pôles magnétiques de même polarité, c'est-à-dire dans une position *tête-bêche* (Fig. 5.6).

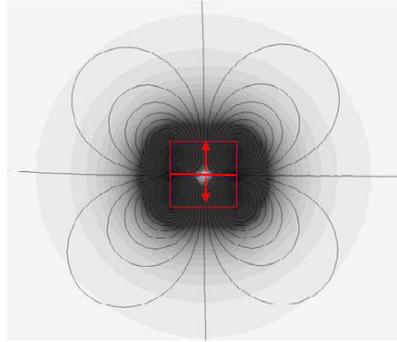


Figure 5.6. Lignes de champ magnétique de deux aimants en configuration tête-bêche.

En introduisant uniquement la demi-partie supérieure au plan de symétrie de la configuration magnétique de l'applicateur (Fig. 5.7) dans un réacteur, il est ainsi possible d'amorcer et de maintenir un plasma orienté préférentiellement vers l'avant de la source.

En amont de la réalisation de ces sources tête-bêche, un travail de simulation a aussi été réalisé afin d'une part, d'optimiser la propagation des micro-ondes à 2,45 GHz dans la structure coaxiale, et, d'autre part, d'intégrer dans la ligne de propagation une transformation d'impédance permettant d'optimiser le couplage des micro-ondes avec le plasma (impédance de charge en sortie d'applicateur).

Une autre spécification qui a également été prise en compte dans la réalisation des sources de plasma est la compatibilité avec un environnement micro-électronique. Pour répondre à cette exigence, l'aluminium 6060 (norme EN 573-1) et l'alumine (> 99,5 %) sont les seuls matériaux utilisés dans la réalisation des sources et de la chambre plasma.

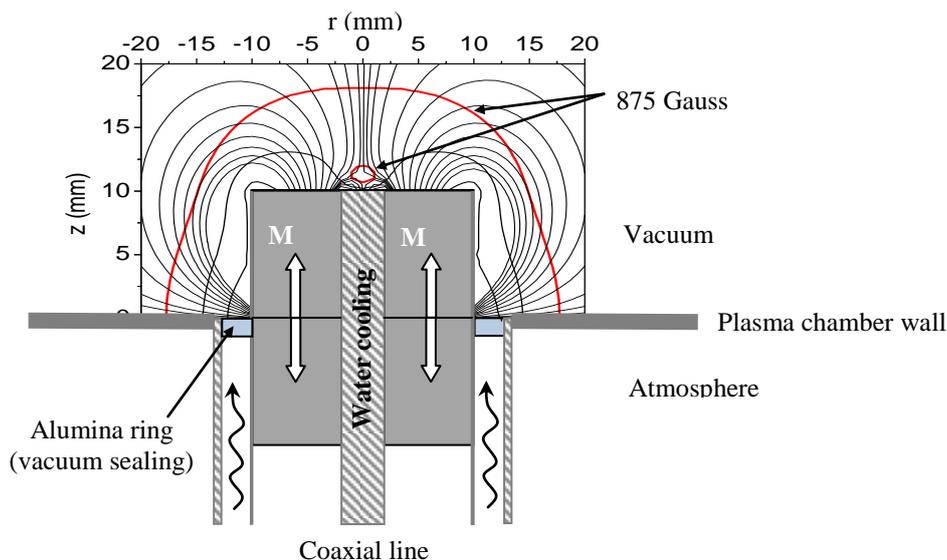


Figure 5.7. Dessin de principe d'une source tête-bêche.

La source est démontable (Fig. 5.8) afin de pouvoir garantir un accès, en cas de maintenance, aux différentes sous-parties de l'applicateur : âme centrale, conducteur extérieur et aimants. Un raccord standard ISO KF DN 40 est incorporé au conducteur extérieur afin de permettre une intégration simple sur des dispositifs et des réacteurs existants. L'ensemble de la source est refroidi par une circulation d'eau qui est injectée au plus proche de l'extrémité de la source, du côté des aimants et de la zone de création du plasma.

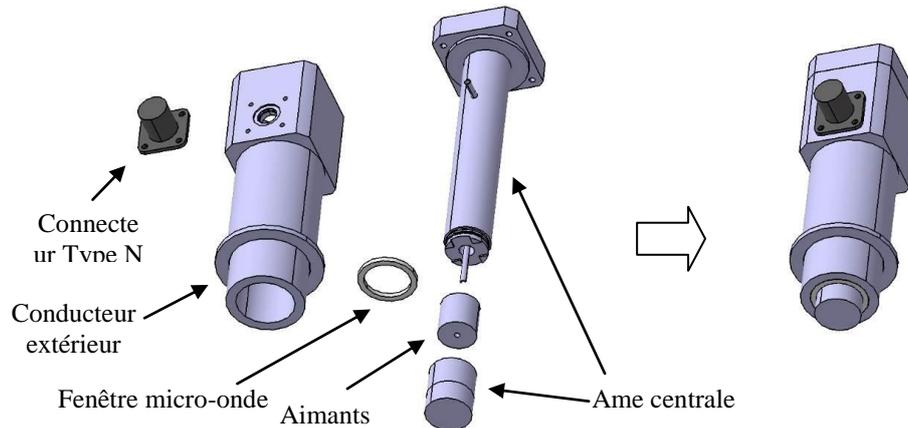


Figure 5.8. Vue éclatée et assemblage d'une source tête-bêche avec ses différents composants.

Une caractérisation en termes d'efficacité de transmission de la puissance micro-onde à 2,45 GHz en fonction de la pression et de la puissance a été effectuée [78] en mesurant la puissance incidente et la puissance réfléchie au niveau de la source tête-bêche, soit :

$$\text{Efficacité} = 100 \times \frac{P_{\text{incidente}} - P_{\text{refléchie}}}{P_{\text{incidente}}} \quad (5.2)$$

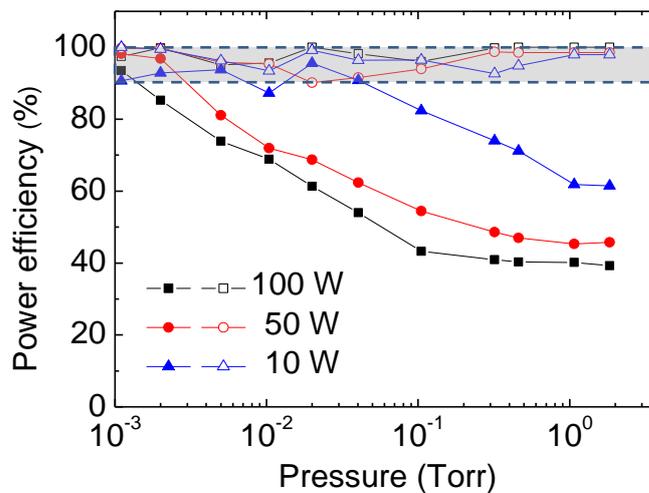


Figure 5.9. Efficacité de la transmission des micro-ondes à 2,45 GHz en fonction de la pression d'argon pour trois puissances incidentes : 10, 50 et 100 W/source, avec adaptation d'impédance (symboles vides) et sans adaptation d'impédance (symboles pleins).

Les points forts des sources tête-bêche et les points importants sur leur fonctionnement peuvent être résumés de la façon suivante :

- Plasmas de grandes dimensions ou de volume important générés par distribution de sources élémentaires ;
- Domaine de fonctionnement en pression couvrant plus de cinq décades (10⁻⁴ à 10 Torr) ;
- Plasma produit de façon préférentielle vers l'avant des sources ;
- Sources compatibles avec l'environnement et les spécifications de la microélectronique ;
- Simplicité d'intégration sur des équipements existants par l'utilisation de raccords standard en technologie du vide ;
- Possibilité de conception de sources ne nécessitant pas d'adaptation d'impédance et avec une transmission de puissance micro-onde supérieure à 90% dans un domaine de fonctionnement prédéfini (par exemple, couple pression / gaz correspondant à un procédé).

5.1.3. Réacteur à sources tête-bêche distribuées : de la conception à la réalisation

Les performances obtenues en termes de densité plasma, d'étendue des conditions opératoires (pression, puissance et fréquence micro-onde) et de possibilité d'extension d'échelle procurent aux sources à configuration magnétique tête-bêche un certain nombre d'avantages intéressants par rapport aux sources conventionnelles existantes (décharges capacitatives, plasmas inductifs) pour traitements de surface.

Les sources tête-bêche fonctionnant dans un domaine de pression étendu, une chambre spécifique dédiée prioritairement à la gravure a été conçue et réalisée dans le cadre du projet ANR "APANAGE".

Les objectifs principaux visés pour la conception de ce nouveau dispositif étaient les suivants :

- Développement d'un réacteur prototype semi-industriel ;
- Automatisation du contrôle global du système avec interface utilisateur ;
- Flexibilité de fonctionnement et contrôle indépendant des différents paramètres du procédé (nature des gaz, domaine de régulation en pression, courant et énergie des ions) ;
- Compatibilité microélectronique (nature des matériaux, sas d'introduction) ;
- Transposition de la chambre de gravure sur un bâti industriel existant ;
- Étude de l'extension d'échelle pour plaquettes de 300 mm.

Pour remplir l'ensemble de ces spécifications, on a bénéficié de la souplesse qu'apporte le concept de distribution de sources élémentaires en termes de configuration du réacteur et en particulier de dessin (design) de la chambre de gravure. La vue générale du réacteur est présentée sur la Fig. 5.13 (plans de conception à gauche) et réalisation (à droite).

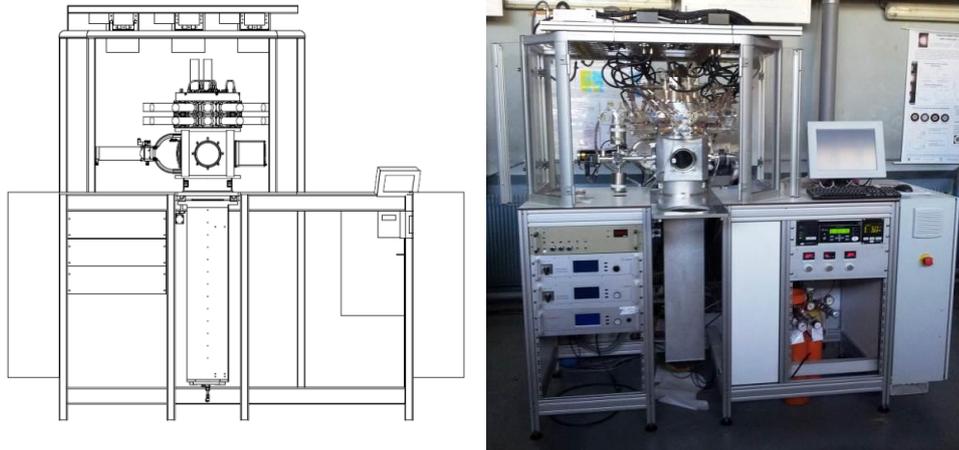


Figure 5.10. *Vue générale du réacteur : conception à gauche et réalisation à droite.*

Pour ce qui concerne la chambre de gravure du réacteur prototype, 24 sources tête-bêche opérant à la fréquence micro-onde de 2,45 GHz ont été disposées sur une enceinte dodécagonale (polygone régulier à 12 faces) en aluminium. Le réacteur, réalisé en aluminium 6060, est **modulable** et constitué de plusieurs couronnes pouvant accueillir 12 sources ainsi qu'une flasque supérieure sur laquelle il est possible de répartir 7 sources, l'ensemble étant refroidi par circulation d'eau industrielle.

L'intérêt d'un tel type de réacteur est, entre autres, sa modularité. En effet, si l'application visée nécessite un volume de plasma plus grand ou une section de chambre de diamètre supérieur, il suffit, soit de rajouter des couronnes supplémentaires, soit d'en augmenter leur diamètre, et inversement.

Une description plus détaillée de l'ensemble des équipements du réacteur prototype n'étant pas directement relié au sujet de ma thèse, celle-ci a été renvoyée à l'Annexe I.

5.2. Caractérisation des plasmas d'argon et optimisation des performances

5.2.1. Caractérisation générale préliminaire en fonction des conditions opératoires

Initialement, le réacteur a été conçu avec trois couronnes de 250 mm de diamètre intérieur pouvant accueillir 12 sources élémentaires de plasma ainsi qu'une flasque supérieure sur laquelle il est possible de répartir 7 sources. Devant le verrou technologique que représentait la réalisation de la brasure étanche de la fenêtre diélectrique en alumine sur le corps en aluminium des sources tête-bêche, il a fallu travailler dans un premier temps avec uniquement six sources réparties sur la couronne inférieure du réacteur. Cela a permis de pouvoir tester la fiabilité de l'ensemble du dispositif et de réaliser une caractérisation préliminaire des paramètres électriques (densité, température électronique, uniformité) du plasma à différentes pressions et différentes puissances.

Cette caractérisation des grandeurs électriques du plasma a été effectuée en utilisant une sonde électrostatique de Langmuir (voir Annexe II). La Fig. 5.11 montre une photo de la vue de dessus du plasma d'argon et la Fig. 5.12 montre l'évolution de la densité ionique et de la température électronique pour différentes pressions d'argon et différentes puissances micro-onde. On observe une augmentation de la densité du plasma avec la puissance micro-onde ainsi qu'une augmentation monotone entre 1 et 50 mTorr, et, comme attendu, une température électronique constante en fonction de la puissance micro-onde et décroissante lorsque la pression augmente.

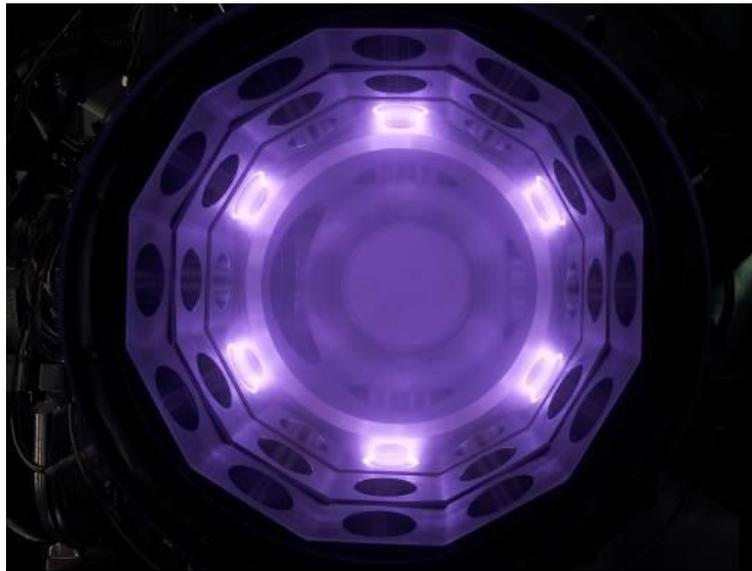


Figure 5.11. Vue de dessus du réacteur en configuration préliminaire avec 6 sources tête-bêche réparties sur une couronne (plasma d'argon : pression 20 mTorr et 150 W de puissance micro-onde à 2,45 GHz par source).

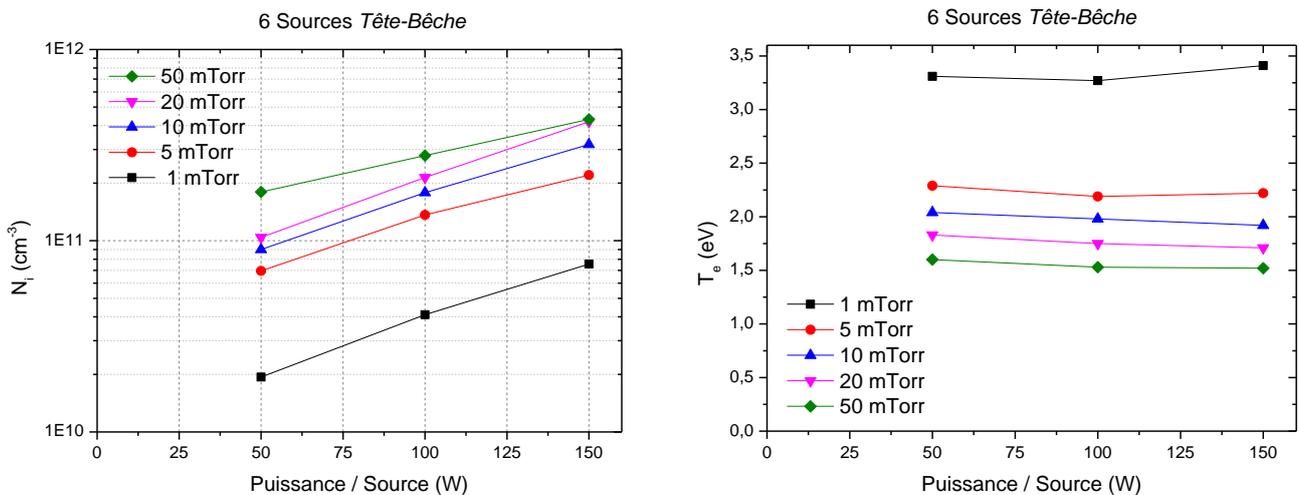


Figure 5.12. Évolution de la densité ionique et de la température électronique au centre de la couronne inférieure pour différentes pressions d'argon et différentes puissances micro-onde.

Après réception de six sources supplémentaires, il a été possible de compléter intégralement la couronne inférieure et de pouvoir réaliser à nouveau une caractérisation électrique du plasma (Fig. 5.13). Les mesures de sonde de Langmuir ont également été effectuées au centre du réacteur et dans le plan médian de la couronne inférieure (Fig. 5.14).

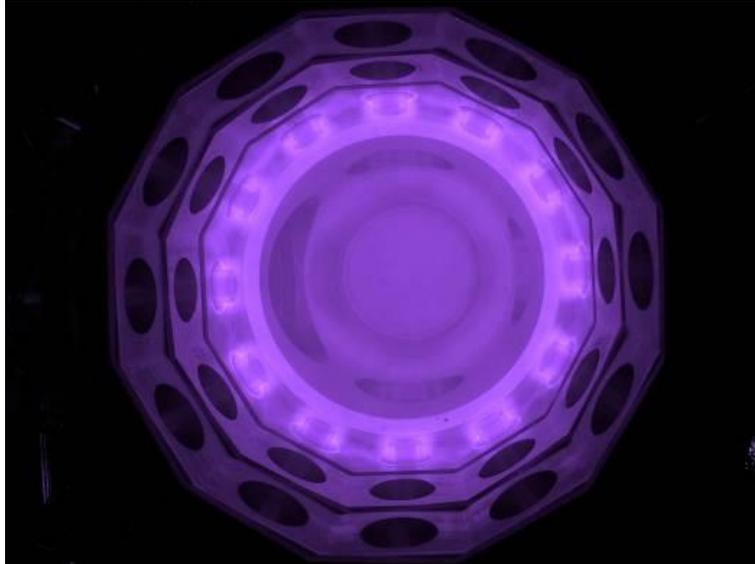


Figure 5.13. Vue de dessus du réacteur en configuration préliminaire avec 12 sources tête-bêche sur une couronne (plasma d'argon : pression 20 mTorr et 150 W de puissance micro-onde à 2,45 GHz par source).

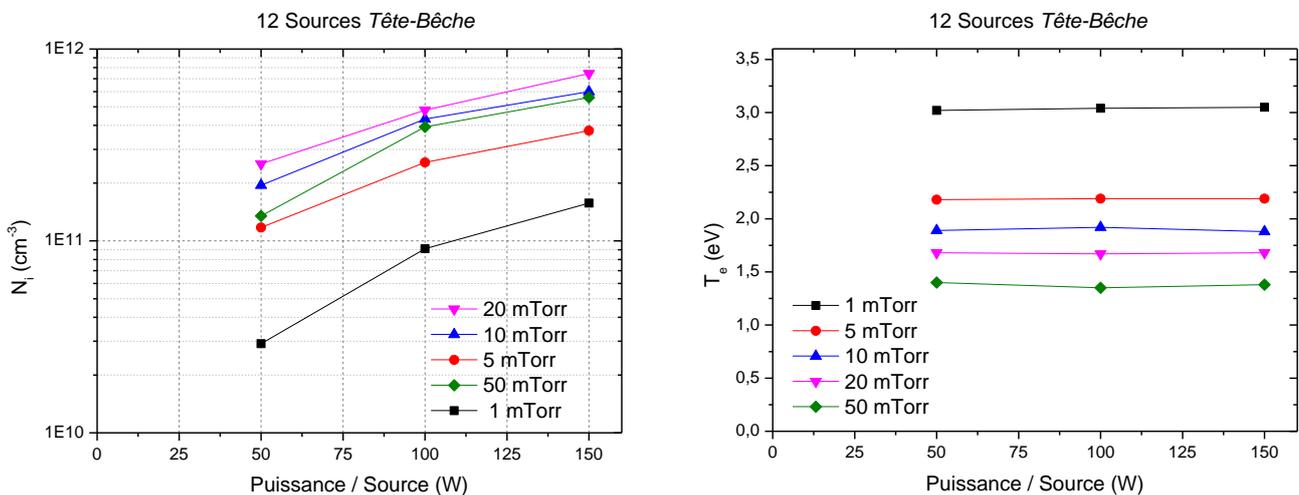


Figure 5.14. Évolution de la densité ionique et de la température électronique au centre de la couronne inférieure pour différentes pressions d'argon et différentes puissances micro-onde.

L'apport des six sources supplémentaires a un double effet sur le plasma : d'une part, une puissance totale injectée double induit un accroissement de la densité ionique d'un facteur proche de deux, et, d'autre part, l'amélioration du confinement magnétique induit une diminution des pertes des espèces chargées et donc une légère baisse (générale) de la température électronique.

5.2.2. Optimisation des performances en fonction des configurations magnétiques

Du fait de la modularité du réacteur et du principe de distribution des sources tête-bêche, il a été possible de tester plusieurs configurations et notamment deux, que nous avons intitulées configuration 3C (3C comme trois couronnes) et configuration 2C (Fig. 5.15). La première configuration est mieux adaptée pour travailler avec un volume de plasma relativement important (Fig. 5.16), alors que la deuxième est plus pertinente pour le traitement de surfaces planes de grandes dimensions. Pour la configuration 2C, des aimants tête-bêche sans alimentation micro-onde ont été intercalés entre chaque sources de la couronne inférieure C1. Cette optimisation n'a pas été étudiée pour la configuration 3C, sachant que le reste de l'étude est purement orientée vers le traitement de plaquettes de silicium (échantillons plans). Les 6 sources retirées de la couronne C1 ont été installées sur la flasque supérieure du réacteur.

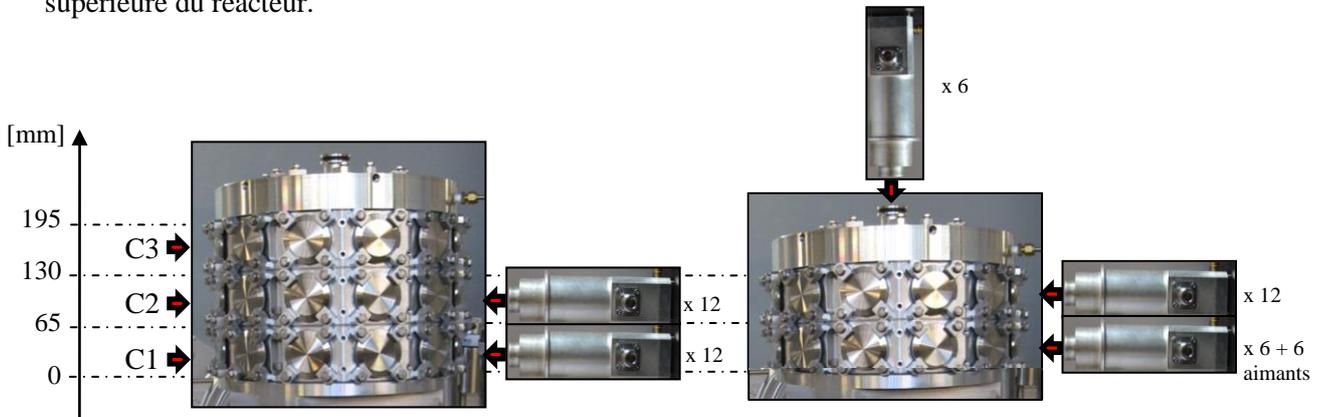


Figure 5.15. Représentation de la configuration 3C à gauche et 2C à droite.



Figure 5.16. Vue de dessus du réacteur en configuration 3C (3 couronnes)
(plasma d'argon : pression 10 mTorr et 100 W de puissance micro-onde à 2,45 GHz par source).

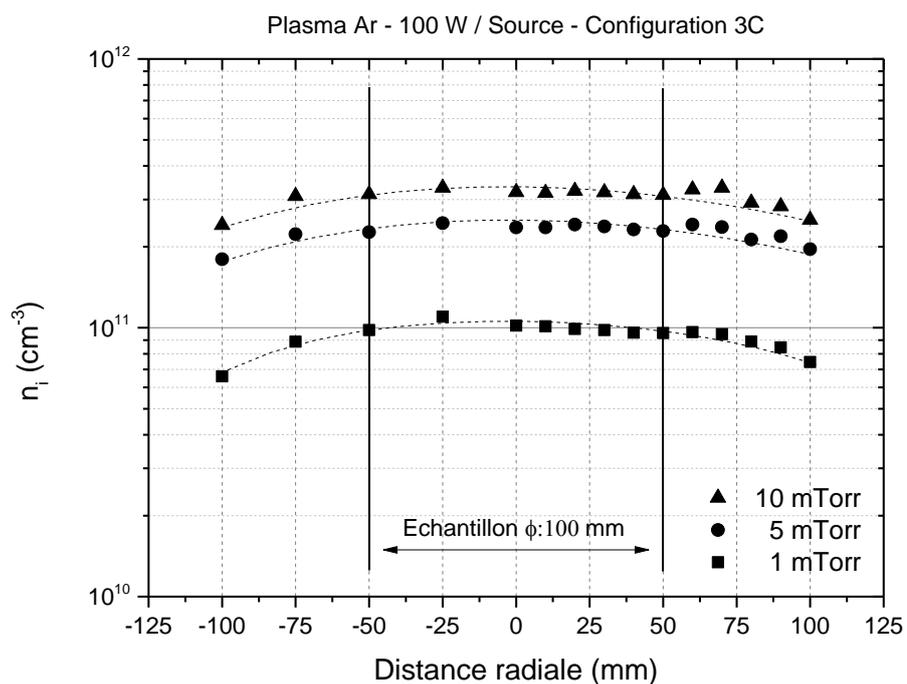


Figure 5.17. Mesure de l'uniformité radiale de la densité ionique en configuration 3C (mesures effectuées dans le plan médian de la couronne C3).

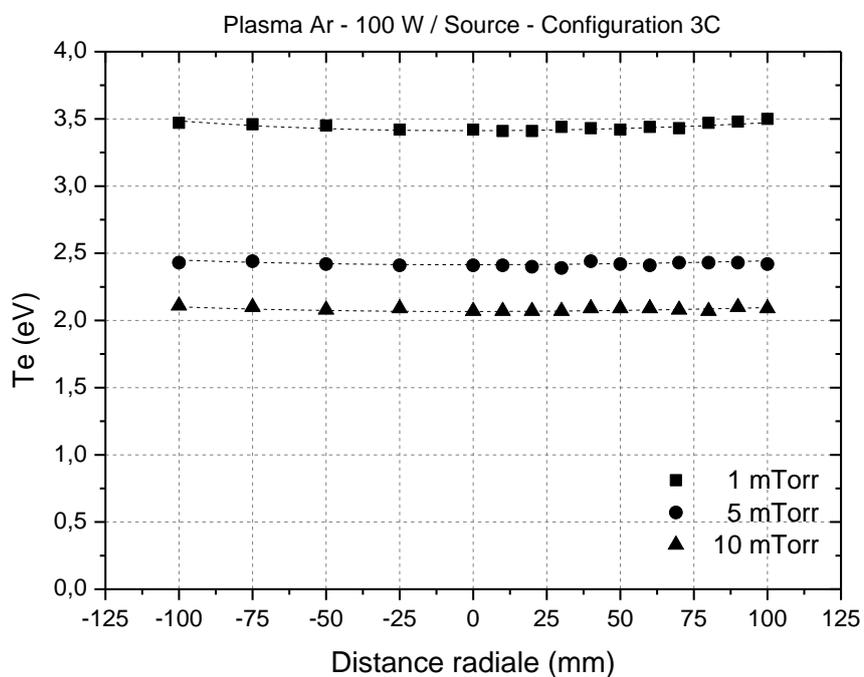


Figure 5.18. Mesure de l'uniformité radiale de la température électronique en configuration 3C (mesures effectuées dans le plan médian de la couronne C3).

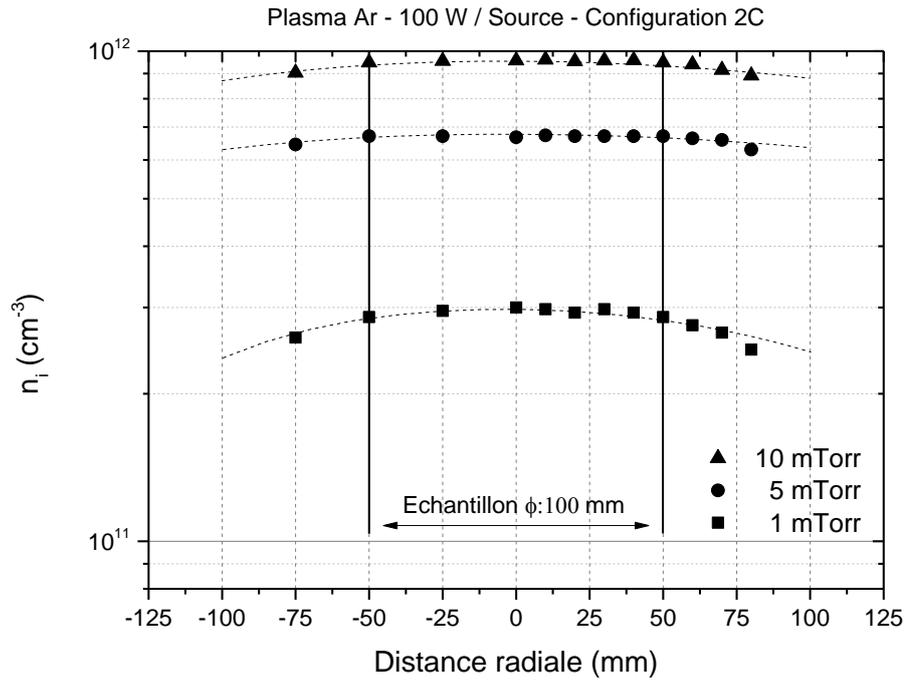


Figure 5.19. Mesure de l'uniformité radiale de la densité ionique en configuration 2C (mesures effectuées dans le plan médian de la couronne C1).

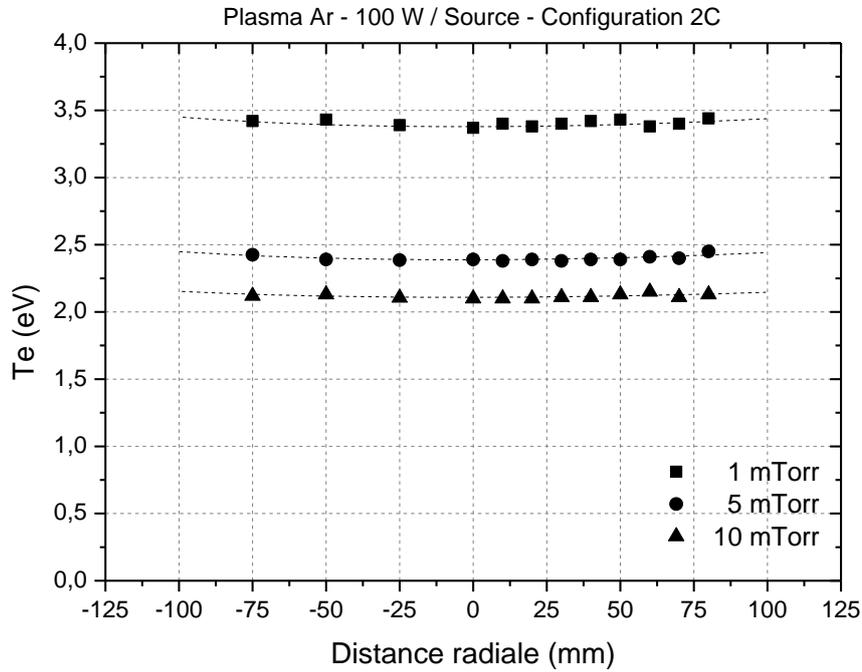


Figure 5.20. Mesure de l'uniformité radiale de la température électronique en configuration 2C (mesures effectuées dans le plan médian de la couronne C1).

Les mesures de l'uniformité radiale de la densité ionique (Fig. 5.17) et de la température électronique (Fig. 5.18) en configuration 3C et en configuration 2C (Figs. 5.19 et 5.20) ont été déterminées par

sonde de Langmuir. On constate que l'uniformité radiale obtenue avec des sources micro-onde distribuées à configuration magnétique tête-bêche est très bonne. Il est possible de chiffrer l'uniformité en calculant l'écart type et la moyenne des densités pour chaque pression. Dans notre cas, l'uniformité est meilleure que 3% sur l'ensemble de la surface de l'échantillon pour la configuration 3C et encore meilleure pour la configuration 2C (inférieure à 1%).

Les Figs. (5.21) ci-après montrent l'évolution de la densité ionique en fonction de la hauteur dans la chambre plasma. Cette fois, les densités ioniques sont calculées à partir des courants ioniques collectés sur le porte-substrat en utilisant l'Équ. (II.1) de l'Annexe II. Pour les deux configurations, la variation moyenne est respectivement d'environ 35% pour la configuration 3C et d'environ 20 % pour la configuration 2C à 1 mTorr et de 35 % pour la 3C et 30 % pour la 2C à 20 mTorr.

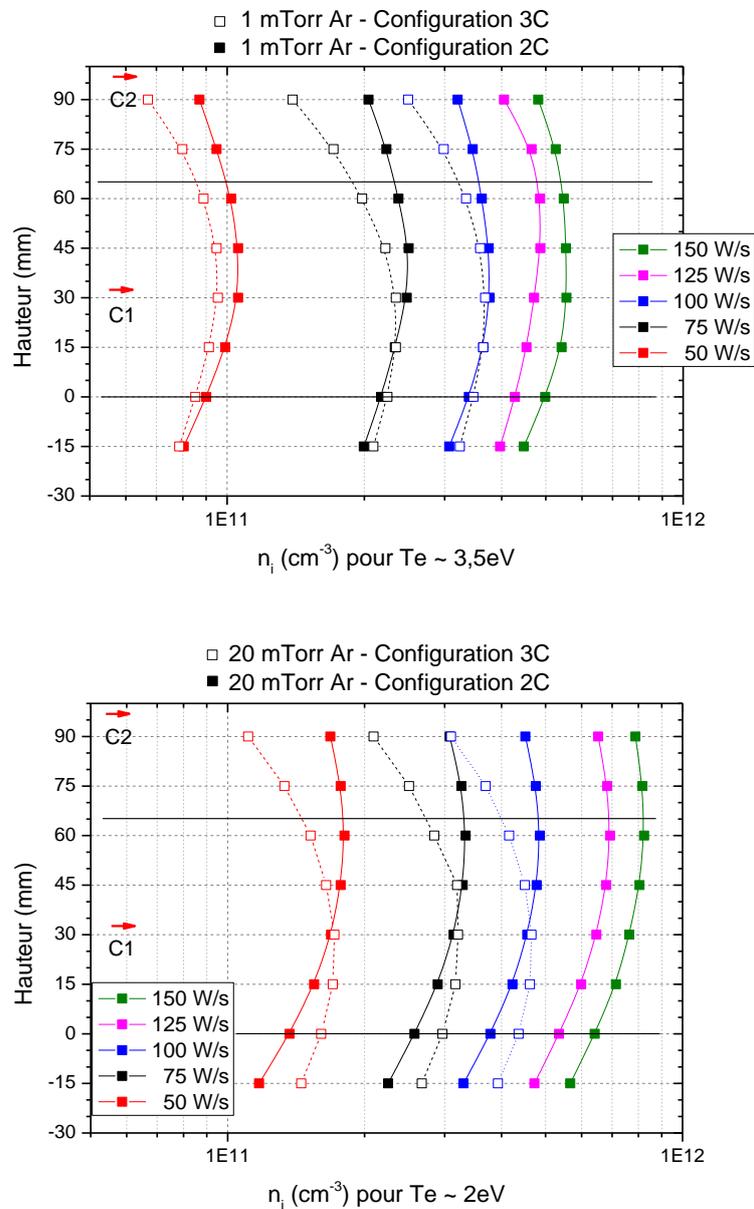


Figure 5.21. Comparaison de la répartition du plasma d'argon suivant la hauteur pour 1 et 20 mTorr (mesures du courant ionique sur le porte-substrat).

Ce type de caractérisation apporte, entre autres, une information sur la position de travail optimale ainsi qu'une mesure de la densité de courant sur l'ensemble du porte-substrat. Ces deux indications sont importantes à connaître pour des procédés nécessitant une forte assistance ionique. Il a été ainsi possible de fixer la hauteur de travail du porte-substrat à 60 mm pour la configuration 2C qui a été retenue pour le reste de l'étude. Les Figs. (5.21) et (5.22) montrent l'évolution de la densité ionique et de la température électronique en fonction de la puissance micro-onde par source élémentaire pour 3 pressions d'argon.

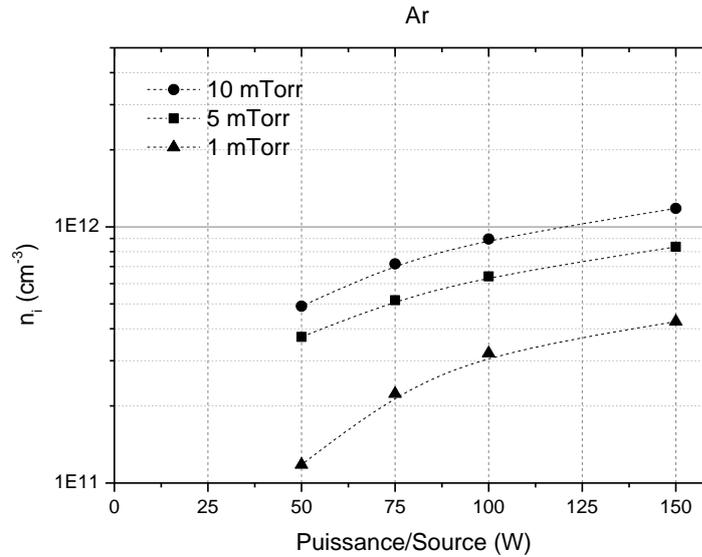


Figure 5.21. Évolution de la densité ionique en configuration 2C en fonction de la puissance micro-onde par source pour des pressions d'argon de 1, 5, et 10 mTorr (mesures effectuées au centre du réacteur pour $z = 65$ mm)

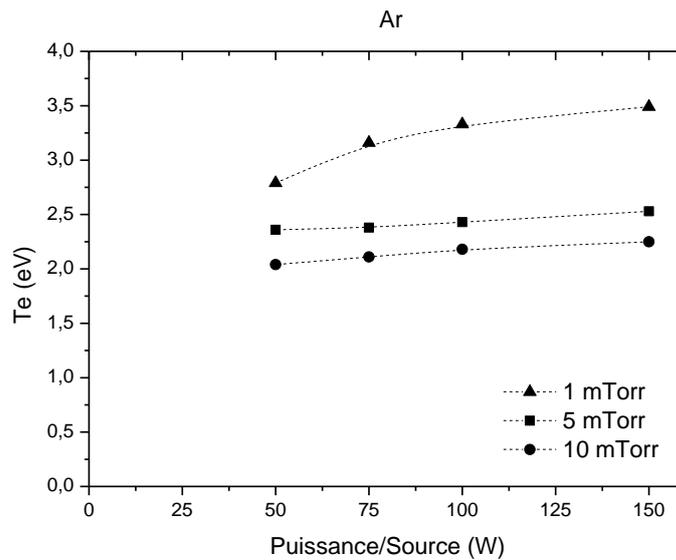


Figure 5.22. Évolution de la température électronique en configuration 2C en fonction de la puissance micro-onde par source pour des pressions d'argon de 1, 5, et 10 mTorr (mesures effectuées au centre du réacteur pour $z = 65$ mm)

L'optimisation de la configuration 2C par l'utilisation d'aimants tête-bêche sans alimentation micro-onde sur la couronne C1 couplée à la mise en place de sources sur la flasque supérieure, montre l'importance et l'intérêt du confinement magnétique sur l'efficacité globale du réacteur notamment en termes de densité plasma. En effet, pour les mêmes paramètres plasma (pression et puissance micro-onde), la densité ionique est légèrement supérieure avec une amplitude de variation suivant l'axe vertical inférieure à celle de la configuration 3C.

5.3. Caractérisation des plasmas à base d'oxygène

Dans le cas des plasmas réactifs, la caractérisation concerne généralement à la fois les grandeurs électriques mesurées par sonde de Langmuir (Annexe II) et les espèces réactives qui peuvent être identifiées et suivies par spectroscopie d'émission optique (Annexe III). Ce chapitre est consacré à la caractérisation des plasmas d'oxygène pur et les plasmas de vapeur d'eau (plasmas de H₂O) qui sont utilisés dans les études expérimentales des Chapitres 6 et 7.

La caractérisation électrique des plasmas d'oxygène pur et des plasmas de H₂O a pour principal objectif de mesurer les températures électroniques et les densités d'ions positifs obtenues et leurs évolutions en fonction de la puissance micro-onde et de la pression. En ce qui concerne les densités d'ions négatifs O⁻ et O₂⁻ présents dans les plasmas d'oxygène et des ions négatifs H⁻, OH⁻, O⁻ et O₂⁻ présents dans les plasmas de H₂O, seul l'ordre de grandeur de leur pourcentage dans le plasma a été évalué (voir Annexe IV), car n'intervenant pas, directement ou indirectement, dans la gravure des polymères.

En ce qui concerne les espèces réactives, c'est-à-dire l'oxygène atomique O pour les plasmas d'oxygène pur et O, H et le radical OH pour les plasmas de H₂O, on se contentera de l'identification de chacune de ces espèces et de l'évolution des raies correspondantes en fonction des paramètres plasma. En effet, il a déjà été démontré que la mesure des concentrations relatives de ces espèces par actinométrie n'était généralement pas valide, aussi bien pour l'oxygène [59] que pour l'hydrogène [79] dans nos conditions opératoires. On se contentera donc d'un travail d'identification et de suivi des espèces potentiellement actives (atomes, radicaux, ions) dans les processus de gravure étudiés.

5.3.1. Caractérisation des plasmas d'oxygène

La Fig. 5.23 montre un plasma d'oxygène pur produit dans le réacteur de gravure. C'est un plasma de couleur un peu jaunâtre, dont les variations de densité ionique (ions positifs) et de température électronique en fonction de la puissance micro-onde par source élémentaire sont présentées sur les Figs. 5.24 et 5.25 pour des pressions d'oxygène de 1, 4, et 8 mTorr. L'ordre de grandeur des densités d'ions positifs dans les plasmas d'oxygène sont inférieures d'un facteur trois à quatre à celles obtenues dans l'argon aux mêmes pressions et puissances micro-onde.



Figure 5.23. Vue de dessus du réacteur en configuration 3C avec un plasma d'oxygène à 10 mTorr et une puissance micro-onde à 2,45 GHz de 100 W par source.

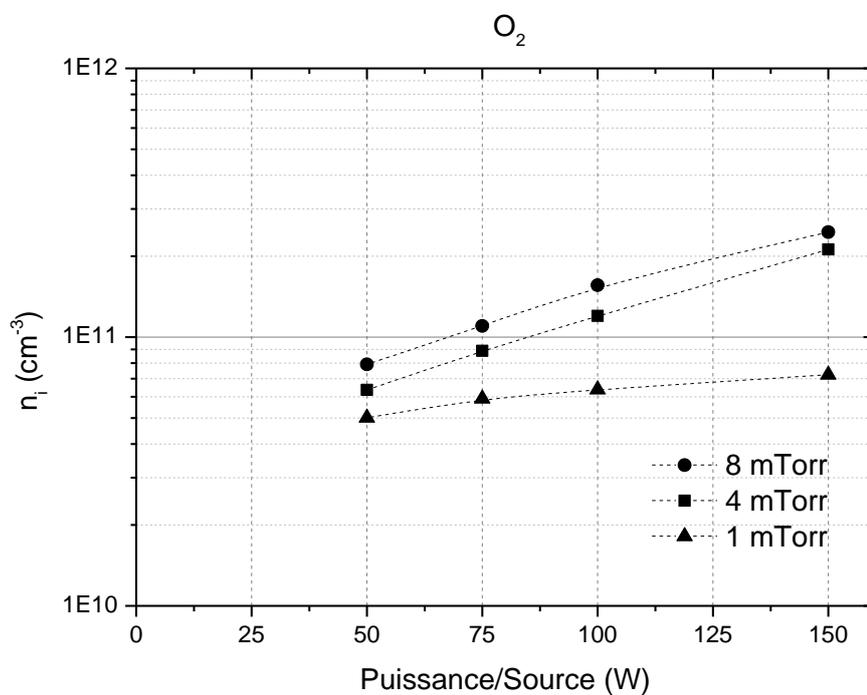


Figure 5.24. Densité ionique d'un plasma d'oxygène en configuration 2C en fonction de la puissance micro-onde par source pour des pressions de 1, 4 et 8 mTorr (mesures effectuées au centre du réacteur pour $z = 65$ mm).

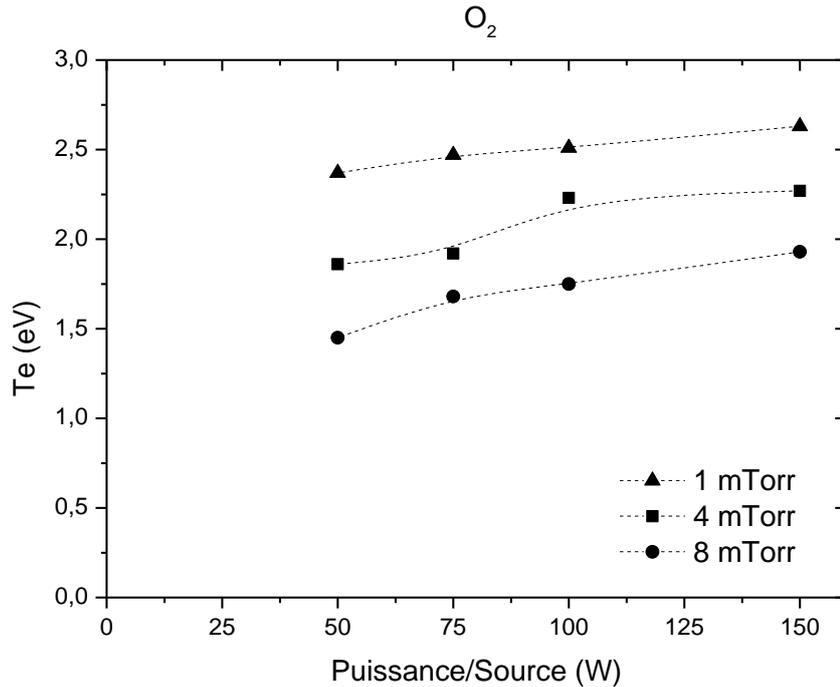


Figure 5.25. Température électronique en configuration 2C en fonction de la puissance micro-onde par source pour des pressions d'oxygène de 1, 4, et 8 mTorr (mesures effectuées au centre du réacteur pour $z = 65$ mm)

Pour identifier les espèces réactives présentes dans les plasmas d'oxygène pur et mesurer l'évolution relative des différentes raies d'émission, il suffit d'enregistrer un spectre général des raies d'émission optique du plasma.

Dans les plasmas d'oxygène, les principales raies d'émission pour l'oxygène atomique sont : 926,3 nm ($3d^5D-3p^5P$), 844,6 nm ($3p^3P-3s^3S$), 777,2 nm ($3p^5P-3s^5S$), 725,4 nm ($5s^3S-3p^3P$), 700,2 nm ($4d^3D-3p^3P$), 645,4 nm ($5s^5S-3p^5P$), 615,6 nm ($4d^5D-3p^5P$), 543,6 nm ($6s^5S-3p^5P$), 533 nm ($5d^5D-3p^5P$) et celles des ions moléculaires O₂⁺ sont : (premier système négatif $b^4\Sigma_g^- - a^4\Pi_u$) 525,1 nm, 527,5 nm, 529,6 nm, 559,7 nm, 563,2 nm, 597,3 nm, 602,6 nm, 635,1 nm et 641,9 nm.

L'évolution du spectre d'émission enregistré dans la gamme de longueurs d'onde de 500 à 950 nm en fonction de la puissance micro-onde à 2,45 GHz est présenté sur la Fig. 5.26 dans un plasma d'oxygène à 4 mTorr. Sur ces spectres, les différentes raies d'émission de l'oxygène atomique O et celles des ions moléculaires O₂⁺, dont les amplitudes augmentent avec la puissance micro-onde, sont facilement identifiées. A titre d'exemple, la Fig. 5.27 montre l'évolution des intensités des trois transitions du triplet de l'oxygène à 777 nm (qui peuvent être séparées grâce à la résolution du spectromètre HORIBA FHR 1000) en fonction de la puissance micro-onde.

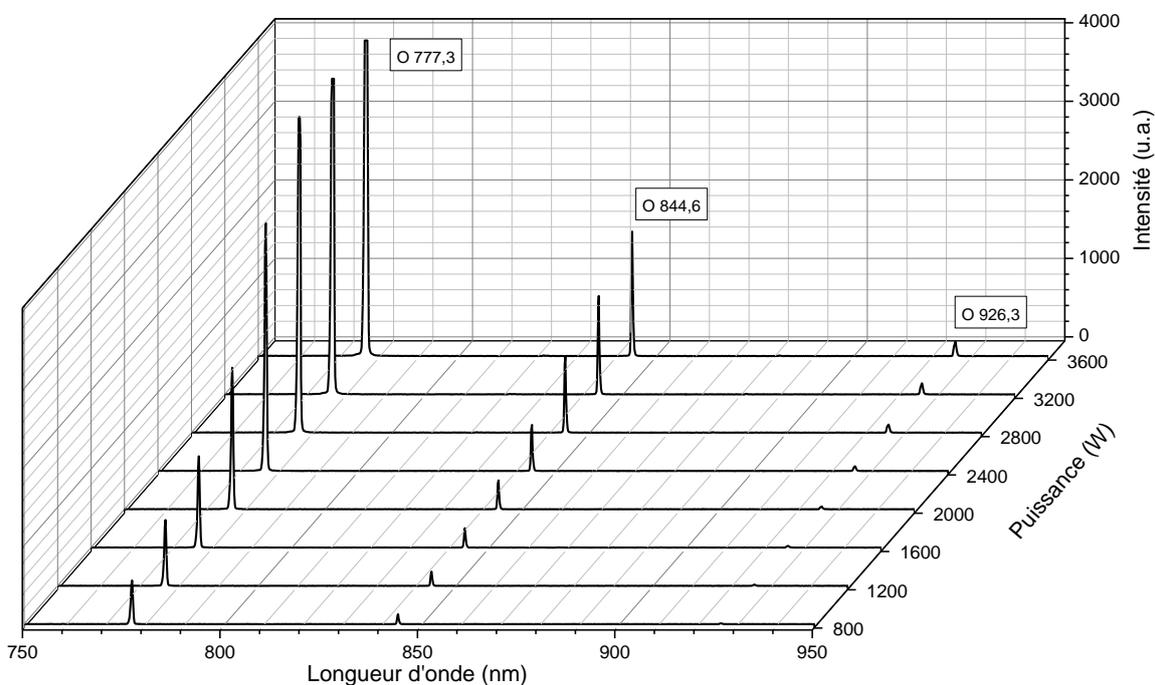
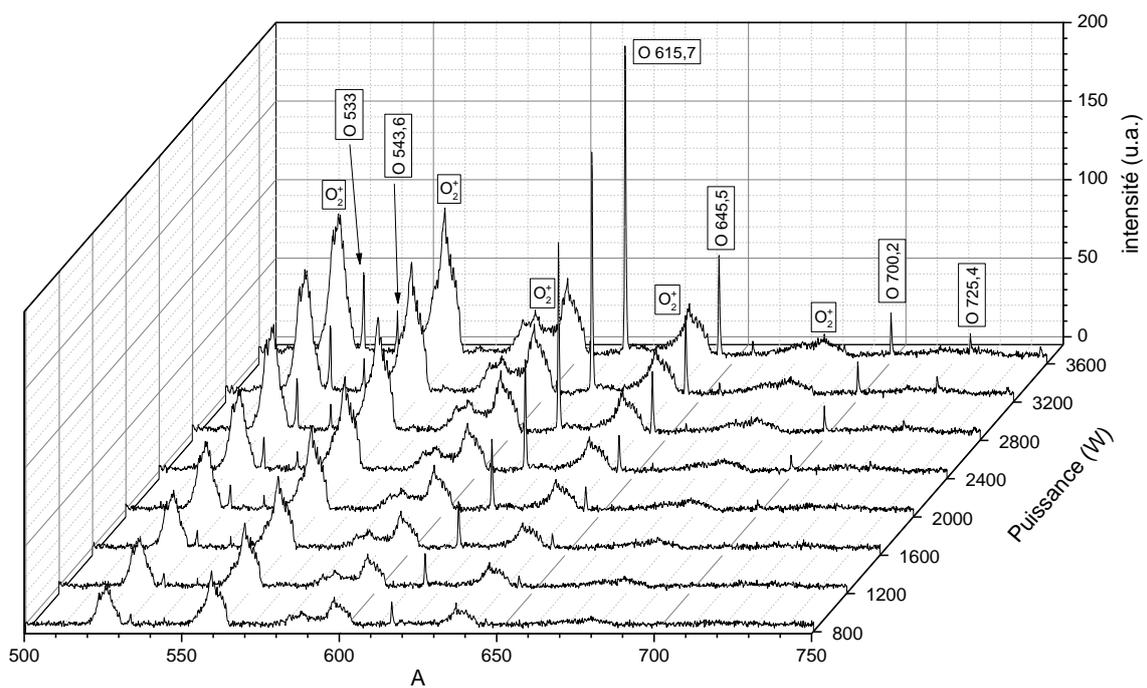


Figure 5.26. Évolution des intensités des différentes raies d'émissions entre 500 et 950 nm dans un plasma d'oxygène à 4 mTorr pour des puissances micro-onde à 2,45 GHz variant de 800 à 3600 W.

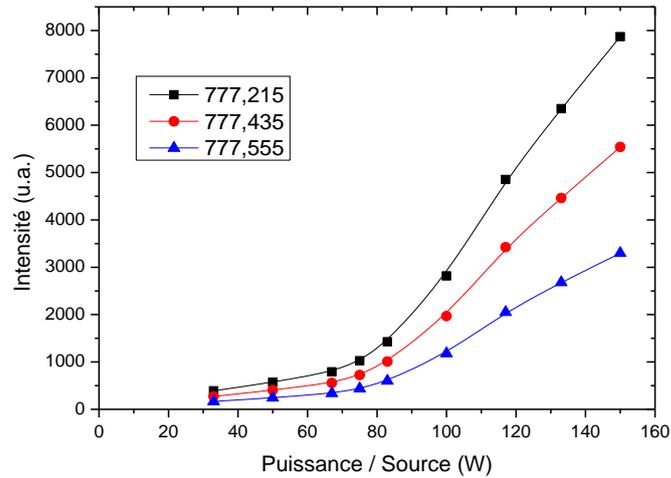


Figure 5.27. Évolution des intensités des différentes raies du triplet $2s^22p^3(^4S^\circ)3p \rightarrow 2s^22p^3(^4S^\circ)3s$ dans un plasma d'oxygène à 4 mTorr.

5.3.2. Caractérisation des plasmas de H₂O

Jusqu'à présent, les plasmas de H₂O n'ont été utilisés que dans un nombre très restreint d'études [80-87] portant essentiellement sur la modification des surfaces polymériques [80-82] ou sur des applications à la stérilisation et à la décontamination [84,87].

La Fig. 5.28 montre un plasma de H₂O produit dans le réacteur de gravure. C'est un plasma de couleur mauve, dont les variations de densité ionique (ions positifs) et de température électronique en fonction de la puissance micro-onde par source élémentaire sont présentées sur les Figs. 5.29 et 5.30 pour des pressions de vapeur d'eau de 1, 4, et 8 mTorr. On constate que le comportement du plasma de H₂O est très proche de celui d'un plasma d'oxygène en termes de densité plasma avec des évolutions très voisines, mais présente des températures électroniques nettement plus faibles.

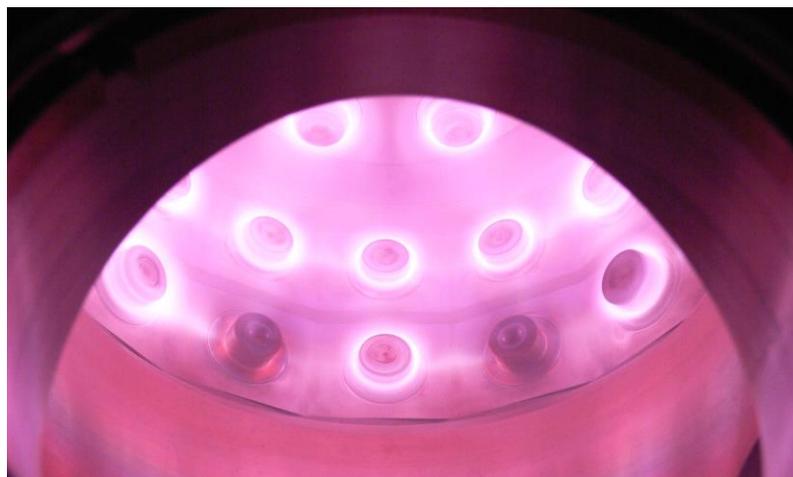


Figure 5.28. Vue de côté du réacteur en configuration 2C avec un plasma de H₂O à 10 mTorr et une puissance micro-onde à 2,45 GHz de 100 W par source.

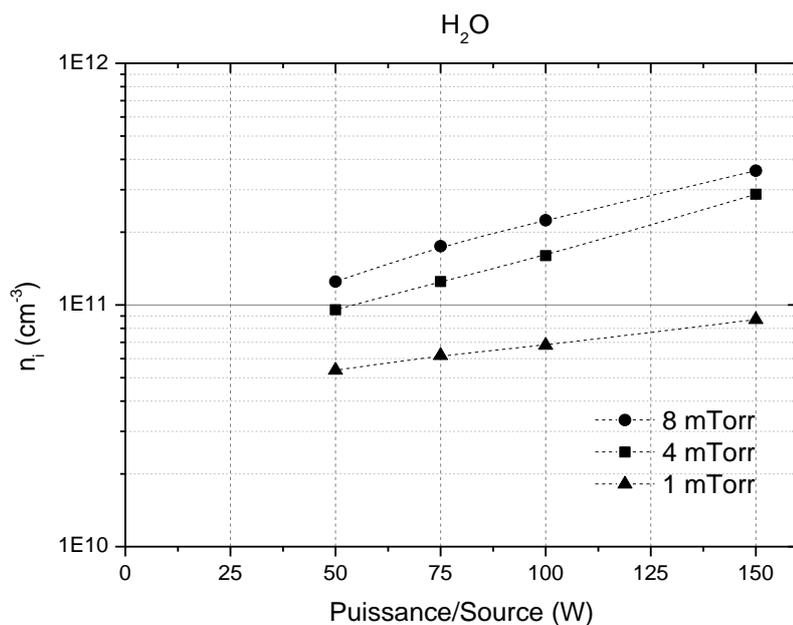


Figure 5.29. Densité d'ions positifs d'un plasma de H₂O en configuration 2C en fonction de la puissance micro-onde par source élémentaire pour des pressions de 1, 4 et 8 mTorr (mesures effectuées au centre du réacteur pour $z = 65$ mm).

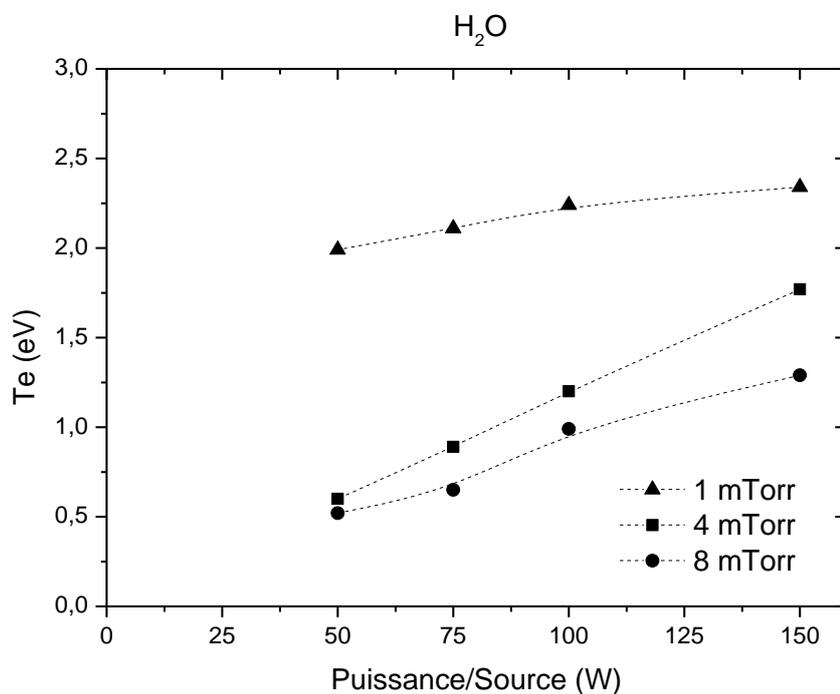


Figure 5.30. Température électronique d'un plasma de H₂O en configuration 2C en fonction de la puissance micro-onde par source élémentaire pour des pressions de 1, 4 et 8 mTorr (mesures effectuées au centre du réacteur pour $z = 65$ mm).

Dans les plasmas de vapeur d'eau, les espèces réactives attendues, issues de la dissociation de H₂O sont l'oxygène atomique O, l'hydrogène atomique H et le radical OH. Les principales raies d'émission, en dehors de celles de l'oxygène atomique déjà mentionnées, sont, pour l'hydrogène atomique : H_α 656,3 nm (n = 3-n = 2), H_β 486,1 nm (n = 4-n = 3), H_γ 434,0 nm (n = 5-n = 2), 410,2 nm (n = 6-n = 2), 397,0 nm (n = 7-n = 2) et pour les radicaux OH : (système A²Σ⁺-X²Π) 306,4 nm.

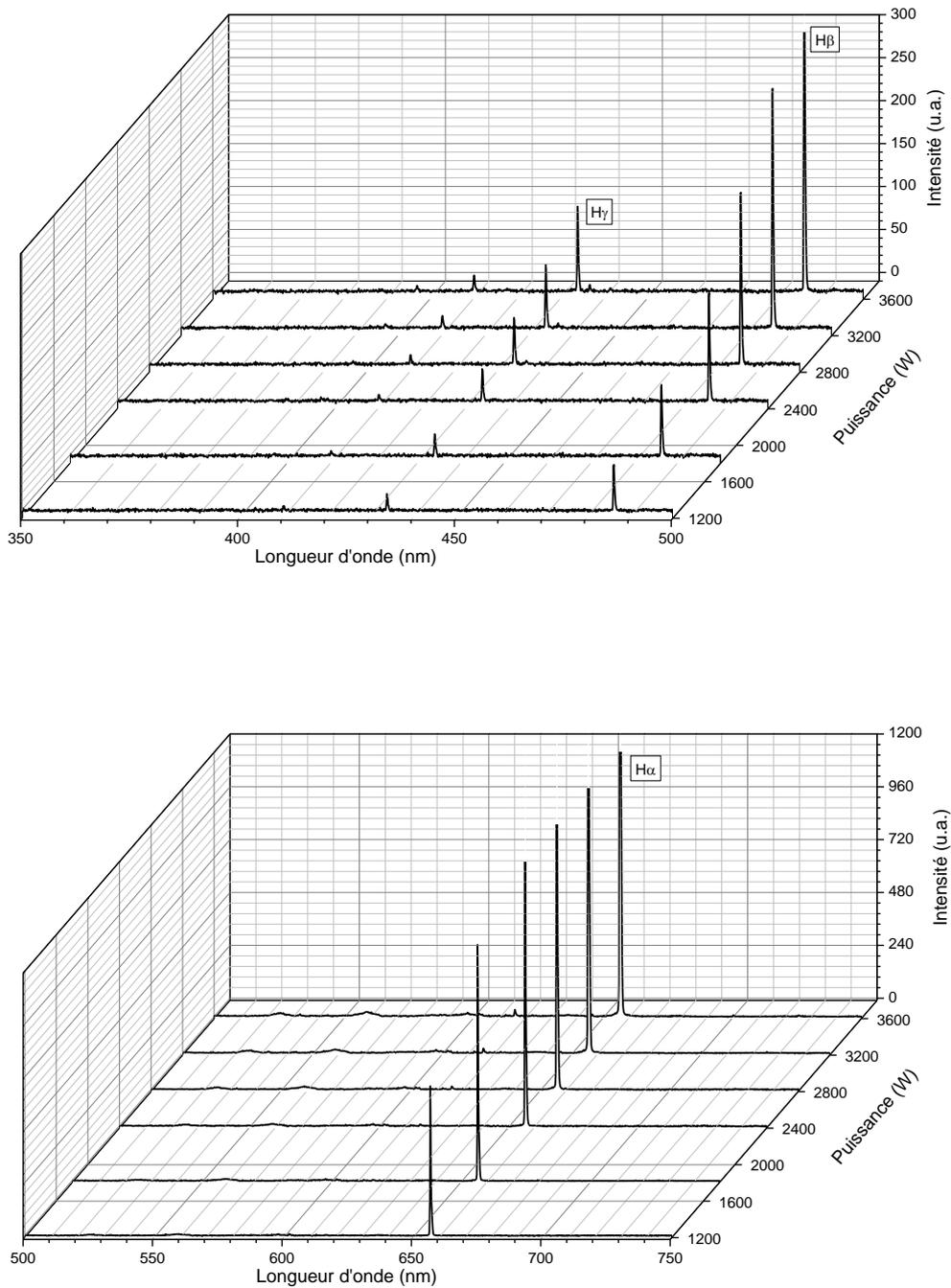


Figure 5.31. Évolution des intensités des raies d'émission dans un plasma de H₂O à 4 mTorr pour des puissances micro-onde à 2,45 GHz variant de 800 W à 3600 W.

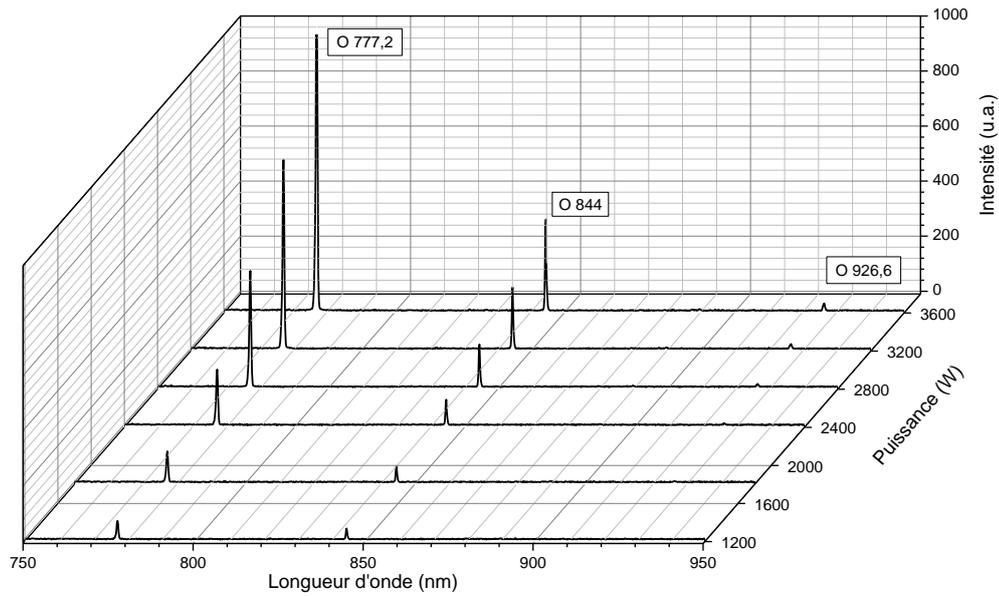


Figure 5.32. Évolution des intensités des raies d'émission dans un plasma de H₂O à 4 mTorr pour des puissances micro-onde à 2,45 GHz variant de 800 W à 3600 W.

L'évolution du spectre d'émission enregistré dans la gamme de longueurs d'onde de 350 à 950 nm en fonction de la puissance micro-onde à 2,45 GHz est présenté sur les Figs. 5.31 et 5.32 dans un plasma de H₂O à 4 mTorr. Au premier abord, le spectre d'émission d'un plasma de H₂O apparaît bien moins riche que le spectre d'un plasma d'oxygène pur pour des conditions opératoires équivalentes, en raison très probablement d'une température électronique plus faible. On retrouve dans ce spectre certaines raies de l'oxygène atomique et un certain nombre de raies de l'hydrogène atomique. Pour trouver des raies d'émission du radical OH, il faut enregistrer le spectre d'émission entre 300 et 350 nm (Fig. 5.33).

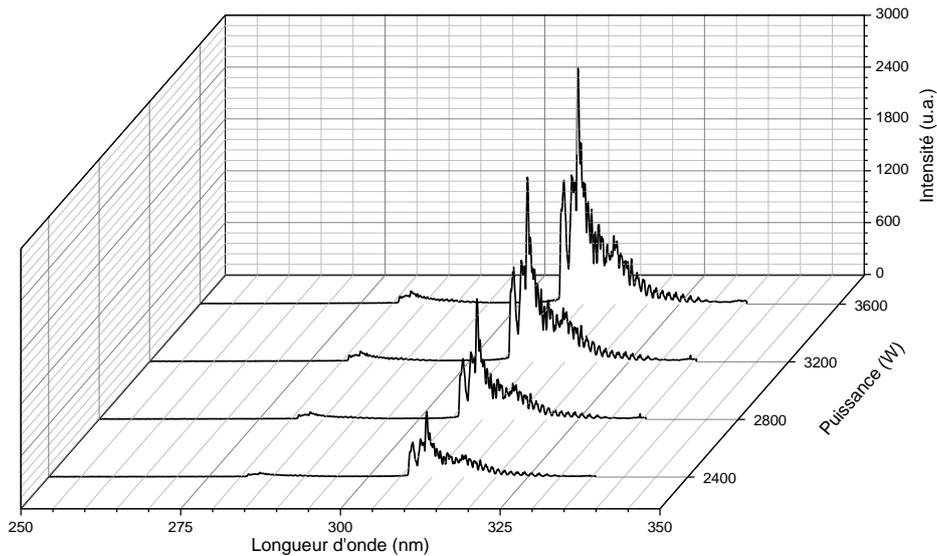


Figure 5.33. Évolution des intensités des raies d'émission de OH dans un plasma de H₂O à 4 mTorr pour des puissances micro-onde à 2,45 GHz variant de 2400 W à 3600 W.

6. Étude expérimentale de la gravure des polymères en fonction de leur formulation	99
6.1. Procédure expérimentale	99
6.1.1. <i>Caractéristiques des polymères étudiés</i>	99
6.1.2. <i>Élaboration des échantillons</i>	101
6.1.3. <i>Moyens de caractérisation des échantillons</i>	102
6.2. Influence de la formulation chimique des polymères sur leur cinétique de gravure	103
6.2.1. <i>Étude expérimentale des cinétiques de gravure</i>	103
6.2.2. <i>Conclusion sur l'étude</i>	105
6.3. Influence de la formulation chimique des polymères sur leurs énergies d'activation	105
6.3.1. <i>Énergies d'activation en fonction des paramètres plasma</i>	105
6.3.2. <i>Énergies d'activation en fonction de la formulation chimique des polymères</i>	112
6.3.3. <i>Conclusion sur l'étude</i>	116

6. Étude expérimentale de la gravure des polymères en fonction de leur formulation chimique

Ce chapitre est consacré à la validation expérimentale des cinétiques de gravure et à la détermination des énergies d'activation intervenant dans la modélisation de la gravure des polymères en plasma d'oxygène. Ces études sont menées dans le réacteur de gravure mis au point et optimisé dans le chapitre précédent.

6.1. Procédure expérimentale

6.1.1. Caractéristiques des polymères étudiés

Un certain nombre de polymères avec des propriétés physico-chimiques différentes ont été utilisés dans ces études de gravure dans le but de vérifier le caractère universel de la modélisation développée dans les Chapitres 3 et 4. Pour des raisons pratiques (disponibilité, moyens de mise en œuvre, recettes standard, caractérisations), mon choix s'est porté sur les résines disponibles au sein de la plate-forme technologique Nanofab de l'Institut Louis Néel.

Les résines retenues pour mes études de gravure des polymères sont la SU-8 série 2000, la AZ 5214 E, la AZ 1518 dont les principales caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans le Tableau 6.1.

Dénomination Nomenclature	Type de résine	Composition chimique	Tg (°C)	Stabilité thermique (°C)	Module d'Young (GPa)	Viscosité (cSt)
SU-8 2015	Négative	Cyclopentanone Epoxy Resin	210	315	2-4	1250
SU-8 2002	Négative	Cyclopentanone Epoxy Resin	210	315	2-4	7,5
AZ 5214 E	Positive	Methoxy-2-propanol acetate Diazonaphthoquinonesulfonic Phenolic Cresol novolak resin	200	290		25
AZ 1518	Positive	Methoxy-2-propanol acetate Diazonaphthoquinonesulfonic Cresol novolak resin	200	290		34

Tableau 6.1. Principales caractéristiques des résines (polymères) utilisées pour les études de gravure.

La SU-8 série 2000 est une résine photosensible négative à base d'époxy, sensible aux UV proches, entre 350 et 400 nm. Elle a été formulée par IBM en 1982 et elle est depuis couramment utilisée dans les procédés de fabrication des MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) et de la microélectronique. La SU-8 est constituée de trois composants :

- Une résine époxy ;
- Un solvant, gamma-butyrolactone (GBL) ;
- Un photoacide (bis-triarylsulfonium hexafluoroantimonate).

Un procédé standard de photolithographie d'une résine est présenté sur la Fig. 6.1.

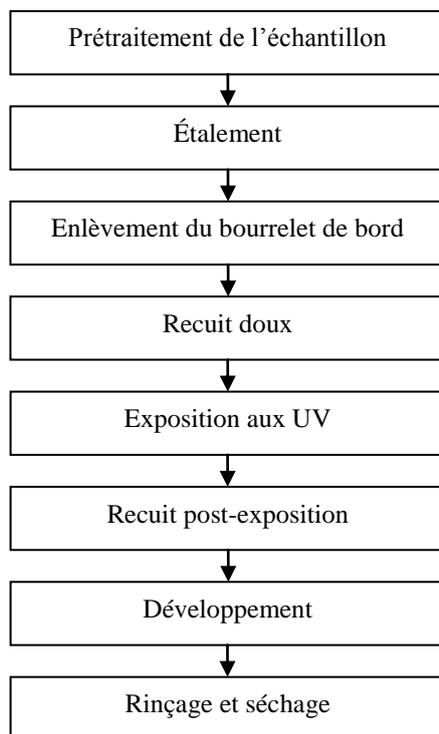


Figure 6.1. Procédé standard de photolithographie de la résine SU-8.

Sous l'effet des photons, un acide est produit dans les zones exposées de la résine. Cet acide joue le rôle de catalyseur et permet la réticulation des groupes époxy, formant un réseau dense insoluble par le développeur. La réticulation ne se produit pas en absence d'acide à la température du post-recuit, et donc les zones non exposées ne subissent pas de modification. Le recuit post-exposition, au-delà de T_g , d'une part, accélère la cinétique de cette réaction qui est très lente à température ambiante, et, d'autre part, augmente la mobilité des molécules. Pour un étalement à 4000 tr/min, on obtient une épaisseur d'environ 13 μm pour la SU-8 2015 et d'environ 1,6 μm pour la SU-8 2002.

La AZ 5214 E est une résine positive réversible de la famille des novolaques, avec, comme composant photosensible, le diazonaphtoquinone, généralement intitulé DQN dans la littérature. Elle aussi est sensible aux UV proches, entre 310 et 420 nm. Pour un étalement à 4000 tr/min on obtient une épaisseur d'environ 1,4 μm .

La AZ 1518 est également une résine positive de la famille des novolaques, avec une composition très proche de la AZ 5214 E (sans groupement phénol) mais avec des proportions légèrement différentes. Pour un étalement à 4000 tr/min, on obtient une épaisseur d'environ 1,8 μm .

Ces quatre résines présentent des caractéristiques différentes en termes de formulation chimique et de propriétés physiques, ce qui est requis pour mes études expérimentales en fonction de la formulation chimique des polymères.

6.1.2. *Élaboration des échantillons*

Les échantillons sont tous réalisés à partir des mêmes étapes élémentaires schématisées sur la Fig. 6.2. Suivant les études, seules la nature du polymère étudié et son épaisseur peuvent varier d'une série de mesures à une autre. Les étapes de fabrication sont donc les suivantes :

6. Étalement d'un dépôt plus ou moins épais (2 à 12 μm) de résine (polymère P à étudier, par exemple SU8 2015) sur plaquette de silicium avec recuit à 250°C pendant 30 minutes afin d'obtenir la réticulation du polymère ;
7. Dépôt de chrome Cr de 65 nm par magnétron en vue de réaliser un masque dur capable d'offrir une grande sélectivité par rapport aux polymères ;
8. Étalement d'une résine photosensible PR (S1805 de Shipley) d'épaisseur 500 nm ;
9. Transfert de l'image dans la résine PR par insolation à travers un masque ou par litho laser et développement de la résine par développeur ;
10. Gravure du masque dur de chrome en solution liquide (Chrome Etch) ;
11. Enlèvement de la résine par éthanol ;
12. Gravure de la résine P lors des différentes campagnes de mesures.

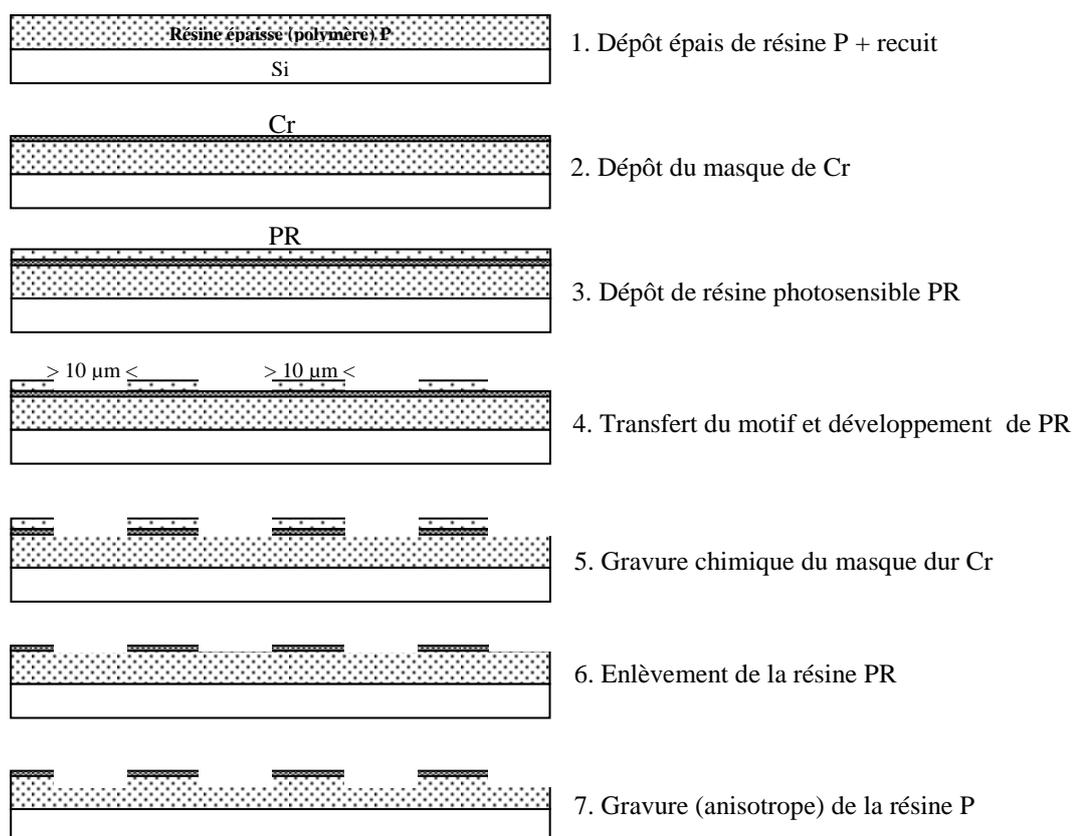


Figure 6.2. Schéma des étapes élémentaires de la réalisation des échantillons de gravure.

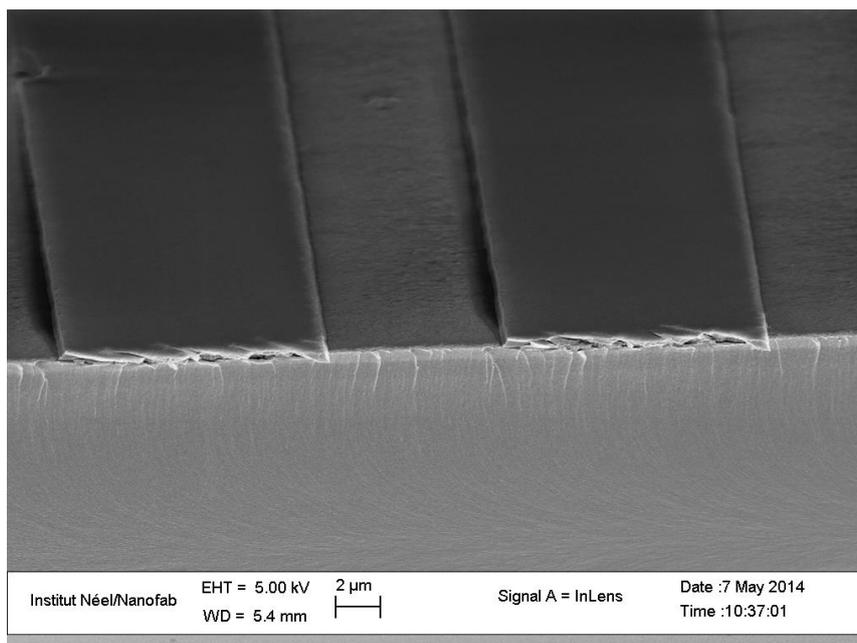


Figure 6.3. Image MEB à l'étape 6 de la réalisation des échantillons, avant gravure.

6.1.3. Moyens de caractérisation des échantillons

Un certain nombre de moyens de caractérisation des échantillons avant et/ou après gravure ont été utilisés au cours des différentes campagnes expérimentales. Ces moyens concernent la caractérisation physico-chimique des films de polymère, la validation des étapes technologiques successives d'élaboration des échantillons, et la caractérisation de la gravure (cinétiques, profils).

Profilométrie mécanique. La profilométrie mécanique est utilisée pour mesurer la hauteur d'une marche après une opération de gravure et permet ainsi d'en déduire la vitesse de gravure. C'est un outil indispensable pour mesurer la vitesse de gravure verticale car les mesures au MEB (microscopie électronique à balayage) peuvent donner des mesures entachées d'erreurs (calibration, aberrations, incidences obliques).

Ellipsométrie ex situ. En l'absence de marche (cas de la gravure pleine plaque), la profilométrie mécanique est inopérante et l'ellipsométrie (à une ou plusieurs longueurs d'onde) permet alors de mesurer facilement l'épaisseur et/ou l'indice de couches optiques transparentes.

Microscopie optique. La microscopie optique est aussi une technique rapide pour évaluer l'état macroscopique de la surface avant et après gravure, vérifier que la gravure a bien débouché sur la sous-couche, voire de donner une première estimation de la hauteur d'une marche en jouant sur la profondeur de mise au point (sensibilité de l'ordre du micron).

Microscopie électronique à balayage (MEB). La microscopie électronique à balayage (SEM ou scanning electron microscopy) est une technique d'imagerie des surfaces basée sur l'émission d'électrons secondaires émis par la surface balayée par un faisceau électronique. C'est une méthode

clé dans le cadre de mon travail de thèse pour mesurer l'anisotropie à partir de la photo d'une section droite d'un motif après gravure.

Analyse par réaction nucléaire (NRA). L'analyse par réaction nucléaire (NRA ou *nuclear reaction analysis*) est utilisée pour mesurer la concentration et la profondeur d'éléments légers (B, C, N, O, F) dans les couches minces. Le principe de la méthode consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau de particules qui induisent des réactions nucléaires avec les noyaux des éléments présents dans la couche et éjectent des particules avec une énergie cinétique caractéristique de la réaction nucléaire. A la sortie de la couche, l'énergie de la particule détectée dépend de la profondeur de l'élément dans la couche.

Dans le cas du carbone, on utilise généralement la réaction $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p})^{13}\text{C}$:



où d est un deuton incident de forte énergie (quelques MeV) et p un proton émis avec une énergie caractéristique. Le flux de protons détectés est proportionnel à la concentration de carbone dans la couche de résine et l'énergie des protons détectés dépend de la profondeur des atomes de carbone dans la couche.

6.2. Influence de la formulation chimique des polymères sur leur cinétique de gravure

6.2.1. Étude expérimentale des cinétiques de gravure

L'objectif de cette première étude est donc de déterminer les cinétiques de gravure verticale de trois polymères différents en fonction de l'énergie de bombardement ionique pour des conditions opératoires du plasma d'oxygène identiques (échantillons gravés ensemble dans le même plasma) et de relier ces cinétiques à la concentration de carbone dans les films de polymère. Les conditions plasma retenues sont deux pressions d'oxygène (1 mTorr et 4 mTorr) et une puissance micro-onde de 75 W par source élémentaire, la température du substrat étant maintenue à 25°C.

Les Figs. 6.4 et 6.5 montrent l'évolution de la vitesse de gravure verticale (mesurée au profilomètre mécanique) en fonction de l'énergie des ions pour trois résines et pour deux pressions d'oxygène. Une énorme surprise a été de constater que, pour trois résines choisies absolument au hasard, les vitesses de gravure étaient identiques pour les trois résines, aussi bien dans la zone linéaire des basses énergies (pente en $1/n_C^{1/3}$) qu'au niveau de la saturation où les différences devraient être plus marquées (variation en $1/n_C$). Par conséquent, les densités volumiques d'atomes de carbone dans ces trois polymères devraient être très proches (résultats NRA en attente).

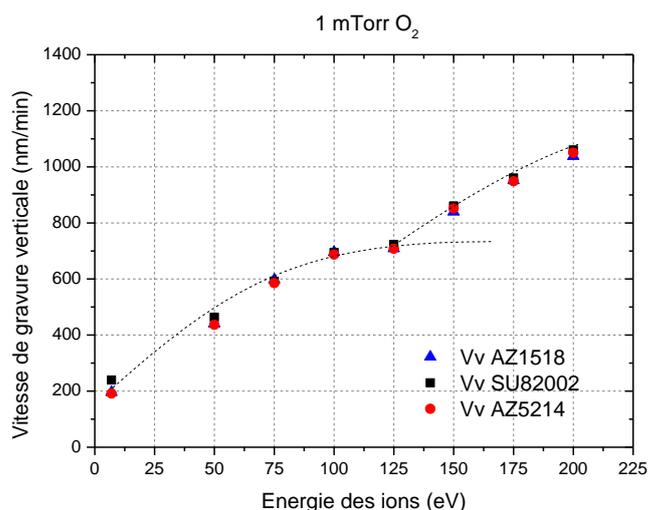


Figure 6.4. Évolution de la vitesse de gravure verticale en plasma d'oxygène (1 mTorr) et pour 75 W par source en fonction de l'énergie de bombardement ionique à 25°C.

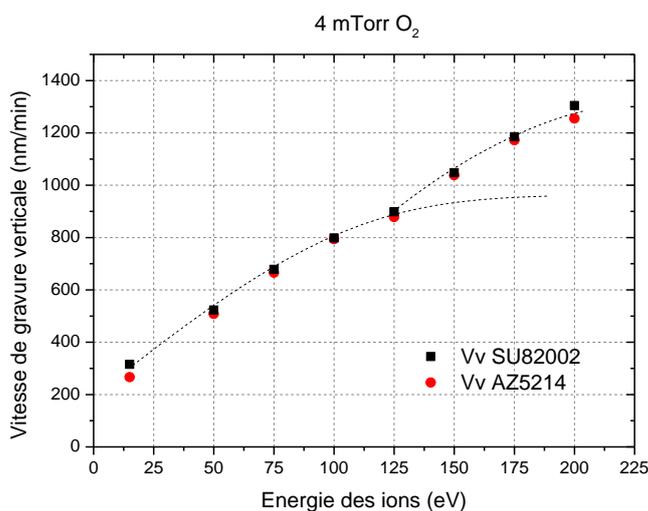


Figure 6.5. Évolution de la vitesse de gravure verticale en plasma d'oxygène (4 mTorr) et pour 75 W par source en fonction de l'énergie de bombardement ionique à 25°C.

Une autre surprise expérimentale résulte du fait que, bien que très peu marqué, on devine un très léger saut de vitesse de gravure sur la courbe bien que les échantillons soient tous refroidis à 25°C et que les températures de transition vitreuse T_g des trois résines soient de l'ordre de 200°C. Il est à noter qu'un résultat identique a déjà été observé sur ces types de résines et qu'un refroidissement plus efficace à 0°C était nécessaire pour voir disparaître complètement l'empreinte de ce saut de vitesse de gravure [66].

L'explication de ce phénomène pourrait tenir du fait que les segments de chaînes polymériques soumis à un bombardement ionique intense dans l'extrême surface de l'échantillon ne peuvent pas évacuer facilement l'énergie déposée par le bombardement ionique et peuvent donc atteindre localement des

températures supérieures au T_g . Ici, on peut reprendre par exemple l'image de segments de spaghettis qui, soumis à une irradiation de surface, ont de la difficulté à évacuer la chaleur vers le volume interne des spaghettis par diffusion de spaghetti en spaghetti... A nouveau, les polymères se distinguent fortement des matériaux cristallins pour ce qui concerne leur conductivité thermique. Ce phénomène pose en outre la question de la validité des mesures en température effectuées sur les polymères et les risques de dérive entre début et fin d'un procédé de longue durée (*e.g.* gravure profonde).

6.2.2. Conclusion sur l'étude

Les résultats des analyses de la composition chimique et notamment de la densité volumique d'atome de carbone n'étant pas encore disponibles, il n'est pas possible de vérifier si l'accord entre n_C et la vitesse de gravure V_V des différentes résines est bon.

6.3. Influence de la formulation chimique des polymères sur leurs énergies d'activation

Pour cette étude des énergies d'activation de gravure spontanée en fonction de la formulation chimique des polymères, il est important, dans un premier temps, de vérifier que les énergies d'activation, pour une même résine (polymère), sont indépendantes des conditions opératoires du plasma puis, dans un second temps, de comparer les énergies d'activation de différentes résines (polymères).

6.3.1. Énergies d'activation en fonction des paramètres plasma

Pour vérifier que les énergies d'activation obtenues pour un même polymère ne dépendent pas des conditions opératoires du plasma, nous avons choisi de soumettre le polymère SU-8 2002 à différentes conditions opératoires de plasma d'oxygène et de tracer l'évolution du rapport des vitesses latérale et verticale V_L/V_V en fonction de $1/T$ et d'en déduire les énergies d'activation selon la méthodologie présentée dans le Chapitre 4.

Modalités expérimentales. Le rapport des vitesses latérale et verticale est obtenu à partir des photos au MEB de la section droite du profil de gravure. La mesure de la gravure verticale ne pose pas de problème. Par contre, pour la mesure de la gravure latérale, on peut prendre, soit la gravure latérale directement sous le masque de chrome (opaque) pour minimiser l'effet de la gravure résiduelle par les UV, soit la valeur maximale de la gravure latérale sous le masque (Fig. 6.6).

Comme la gravure latérale ne tend jamais vers zéro, même à très basse température, quelle que soit l'option choisie pour la mesure de la gravure latérale, on peut en déduire que la vitesse de gravure

parasite due à la photodésorption UV n'est pas négligeable, y compris sous le masque opaque de chrome. Il est vraisemblable que ce résultat soit dû à la diffraction des UV sur le bord de masque.

Par conséquent, il est donc indispensable de prendre en compte la photodésorption UV pour la détermination des énergies d'activation et c'est donc la **valeur maximale de la gravure latérale V_L sous le masque** qui a été retenue afin, d'une part, de prendre pleinement en compte la photodésorption UV, et, d'autre part, d'éviter les problèmes de discontinuité de recouvrement pour les conditions aux limites polymère-chrome.

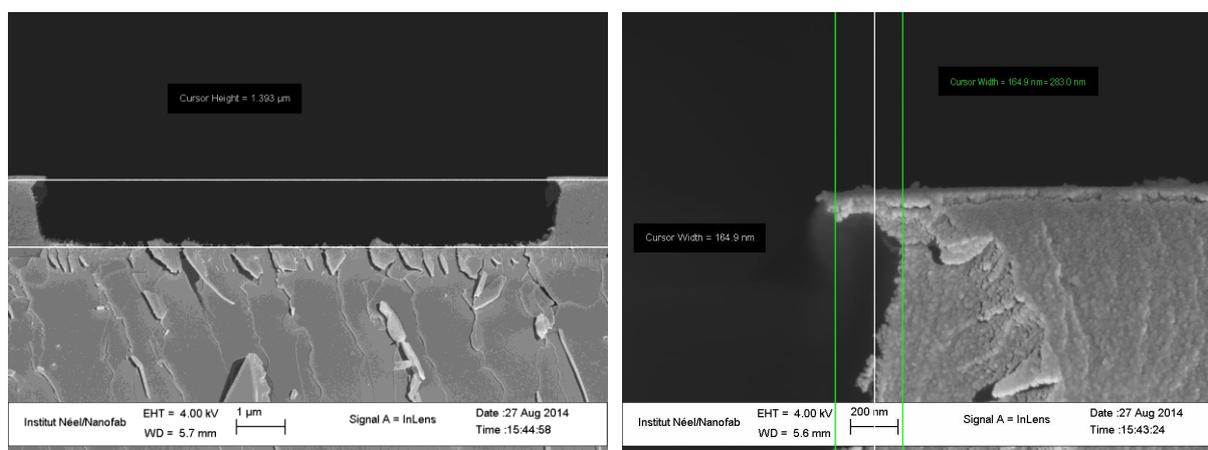


Figure 6.6. Photo au MEB de la section droite d'une tranchée permettant d'obtenir une mesure directe du rapport des vitesses de gravure latérale et verticale : mesure de la profondeur (à gauche) et de la largeur maximale sous le masque (à droite) d'une gravure de résine AZ 5214 en plasma d'oxygène à 4 mTorr et 150 W de puissance micro-onde par source.

Pour vérifier, dans un premier temps, que les énergies d'activation de la photodésorption ne dépend pas, pour une même résine, des conditions opératoires du plasma, nous avons retenu différentes conditions telles que la pression d'oxygène (1 ou 4 mTorr), la puissance micro-onde (75 ou 150 W/source), et l'énergie du bombardement ionique (potentiel continu d'autopolarisation V_0 de -30 V ou -60 V, ou potentiel flottant V_f). A titre d'exemple, pour une pression p_{O_2} de 4 mTorr et une puissance micro-onde de 150 W par source, on obtient une densité de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Les valeurs du potentiel plasma et du potentiel flottant sont respectivement $V_p = +21,6$ V et $V_f = +11,6$ V. Au potentiel flottant, l'énergie de bombardement ionique est donc de 10 eV.

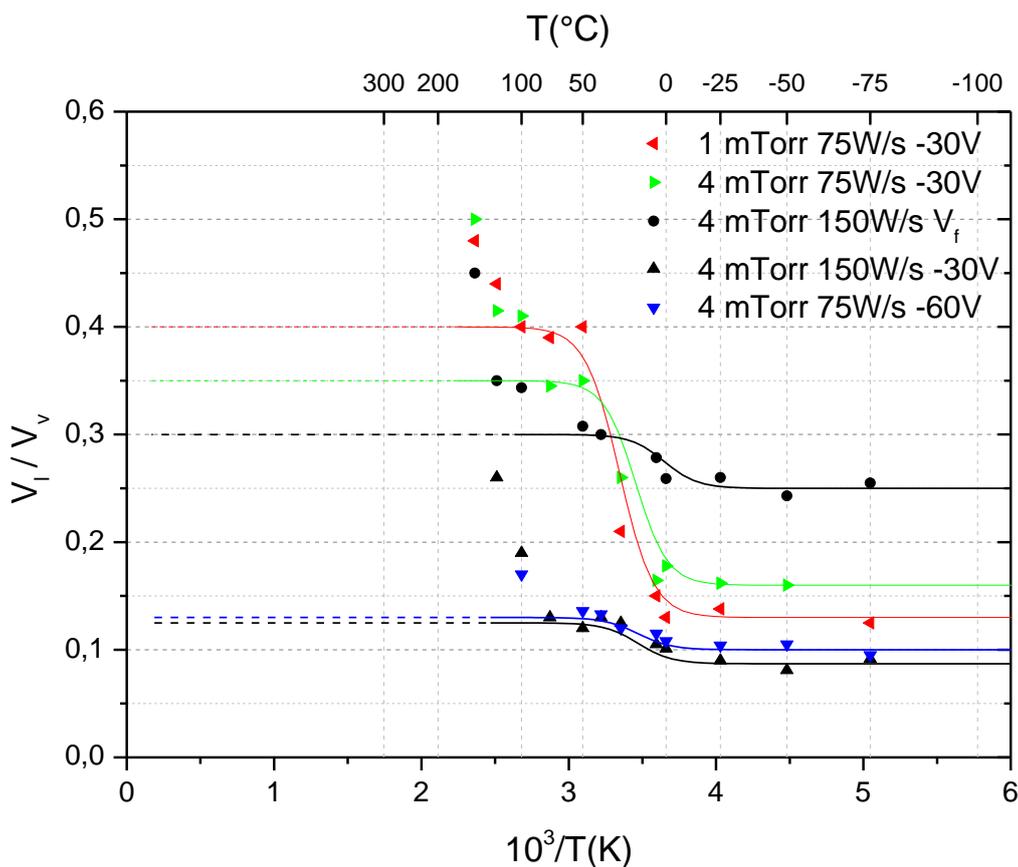


Figure 6.7. Rapport V_L/V_V (entre 0 et 0,6) des vitesses de gravure latérale et verticale de la résine SU-8 2002 en plasma d'oxygène en fonction de l'inverse de la température pour différentes conditions plasma.

Première analyse des résultats. Les résultats montrant l'évolution du rapport des vitesses latérale et verticale V_L/V_V en fonction de $1/T$ pour différentes conditions opératoires du plasma sont rassemblés sur la Fig. 6.7.

Pour toutes les conditions opératoires, on observe bien, comme prévu au Chapitre 4, deux marches successives dans l'évolution du rapport V_L/V_V dont les amplitudes et les niveaux dépendent très fortement des conditions opératoires. On constate aussi que, dans le domaine des basses températures, le rapport V_L/V_V tend vers une valeur constante, différente de zéro, résultant de la photo-désorption UV. Ce résultat nous impose de prendre en compte la photo-désorption dans la méthode de détermination des énergies d'activation.

Nouvelle méthodologie prenant en compte la photo-désorption UV. La prise en compte de la photodésorption UV dans la méthode de détermination des énergies d'activation de la gravure spontanée nécessite de s'appuyer sur les Équs. (3.36) et (3.37) pour calculer le véritable rapport V_L/V_V , soit :

$$\theta_o > \theta_c \quad \frac{V_L}{V_V} = \frac{\kappa p_o \left(\frac{1}{\tau_{CO}} + a\phi \right) + \frac{6}{\tau_{CO2}} [\kappa p_o (1 - \theta_c) - \eta j \sigma \theta_c]}{\kappa p_o \left[\eta j + a\phi + \frac{1}{\tau_{CO}} + \frac{6(1 - \theta_c)}{\tau_{CO2}} \right]}, \quad (6.2)$$

soit encore, sachant que $\theta_c = 1/2$:

$$\theta_o > \theta_c \quad \frac{V_L}{V_V} = \frac{\kappa p_o \left(\frac{1}{\tau_{CO}} + a\phi \right) + \frac{3}{\tau_{CO2}} [\kappa p_o - \eta j \sigma]}{\kappa p_o \left[\eta j + a\phi + \frac{1}{\tau_{CO}} + \frac{3}{\tau_{CO2}} \right]}. \quad (6.3)$$

Lorsque la température tend vers zéro ($T \rightarrow 0$), τ_{CO} et τ_{CO2} tendent ensemble vers l'infini et l'Équ. (6.3) tendent vers la valeur asymptotique γ :

$$T \rightarrow 0 \quad \frac{V_L}{V_V} = \frac{a\phi}{\eta j + a\phi} = \gamma. \quad (6.4)$$

On en déduit la relation numérique entre la vitesse de gravure induite par les photons (proportionnelle à $a\phi$) et la vitesse de gravure induite par le bombardement ionique (proportionnelle à ηj) soit :

$$T \rightarrow 0 \quad a\phi = \frac{\gamma}{1 - \gamma} \eta j = \delta \eta j. \quad (6.5)$$

Une fois cette relation déterminée, on procède ensuite comme indiqué dans le Chapitre 4. Dans une première étape, on se place dans le domaine de température ($T < 100^\circ\text{C}$) où la désorption directe de CO est négligeable ($\tau_{CO} \rightarrow \infty$). Dans ce cas, l'Équ. (6.3), après multiplication des numérateurs et dénominateur par $\tau_{CO2}/3$, et compte tenu des Équs. (6.4) et (6.5), on obtient :

$$\theta_o > \theta_c \quad \left(\frac{V_L}{V_V} \right)_{CO2} = \frac{\frac{\kappa p_o}{\kappa p_o} \delta \eta j \frac{\tau_{CO2}}{3} + \left(\frac{\kappa p_o - \eta j \sigma}{\kappa p_o} \right)}{1 + \eta j (1 + \delta) \frac{\tau_{CO2}}{3}}, \quad (6.6)$$

soit :

$$\theta_0 > \theta_c \quad \left(\frac{V_L}{V_V} \right)_{\text{CO}_2} = \frac{\alpha_2 + \delta \beta_2 \exp\left(\frac{R_2}{kT}\right)}{1 + (1 + \delta) \beta_2 \exp\left(\frac{R_2}{kT}\right)}, \quad (6.7)$$

où α_2 et β_2 sont les grandeurs définies précédemment dans les Équs. (4.15) et (4.16). On vérifie bien, à partir de l'Équ. (6.7), que lorsque $T \rightarrow 0$, le rapport V_L/V_V tend bien vers γ et que lorsque $T \rightarrow \infty$, le rapport V_L/V_V tend vers la valeur asymptotique :

$$T \rightarrow \infty \quad \left(\frac{V_L}{V_V} \right)_{\text{CO}_2} = \frac{\alpha_2 + \delta \beta_2}{1 + (1 + \delta) \beta_2} \approx \alpha_2, \quad (6.8)$$

valeur identique à la valeur obtenue dans le Chapitre 4, sachant que $\beta_2 \ll 1$. Les valeurs de α_2 , β_2 et de l'énergie d'activation R_2 peuvent alors être déduites par simple ajustement entre la courbe théorique (Équ. 6.7) et la courbe expérimentale.

Dans un deuxième temps, une fois la valeur de R_2 déterminée dans le domaine de température inférieur à 100°C , on peut alors se placer dans le domaine de température au-dessus de 100°C où la désorption de CO se substitue à celle de CO_2 dès que $\theta_0 < \theta_c$. Dans ce cas, l'Équ. (6.2) peut s'écrire :

$$\theta_0 < \theta_c \quad \left(\frac{V_L}{V_V} \right)_{\text{CO}} = \frac{\kappa p_0 \left(\frac{1}{\tau_{\text{CO}}} + a\phi \right)}{\kappa p_0 \left[\eta j + a\phi + \frac{1}{\tau_{\text{CO}}} \right]}, \quad (6.9)$$

soit encore, en multipliant numérateur et dénominateur par $\eta j \tau_{\text{CO}}$:

$$\theta_0 < \theta_c \quad \left(\frac{V_L}{V_V} \right)_{\text{CO}} = \frac{\alpha_1 (1 + \delta) \eta j \sigma_0 \tau_{\text{CO}}}{1 + (1 + \delta) \eta j \sigma_0 \tau_{\text{CO}}} = \frac{1 + \delta \beta_1 \exp\left(\frac{R_1}{kT}\right)}{1 + (1 + \delta) \beta_1 \exp\left(\frac{R_1}{kT}\right)}, \quad (6.10)$$

où α_1 et β_1 sont les grandeurs définies précédemment dans les Équs. (4.19) et (4.20). On vérifie bien, à partir de l'Équ. (6.10), que lorsque $T \rightarrow \infty$, le rapport V_L/V_V tend vers la valeur asymptotique :

$$T \rightarrow \infty \quad \left(\frac{V_L}{V_V} \right)_{\text{CO}} = \frac{\alpha_1 (1 + \delta) \beta_1}{1 + (1 + \delta) \beta_1} \approx \alpha_1 = 1, \quad (6.11)$$

valeur identique à la valeur obtenue dans le Chapitre 4. Les valeurs de α_2 , β_2 et R_2 ayant déjà été déterminées précédemment, les valeurs de β_1 et de l'énergie d'activation R_1 peuvent alors être déduites par simple ajustement entre la courbe théorique globale (Fig. 6.8) donnée par l'Équ. (6.10) et la courbe expérimentale.

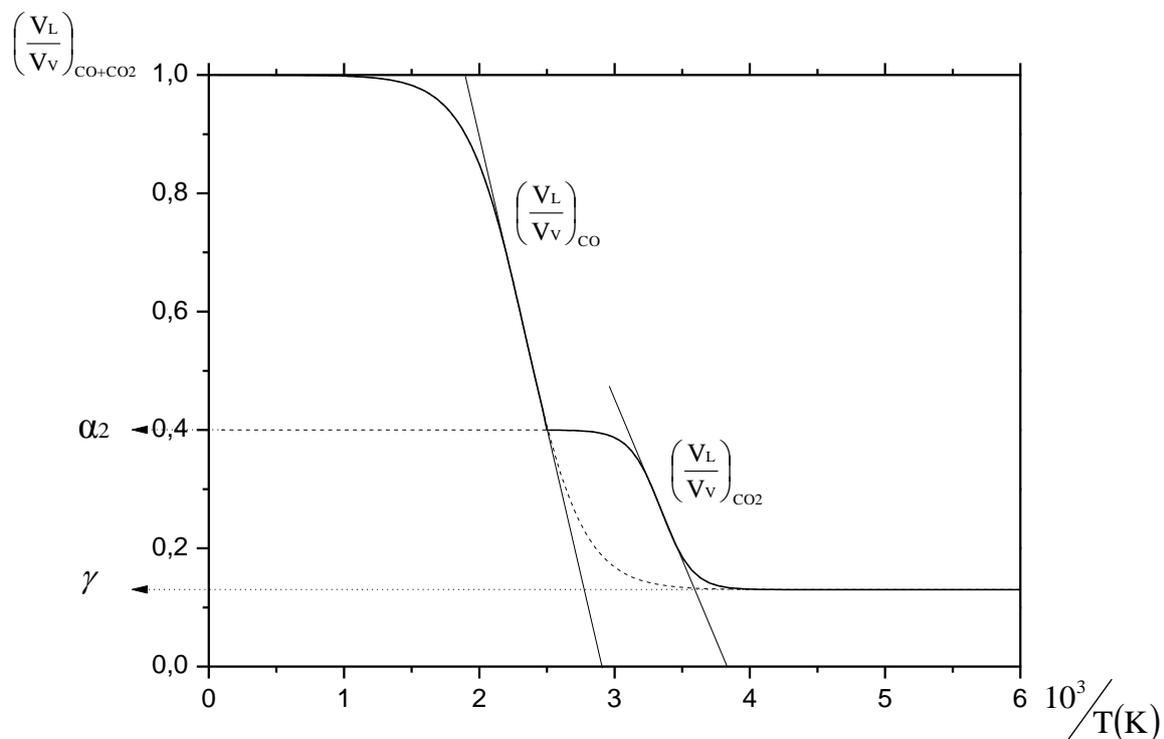


Figure 6.8. Courbe théorique $(V_L/V_V)_{CO+CO_2}$ en fonction de $1/T(K)$ permettant de déterminer les grandeurs γ , δ , β_1 , α_2 , β_2 , R_1 et R_2 ($\alpha_1 = 1$).

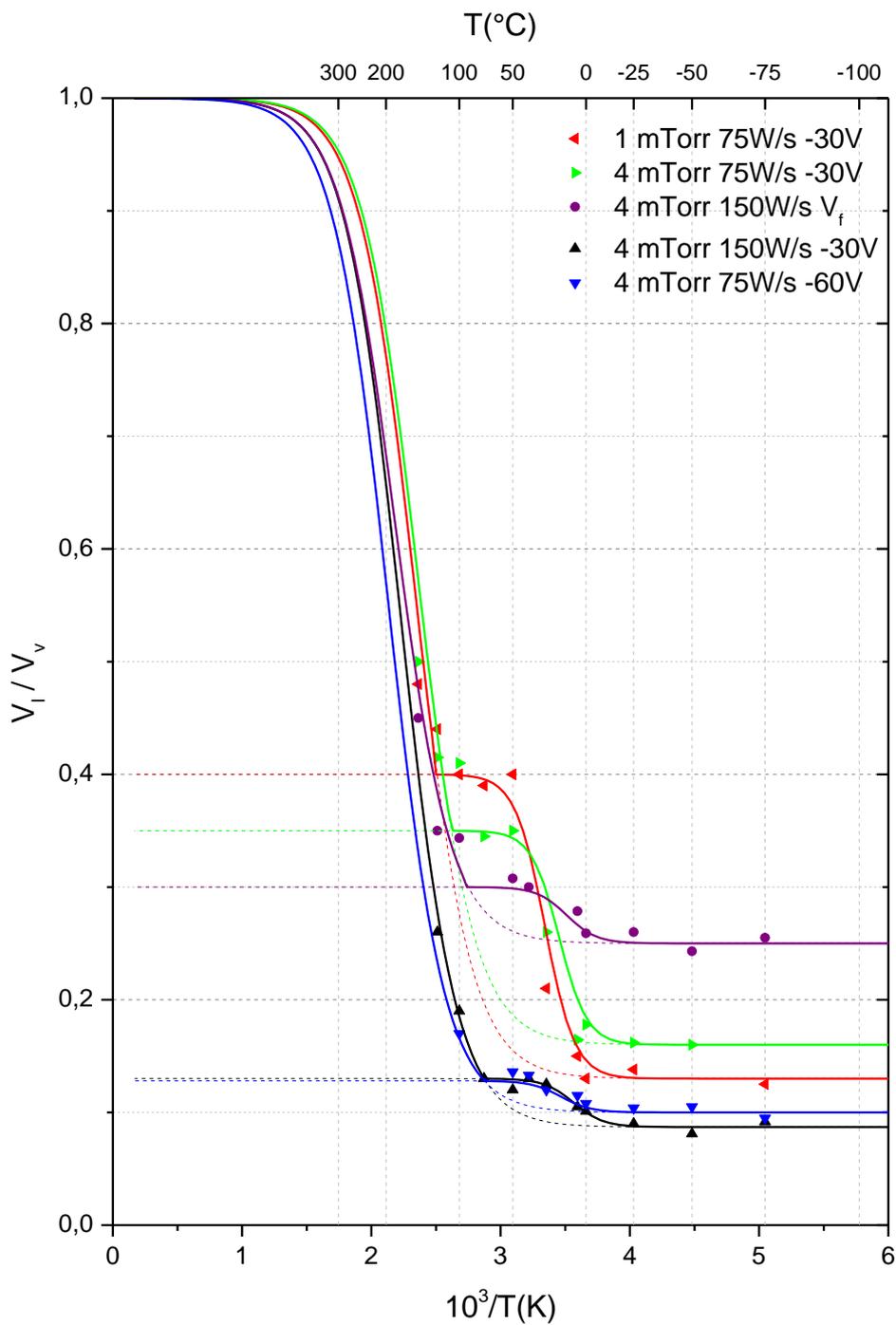


Figure 6.9. Rapport V_l/V_v (entre 0 et 1) des vitesses de gravure latérale et verticale de la résine SU-8 2002 en plasma d'oxygène en fonction de l'inverse de la température pour différentes conditions plasma.

Détermination des énergies d'activation par ajustements. Les résultats obtenus par ajustement successifs des courbes théoriques (Fig. 6.8) et expérimentales (Fig. 6.9) sont résumés dans le Tableau 6.2. On observe, d'une part que la composante UV dans la gravure latérale est importante, et, d'autre part, que l'énergie d'activation pour la **désorption associative de CO₂** est **R₂ = 0,75 eV** et que l'énergie d'activation pour la **désorption directe de CO** est **R₁ = 0,40 eV**, avec une très faible dispersion des résultats autour de ces valeurs. Les termes pré-exponentiels sont bien sur différents d'une courbe à une autre, compte tenu en particulier des différentes conditions opératoires du plasma.

Conditions opératoires	γ	δ	α_2	β_2	R ₂ (eV)	β_1	R ₁ (eV)
1 mTorr O ₂ 75 W / source V ₀ = - 30 V	0,130	0,1494	0,400	2.10 ⁻¹³	0,75	5,0.10 ⁻⁵	0,40
4 mTorr O ₂ 75 W / source V ₀ = - 30 V	0,160	0,1905	0,350	1.10 ⁻¹⁴	0,78	1,5.10 ⁻⁵	0,40
4 mTorr O ₂ 150 W / source V _f (flottant)	0,250	0,3333	0,300	8.10 ⁻¹⁵	0,76	3,0.10 ⁻⁵	0,40
4 mTorr O ₂ 150 W / source V ₀ = - 30 V	0,087	0,0953	0,130	3.10 ⁻¹⁴	0,75	3,0.10 ⁻⁵	0,40
4 mTorr O ₂ 75 W / source V ₀ = - 60 V	0,100	0,1111	0,125	7.10 ⁻¹⁴	0,75	4,5.10 ⁻⁵	0,40

Tableau 6.2. Résumé des grandeurs liées à l'activation thermique de la formation de CO₂ et CO obtenues avec la résine SU-8 2002 par ajustement des courbes expérimentales avec la courbe théorique en fonction des conditions opératoires du plasma d'oxygène.

6.3.2. Énergies d'activation en fonction de la formulation chimique des polymères

Dans un second temps, nous allons déterminer les énergies d'activation pour trois polymères différents soumis à des conditions opératoires du plasma identiques. La méthode de détermination des énergies d'activation est celle utilisée précédemment, c'est-à-dire la mesure du rapport des vitesses latérale et verticale à partir de la photo au MEB d'une section droite de la gravure (Figs. 6.10 et 6.11), puis la détermination des énergies d'activation à partir de l'ajustement entre les courbes expérimentales (Figs. 6.12 et 6.13) et la courbe théorique (Fig. 6.8).

Les Figs. 6.10 et 6.11 montrent deux exemples de profils de gravure obtenues au MEB. Les résultats obtenus par ajustement des courbes théoriques et expérimentales sont résumés dans le Tableau 6.3. On constate, là encore, que les valeurs des énergies d'activation sont quasi-identiques d'un polymère à un autre, ce qui tend à conforter le caractère universel du modèle de gravure développé au Chapitre 3.

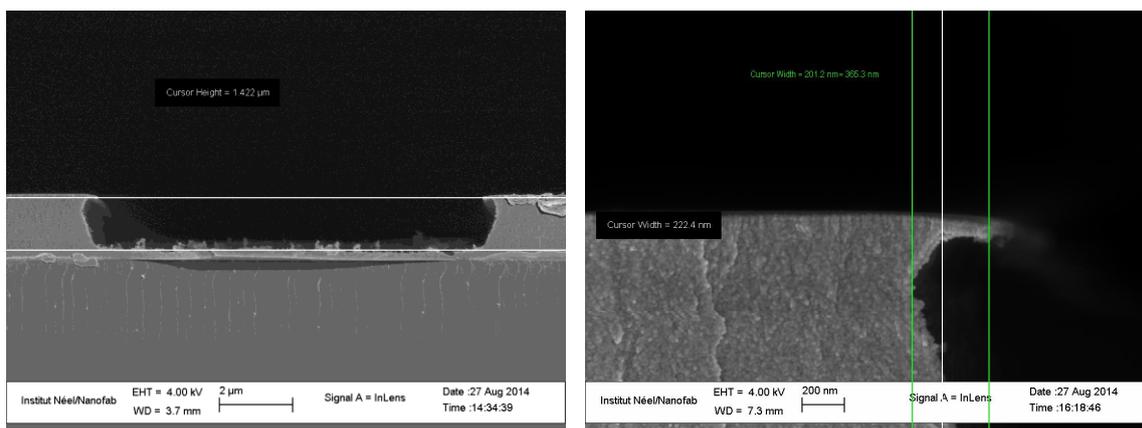


Figure 6.10. Photo au MEB de la section droite d'une tranchée permettant d'obtenir une mesure directe du rapport des vitesses de gravure latérale et verticale : mesure de la profondeur (à gauche) et de la largeur maximale sous le masque (à droite) d'une gravure de résine AZ 5214 en plasma d'oxygène à 4 mTorr et 150 W de puissance micro-onde par source.

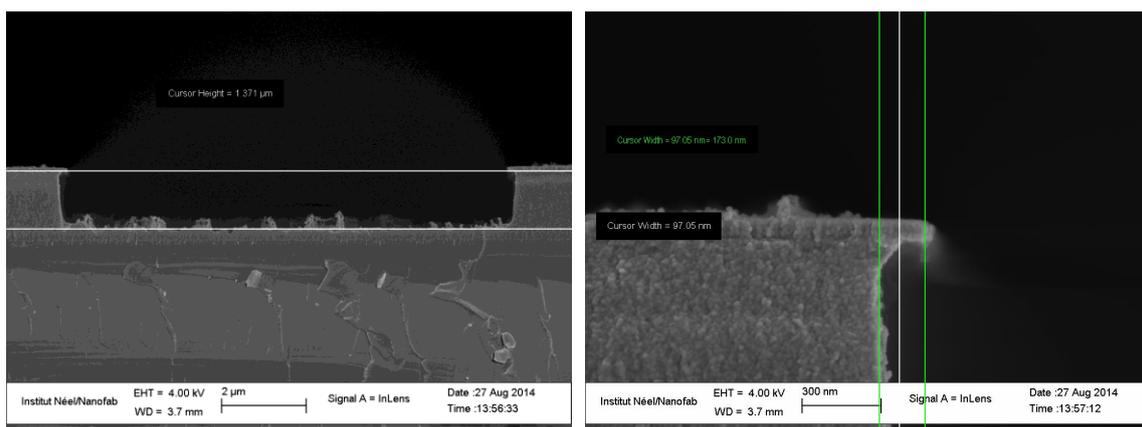


Figure 6.11. Photo au MEB de la section droite d'une tranchée permettant d'obtenir une mesure directe du rapport des vitesses de gravure latérale et verticale : mesure de la profondeur (à gauche) et de la largeur maximale sous le masque (à droite) d'une gravure de résine AZ 1518 en plasma d'oxygène à 4 mTorr et 150 W de puissance micro-onde par source.

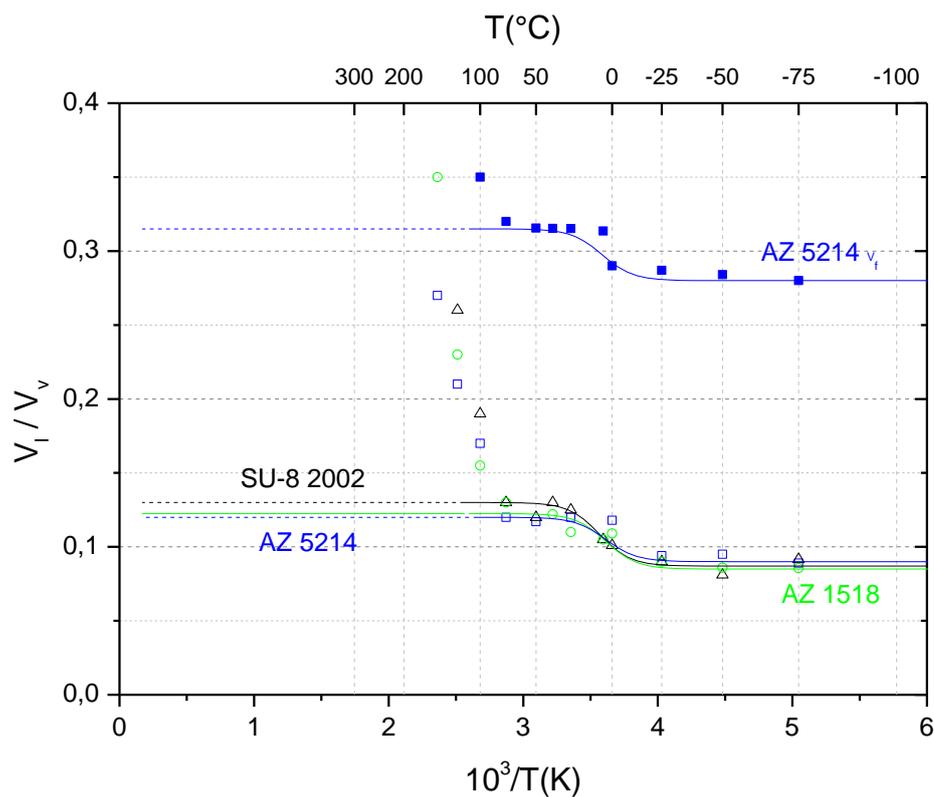


Figure 6.12. Rapport V_L/V_V (entre 0 et 0,4) des vitesses de gravure latérale et verticale des résines SU-8 2002, AZ5214 et AZ1518 en plasma d'oxygène en fonction de l'inverse de la température. Les conditions opératoires du plasma sont : pression d'oxygène 4 mTorr, puissance micro-onde de 150 W par source et tension d'autopolarisation $V_0 = -30 V_{DC}$ (et potentiel flottant pour résine AZ 5214).

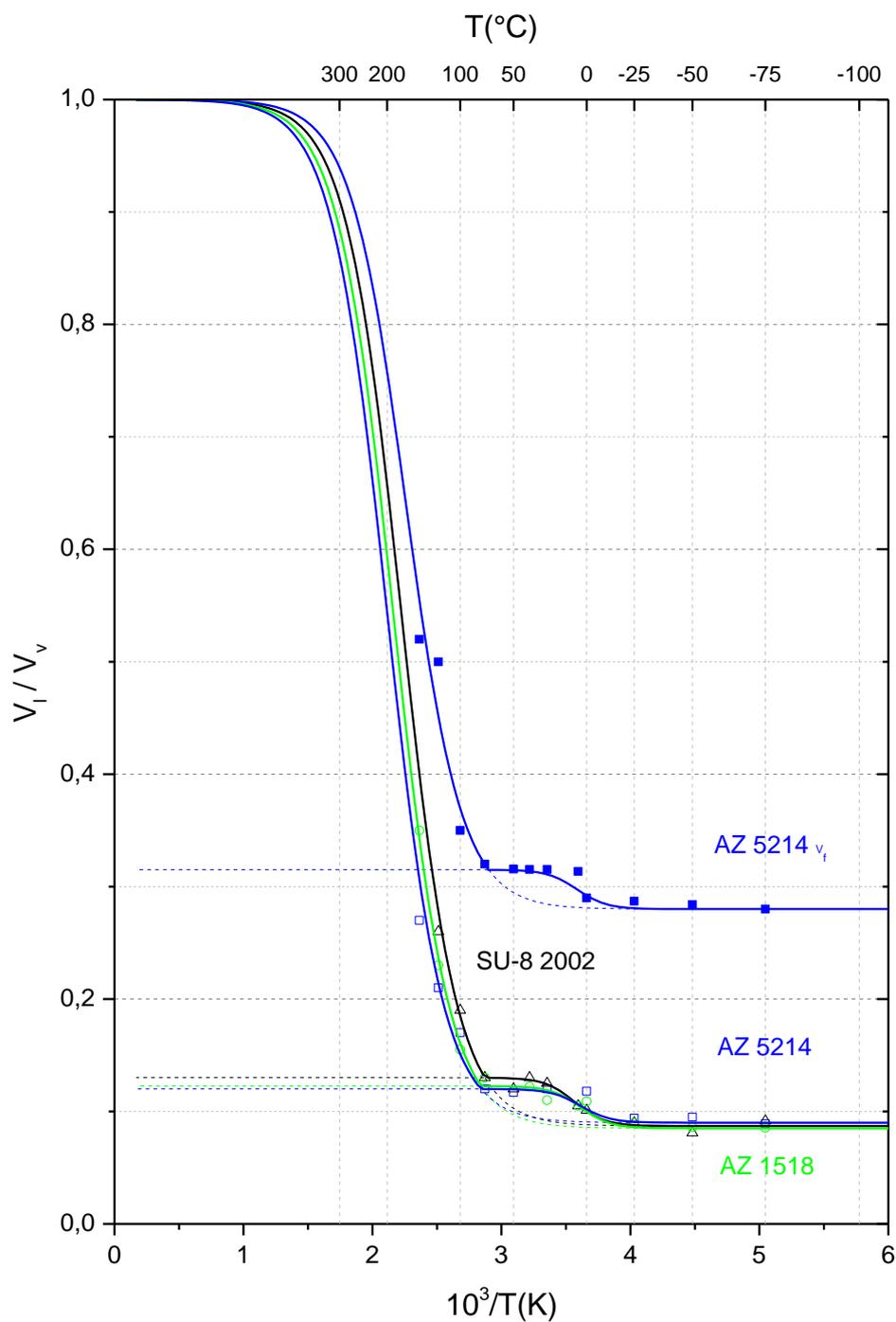


Figure 6.13. Rapport V_L/V_V (entre 0 et 1) des vitesses de gravure latérale et verticale des résines SU-8 2002, AZ5214 et AZ1518 en plasma d'oxygène en fonction de l'inverse de la température. Les conditions opératoires du plasma sont : pression d'oxygène 4 mTorr, puissance micro-onde de 150 W par source et tension d'autopolarisation $V_0 = -30 V_{DC}$ (et potentiel flottant pour résine AZ 5214).

Résine (polarisation V_0)	γ	δ	α_2	β_2	R_2 (eV)	β_1	R_1 (eV)
AZ 5214 V_f	0,280	0,3889	0,3150	$2 \cdot 10^{-14}$	0,75	$2 \cdot 10^{-5}$	0,40
SU-8 2002 $V_0 = -30$ V	0,087	0,0953	0,125	$7 \cdot 10^{-14}$	0,75	$3 \cdot 10^{-5}$	0,40
AZ 1518 $V_0 = -30$ V	0,085	0,0929	0,1225	$2 \cdot 10^{-14}$	0,75	$4 \cdot 10^{-5}$	0,40
AZ 5214 $V_0 = -30$ V	0,090	0,0989	0,1200	$2 \cdot 10^{-14}$	0,75	$5 \cdot 10^{-5}$	0,40

Tableau 6.3. Résumé des grandeurs liées à l'activation thermique de la formation de CO_2 et CO obtenues dans un plasma d'oxygène (pression 4 mTorr, puissance micro-onde 150 W / source, tension d'autopolarisation -30 V_{DC}) avec différentes résines par ajustement des courbes expérimentales avec les courbes théoriques.

6.3.3. Conclusion sur l'étude

L'étude des énergies d'activation pour la désorption de CO_2 et celle de CO a montré que tous les polymères étudiés présentent des variations du rapport V_L/V_V en fonction de $1/T$ en double marche, mais aussi des vitesses de gravure latérale qui ne s'annulent pas aux basses températures. Ce résultat est dû à la composante de photodésorption UV dans la gravure latérale, composante qui est significative par rapport à la gravure chimique spontanée, d'où la nécessité de la prendre en compte dans le traitement analytique.

Malgré les énormes difficultés de ce type d'études au niveau expérimental (réglage plasma, dérive de température), on constate sur les courbes obtenues que les domaines de températures correspondant à ces doubles marches sont finalement peu dépendantes des conditions opératoires du plasma et de la nature des polymères. Les énergies d'activation thermique obtenues pour la désorption de CO_2 et la désorption de CO par ajustement des courbes expérimentales aux courbes théoriques sont respectivement de $R_2 = 0,75$ eV et $R_1 = 0,40$ eV. Comme on pouvait s'y attendre, ces valeurs sont en désaccord avec les valeurs de la littérature qui, elles, sont déduites des courbes d'Arrhénius des **seules vitesses de gravure latérale** qui, comme mentionné au Chapitre 4, **ne suivent pas une simple loi exponentielle**.

Ces résultats démontrent en tout cas le **caractère universel du modèle de gravure** développé au Chapitre 3 et valident la plupart des hypothèses supportant ce modèle.

7. Nouveau procédé de gravure anisotrope des polymères	119
7.1. Procédés de gravure anisotrope des polymères	119
7.1.1. <i>Procédés généraux de gravure anisotrope</i>	119
7.1.2. <i>Procédés de gravure anisotrope des polymères : état de l'art antérieur</i>	120
7.1.3. <i>Choix d'un nouveau procédé</i>	122
7.2. Étude expérimentale de la gravure des polymères dans les plasmas à base de H ₂ O	124
7.2.1. <i>Données et résultats thermodynamiques</i>	124
7.2.2. <i>Étude de la gravure des polymères en plasma de H₂O</i>	126
7.2.3. <i>Analyse des résultats</i>	128
7.3. Gravure profonde des polymères dans les plasmas à base de H ₂ et N ₂	129
7.3.1. <i>Étude expérimentale de la gravure des polymères dans les plasmas à base de H₂ et N₂</i>	129
7.3.2. <i>Hypothèses sur la gravure des polymères dans les plasmas à base de H₂ et N₂</i>	131
7.4. Conclusion sur les procédés de gravure profonde des polymères	132

7. Nouveau procédé de gravure anisotrope des polymères

Le développement des polymères à partir de gravures parfaitement anisotropes pour la lithographie multi-couches ou pour le transfert de motifs en lithographie à très haute définition, et l'obtention de gravures profondes, par exemple pour la réalisation de composants optiques (voir par exemple référence [88]) ou de dispositifs complexes (voir par exemple référence [89]), constituent des étapes technologiques clé pour le développement industriel des nanotechnologies et la fabrication des microsystèmes (MEMS et autres MOEMS). L'étude, dans le cadre de ce chapitre, d'un procédé de gravure hautement anisotrope, rapide, et peu sensible à des dérives de paramètres de gravure (*e.g.* paramètres plasma, composition des mélanges de gaz, ou température), peut s'avérer utile pour tous ces secteurs d'applications.

7.1. Procédés de gravure anisotrope des polymères

7.1.1. Procédés généraux de gravure anisotrope

En gravure plasma, une anisotropie parfaite ($A = 1$, $V_L = 0$) peut être obtenue à partir de moyens très différents selon les difficultés à résoudre et les contraintes relatives à chaque situation. De manière très générale, et sans rentrer dans une discussion détaillée, les principales familles de procédés de gravure anisotrope reposent sur les méthodes suivantes :

1. Conditions opératoires permettant d'abaisser le taux de recouvrement en espèces réactives au-dessous du recouvrement critique ($\theta < \theta_c$). L'inconvénient majeur de cette méthode, qui suppose l'existence d'un taux de recouvrement critique pour la gravure spontanée, est de conduire à de faibles vitesses de gravure induite (gravure verticale) ;
2. Blocage de la désorption des produits de réaction spontanée par adsorption concurrentielle d'atomes issus d'un mélange de gaz (exemple de la gravure du Si dans les plasmas de mélange SF_6 / O_2). Cette méthode ne permet pas en général d'atteindre de grandes vitesses de gravure verticale, ni des facteurs de forme élevés ;
3. Gel complet des cinétiques de gravure spontanée par refroidissement à basse ou très basse température (gravure cryogénique). Malgré des difficultés de mise en œuvre, ce type de procédé permet d'atteindre des vitesses de gravure induite (verticale) élevées tant que les produits de réaction restent volatils ;
4. Passivation latérale des parois des motifs par dépôt ou polymérisation d'un film "protecteur" permettant de bloquer toute gravure latérale. Cette méthode présente deux inconvénients, celui de ralentir la gravure verticale (par rapport à une gravure sans passivation latérale) et celui de laisser sur les parois, après gravure, des résidus issus de la passivation. La passivation latérale des parois peut aller de la simple pulvérisation par bombardement ionique des bords de masques de résine à des procédés beaucoup plus élaborés comme le procédé *Bosch* [90] ;
5. Passivation latérale contrôlée des parois des motifs par un film protecteur permettant de bloquer toute gravure latérale pendant la gravure et ne laissant pas de résidu après gravure. Ce

type de procédé, qui constitue une variante de la simple passivation latérale (4), présente aussi l'inconvénient d'une gravure verticale ralentie par la passivation ;

6. Combinaisons basées sur au moins deux des procédés (1) à (5).

Cette énumération est intéressante à deux titres. Elle permet, en premier lieu, de vérifier à quelle méthode de gravure anisotrope se rattache chacun des procédés de gravure anisotrope des polymères étudiés à ce jour, et, en second lieu, de structurer le choix d'un nouveau procédé plus performant.

7.1.2. Procédés de gravure anisotrope des polymères : état de l'art antérieur

Une des difficultés majeures pour obtenir des gravures parfaitement anisotropes des polymères résulte de la gravure parasite induite par les UV issus du plasma en fond de gravure et sur les parois latérales (cf. § 3.3.5). L'existence de cette gravure parasite, indépendante de la température, impose donc de faire appel à des procédés de gravure anisotrope des polymères basés essentiellement sur un mécanisme de passivation latérale.

A ce jour, seulement cinq familles principales de procédés de gravure anisotrope des polymères ont été étudiées. Par ordre chronologique, ce sont les procédés à base de mélanges hydrocarbure/O₂ [91], la gravure par l'hydrogène [92,93], les procédés cryogéniques [94-97], les procédés à base de mélanges SO₂/O₂ [60,61,66,98-102] et, plus récemment, ceux à base de CO₂ [99] ou de mélanges CO/O₂ [66,103].

Procédé à base de mélange O₂/hydrocarbure. Ce premier procédé de gravure anisotrope (1983) est basé sur des mélanges à base d'oxygène et d'hydrocarbures gazeux tels que le méthane CH₄, l'éthane C₂H₆, l'éthylène C₂H₄ ou l'acétylène C₂H₂ [91]. Les résultats de gravure montrent que des profils de gravure parfaitement anisotropes sont obtenus (sans aucun refroidissement) avec des mélanges contenant 40% d'éthane C₂H₆, d'éthylène C₂H₄, ou d'acétylène C₂H₂ alors que la gravure reste isotrope avec les mélanges contenant du méthane CH₄. Cette différence est attribuée au fait que, contrairement à l'éthane, l'éthylène et l'acétylène qui possèdent des liaisons C–C, C=C et C≡C et polymérisent donc tous facilement pour former un film passivant sur les parois latérales, le méthane (qui ne comporte pas de liaison C–C) n'a pas la même capacité à former un film passivant par polymérisation. Ce procédé, qui se rattache au procédé général (4), a l'inconvénient de laisser après gravure des résidus de passivation importants sur les parois latérales, ce qui impose, pour la réalisation de gravures profondes, de faire appel à des procédures de type Bosch (alternances de gravures avec et sans gaz de passivation).

Gravure en plasma d'hydrogène. Sachant que la vitesse de gravure spontanée du carbone est nulle à température ambiante en plasma d'hydrogène [104,105], l'utilisation des plasmas d'hydrogène pour obtenir des anisotropies de gravure parfaites lors de la gravure des polymères semble *a priori* très attrayante. En effet, les plasmas d'hydrogène (et d'azote) permettent d'obtenir des profils parfaitement anisotropes à température ambiante [92,93], mais avec des vitesses de gravure inférieures d'un facteur

3 à 4 par rapport aux vitesses obtenues dans les plasmas d'oxygène [92], ce qui est très pénalisant pour l'obtention de gravures profondes. En outre, des re-dépôts importants sur les parois ont été observés [93], très probablement des dépôts de carbone à partir du produit de réaction CH_4 issu de la gravure.

La gravure spontanée du carbone en plasma d'hydrogène ne peut être obtenue qu'au-dessus de 150°C [104], tandis qu'une assistance ionique est indispensable pour obtenir la gravure du carbone à température ambiante [105,106].

La gravure des polymères dans les plasmas d'hydrogène peut se rattacher à un procédé de type (3) avec gel de la gravure spontanée au-dessous de 150°C ou à un procédé de type (2) si la passivation résulte d'un re-dépôt de carbone sur les parois à partir des produits de réaction. Cependant, la passivation pourrait aussi s'avérer inutile si la désorption associative de CH_4 (produit de réaction de la gravure) n'était pas activée par photodésorption UV.

Procédé cryogénique en plasma O_2 . Ces procédés, étudiés à partir de 1991, qui permettent d'obtenir des gravures parfaitement anisotropes à -100°C [94,95,97], semblent s'apparenter au procédé général (3) basé sur le gel de la gravure spontanée. Or, d'une part, les résultats expérimentaux montrent (cf. § 6.3.2 et référence [66]) que le gel de la désorption associative de CO_2 intervient autour de -50°C et non à -100°C , ce qui invalide l'hypothèse d'un gel de la gravure spontanée, et, d'autre part, le simple gel de la gravure spontanée n'est pas *a priori* capable d'empêcher la gravure induite sur les parois par les UV.

L'explication la plus vraisemblable qui a été proposée [61] est celle de la passivation latérale des parois par condensation de H_2O , l'un des principaux produits de réaction (avec CO_2) de la gravure des polymères, dont la pression partielle est inférieure à 10^{-5} Torr à -100°C . Parmi les avantages de cette méthode qui se rattache au procédé général (5), il y a le fait que le film de passivation disparaît par évaporation lors du retour à la température ambiante. En revanche, l'inconvénient majeur de ce procédé se situe au niveau de sa mise en œuvre, avec l'obligation d'utiliser des températures aussi basses que -100°C .

Procédé à base de CO_2 ou mélange CO/O_2 . L'idée d'utiliser CO_2 [99] ou des mélanges CO/O_2 [103] afin d'obtenir des gravures anisotropes des polymères, proposée en 1995 [99], est basée sur la passivation latérale par le carbone suivant le procédé général (4). Cette méthode de passivation peut s'avérer intéressante puisque le carbone est justement l'élément de base constitutif des polymères, mais un dépôt de graphite conducteur sur les parois latérales [107] peut aussi apparaître comme un résidu parasite après gravure qui altère les propriétés diélectriques des polymères. Par ailleurs, les résultats expérimentaux obtenus sont relativement décevants car les anisotropies de gravure obtenues, qui passent par un maximum à $+10^\circ\text{C}$ [66,103], sont loin d'être parfaites ($A < 1$).

Procédé à base de mélange SO_2/O_2 . En l'absence de procédé de gravure anisotrope donnant totalement satisfaction, un nouveau procédé utilisant un mélange SO_2/O_2 , basé sur la passivation par le soufre a été étudié dès 1993 [60]. En effet, sachant que SO_2 et SO_3 sont très volatils, de même que les

produits de réaction H_2S du soufre avec l'hydrogène et CS_2 du soufre avec le carbone, seul le soufre S dont la pression de vapeur saturante est très inférieure à 10^{-4} Torr à température ambiante semble pouvoir conduire à une passivation latérale efficace [61]. Les résultats plus ou moins contradictoires issus des analyses de surface par AES [100] et XPS [101,102] *ex-situ* sont tous très sujets à caution en raison de l'oxydation et de l'hydrolyse immédiate, dans l'atmosphère, du soufre présent en surface sous forme de liaisons covalente C-S et/ou de soufre polymérisé, avec formation de H_2S gazeux et d'oxydes de soufre SO_3 gazeux ou S_xO_y polymérisé (détecté par XPS [101]). Dans ce dernier cas, on aurait toujours affaire à un procédé général de type (4) plutôt que de type (5). En revanche, en termes de gravure, toutes les études ont montré que l'utilisation des mélanges SO_2/O_2 permettaient d'obtenir, y compris à température ambiante, des gravures avec des profils parfaits et un excellent contrôle des dimensions critiques (CD).

7.1.3. Choix d'un nouveau procédé

Analyse critique de l'ensemble des procédés actuels. L'analyse des procédés de gravure anisotrope précédents montre la nécessité d'utiliser un mécanisme de passivation latérale efficace pour remédier à la composante de gravure parasite induite par photo-désorption UV. Tous les procédés étudiés, à l'exception de la gravure cryogénique et peut-être de la gravure en plasma d'hydrogène (trop lente), utilisent des mélanges de gaz en ajoutant à l'oxygène O_2 un second gaz capable d'assurer une passivation latérale efficace par polymérisation ou dépôt d'un film "protecteur" sur les parois.

Le procédé à base de mélanges SO_2/O_2 est celui qui offre le meilleur contrôle de la passivation latérale et des profils de gravure, en particulier à température ambiante. Toutefois, la présence après gravure de résidus de passivation à base de soufre fortement liés au film de polymère pose le problème de leur élimination dans une étape additionnelle de gravure.

Le procédé par gravure cryogénique en plasma d'oxygène pur, où la passivation latérale résulte très certainement de la condensation de H_2O , produit de réaction issu de la gravure, nécessite des températures extrêmement basses qui représentent un frein technologique considérable. En revanche, la passivation par condensation de H_2O ne semble poser ni problème de réactivité chimique avec le polymère, ni problème de résidu de gravure en raison de la sublimation de H_2O lors du retour à température ambiante.

Intérêt d'un procédé de gravure anisotrope par plasma de H_2O . L'analyse précédente montre l'intérêt d'utiliser H_2O pour la passivation latérale contrôlée par condensation de H_2O (sous forme solide au-dessous de 0°C). Dans l'étude de gravure cryogénique des polymères en plasma d'oxygène O_2 [94-97], l'apport de H_2O provenait uniquement des produits de réaction du polymère désorbés en fond de gravure sous l'effet du bombardement ionique. On sait aussi par ailleurs que les polymères [84] et les spores bactériennes [87] sont gravés rapidement dans les plasmas de H_2O à température ambiante, d'où l'idée d'associer gravure en plasma de H_2O et passivation latérale contrôlée par condensation de H_2O à basse température. Le principe de ce procédé de gravure anisotrope est schématisé sur la Fig. 7.1.

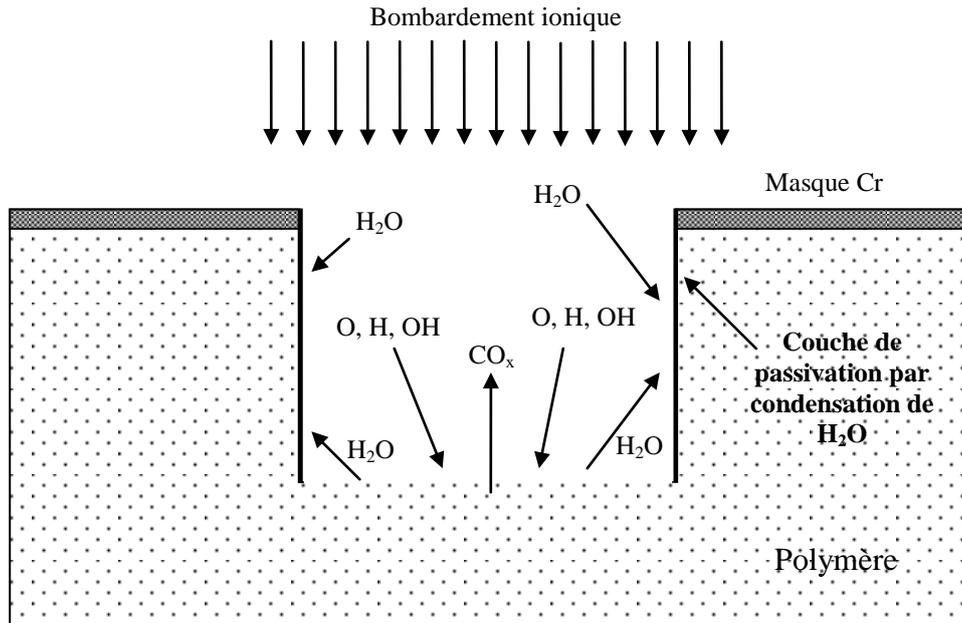


Figure 7.1. Schéma de principe du procédé de gravure anisotrope en plasma de H_2O .

La mise en œuvre d'un tel procédé présente de nombreux avantages :

- Tous les atomes (O, H) et radicaux (OH) issus de la dissociation de H_2O [85] sont des espèces réactives pour la gravure des polymères ;
- Les molécules de H_2O non dissociées présentes dans la phase gazeuse du plasma peuvent contribuer à la couche de passivation par condensation directe sur les parois de gravure ;
- Les molécules de H_2O issues de la gravure induite par le bombardement ionique en fond de gravure peuvent aussi contribuer à la couche de passivation par condensation directe sur les parois de gravure ;
- L'alimentation de la couche de passivation à partir des deux extrémités du motif renforce la passivation latérale grâce à ce double apport de molécules H_2O et favorise son uniformité sur la profondeur du motif ;
- Enfin, au-delà de cette étude limitée aux plasmas de H_2O , l'utilisation de mélanges H_2O/O_2 , où H_2O remplacerait favorablement SO_2 , ne devrait pas poser de problème [108,109].

En conclusion, un procédé de gravure anisotrope des polymères utilisant des plasmas de H_2O peut être envisagé très favorablement. Toutefois, si l'on souhaite éviter de descendre à des températures trop basses, il est nécessaire de pouvoir opérer à des pressions partielles de H_2O telles que le flux sur les parois des espèces passivantes (molécules H_2O) provenant du plasma (et du fond de gravure) soit, en régime permanent, égal au flux des espèces passivantes (molécules H_2O) quittant les parois par sublimation. Cette condition impose d'opérer (voir Fig. 7.2) à des pressions partielles de H_2O de 10 à 20 mtorr pour des températures de l'ordre de -50 à $-60^\circ C$.

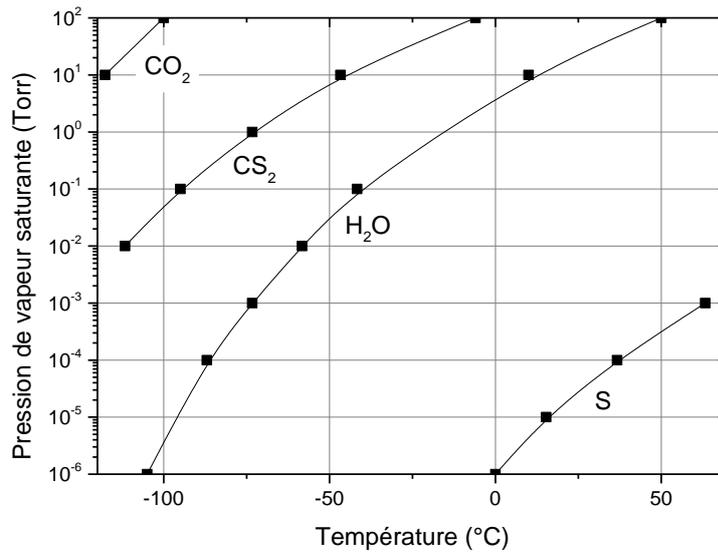


Figure 7.2. Évolution des pressions de vapeur saturante de quelques produits de réaction typiques de la gravure des polymères dans les plasmas de mélanges à base d'oxygène.

7.2. Étude expérimentale de la gravure des polymères dans les plasmas à base de H₂O

En l'absence de résultats expérimentaux connus, une étude expérimentale de la gravure des polymères dans les plasmas de H₂O est indispensable pour confirmer ou infirmer les hypothèses et prévisions issues de la section précédente. Toutefois, avant d'aborder cette étude, il peut s'avérer utile de connaître les produits finaux stables donnés par l'étude de l'équilibre thermodynamique du système carbone / H₂O à température ambiante et aux basses pressions typiques des conditions opératoires des plasmas.

7.2.1. Données et résultats thermodynamiques

Étude de l'équilibre thermodynamique du système C/H₂O à température ambiante. Les procédés de gravure anisotrope étant des procédés à basse température, l'étude de l'équilibre thermodynamique du système C/H₂O est limitée ici à celle de l'équilibre à température ambiante. Les conditions choisies sont similaires à celles de la Fig. 3.7, c'est-à-dire des calculs à température constante (300 K) et pression constante (par pas d'une décade de pression entre 10⁻³ et 10⁻⁹ atmosphère) et pour des conditions initiales où le carbone est en excès.

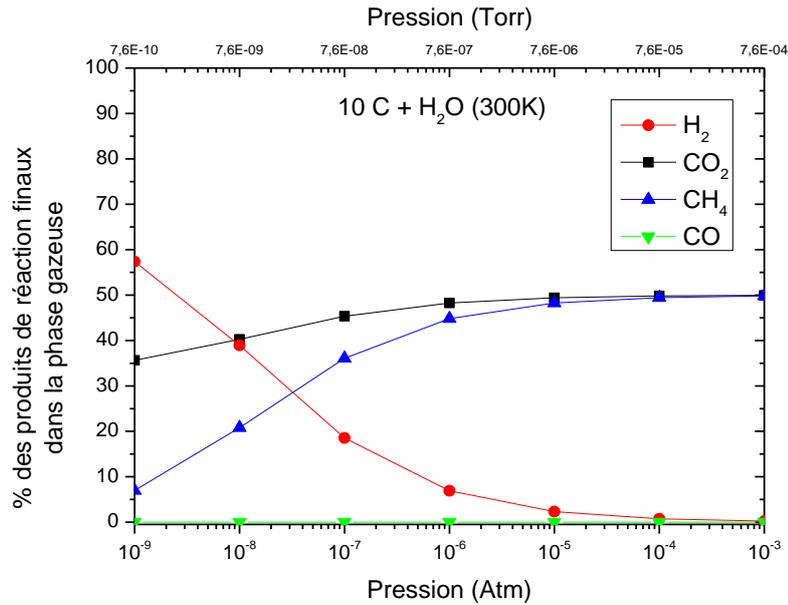


Figure 7.3. Évolution des pourcentages dans la phase gazeuse des produits de réaction finaux CO, CO₂, CH₄ et H₂ en fonction de la pression totale du système C/H₂O à l'équilibre thermodynamique.

Les résultats [110], présentés en termes de pourcentage des produits de réaction dans la phase gazeuse, montrent que, contrairement au système C/O₂ où CO₂ est le seul produit de réaction final à 300 K (Fig. 3.7), le système C/H₂O conduit à trois produits de réaction finaux volatils, CO₂, CH₄ et H₂ (comme pour le système C/O₂, CO n'apparaît qu'à plus haute température). Toutefois, au-dessus de 10⁻⁵ atm, CH₄ et CO₂ sont les seuls produits de réaction finaux, générés en quantités égales selon la réaction équilibrée :



Au-dessous de 10⁻⁵ atmosphère, le pourcentage de CO₂ augmente et le pourcentage d'hydrogène commence à augmenter, au détriment de celui de CH₄.

Conséquences au niveau des cinétiques réactionnelles. Dans le cas des plasmas de H₂O, les cinétiques de gravure des polymères peuvent donc se trouver sensiblement modifiées. En ce qui concerne la gravure spontanée, le mécanisme de formation de CO₂ reste celui de la désorption associative à partir de deux adatoms d'oxygène O adsorbés sur la chaîne carbonée en positions de proches voisins et les mécanismes de formation de CH₄ et de H₂ sont, eux aussi, des mécanismes de désorption associative de deux groupes CH₂ ou de deux adatoms d'hydrogène H en positions de proches voisins. Comme les mécanismes de désorption associative sont généralement des processus activés thermiquement, le gel de ces processus doit intervenir lorsqu'on diminue la température. C'est déjà le cas à température ambiante pour la formation de CH₄ (et aussi celle de H₂) qui nécessite, soit une température plus élevée, soit une assistance ionique [104-106]. La désorption induite de CH₄ sous

l'effet du bombardement ionique s'ajoute donc, dans la gravure verticale, aux désorptions induites de CO et CO₂.

7.2.2. Étude expérimentale de la gravure des polymères en plasma de H₂O

Cinétiques de gravure verticale. L'étude expérimentale de la vitesse de gravure verticale des polymères dans les plasmas de H₂O est intéressante dans le cadre d'une comparaison avec les résultats obtenus en plasma d'oxygène pur. On remarque sur les Figs. 7.4 et 7.5, d'une part, que les vitesses de gravure obtenues à 4 mTorr et 8 mTorr sont très proches, et, d'autre part, qu'il existe de légères différences de vitesse de gravure entre les différentes résines, contrairement au cas de la gravure dans l'oxygène pur. Il est à noter que, comme prévu dans le Chapitre 4, les différences de vitesses sont beaucoup plus marquées au niveau du plateau de saturation qu'au niveau de la pente à l'origine.

Par ailleurs, les vitesses de gravure obtenues sont globalement un peu moins rapides que dans le cas de l'oxygène alors que les densités plasma dans les plasmas d'oxygène et de H₂O sont équivalentes à puissance micro-onde équivalente. Ce résultat suggère donc, comme attendu, l'existence d'un effet de passivation significatif dans les plasmas de H₂O, ce qui est a priori favorable à l'obtention de gravures anisotropes.

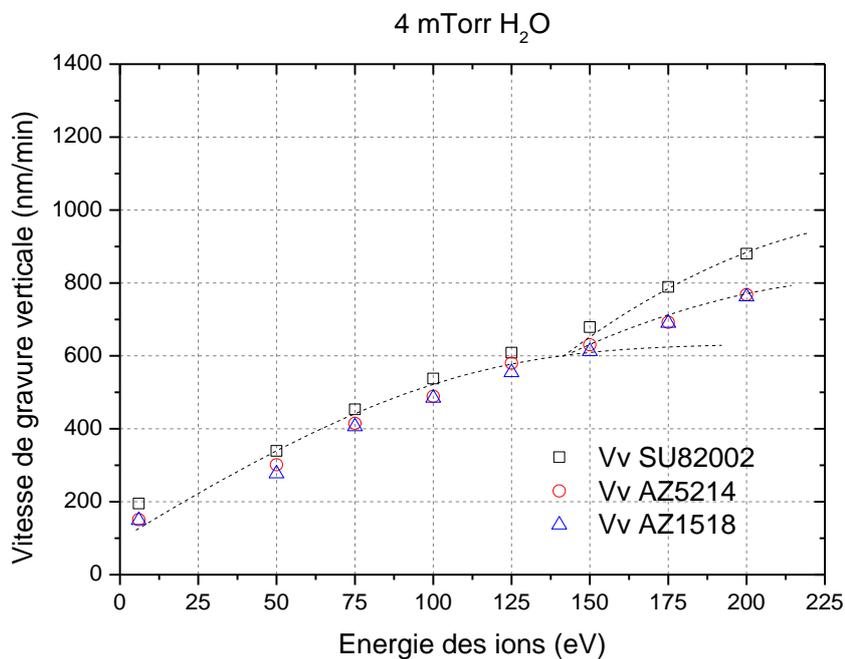


Figure 7.4. Évolution de la vitesse de gravure verticale en plasma de H₂O (4 mTorr) et pour 75 W par source en fonction de l'énergie de bombardement ionique à 25°C.

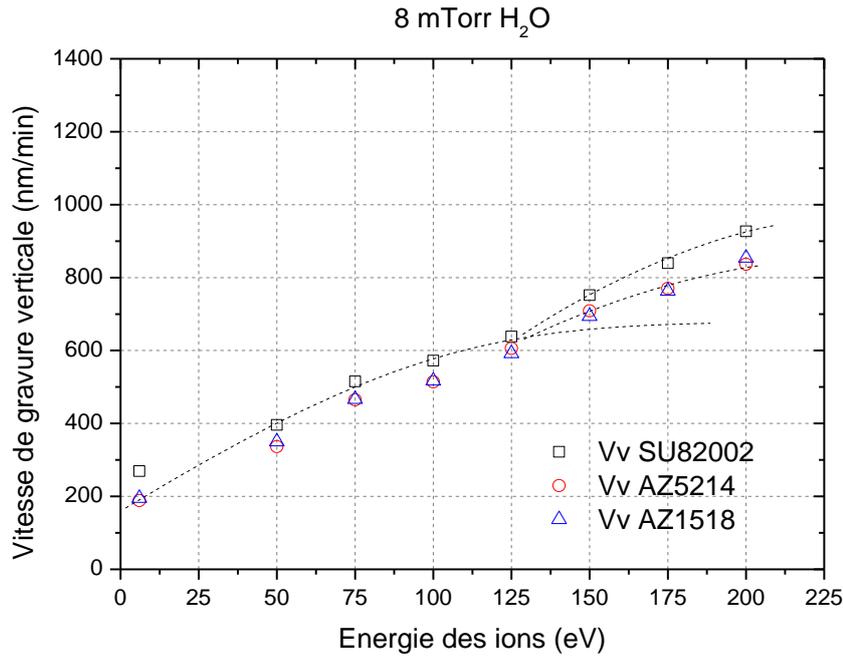


Figure 7.5. Évolution de la vitesse de gravure verticale en plasma de H₂O (8 mTorr) et pour 75 W par source en fonction de l'énergie de bombardement ionique à 25°C.

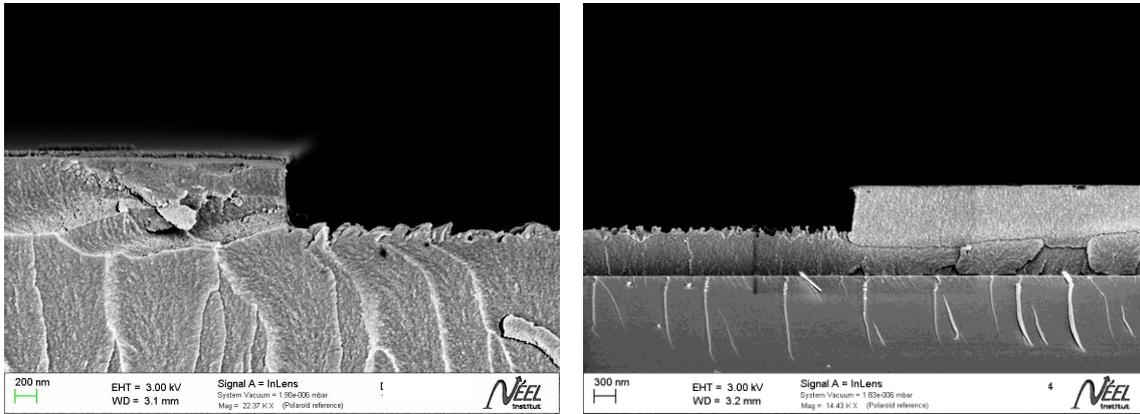


Figure 7.6. Profil de gravure en plasma de H₂O (8 mTorr), pour 75 W par source et à -70°C, SU-8 2002 à gauche et AZ 5214 à droite.

Étude de l'anisotropie. Pour cette étude préliminaire de l'anisotropie de gravure dans les plasmas de H₂O, le choix d'effectuer cette étude sur des motifs (tranchées) de grande largeur permet, d'une part, d'éviter les effets bi-dimensionnels ou de charge, et, d'autre part, d'offrir un angle solide maximum aux UV sur les parois. Les types de profils obtenus sont présentés sur la Fig. 7.6 pour les deux types de résine utilisés.

De manière générale, les profils obtenus montrent pratiquement tous une légère gravure sous le masque ainsi qu'une légère pente côté tranchée. Ces deux résultats semblent contradictoires car la gravure sous le masque indique, soit une composante de gravure spontanée, soit une composante induite par les UV, tandis que la pente du profil suggère plutôt un excès de passivation latérale.

Au niveau des résultats quantitatifs, on peut dire que les gravures présentent, comme le montre la Fig. 7.7, de bonnes valeurs d'anisotropie pouvant atteindre $A = 0,95$. Ce résultat, qui est déjà très bon en soi, doit pouvoir encore être amélioré à partir d'une étude paramétrique exhaustive des conditions opératoires.

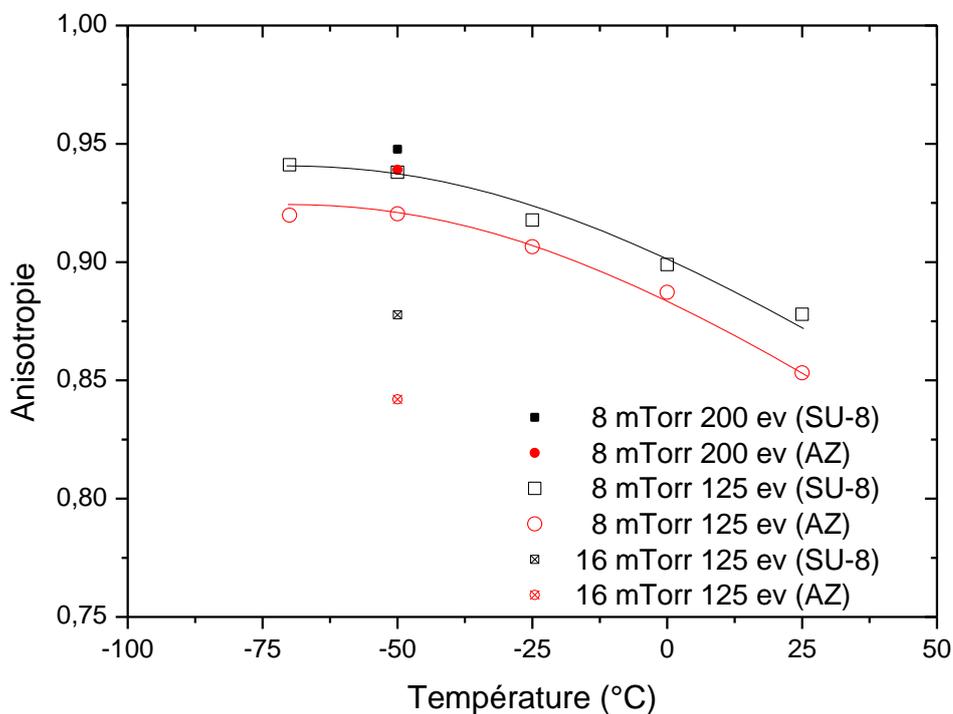


Figure 7.7. Évolution de l'anisotropie de gravure en plasma de H_2O en fonction de la température de l'échantillon. Les conditions opératoires sont : pression de 8 mTorr ou 16 mTorr, puissance micro-onde de 75 W par source et énergie de bombardement de 125 eV ou 200 eV.

7.2.3. Analyse des résultats

Bien que les résultats préliminaires d'anisotropie soient intéressants, on peut se demander pourquoi une anisotropie parfaite ne peut pas être atteinte. Aussi, pour vérifier le rôle et l'importance des divers paramètres de gravure, il est utile de voir comment ils agissent et comment les résultats se positionnent par rapport aux deux courbes de référence de la Fig. 7.7 obtenues pour une pression de H_2O de 8 mTorr et une énergie de bombardement ionique de 200 eV.

Le passage de 8 mTorr à 16 mTorr semble désastreux puisque l'anisotropie tombe nettement au-dessous de 0,9 (voir Fig. 7.7), très probablement en raison d'une chute de la densité de courant de bombardement ionique. En revanche, l'augmentation de l'énergie permet d'améliorer légèrement l'anisotropie (Fig. 7.7). Il en serait de même pour la densité de courant de bombardement ionique.

Un second aspect de la discussion concerne le problème de la légère gravure latérale observée sous le masque. Que l'origine de cette gravure parasite provienne des UV ou d'une gravure spontanée, ce défaut met clairement en évidence un défaut de passivation latérale sous le masque. Cette absence de passivation latérale résulte probablement, comme déjà mentionné dans le Chapitre 6, d'un refroidissement insuffisant de la partie superficielle du polymère (en particulier sous le masque soumis au bombardement ionique) en raison de la mauvaise conductivité thermique des polymères. En effet, l'évacuation du flux de chaleur, depuis la surface du polymère soumise au bombardement ionique du plasma jusqu'à son interface arrière en contact avec le porte-substrat refroidi, s'effectue uniquement par diffusion de la chaleur de chaîne polymérique en chaîne polymérique, d'où la nécessité, soit d'un refroidissement à température plus basse, soit d'un procédé séquentiel comportant de longues phases de refroidissement, soit encore de procédés anisotropes peu ou pas sensibles à une élévation de température.

7.3. Gravure profonde des polymères dans les plasmas à base de H₂ et N₂

Le problème de l'élévation de température dans les procédés de gravure des polymères de longue durée (gravures profondes) nous pousse donc à rechercher des procédés de gravure anisotrope à température ambiante, voire à plus haute température. Pour cela, il semble intéressant de revenir sur les résultats expérimentaux de 1984 obtenus par F. Robb [92] sur la gravure anisotrope des polymères dans les plasmas à base d'hydrogène et d'azote.

7.3.1. Étude expérimentale de la gravure des polymères dans les plasmas à base de H₂ et N₂

Dans le cadre d'une étude préliminaire de la gravure des polymères dans les plasmas à base d'hydrogène et d'azote, l'objectif est de vérifier l'anisotropie de gravure dans des procédés de longue durée où l'élévation de température peut devenir importante. Pour cela, le travail expérimental envisagé ici est d'étudier les profils de gravure obtenus avec des procédés de longue durée dans des plasmas de H₂, de N₂ et de mélange H₂/N₂ (80/20 %) avec lesquels on obtient des gravures anisotropes tant que la température ne dépasse pas 130°C [92].

Dans cette étude, les conditions opératoires sont une pression totale de 10 mTorr, une puissance micro-onde de 150 W par source et une puissance de polarisation RF de 200 W, et une durée de gravure de 6 minutes, c'est-à-dire des conditions où la température de surface peut dépasser 150 °C, malgré une température du porte-substrat maintenue à -25°C.

Les profils de gravure obtenus sur des trous de 2 μm avec pas de 4 μm sont présentés sur les Figs. 7.8, 7.9, et 7.10 et comparés au profil obtenu en plasma de H_2O (Fig. 7.11). On constate que les profils dans les plasmas d'hydrogène pur et de mélange H_2/N_2 montrent, comme avec les plasmas de H_2O , des gravures assez fortement isotropes alors que le profil obtenu en plasma d'azote pur montre un profil bien anisotrope.

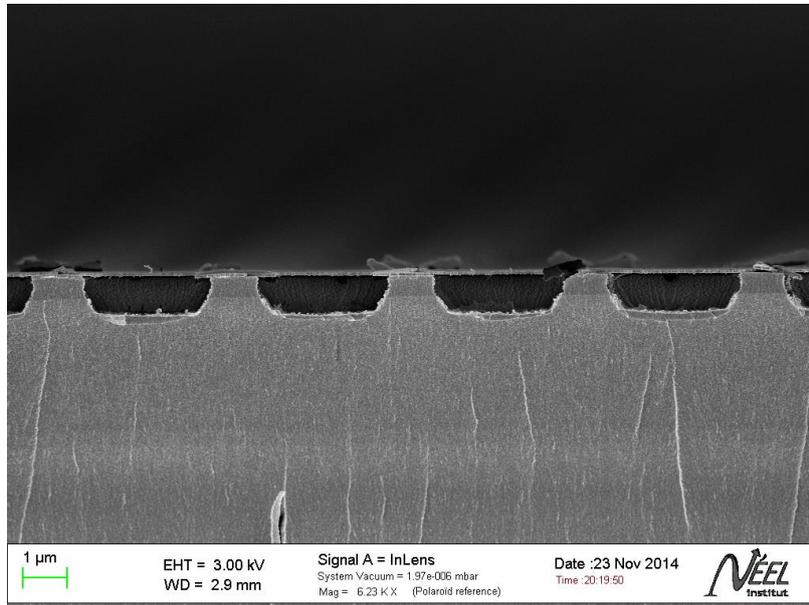


Figure 7.8. Profil de gravure de la résine SU-8 2015 en plasma de H_2 (10 mTorr), pour 150 W par source, $-115 V_{DC}$ et à -25°C .

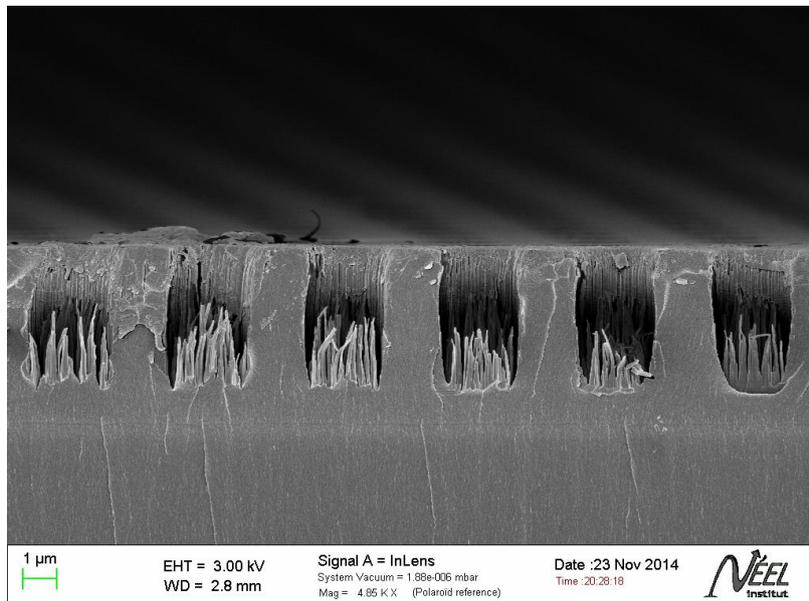


Figure 7.9. Profil de gravure de la résine SU-8 2015 en plasma de N_2 (10 mTorr), pour 150 W par source, $-110 V_{DC}$ et à -25°C .

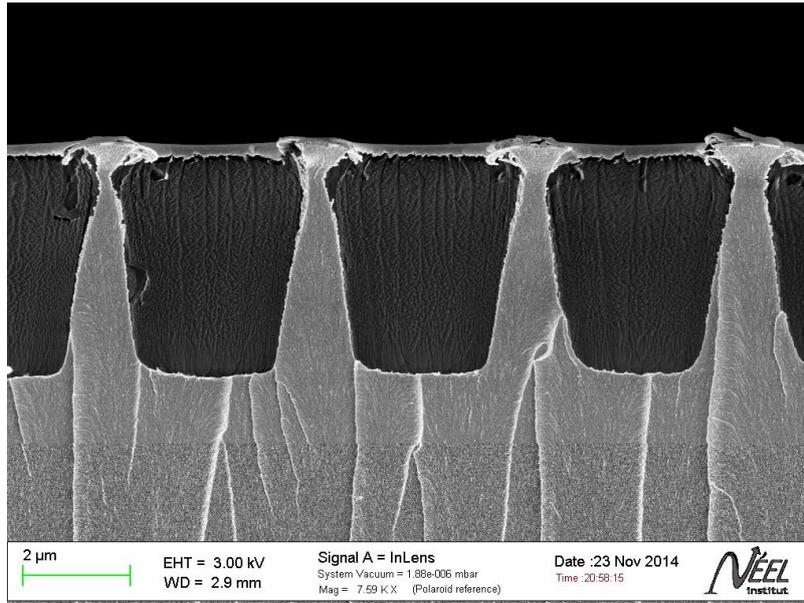


Figure 7.10. Profil de gravure de la résine SU-8 2015 en plasma de H_2/N_2 (8 + 2 mTorr), pour 150 W par source, $-115 V_{DC}$ et à $-25^\circ C$.

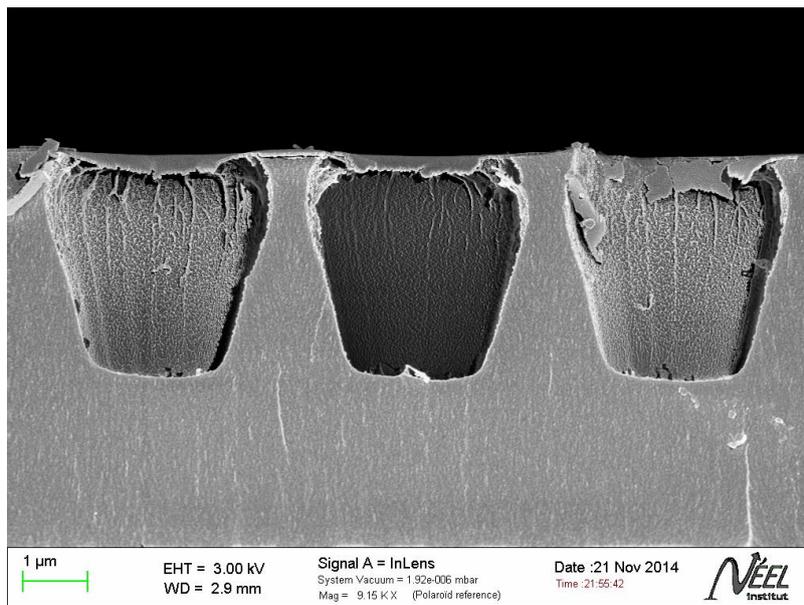


Figure 7.11. Profil de gravure de la résine SU-8 2015 en plasma de H_2O (10 mTorr), pour 150 W par source, $-110 V_{DC}$ et à $-50^\circ C$.

7.3.2. Hypothèses sur la gravure des polymères dans les plasmas à base de H_2 et N_2

Les résultats ci-dessus apparaissent comme étant tout à fait caractéristiques d'un refroidissement insuffisant, d'où la différence avec des résultats obtenus avec des temps de gravure courts et sur des profondeurs maximales de 2 à 3 μm . A l'évidence, les températures atteintes ont dépassé les $150^\circ C$, ce qui explique la forte gravure latérale spontanée observée avec l'hydrogène et en mélange H_2/N_2 . En revanche, la gravure en plasma d'azote pur présente un profil bien anisotrope, même aux températures

supérieures à 150°C, ce qui est très intéressant. Aussi, pour tenter d'expliquer ces résultats, il apparaît nécessaire de se pencher sur les mécanismes réactionnels de gravure pouvant intervenir dans les plasmas à base d'hydrogène et d'azote.

Dans les plasmas d'hydrogène pur H₂, le produit de réaction de la gravure spontanée est CH₄ et il résulte très certainement de la désorption associative de deux groupes CH₂ en positions de proches voisins sur un même côté de la chaîne polymérique (adatoms de même couleur sur la Fig. 3.8), avec une température d'activation de l'ordre de 130 à 150°C. Au-dessus de cette température, la gravure spontanée s'amorce donc et les profils deviennent isotropes (Fig. 7.8).

Dans les plasmas d'azote pur N₂, le produit de réaction volatil de la gravure est très certainement C₂N₂ qui est une molécule linéaire symétrique avec deux triples liaisons entre azote et carbone N≡C–C≡N. Si l'on se réfère à la Fig. 3.8a, on constate qu'une telle molécule doit pouvoir se former à partir de deux atomes de carbone consécutifs de la chaîne polymérique, avec un adatome d'azote sur chacun des deux atomes de carbone. Apparemment, la désorption directe de C₂N₂ (sous forme spontanée), qui nécessite la rupture de deux liaisons C–C très éloignées le long de la chaîne carbonée, requiert certainement des températures d'activation beaucoup plus élevées que 150°C. Seule la gravure induite par le bombardement ionique est donc effective à ces températures, d'où le profil de gravure anisotrope obtenu (Fig. 7.9).

Dans les plasmas de mélange H₂/N₂, on retrouve CH₄ et C₂N₂ comme produits de réactions volatils auxquels on peut aussi ajouter HCN qui est une molécule linéaire avec une triple liaison entre azote et carbone H–C≡N. Compte tenu de la formation spontanée de CH₄ au-dessus de 150°C, le profil de gravure au-delà de cette température est forcément celui d'une gravure isotrope (Fig. 7.10). Quant à la désorption spontanée de HCN, elle peut résulter de la désorption directe de HCN formé à partir de l'adsorption d'un adatome H et d'un adatome N sur un même atome de carbone de la chaîne carbonée (Fig. 3.8b).

7.4. Conclusion sur les procédés de gravure profonde des polymères

Les études expérimentales menées pour la recherche d'un procédé de gravure profonde se sont heurtées à une seule et même difficulté, celle d'un refroidissement effectif du polymère dans toute son épaisseur. Or, pour réaliser des gravures profondes, il est préférable d'obtenir des vitesses de gravure élevées et donc de pouvoir bénéficier d'une assistance ionique importante, d'où la nécessité d'un refroidissement efficace du film de polymère sur toute son épaisseur.

En effet, le mode de diffusion de la chaleur au sein des polymères, qui s'effectue par diffusion de chaîne polymérique en chaîne polymérique, fait que la conductivité thermique des polymères est généralement plusieurs centaines de fois plus faible que celle des autres matériaux. De ce point de vue, les polymères se distinguent encore fortement des autres matériaux.

Ainsi, la conductivité thermique des polymères ne permet pas d'évacuer suffisamment rapidement le flux d'énergie déposée en surface, ce qui entraîne donc de fortes élévations de température en surface et sur une partie de l'épaisseur du film de polymère. Pour cette raison, **les procédés qui se révèlent anisotropes sur de faibles épaisseurs de polymères et pour des vitesses de gravure lentes deviennent isotropes sur de fortes épaisseurs et pour des vitesses de gravure rapides.**

Dans ce contexte, il faut donc dans la mesure du possible faire appel à des procédés de gravure qui restent anisotropes lorsque la température s'élève. Sur ce point, la gravure en plasma d'azote apparaît comme un choix intéressant. Il peut en outre s'avérer nécessaire de rechercher des compromis au niveau du procédé retenu, soit en diminuant l'assistance ionique, et en particulier l'énergie de bombardement ionique pour améliorer la sélectivité avec le masque, soit en réduisant le flux moyen d'énergie déposée par le recours à des procédés pulsés, avec des phases alternées de gravure et de refroidissement.

8. Conclusions et perspectives

8.1. Conclusion générale

Mon travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux pionniers de Olivier Joubert et Michel Pons et des travaux plus récents de Koo Min menés sur la gravure des polymères dans les plasmas à base d'oxygène et sa modélisation. Ce travail a aussi bénéficié de l'ensemble des travaux expérimentaux accumulés dans ce domaine depuis près de quarante ans et des efforts de modélisation antérieurs. Ainsi, le recours systématique aux analyses de surface par XPS et l'introduction des propriétés visco-élastiques des polymères par Olivier Joubert dans l'étude de leurs mécanismes réactionnels de gravure a permis des avancées significatives dans leur compréhension. En revanche, au niveau de la modélisation, l'insuffisance de corrélation entre modèle de gravure, propriétés physico-chimiques et structure microscopique des polymères a montré des limitations importantes vers une interprétation encore plus approfondie des mécanismes de gravure des polymères.

Dans ce contexte, une part importante de mon mémoire (Chapitre 3) a été consacrée à l'élaboration d'un modèle de gravure des polymères prenant en compte, ou capable de prendre en compte, les spécificités de ces matériaux pas comme les autres. Ainsi, par rapport aux modèles de gravure antérieurs où la surface d'un polymère est traitée comme une interface bi-dimensionnelle avec le plasma, le modèle proposé dans ce travail est celui d'un modèle de type uni-dimensionnel basé sur la description d'une surface formée de segments de chaînes polymériques affleurant en surface de façon aléatoire.

Une retombée immédiate résultant de cette nouvelle représentation uni-dimensionnelle concerne l'origine exacte et l'amplitude du saut de vitesse de gravure observée au franchissement de la température de transition vitreuse T_g , phénomène qu'on savait très fortement corrélé à la variation de capacité calorifique du polymère. L'analyse des événements qui se produisent lors du franchissement de T_g a montré que la rotation autour des liaisons covalentes des segments de chaînes polymériques affleurant en surface permet d'expliquer l'ampleur du phénomène, en augmentant ainsi d'une fraction importante le nombre de sites d'adsorption disponibles en surface.

La mise à jour complète du modèle m'a aussi imposé, compte tenu des données expérimentales disponibles, d'ajouter dans les cinétiques de gravure des modèles antérieurs les deux termes résultant de la désorption directe de CO et de la photo-désorption UV.

Les problématiques liées à la grande diversité des polymères ont par ailleurs conduit à proposer une nouvelle retombée du modèle, celle d'une modélisation à caractère plus universel pouvant s'appliquer à l'ensemble des polymères. En effet, à partir de l'hypothèse de mécanismes réactionnels de gravure supposés identiques d'un polymère à l'autre, des lois générales sur les cinétiques de gravure spontanée et induite des polymères ont été définies (Chapitre 4), puis soumises à validation (Chapitre 6).

Cette validation expérimentale a été menée dans un réacteur plasma de nouvelle génération basé sur la distribution de sources élémentaires de plasma excité par micro-ondes et pouvant passer de manière continue d'un mode de couplage par RCE à basse pression (ordre du mTorr) à un mode de couplage de type absorption collisionnelle à plus haute pression (100 mTorr et au-dessus). Cette technologie offre un certain nombre d'avantages comme la possibilité d'extension d'échelle sans limitation théorique, une grande flexibilité de configuration des réacteurs, des conditions opératoires très étendues en termes de pression (plusieurs décades), et de puissance micro-onde (c'est-à-dire de densité plasma). Les travaux de conception, de suivi de réalisation, puis d'optimisation que j'ai menés sur ce réacteur (Chapitre 5) m'ont permis d'obtenir d'excellentes uniformités dans l'argon avec des densités jusqu'à 10^{12} cm^{-3} sur l'ensemble du diamètre utile (200 mm). Les plasmas d'oxygène O_2 et de H_2O utilisés pour les études expérimentales de gravure ont aussi fait l'objet de caractérisations électriques (sonde électrostatique de Langmuir) et optiques (spectrométrie d'émission optique).

Les études de cinétiques de gravure effectuées dans les plasmas d'oxygène en fonction de l'énergie de bombardement ionique ont permis en particulier de vérifier que ces cinétiques suivaient les lois générales définies au Chapitre 4. De même, la détermination des énergies d'activation (0,75 eV pour la désorption de CO_2 et 0,40 eV pour la désorption de CO) à partir de l'évolution du rapport des vitesses de gravure latérale et verticale a démontré que ces énergies d'activation étaient, d'une part, peu ou pas dépendantes des conditions opératoires du plasma, et, d'autre part, très voisines d'un polymère à l'autre. Ces résultats permettent donc de valider au moins en partie le caractère universel du modèle de gravure élaboré au Chapitre 3.

La dernière étude expérimentale concerne un procédé de gravure anisotrope des polymères en plasma de H_2O où H_2O est utilisé comme agent de passivation latérale par condensation à basse température. En effet, pour s'affranchir de la gravure latérale parasite due aux UV, la passivation latérale contrôlée est une solution à l'obtention d'une bonne anisotropie de gravure. Par rapport aux plasmas de mélange SO_2/O_2 , les plasmas de H_2O peuvent présenter un certain nombre d'avantages comme des vitesses de gravure très proches de celles obtenues en plasma d'oxygène ou l'absence de résidus en fond de gravure. Toutefois, la difficulté de refroidir efficacement et uniformément un film polymère sur une grande épaisseur en raison de la très faible conductivité thermique intrinsèque aux polymères suggère de rechercher des procédés de gravure qui restent anisotropes aux températures supérieures à la température ambiante tels que la gravure des polymères dans les plasmas d'azote.

8.2. Perspectives

Au niveau fondamental, l'étude de la gravure des polymères a été limitée à quelques polymères dont les éléments intrinsèquement volatils greffés sur les squelettes carbonés sont essentiellement des atomes d'hydrogène et d'oxygène. Toutefois, la validation du modèle de gravure mérite d'être étendue à un plus grand nombre de cas pour conforter son caractère universel.

Au niveau des applications technologiques, la modélisation de la gravure à partir d'une meilleure compréhension de ses mécanismes réactionnels au niveau moléculaire peut constituer un outil très utile pour la mise au point de procédés requérant des spécifications de gravure extrêmes ou encore des conditions opératoires très spécifiques.

Enfin, la mise au point d'un procédé de gravure profonde fiable et performant, avec une mise en œuvre relativement simple doit pouvoir trouver des perspectives intéressantes dans le domaine des nanotechnologies, mais aussi dans des applications industrielles comme la réalisation de filtres pour microfiltration à partir des films en matière plastique du commerce (épaisseur standard de 12 μm).

En effet, la fabrication en ligne de tels produits en utilisant par exemple des procédés lithographiques de type nano-imprint est particulièrement attractive par rapport à celle des produits de filtration actuels qui nécessitent de longs délais de fabrication et qui imposent donc des capacités de stockage importantes pour répondre en temps réel aux exigences du marché.

Annexes

Annexe I	141
Annexe II	147
Annexe III	149
Annexe IV	153

Annexe I

Les équipements de génération du plasma et de contrôle du réacteur de gravure

Alimentation des sources en puissance micro-onde. Les sources élémentaires de plasma peuvent être alimentées soit individuellement par des générateurs indépendants (générateurs à état solide), soit par des lignes indépendantes provenant de la division de la puissance micro-onde délivrée par un générateur unique de forte puissance. Pour des raisons de coût, la solution adoptée est celle d'un générateur magnétron SAIREM GMP 2 kW à 2,45 GHz associé à un guide d'onde diviseur (12 voies). Chaque ligne coaxiale de transmission de la puissance micro-onde est composée d'un circulateur en sortie du guide diviseur, d'une charge à eau adaptée pour absorber la puissance réfléchie, d'un câble coaxial, et d'une adaptation d'impédance disposée juste en amont de chaque source tête-bêche (Fig. I.1).

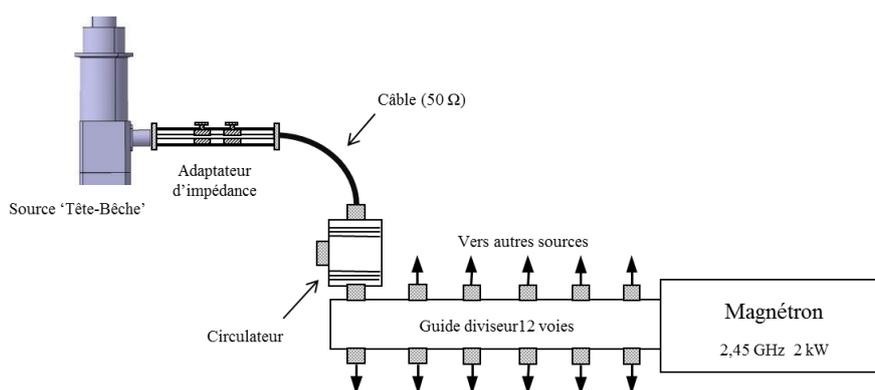


Figure I.1. Schéma de principe d'une ligne de transmission micro-onde.

Le réacteur est équipé de deux générateurs micro-onde de 2 kW pour alimenter les 24 sources qui l'équipent. Deux afficheurs sélectifs permettent de visualiser l'image de la puissance réfléchie de chaque source.

Porte-substrat. Sur la partie inférieure de la chambre, un sas permet l'introduction et le transfert des échantillons sans remise à l'air du réacteur. Le porte-substrat est motorisé afin de permettre le réglage en hauteur dans le réacteur.

Le porte-substrat est polarisable soit en continu (DC) soit en RF à 13,56 MHz.

Le maintien de la température de l'échantillon (en contact thermique avec le porte-substrat) est assuré par circulation d'un fluide régulé en température. Pour couvrir tout le domaine de température

nécessaire aux études expérimentales de -80 °C à $+180\text{ °C}$, deux fluides sont utilisés : le "Lauda Therm 180" qui permet d'opérer entre 0 °C et $+180\text{ °C}$ et le "Lauda Kryo 90" entre -85 °C et $+30\text{ °C}$.

Moyens de pompage. Deux ensembles de pompage distincts ont été installés sur le dispositif : un premier ensemble composé d'une pompe primaire de $5\text{ m}^3/\text{h}$ et d'une pompe turbo-moléculaire TurboVac 50 de 50 l/s sur le sas d'introduction et un second ensemble constitué d'une pompe primaire (avec huile fomblin) de $40\text{ m}^3/\text{h}$ et d'une pompe turbo-moléculaire à palier magnétique TurvoVac Mag 700 de 700 l/s sur le réacteur (Fig. I.2).

Le groupe de pompage mis en place sur le réacteur permet de travailler avec des flux relativement importants, plusieurs centaines de sccm (cm^3 standard par minute) et surtout avec des gaz corrosifs comme l'oxygène (ou les gaz halogénés)

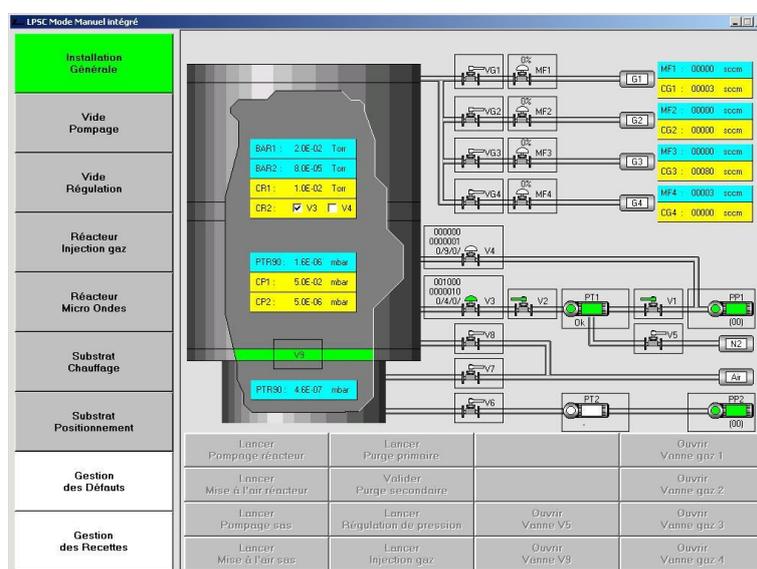


Figure I.2. Interface utilisateur du réacteur de gravure (onglet 'Installation Générale') : schéma de principe du réacteur, des deux circuits de pompage et des quatre lignes de gaz.

Régulation de la pression. Le domaine de fonctionnement en pression des sources de type tête-bêche étant relativement important (de $0,1\text{ mTorr}$ à 10 Torr), deux systèmes de régulation de pression ont été mis en place sur le réacteur. Le premier permet d'opérer de $0,1\text{ mTorr}$ à 10 mTorr avec la pompe turbo-moléculaire (PT1) et en utilisant une vanne papillon VAT DN 160 (V3), le deuxième de 10 mTorr à 10 Torr en utilisant une vanne papillon VAT DN 40 (V4) et uniquement la pompe primaire (PP1).

Il est également possible de régler la pression de travail en faisant varier uniquement le flux d'entrée des gaz, ou encore de combiner les deux modes de fonctionnement : variation du flux de gaz et variation de la vitesse de pompage avec les vannes papillon.

Introduction des gaz et mesure de la pression. La mesure de pression absolue dans le sas et dans le réacteur est assurée par deux jauges de type combiné Pirani-Penning couvrant la gamme de la pression atmosphérique à 10^{-9} mbar. Pour la mesure de la pression de travail dans le réacteur, deux jauges capacitatives thermostatées permettent d'avoir une très bonne précision de 0,1 mTorr à 10 Torr.

Afin de garantir un traitement uniforme, un travail de développement du circuit d'injection de gaz a été réalisé au niveau de la flasque supérieure de la chambre du réacteur. En effet, afin de favoriser la production d'un plasma uniforme au niveau du porte-substrat, le concept de distribution appliqué aux sources de plasma a été étendu à l'injection de gaz. Pour cela, une double couronne avec un volume tampon et des orifices calibrés permettent à la fois de garantir un bon mélange des différents précurseurs gazeux et une injection uniforme (Fig. I.3).

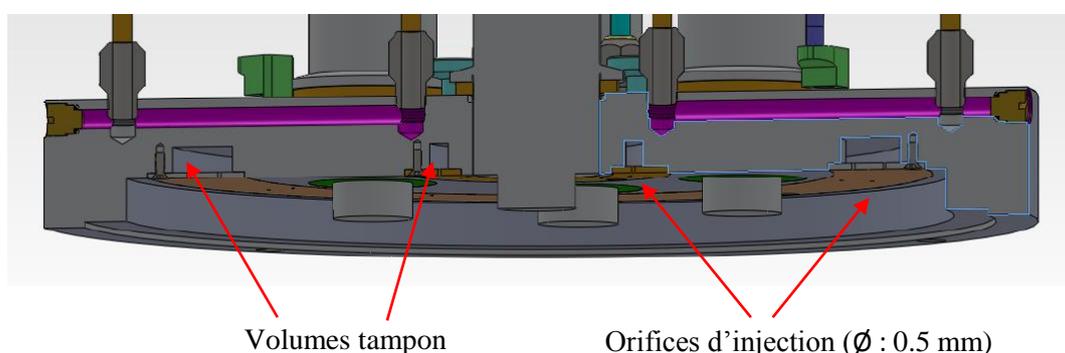


Figure I.3. Couronne d'injection de gaz.

En amont de cette double couronne d'injection, quatre lignes de gaz indépendantes permettent l'introduction de quatre précurseurs gazeux différents. Chaque ligne peut être isolée grâce à une électrovanne pneumatique et chaque flux est contrôlé par débitmètre massique (Fig. I.4).



Figure I.4. Photo des circuits de contrôle de l'injection des gaz.

Commande du réacteur. L'ensemble du dispositif peut fonctionner soit en version automatique, soit en version manuelle (mode administrateur). L'ensemble des éléments et appareillages installés sur le dispositif ont été câblés et connectés à un superviseur qui contrôle l'ensemble du système (Fig. I.5).

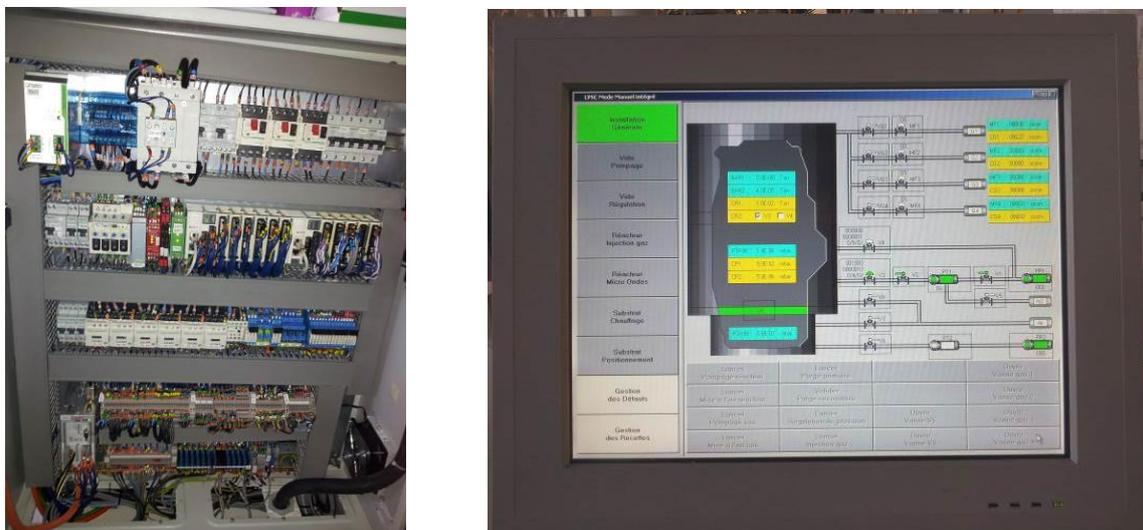


Figure I.5. Photos de l'armoire de connexion électrique et automate (à gauche) et de l'interface tactile (à droite).

Le mode automatique permet le contrôle des différents cycles suivants :

- Pompage du sas et du réacteur ;
- Transfert du sas de la position chargement à la position sas et inversement ;
- Positionnement de la hauteur du porte-substrat dans le réacteur ;
- Régulation de la pression du procédé ;
- Contrôle de la puissance micro-onde, rampe de puissance ON et OFF, durée du procédé ;
- Enregistrement et chargement de recette complète (gaz, pression, puissance micro-onde).

Polarisation radiofréquence du porte-substrat. La polarisation RF à 13,56 MHz est fréquemment utilisée pour contrôler la polarisation de la surface par rapport au potentiel plasma (et donc l'énergie de bombardement ionique) des substrats comportant des couches isolantes. Elle permet d'imposer une tension moyenne négative à la surface en vue de contrôler l'assistance ionique. Le potentiel de la surface de l'échantillon s'ajuste au potentiel d'auto-polarisation V_{DC} (Fig. I.6).

Le porte-substrat du réacteur est relié à un générateur RF de 300 W à 13,56 MHz à travers une boîte d'accord (d'impédance), qui est composée de capacités variables et d'une ou plusieurs inductances et qui permet un transfert optimum de la puissance (adaptation d'impédance). Quelle que soit la configuration, une capacité est placée en série entre le générateur et le porte échantillon, de telle sorte que le courant total collecté par le porte-substrat est nul sur une période. Les électrons étant beaucoup plus mobiles que les ions, un déséquilibre de charges négatives va apparaître au fur et à mesure de

l'alternance positive et négative du signal RF, et de ce fait, une compensation va s'opérer sur le porte-substrat par un abaissement de la valeur de sa tension moyenne V_{DC} . Cette valeur V_{DC} d'auto-polarisation est donc toujours plus négative que le potentiel plasma V_p afin de permettre l'équilibre dans le temps des charges collectées sur la surface polarisée (Fig. I.6).

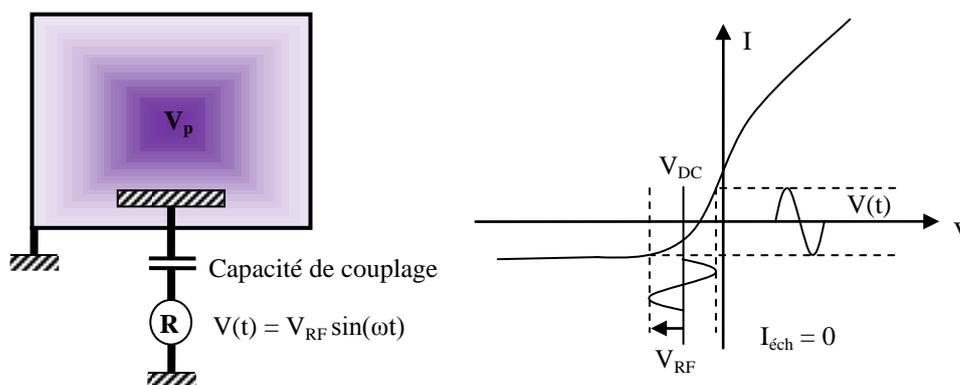


Figure I.6. Circuit de polarisation RF (à gauche) et schéma de principe de la polarisation RF sur une caractéristique de sonde où le potentiel plasma V_p est pris pour origine des potentiels (à droite).

La tension moyenne d'auto-polarisation V_{DC} résultant de la polarisation RF est donnée par la relation suivante :

$$V_{DC} = V_f - \frac{kT_e}{e} \ln \left(I_0 \left(\frac{e V_{RF}}{kT_e} \right) \right), \quad (I.1)$$

où V_f est le potentiel flottant, k la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), e la charge de l'électron ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$), T_e la température électronique et I_0 la fonction de Bessel d'ordre zéro.

L'énergie des ions W est fixée par la différence de potentiel entre le potentiel plasma V_p et le potentiel d'auto-polarisation V_{DC} pris par la surface de l'échantillon, soit $W = e (V_p - V_{DC})$. Cette énergie est constante dans la mesure où les ions ne sont pas influencés par la variation temporelle du signal RF appliqué. Cela suppose que la fréquence RF est telle que $f_{RF} \gg f_{pi}$ où f_{pi} est la fréquence plasma ionique. Bien entendu, en l'absence de polarisation ($V_{RF} = 0$), on obtient bien $V_{DC} = V_f$.

Annexe II

Caractérisation électrique par sonde électrostatique de Langmuir

Tout corps conducteur plongé dans un plasma peut constituer une sonde électrostatique par la mesure du courant I collecté en fonction du potentiel continu V qui lui est appliqué. De la courbe $I = f(V)$, où I est la somme algébrique des courants ionique et électronique, il est possible d'extraire les principaux paramètres électriques du plasma :

- le potentiel plasma V_p : origine des potentiels pour les particules chargées du plasma ;
- le potentiel flottant V_f : potentiel pour lequel la somme des courants collectés est nulle ;
- la densité d'électrons n_e ;
- la température électronique T_e ;
- la densité d'ions positifs n_i ;
- et, dans certaines conditions, la densité d'ions négatifs n_{i^-} .

Pour des raisons de simplification de calcul, il est courant de choisir des formes géométriques de sonde simples : planes, cylindriques ou sphériques.

Le laboratoire est équipé de deux dispositifs d'acquisition de caractéristique $I = f(V)$: un système commercial du fournisseur "Scientific System" et un système développé en interne avec le service électronique du laboratoire grâce à un financement de la MRCT via le Réseau Plasmas Froids du CNRS, dénommé "QUEDO".

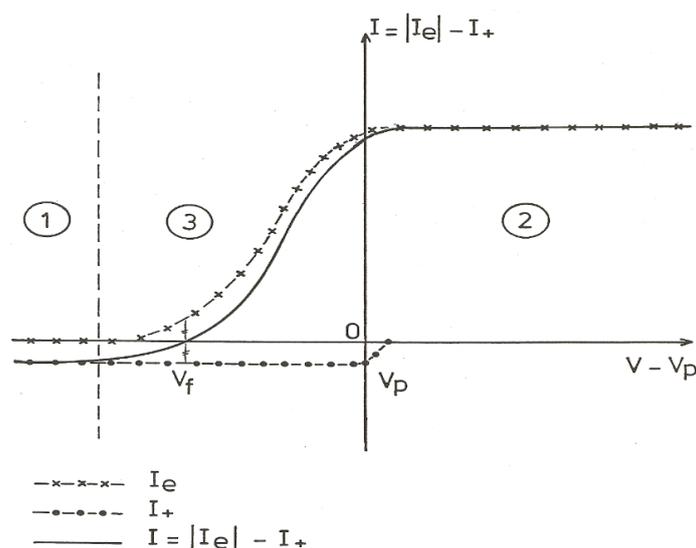


Figure II.1. Caractéristique $I = f(V)$ d'une sonde plane.

1. Lorsque l'on applique un potentiel très négatif à la sonde, celle-ci attire les ions positifs et repousse les électrons. Il se forme autour de la sonde une gaine d'ions et le courant recueilli est purement ionique : $I = I_+$.

Inversement, lorsqu'on applique un potentiel très positif, la sonde attire les électrons et repousse tous les ions : la gaine se formant autour de la sonde est une gaine d'électrons. Le courant recueilli est alors purement électronique : $I = |I_e|$.

Lorsque, pour un potentiel donné, il n'y a plus de gaine, les électrons et les ions sont alors en nombres égaux. Le potentiel pour lequel la gaine disparaît est le potentiel plasma V_p qui représente l'origine des potentiels pour les espèces chargées du plasma.

2. Lorsque $I = 0$, il y a égalité des courants ionique et électronique ($I_+ = |I_e|$), la sonde est au potentiel flottant V_f . C'est également le potentiel que prend une surface isolante placée dans un plasma. Autour du potentiel flottant, la caractéristique de sonde présente une allure exponentielle : la sonde attire les ions sans repousser totalement les électrons.

Pour des raisons pratiques, et afin de pouvoir réaliser des mesures dans les conditions du procédé, il est également possible d'utiliser le porte-substrat comme sonde plane en lui appliquant un potentiel suffisamment négatif (partie 1 de la caractéristique de sonde de la Fig.II.1). Par application du critère de Bohm, et connaissant la température électronique T_e , on obtient une relation directe entre le courant I_+ collecté et la densité d'ions positifs n_i :

$$I_+ \approx A e n_i \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \exp^{-1/2} \quad (\text{II.1})$$

où A est la surface collectrice du porte-substrat, e la charge électronique, k la constante de Boltzmann, et m_i la masse des ions.

Annexe III

Spectroscopie d'émission optique (OES)

La spectroscopie d'émission optique (SEO ou OES en anglais) est une technique qui permet d'identifier les espèces présentes dans les plasmas et qui consiste à analyser la lumière émise par un plasma. Elle présente les avantages suivants :

- analyse *in situ* du plasma à partir de la lumière émise et collectée uniquement à travers un hublot dont la transmission est adaptée aux longueurs d'ondes analysées ;
- analyse non perturbatrice pour le plasma, que ce soit d'un point de vue électrostatique ou physico-chimique ;
- analyse fournissant en particulier des informations sur les espèces réactives du plasma ;
- analyse avec une simplicité de mise en œuvre et une bonne sensibilité.

Cas des spectres atomiques. Dans un plasma, lorsqu'un atome subit une collision avec un électron et si l'énergie cinétique est suffisante, l'atome peut être porté dans un état interne excité. Cela signifie qu'un ou plusieurs électrons d'une couche périphérique passent d'une orbite donnée vers une orbite d'énergie plus élevée. Cette différence d'énergie interne est quantifiée et est propre à chaque espèce atomique. Si l'atome ne subit pas d'autres collisions, il restituera une partie de cette énergie sous forme de rayonnement par l'émission d'un photon d'énergie donnée.

Le schéma réactionnel d'excitation et de désexcitation d'une espèce depuis le fondamental est représenté sur la Fig. III.1 ci-dessous.

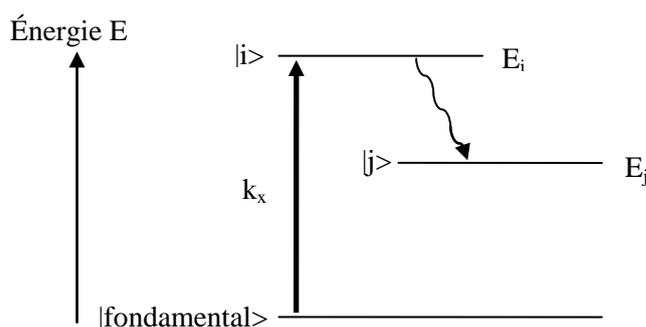


Figure III.1. Représentation des différents niveaux d'énergie d'une espèce.

L'intensité d'une raie d'émission I_{ij} de fréquence ν_{ij} (d'énergie $h\nu_{ij}$) est de la forme :

$$I_{ij} = A_{ij} n_i \quad (\text{III.1})$$

où A_{ij} est la probabilité de transition (coefficient d'Einstein d'émission spontanée), et n_i la densité de population du niveau $|i\rangle$.

Pour des plasmas à relativement basse pression (inférieure au mbar), on peut généralement considérer que les transitions de l'espèce X de l'état fondamental vers l'état excité X_i^* sont essentiellement le résultat d'une transition directe par collision électronique, avec un coefficient d'excitation k_x , tandis que les désexcitations sont principalement de type radiatif :



Si n_e est la densité électronique, n_X celle de l'espèce X à l'état fondamentale et $n_{X_i^*}$ celle de l'espèce X_i^* excitée, l'équation d'équilibre est de la forme suivante :

$$\frac{n_{X_i^*}}{\tau_x} = n_X n_e k_x \quad (\text{III.4})$$

où τ_x est la durée de vie moyenne de l'état excité (ordre de grandeur : 10^{-8} s).

Le coefficient d'excitation k_x est propre à chaque espèce et dépend des paramètres électriques du plasma (T_e et n_e) :

$$k_x = \frac{1}{n_e} \int_{E_{sx}}^{+\infty} f(E) \sigma_x(E) \left(\frac{2E}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} dE \quad (\text{III.5})$$

où $f(E)$, $\sigma_x(E)$ et E_{sx} sont respectivement la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE), la section efficace d'excitation et l'énergie seuil conduisant à cette excitation.

Comme l'intensité de la raie d'émission I_{Xij} mesurée à la longueur d'onde λ_{ij} ($\lambda_{ij} = c / \nu_{ij}$) est directement reliée au rapport $n_{X_i^*}/\tau_x$ on peut en déduire que :

$$I_{Xij} = R_{\lambda_{ij}} k_x n_X n_e, \quad (\text{III.6})$$

$R_{\lambda_{ij}}$ étant la réponse du système d'acquisition à la longueur d'onde considérée λ_{ij} .

Cas des spectres moléculaires. Une molécule est constituée de deux ou plusieurs atomes avec un recouvrement de leurs nuages électroniques. Ce recouvrement donne lieu à la formation d'orbitales moléculaires englobant les noyaux. Ceci implique que, en plus de l'excitation électronique, comme pour les atomes, une molécule peut acquérir de l'énergie vibrationnelle et rotationnelle, soit, par ordre croissant d'énergie :

$$E_{\text{rot}} < E_{\text{vib}} < E_{\text{elec}} . \quad (\text{III.7})$$

Les spectres moléculaires résultant des transitions radiatives entre ces différents niveaux d'énergie présentent un grand nombre de raies d'émission formant des bandes de raies d'émission.

Description d'un monochromateur. Un dispositif de mesure spectroscopique (monochromateur) est généralement composé de composants optiques, d'un système dispersif et d'un détecteur (Fig. III.2). Le système dispersif permet de séparer spatialement les raies d'émission en fonction de leur longueur d'onde. On retrouve généralement deux types de systèmes dispersifs : les prismes et les réseaux. Les détecteurs permettent de transformer le signal lumineux en signal électrique. On en rencontre couramment deux types : les photomultiplicateurs et les CCD (charge-coupled device ou dispositif à transfert de charge / DTC). Les photomultiplicateurs permettent la mesure d'une longueur d'onde à la fois : ils sont très sensibles et précis. Les CCD permettent de faire l'acquisition d'une bande spectrale relativement large simultanément, mais sont moins sensibles et moins précis que les photomultiplicateurs.

Le spectromètre utilisé au laboratoire est un monochromateur HORIBA FHR 1000 associé à un photomultiplicateur. Ce spectromètre est équipé de deux réseaux, un de 1200 traits/mm et un autre de 2400 traits/mm. Sa distance focale est de 1000 mm, ce qui permet d'obtenir une résolution spectrale de 0,01 nm pour des ouvertures de fentes de 10 μm .

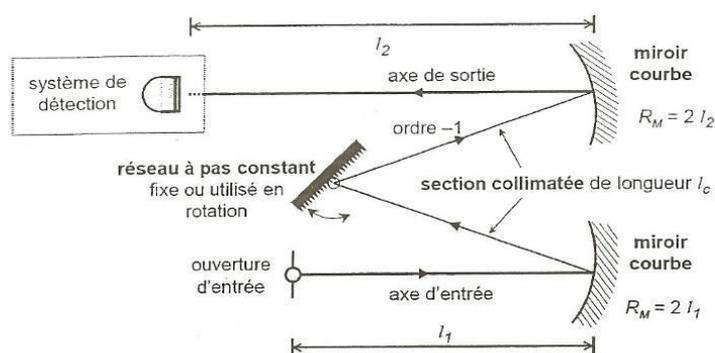


Figure III.2. Schéma de principe d'un monochromateur.

Raies d'émission dans les plasmas d'oxygène. Dans les plasmas d'oxygène, les principales raies d'émission pour l'oxygène atomique et les ions moléculaires sont :

Oxygène atomique. 926,3 nm ($3d^5D-3p^5P$), 844,6 nm ($3p^3P-3s^3S$), 777,2 nm ($3p^5P-3s^5S$), 725,4 nm ($5s^3S-3p^3P$), 700,2 nm ($4d^3D-3p^3P$), 645,4 nm ($5s^5S-3p^5P$), 615,6 nm ($4d^5D-3p^5P$), 543,6 nm ($6s^5S-3p^5P$), 533 nm ($5d^5D-3p^5P$)

Ion moléculaire. Premier système négatif $b^4\Sigma_g^- - a^4\Pi_u$: 525,1 nm, 527,5 nm, 529,6 nm, 559,7 nm, 563,2 nm, 597,3 nm, 602,6 nm, 635,1 nm et 641,9 nm

Raies d'émission dans les plasmas de vapeur d'eau. Dans les plasmas de H_2O , les principales espèces réactives sont l'hydrogène atomique, l'oxygène atomique et le radical OH. Les principales raies d'émission pour l'hydrogène atomique et les radicaux OH sont :

Hydrogène atomique. H_α 656,3 nm ($n = 3-n = 2$), H_β 486,1 nm ($n = 4-n = 3$), H_γ 434 nm ($n = 5-n = 2$), 410,2 nm ($n = 6-n = 2$), 397 nm ($n = 7-n = 2$)

Radical OH. Système $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$: 306,4 nm

Annexe IV

Sonde de Langmuir cylindrique fine

Cet annexe présente la solution analytique de Langmuir pour une sonde cylindrique fine ($\xi < 3$) où ξ est le rayon réduit de la sonde rapporté à la longueur de Debye λ_D du plasma. L'expression du courant de saturation (appelé aussi courant limite) de la branche électronique ($V > 0$) est donnée par :

$$eV > 2 kT_e \quad I_e = -An_e e \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \left(\frac{4}{\pi} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{eV}{kT_e} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.1})$$

où A est la surface de la sonde cylindrique. L'expression du courant de saturation ionique ($V < 0$) se déduit de l'Équ. IV.1 par simple application du critère de Bohm, soit :

$$I_+ = An_+ e \left(\frac{kT_e}{2\pi m_+} \right)^{1/2} \left(\frac{4}{\pi} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{eV}{kT_e} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.2})$$

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 $|eV| \gg kT_e$, le courant collecté est indépendant de la température, soit :

$$I_e = -An_e \frac{e^{3/2}}{\pi} \left(\frac{2}{m_e} \right)^{1/2} V^{1/2}, \quad (\text{IV.3})$$

$$I_+ = An_+ \frac{e^{3/2}}{\pi} \left(\frac{2}{m_+} \right)^{1/2} (-V)^{1/2}. \quad (\text{IV.4})$$

Dans le cas de plasmas avec ions négatifs, le courant d'ions négatifs collecté ($V > 0$) a pour expression :

$$I_- = -An_- e \left(\frac{kT_-}{2\pi m_-} \right)^{1/2} \left(\frac{4}{\pi} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{eV}{kT_-} \right)^{1/2}, \quad (\text{IV.5})$$

qui, pour $eV \gg kT_e$, devient :

$$I_- = -An_- \frac{e^{3/2}}{\pi} \left(\frac{2}{m_-} \right)^{1/2} V^{1/2}, \quad (\text{IV.6})$$

où m_- est la masse des ions négatifs et T_- leur température ($T_- \sim T_n$). Les Équs. (IV.3), (IV.4) et (IV.6) permettent une détermination simple et rapide de la densité d'électrons et d'ions négatifs. Le calcul repose sur le rapport :

$$R = \frac{|I_e + I_-|}{I_+} \quad (IV.7)$$

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 :

$$n_e = n_+ \left[\frac{R - (m_+/m_-)^{1/2}}{(m_+/m_e)^{1/2} - (m_+/m_-)^{1/2}} \right], \quad (IV.8)$$

$$n_- = n_+ \left[\frac{(m_+/m_e)^{1/2} - R}{(m_+/m_e)^{1/2} - (m_+/m_-)^{1/2}} \right]. \quad (IV.9)$$

A partir de l'Équ. (IV.8), le pourcentage d'électron β est donné par :

$$\beta = \frac{n_e}{n_+} = \left[\frac{R - (m_+/m_-)^{1/2}}{(m_+/m_e)^{1/2} - (m_+/m_-)^{1/2}} \right]. \quad (IV.10)$$

La Fig. IV.1 montre des exemples de caractéristique de sonde cylindrique fine utilisée pour déterminer le pourcentage d'ions négatifs dans un plasma d'oxygène où les ions O^- sont majoritaires par rapport aux ions O_2^- et les ions O_2^+ généralement majoritaires par rapport aux ions O^+ . La longueur de la sonde est de 6 mm et le rayon de 50 μm (résistance de 11 Ω). Les mesures ont été effectuées dans un plasma d'oxygène pour différentes pressions avec une puissance micro-onde de 100 W / source. Pour $V_p + 30$ V et $V_p - 30$ V, on obtient, pour les cinq pressions étudiées, $R \approx 120$, soit $\beta \approx 0,50$. Le pourcentage d'ions négatifs est donc à peu près constant dans le domaine de pression exploré.

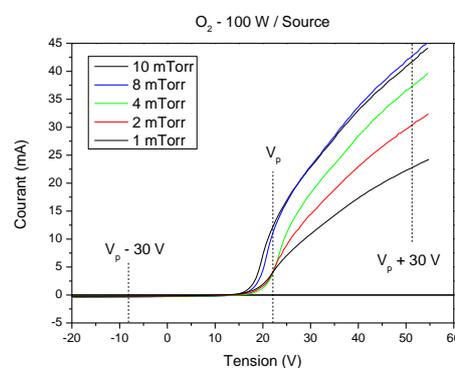


Figure. IV.1. Caractéristiques de sonde cylindrique fine de plasmas d'oxygène à différentes pressions et 100 W par source élémentaire.

Références

- [1] S. M. Irving, *A dry photoresist removal method*, Proceedings of Kodak Photoresist Seminar, Eastman Kodak, Rochester, NY, **2** (1968) pp. 26-29 (voir aussi S. M. Irving, *A plasma oxidation process for removing photoresist films*, Solid State Technol. **14** (1971) pp. 47-51)
- [2] J. E. Heidenreich, J. R. Paraszczak, M. Moisan, G. Sauvé, *Ion energy and anisotropy in microwave plasma etching of polymers*, Microelectron. Eng. **5** (1986) pp. 363-374
- [3] J. Pelletier, Y. Arnal, O. Joubert, *Etching mechanisms of polymers in oxygen microwave multipolar plasmas*, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) pp. 1914-1916
- [4] 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
- [5] O. Joubert, J. Pelletier, C. Fiori, T.A. Nguyen Tan, *Surface mechanisms in O₂ and SF₆ microwave plasma etching of polymers*, J. Appl. Phys. **67** (1990) pp. 4291-4296
- [6] B. Petit, J. Pelletier, *Modèle de gravure plasma (présenté par P. Nozières)*, C. R. Acad. Sci. Paris II, **302** (1986) pp. 121-125
- [7] B. Petit, J. Pelletier, *Mécanismes d'anisotropie dans la gravure du silicium en plasma de SF₆ : modèle de gravure*, Rev. Phys. Appl. **21** (1986) pp. 377-399
- [8] B. Petit, J. Pelletier, *A parametric study of the etching of silicon in SF₆ microwave multipolar plasmas: interpretation of etching mechanisms*, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) pp. 825-834
- [9] J. Pelletier, *A model for the halogen-based plasma etching of silicon*, J. Phys. D, **20** (1987) pp. 858-869
- [10] O. Joubert, P. Paniez, J. Pelletier, M. Pons, *The etching of polymers by oxygen plasmas: influence of viscoelastic properties*, Appl. Phys. Lett. **58** (1991) pp. 959-961
- [11] P. Paniez, O. Joubert, M. Pons, J.-C. Oberlin, T. Vachette, A. Weill, J. Pelletier, C. Fiori, *The role of self-diffusion in the dry development and plasma durability of polymers*, Microelectron. Eng. **13** (1991) pp. 57-60
- [12] O. Joubert, P. Paniez, M. Pons, J. Pelletier, *Polymer behavior under plasma etching: influence of physical properties on kinetics and durability*, J. Appl. Phys. **70** (1991) pp. 977-982
- [13] M. Pons, O. Joubert, P. Paniez, J. Pelletier, *Plasma etching of polymers: a reinvestigation of temperature effects*, J. Appl. Phys. **70** (1991) pp. 2376-2379
- [14] O. Joubert, C. Fiori, J.-C. Oberlin, P. Paniez, J. Pelletier, M. Pons, T. Vachette, A. Weil, *Resist degradation under plasma exposure: synergistic effects of ion bombardment*, J. Appl. Phys. **69** (1991) pp. 1697-1702

- [15] M. Pons, J. Pelletier, O. Joubert, *Development of polymers in O₂ plasmas: temperature effects and transition to imperfect anisotropy*, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) pp. 3723-3730
- [16] Olivier Joubert, *Étude expérimentale de la gravure des polymères dans les plasmas multipolaires micro-onde à base d'oxygène et de SF₆*, Thèse de l'Université Joseph Fourier (3 juillet 1990)
- [17] Brigitte Petit, *Le contrôle des paramètres de gravure dans les plasmas multipolaires microonde - Application à l'étude des mécanismes d'anisotropie dans la gravure du silicium en plasma SF₆ - Modèle de gravure plasma*, Thèse de Docteur-Ingénieur - Spécialité Microélectronique (13 novembre 1985)
- [18] THERMODATA <http://thermodata.org> (Thermodynamical Data Bank, 6 rue du Tour de l'Eau, 38400 Saint Martin d'Hères, France)
- [19] 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
- [20] D. L. Flamm, V. M. Donnelly, *The design of plasma etchants*, Plasma Chem. Plasma Process. **1** (1981) pp. 317-363
- [21] T. J. Chuang, *Electron spectroscopy study of silicon surfaces exposed to XeF₂ and the chemisorption of SiF₄ on silicon*, J. Appl. Phys. **51** (1980) pp. 2614-2619
- [22] J. Pelletier, Y. Arnal, A. Durandet, *SF₆ plasma etching of silicon: evidence of sequential multilayer fluorine adsorption*, Europhys. Lett. **4** (1987) pp.1049-1054
- [23] 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
- [24] 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
- [25] J. Pelletier, *Comment on low-temperature reactive ion etching and microwave plasma etching of silicon*, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) pp. 1665-1666
- [26] J. Pelletier, M. J. Cooke, *Microwave plasma etching of Si and SiO₂ in halogen mixtures: interpretation of etching mechanisms*, J. Vac. Sci. Technol. B, **7** (1989) pp. 59-67
- [27] A. Durandet, Y. Arnal, J. Pelletier, C. Pomot, *Anisotropy and kinetics of the etching of tungsten in SF₆ multipolar microwave plasma*, J. Appl. Phys. **67** (1990) pp. 2298-2302
- [28] F. Bounasri, J. Pelletier, M. Moisan, M. Chaker, *Surface diffusion model accounting for the temperature dependence of tungsten etching characteristics in a SF₆ magnetoplasma*, J. Vac. Sci. Technol. B, **16** (1998) pp. 1068-1076

- [29] T. Lagarde, J. Pelletier, Y. Arnal, *Parametric study of the etching of SiO₂ in SF₆ plasmas: modeling of the etching kinetics and validation*, J. Vac. Sci. Technol. B, **17** (1999) pp. 118-126
- [30] Thành Long Phan, *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 de l'Université de Grenoble (23 octobre 2013)
- [31] J. P. Luongo, *Infrared study of oxygenated groups formed in polyethylene during oxidation*, J. Polym. Sci. **42** (1960) pp. 139-150
- [32] F. J. Vastola, P. L. Walker, J. P. Wightman, *The reaction between carbon and the products of hydrogen, oxygen and water discharges*, Carbon, **1** (1963) pp. 11-16
- [33] A. T. Bell, K. Kwong, *Dissociation of oxygen in a radiofrequency electrical discharge*, AIChE J. **18**, 1 (1972) pp. 990-998
- [34] G. Turban, M. Rapeaux, *Dry etching of polyimide in O₂-CF₄ and O₂-SF₆ plasmas*, J. Electrochem. Soc. **130** (1983) pp. 2231-2236
- [35] J. M. Cook, B. W. Benson, *Application of EPR spectroscopy to oxidative removal of organic materials*, J. Electrochem. Soc. **130** (1983) pp. 2459-2464
- [36] S. A. Shivashankar, B. Robinson, *Calorimetry in thin film processing*, J. Vac. Sci. Technol. A, **4** (1986) pp. 1826-1829
- [37] C. J. Mogab, A. C. Adams, D. L. Flamm, *Plasma etching of Si and SiO₂. The effect of oxygen additions to CF₄ plasmas*, J. Appl. Phys. **49** (1978) pp. 3796-3803
- [38] G. N. Taylor, T. M. Wolf, *Oxygen plasma removal of thin polymer films*, Polym. Eng. Sci. **20** (1980) pp. 1087-1092
- [39] D. L. Flamm, *Mechanisms of radical production in CF₃Cl, CF₃Br and related plasma etching gases: the role of added oxidants*, Plasma Chem. Plasma Proc. **1** (1981) pp. 37-52
- [40] D. L. Flamm, V. M. Donnelly, *The design of plasma etchants*, Plasma Chem. Plasma Proc. **1** (1981) pp. 317-363
- [41] L. Pederson, *Structural composition of polymers relative to their plasma etch characteristics*, J. Electrochem. Soc. **129** (1982) pp. 205-208
- [42] M. Kushner, *A kinetic study of the plasma etching process. II Probe measurements of electron properties in an rf plasma etching reactor*, J. Appl. Phys. **53** (1982) pp. 2939-2946
- [43] D. L. Flamm, V. M. Donnelly, D. E. Ibbotson, *Basic chemistry and mechanisms of plasma etching*, J. Vac. Sci. Technol. B, **1** (1983) pp. 23-30

- [44] J. J. Hannon, J. M. Cook, *Oxidative removal of photoresist by oxygen / freon 116 discharge products*, J. Electrochem. Soc. **131** (1984) pp. 1164-1169
- [45] F. D. Egitto, F. Emmi, R. S. Horwath, V. Vukanovic, *Plasma etching of organic materials. I. Polyimide in O₂-CF₄*, J. Vac. Sci. Technol. B, **3** (1985) pp. 893-904
- [46] N. J. Chou, J. R. Paraszczak, E. Babich, Y. S. Chaug, R. Goldblatt, *Mechanism of microwave plasma etching of polyimides in O₂ and CF₄ gas mixtures*, Microelectron. Eng. **5** (1986) pp. 375-386
- [47] R. E. Walkup, K. Saenger, G. S. Selwyn, *Mechanism of atomic oxygen in O₂+CF₄ rf discharges by two-photon laser induced fluorescence and optical emission spectroscopy*, J. Chem. Phys. **84** (1986) pp. 2668-2674
- [48] J. E. Heidenreich, J. R. Paraszczak, M. Moisan, G. Sauvé, *Electrostatic probe analysis of microwave plasma used for polymer etching*, J. Vac. Sci. Technol. B, **5** (1987) pp. 347-354
- [49] E. Van der Ven, H. Kalter, Electrochem. Soc. Ext. Abst. **76-1** (1976) p. 332
- [50] A. Szekeres, K. Kirov, S. Alexandrova, *Plasma photoresist stripping in a plasma reactor*, Phys. Status Solidi A, **63** (1981) pp. 371-374
- [51] B. Robinson, S. A. Shivashankar, Proceedings of the Fifth Symposium on Plasma Processing, edited by G. S. Mathad, G. C. Schwartz, and G. Smolinski, Electrochemical Society, Pennington (1984) p. 206-212
- [52] J. E. Spencer, R. A. Borel, A. Hoff, *High rate photoresist stripping in an oxygen after glow*, J. Electrochem. Soc. **133** (1986) pp. 1922-1925
- [53] M. A. Hartney, D. W. Hess, D. S. Soane, *Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography*, J. Vac. Sci. Technol. B, **7** (1989) pp. 1-13
- [54] R. F. Reichelderfer, J. M. Welty, J. F. Battey, *The ultimate by-products of stripping photoresist in an oxygen plasma*, J. Electrochem. Soc. **124** (1977) pp. 1926-1927
- [55] E. O. Degenkolb, C. J. Mogab, M. R. Goldrick, J. E. Griffiths, *Spectroscopic study of radiofrequency oxygen plasma stripping of negative photoresists. I. Ultraviolet spectrum*, Appl. Spectrosc. **30** (1976) pp. 520-527
- [56] E. O. Degenkolb, J. E. Griffiths, *Simple optical devices for detection of radiofrequency oxygen plasma stripping of photoresists*, Appl. Spectrosc. **31** (1977) pp.40-42
- [57] B. Stafford, G. J. Gorin, *Optical emission end-point detecting for monitoring oxygen plasma photoresist stripping*, Solid State Technol. **20** (1977) pp. 51-55

- [58] C. W. Wang, B. Gelernt, *Chemiluminescence during photoresist stripping processes*, Solid State Technol. **24** (1981) pp. 121-123
- [59] J. P. Booth, O. Joubert, J. Pelletier, N. Sadeghi, *Oxygen atom actinometry reinvestigated: comparison with absolute measurements by resonance absorption at 130 nm*, J. Appl. Phys. **69** (1991) pp. 618-626
- [60] Michel Pons, *Étude des mécanismes de gravure plasma des polymères : applications au développement anisotrope et sélectif des résines photosensibles et électro-sensibles*, Thèse de l'Université Joseph Fourier (septembre 1993)
- [61] M. Pons, J. Pelletier, O. Joubert, *Anisotropic etching of polymers in SO₂/O₂ plasmas: hypotheses on surface mechanisms*, J. Appl. Phys. **75** (1994) pp. 4709-4715
- [62] A. Holländer, J. E. Klemereg-Sapieha, M. R. Wertheimer, *Vacuum-ultraviolet-induced oxidation of polyethylene*, Macromolecules, **27** (1994) pp. 2893-2895
- [63] A. Holländer, J. E. Klemereg-Sapieha, M. R. Wertheimer, *Vacuum-ultraviolet induced oxidation of the polymers polyethylene and polypropylene*, J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. **33** (1995) pp.2013-2025
- [64] A. C. Fozza, J. E. Klemereg-Sapieha, M. R. Wertheimer, *Vacuum ultraviolet irradiation of polymers*, Plasma and Polymers, **4** (1999) pp. 183-206
- [65] B. J. Bachman, M. J. Vasile, *Ion bombardment of polyimide films*, J. Vac. Sci. Technol. A, **7** (1989) pp. 2709-2716
- [66] Koo Min, *Effets de température dans les procédés de gravure plasma : aspects fondamentaux et applications*, Thèse de l'Université Joseph Fourier (22 décembre 2008)
- [67] M. Moisan et J. Pelletier, *Plasmas Collisionnels - Physique des décharges RF et micro-onde*, édité par EDP Sciences, Collection Grenoble Sciences, Les Ulis, France (2014)
- [68] M. Moisan et J. Pelletier, *Microwave Excited Plasmas*, édité par Elsevier, Amsterdam (novembre 1992)]
- [69] Y. Arnal, J. Pelletier, C. Pomot, B. Petit, A. Durandet, *Plasma etching in magnetic multipole microwave discharge*, Appl. Phys. Lett. **45** (1984) pp. 132-134
- [70] J. Pelletier, *Distributed ECR plasma sources*, dans "High Density Plasma Sources: Design, Physics and Performance", édité par O. Popov, pp. 380-425, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1995)]
- [71] F. Le Cœur, T. Lagarde, J. Pelletier, Y. Arnal, R. Burke, M. Brunel, *Distributed electron cyclotron resonance plasma immersion for large area ion implantation*, Rev. Sci. Instrum., **69** (1998) pp. 831-836

- [72] A. Lacoste, T. Lagarde, S. Béchu, Y. Arnal, J. Pelletier, *Multi-dipolar plasmas for uniform processing : physics, design and performance*, Plasma Sources Sci. Technol. **11** (2002) pp.407-412
- [73] H. Le-Quoc, A. Lacoste, S. Miraglia, S. Béchu, A. Bès, L. Laversenne, *MgH₂ thin films deposited by one-step reactive plasma sputtering*, Int. J. Hydrogen Energy, **39** (2014) pp. 17718-17725
- [74] H. Le-Quoc, A. Lacoste, S. Béchu, A. Bès, D. Bourgault, D. Fruchart, *Deposition of thin films of Mg₂Si_{1-x}Sn_x solid solution by plasma-assisted co-sputtering*, J. Alloys & Compounds, **39** (2014) pp. 73-78
- [75] L. Latrasse, A. Lacoste, J. Sirou, J. Pelletier, *High density distributed microwave plasma sources in a matrix configuration : concept, design and performance*, Plasma Sources Sci. Technol. **16** (2007) pp. 7-12
- [76] L. Latrasse, A. Lacoste, J. C. Sánchez-López, J. Pelletier, *High deposition rates of uniform films in tetramethylsilane-based plasmas generated by elementary microwave sources in matrix configuration*, Surf. Coat. Technol. **203** (2009) pp. 2343-2349
- [77] H.-A. Mehedi, J. Achard, D. Rats, O. Brinza, A. Tallaire, V. Mille, F. Silva, Ch. Provent, A. Gicquel, *Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave plasma reactor*, Diamond Relat. Mater. **47** (2014) pp. 58-65
- [78] P. Baële, S. Béchu, A. Bès, J. Pelletier, A. Lacoste, *An open-ended coaxial plasma source with extended operating parameters: plasma impedance, coupling and energy efficiency*, Plasma Sources Sci. Technol. (à paraître, décembre 2014)
- [79] M. Abdel-Rahman, V. Schulz-von der Gathen, T. Gans, K. Niemi, H. F. Döbele, *Determination of the degree of dissociation in an inductively coupled hydrogen plasma using optical emission spectroscopy and laser diagnostics*, Plasma Sources Sci. Technol. **15** (2006) pp. 620,626
- [80] C. M. Weikart, H. K. Yasuda, *Modification, degradation, and stability of polymeric surfaces treated with reactive plasmas*, J. Polym. Sci.: A Polym. Chem. **38** (2000) pp.3028-3042
- [81] M. L. Steen, L. Hymas, E. D. Havey, N. E. Capps, D. G. Castner, E. R. Fischer, *Low temperature plasma treatment of asymmetric polysulfone membranes for permanent hydrophilic surface modification*, J. Membr. Sci. **188** (2001) pp.97-114
- [82] M. L. Steen, A. C. Jordan, E. R. Fischer, *Hydrophilic modification of polymeric membranes by low temperature H₂O plasma treatment*, J. Membr. Sci. **204** (2002) pp.341-357

- [83] T. Suzuki, T. Saburi, R. Tokumani, H. Murata, Y. Fujii, *Dominant species for oxidation of stainless steel surface in water vapour plasma*, *Thin Solid Films*, **506-507** (2006) pp.342-345
- [84] N. Hayashi, W. Guan, S. Tsutsui, T. Tomari, Y. Hanada, *Sterilization of medical equipment using radical produced by oxygen/water vapor RF plasma*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) pp.8358-8363
- [85] Z. Kregar, N. Krstulović, N. G. Vukelić, S. Milošević, *Space and time resolved optical emission spectroscopy characterization of inductively coupled RF water vapour plasma*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 145201 (8 pp)
- [86] J.-S. Oh, K. Kawamura, B. K. Pramanik, A. Hatta, *Investigation of water-vapor plasma excited by microwaves as ultraviolet light source*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37** (2009) pp. 107-112
- [87] F. Fumagalli, O. Kylián, L. Amato, J. Hanuš, F. Rossi, *Low-pressure water vapour plasma treatment of surfaces for biomolecules decontamination*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** (2012) 135203 (9 pp)
- [88] R. Moosburger, K. Petermann, *4x4 digital optical matrix switch using polymeric oversized rib waveguides*, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **10** (1998) pp. 684-686
- [89] C. Kostrzewa, R. Moosburger, G. Fischbeck, B. Schüppert, *Tunable polymeroptical add/drop filter for multiwavelength networks*, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **9** (1997) pp.1487-1489
- [90] F. Lärmer, A. Schilp, *Method of anisotropically etching silicon / Procédé Bosch (Robert Bosch GmbH)*, Brevets DE 4241045, US 5501893, EP 625285 (1996)
- [91] H. Namatsu, Y. Osaki, K. Hirata, *Hydrocarbon-oxygen mixture as a resist etching gas with highly anisotropic etching feature*, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) pp. 523-525
- [92] F. Y. Robb, *Hydrogen plasma etching of organics*, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) pp. 1670-1674
- [93] M. Pons, D. Moschini, D. Henry, 3^{ème} Symposium International sur la Gravure Sèche et le Dépôt Plasma en Microélectronique (26-29 novembre 1985, Cachan, France), *Le Vide et les Couches Minces, Suppl.* **229** (1985) p. 97
- [94] S. Tachi, K. Tsujimoto, S. Arai, T. Kure, *Low-temperature dry etching*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9** (1991) pp. 796-803
- [95] W. Varhue, J. Burroughs, W. Mlynko, *Electron cyclotron resonance plasma etching of photoresist at cryogenic temperatures*, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) pp. 3050-3057
- [96] C. W. Jurgensen, R. S. Hutton, G. N. Taylor, *Resist etching kinetics and pattern transfer in a helicon plasma*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10** (1992) pp. 2542-2547

- [97] M. B. Stern, S. C. Palmateer, M. W. Horn, M. Rothschild, B. E. Maxwell, J. E. Curtin, *Profile control in dry development of high-aspect-ratio resist structures*, J. Vac. Sci. Technol. B, **13** (1995) pp. 3017-3021
- [98] M. Pons, O. Joubert, C. Martinet, J. Pelletier, J.-P. Panabière, A. Weill, *Comparison of dry development techniques using O_2 and SO_2/O_2 low pressure plasmas*, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) pp. 991-996
- [99] R. S. Hutton, C. H. Boyce, G. N. Taylor, *Plasma development of a silylated bilayer resist: effect of etch chemistry on critical dimension control and feature profiles*, J. Vac. Sci. Technol. B, **13** (1995) pp. 2366-2371 (gravure SO_2 et CO_2)
- [100] M. Ohkuni, S. Kugo, T. Sasaki, K. Tateiwa, H. Nikoh, *High performance etching process for organic films using SO_2/O_2 plasma*, Jpn. J Appl. Phys. **37** (1998) pp. 2369-2372
- [101] Z. S. Huang, Y. Melaku, W. Nguyen, *A study of the $O_2 - SO_2$ plasma etch chemistry for top surface imaging photoresist dry development*, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) pp. 2373-2380
- [102] J. H. Ha, D. H. Yi, J. J. Kim, *Reaction mechanism of trilevel resist etching in O_2/SO_2 plasma: controlling factors for sidewall passivation*, Vacuum, **51** (1998) pp. 519-524
- [103] N. Rahmanian, S. Kim, G. P. Nordin, *Anisotropic high aspect ratio etch for perfluorocyclobutyl polymers with stress relief technique*, J. Vac. Sci. Technol. B, **24** (2006) pp. 2672-2677
- [104] C. Oehr, H. Suhr, Appl. Phys. A, **45** (1988) pp. 151
- [105] M. Morin, L. Vandenbulke, J. Phys. (Paris) Colloq. **50**, C5 suppl. (1989) p. 929
- [106] J. Pelletier, R. Pantel, J.-C. Oberlin, Y. Pauleau, P. Gouy-Pailler, *Preparation of copper thin films at ambient temperature by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition from the copper(II)acetylacetonate-argon-hydrogen system*, J. Appl. Phys. **70** (1991) pp. 3862-3866
- [107] D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, M. Bonvalot, *High density plasma etching of low k dielectric polymers in-oxygen-based chemistry*, J. Vac. Sci. Technol. B, **19** (2001) pp. 447-455
- [108] S. Fujimura, K. Hikazutani, K. Shinagawa, H. Yano, *Downstream ashing with $O_2 + CF_4 + H_2O$ gas*, Proceedings of the 9th International Symposium on Plasma Chemistry, Pugnochiuso, Italie, édités par R. d'Agostino, Vol. **2** (1989) pp. 1062-1067
- [109] S. Fujimura, K. Shinagawa, M. T. Suzuki, M. Nakamura, *Resist stripping in an $O_2 + H_2O$ plasma downstream*, J. Vac. Sci. Technol. B, **9** (1991) pp. 357-361
- [110] É. Blanquet, É. Fischer, *Étude thermodynamique du système C/H_2O (communication privée)*, Laboratoire SIMAP, CNRS / Grenoble-INP / UJF (2014)

Résumé. Bien que la gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène ait fait l'objet d'un très grand nombre de travaux depuis quarante ans, cette étude a pour objectif une compréhension plus détaillée des mécanismes réactionnels de gravure. Elle s'appuie sur un travail de modélisation prenant complètement en compte, d'une part, les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés visco-élastiques des polymères, et, d'autre part, leur structure microscopique au niveau atomique et moléculaire. Le modèle de gravure de type uni-dimensionnel, ainsi basé sur la description d'une surface formée de segments de chaînes polymériques affleurant en surface de façon aléatoire, permet en particulier de rendre compte d'un certain nombre de phénomènes et d'évènements qui se produisent au franchissement de la température de transition vitreuse. Une autre retombée du modèle est celle d'une modélisation à caractère universel pouvant s'appliquer à l'ensemble des polymères. La validation expérimentale de ce résultat, qui a été effectuée dans un réacteur plasma de nouvelle génération basé sur la distribution de sources élémentaires de plasma excité par micro-ondes, a confirmé que les cinétiques de gravure des polymères dans les plasmas d'oxygène suivaient les lois générales issues de la modélisation avec des énergies d'activation de désorption spontanée communes à l'ensemble des polymères (0,75 eV pour CO₂ et 0,40 eV pour CO). Enfin, toujours au niveau expérimental, l'obtention de gravures profondes dans les polymères se heurte, de manière générale, à la gravure parasite due au mécanisme de photo-désorption UV et à la difficulté de refroidir efficacement et uniformément les films polymère sur une grande épaisseur en raison de leur très faible conductivité thermique.

Abstract. Although the etching of polymers in oxygen plasmas has been the subject of a very large number of studies for forty years, this work aims to a more detailed understanding of the etching reaction mechanisms. It is based on a modelling taking fully into account, on the one hand, the physico-chemical characteristics and visco-elastic properties of polymers, and on the other hand, their microscopic structure at the atomic and molecular level. The one-dimensional type etching model thus based on the description of a surface made of polymer chain segments randomly distributed flush with the surface, in particular enables to account for a number of phenomena and events that occur when crossing the glass transition temperature. Another result of the model is that of a universal modelling which may apply to all polymers. The experimental validation of this result, performed in a new generation of plasma reactor based on the distribution of elementary sources of plasma excited by microwaves, confirmed that the etching kinetics of polymers in oxygen plasmas follow the general laws derived from modelling with spontaneous desorption activation energies common to all polymers (0.75 eV for CO₂ desorption and 0.40 eV for CO). Finally, still at the experimental level, obtaining deep etching in polymers in general comes up against the parasite etching due to the UV photo-desorption mechanism and the difficulty of efficiently and uniformly cooling the polymer films on a large thickness because of their very low thermal conductivity.