

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE MATIÈRES, MOLÉCULES, MATÉRIAUX EN
PAYS DE LA LOIRE

Année 2014

Simulation Multi-échelle de la gravure profonde du silicium par procédé Bosch

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : **Génie des procédés, plasmas froids**

Spécialité : **Plasmas froids**

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Amand PATEAU

le 12 juin 2014, devant le jury ci-dessous

Rapporteurs M. Alain DOLLET, Directeur de recherche, *PROMES-CNRS, Perpignan*
M. Mohamed YOUSFI, Directeur de recherche, *LAPLACE, Université de Toulouse*
Examineurs M^{me}. Anne TALNEAU, Directeur de recherche, *LPN-CNRS, Marcoussis*
M. Christophe CARDINAUD, Directeur de recherche, *IMN, Université de Nantes*
Directeur M. Ahmed RHALLABI, Professeur, *IMN, Université de Nantes*
Co-encadrants M^{me}. Marie-Claude FERNANDEZ, Maître de conférence, *IMN, Université de Nantes*
M. Mohamed BOUFNICHÉL, Docteur ingénieur, *STMicronics, Tours*
M. Fabrice ROQUETA, Docteur ingénieur, *STMicronics, Tours*

Remerciements

Je voudrais remercier en premier lieu M. Alain DOLLET et M. Mohamed YOUSFI pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également M. Christophe CARDINAUD pour avoir participé au jury et Mme Anne TALNEAU pour l'avoir présidé.

Je tiens à remercier mes co-encadrants Marie-Claude FERNANDEZ, Mohamed BOUFNICHIEL et Fabrice ROQUETA qui m'ont soutenu pendant l'accomplissement de ce travail et ont su m'orienter vers son aboutissement. Je remercie tout particulièrement Ahmed RHALLABI, mon directeur, qui n'a pas ménagé ses efforts pour faire en sorte que cette thèse soit de qualité.

Je remercie STMicroelectronics TOURS pour le financement de ces travaux et notamment la confiance qu'on m'a accordé en me permettant de signer ce contrat de trois ans. Je remercie également les collègues que j'y ai eu pour leur accueil chaleureux, que ce soit côté CAD ou R&D.

Merci à Guy OUVRADR pour m'avoir permis de travailler au sein de l'IMN. Je remercie également l'équipe PCM pour son accueil, notamment Agnès qui l'a dirigé et Pierre-Yves qui la dirige désormais, mais aussi ses autres membres toujours prêts à discuter et intéressés. Au laboratoire, je remercie aussi le personnel administratif toujours sympathique et prêt à signer des missions mal anticipées.

Une forte pensée à mes collègues et amis thésards, comme moi docteurs désormais ou en passe de l'être, avec qui pas une journée ne se passait sans rires ou sourires (car il y avait malheureusement des journées sans coinche...).

Mes derniers remerciements iront aux personnes qui ne sont pas liées à ce travail, mais sans qui ma vie ne serait pas la même : mes parents, mon frère et mes sœurs et Elodie que j'aime.

Pour finir, je citerais une personne que j'admire : "Nul ne perd ses vers, car chacun a son verre à soi !" (Sangoku).

Table des matières

Table des matières	i
Introduction	1
I Le silicium en microélectronique	5
1 La gravure profonde du silicium en microélectronique	6
1.1 Historique	6
1.2 Les composants actuels	7
1.3 Les applications actuelles de la gravure profonde du silicium .	9
1.3.1 Principes de l'intégration 3D - TSV	9
1.3.2 Caissons d'isolement	9
1.3.3 Capacitances 3D	10
1.3.4 Micro-Electro-Mechanical Systems : MEMS	11
1.4 Conclusion	12
2 La gravure par plasma	13
2.1 Le plasma	13
2.2 Plasmas de gravure et réacteurs	14
2.3 La gaine	16
2.4 Mécanismes de la gravure par plasma	17
2.4.1 La gravure chimique	17
2.4.2 La gravure physique	18
2.4.3 La synergie de gravure	20
2.5 Lithographie et gravure	21
2.6 Défauts morphologiques	22
2.7 Dépendance géométrique et reproductibilité	23
3 La gravure profonde du silicium	26

3.1	Gravure cryogénique	26
3.2	Le procédé Bosch	27
	Conclusion	30
	Bibliographie	31
II Modélisation de la gravure		35
1	Modèles de plasma	37
1.1	Equation de Boltzmann	37
1.2	Modèles fluides	39
1.3	Modèles Particle In Cell - Monte-Carlo Collision (PIC-MCC) .	44
1.3.1	Particle in Cell	44
1.3.2	Monte-Carlo Collisions	45
1.4	Modèles cinétiques globaux	49
2	Modèles de gravure	52
2.1	Méthodes à l'échelle atomique (ou microscopique)	53
2.1.1	Dynamique moléculaire	53
2.1.2	Monte-Carlo Cinétique	54
2.1.3	Méthode cellulaire Monte-Carlo	56
2.2	Méthodes analytiques	59
2.2.1	Méthode Level-set	59
2.2.2	Algorithme de chaîne	62
3	L'approche multi-échelle	70
3.1	Choix des modèles utilisés pour l'étude	70
3.2	Principe de l'approche multi-échelle : entrées/sorties	70
	Bibliographie	75
III Modèle cinétique		79
1	Théorie et hypothèses	80
1.1	Hypothèses	80
1.2	Bilan de masse, bilan de puissance et neutralité	83
1.3	Calcul des coefficients cinétiques k_e	85

1.4	Calcul des coefficients de réaction ks	86
1.4.1	Réactions Neutres/parois	86
1.4.2	Réactions Ions/parois	87
1.5	Calcul des flux	87
2	Plasma de SF ₆ /O ₂ /Ar	89
2.1	Schéma réactionnel	89
2.2	Études paramétriques	96
2.2.1	Modèle de SF ₆ /Ar	96
2.2.2	Impact de l'ajout d'oxygène	103
3	Plasma de C ₄ F ₈	109
3.1	schéma réactionnel	109
3.2	Études paramétriques	117
3.2.1	Effet de la puissance	117
3.2.2	Effet de la pression	119
3.3	Comparaisons entre les résultats du modèle et l'expérience . .	123
	Bibliographie	128
IV Modèle de gaine		133
1	Théorie et hypothèses	134
1.1	Profil spatio-temporel du champ électrique	135
1.2	Collisions Ions/neutres	136
1.3	Intégration de l'équation de Newton et déplacement de l'ion .	138
1.4	Détermination des fonctions de distribution	139
2	Étude des fonctions de distribution énergétiques et angulaires des ions	140
2.1	Effet de la pression en plasma SF ₆	140
2.2	Effet de l'énergie d'entrée de l'ion dans la gaine	142
2.3	Modélisation de la gaine en plasma C ₄ F ₈	145
	Bibliographie	148
V Modèle de surface		149
1	Méthode cellulaire Monte-Carlo	151

1.1	Discrétisation de la surface	151
1.2	Algorithme	151
1.3	Initialisation et déplacement	154
1.3.1	Initialisation	154
1.3.2	Déplacement	155
2	Modélisation de l'étape de gravure	155
2.1	Neutres	155
2.2	Ions	156
2.3	Calcul de la durée et de la vitesse de gravure	158
3	Modélisation de l'étape de dépôt	159
3.1	données expérimentales	159
3.2	Modélisation du dépôt	159
3.3	Gravure du polymère	161
4	Etudes paramétriques	163
4.1	Étude des paramètres de cinétique de surface	163
4.1.1	Probabilité de réflexion du fluor	164
4.1.2	Probabilité de réflexion des espèces carbonées	165
4.1.3	Probabilité de désorption des espèces volatiles	167
4.2	Étude des paramètres utilisateur : pression et puissance du réacteur	168
4.2.1	Effet de la puissance et pression	168
4.2.2	Effet de la durée des pulses de gravure et dépôt	172
4.3	comparaison expérimentale et calibration	174
4.4	Perspectives du modèle de surface	177
	Bibliographie	182
	Conclusion	183

Introduction

La gravure profonde du silicium est redevenue d'actualité depuis l'avènement de nouvelles technologies à base de silicium comme les circuits passifs intégrés, les MEMS (Micro-Electro-mechanical-Systems) ou les SIP (Systems In Package). La réalisation de structures profondes microniques voire submicroniques anisotropes et dépourvues de défauts structuraux comme l'undercut (gravure sous le masque), le bowing (sur-gravure latérale bien localisée) et le trenching (sur-gravure vers les coins de la tranchée) reste une tâche très difficile, d'autant plus que les contraintes de facteur d'aspect (profondeur sur ouverture) sont de plus en plus importantes. La maîtrise de cette étape cruciale dans la fabrication de toute une gamme de dispositifs électroniques devient un enjeu majeur contribuant à l'amélioration des performances, de l'intégration et de la fiabilité de ces produits.

Depuis quelques années, STMicroelectronics Tours développe un procédé de gravure cryogénique du silicium à base d'un plasma ICP de SF_6/O_2 . Ce procédé garantit une anisotropie satisfaisante même pour des facteurs d'aspect atteignant quelques dizaines, mais souffre cependant d'une faible reproductibilité à cause de sa contrainte en température très stricte. De plus, la vitesse de gravure ne dépasse guère $2 \mu m.min^{-1}$, ce qui est insuffisant pour la gravure de structures profondes à l'échelle industrielle. Afin de palier ces limitations, un autre procédé dédié à la gravure profonde du silicium a émergé. Il s'agit du procédé Bosch, basé sur un traitement alterné entre une passivation des flancs par des films fluorocarbonés en plasma de C_4F_8 et une gravure du silicium à base d'un plasma fluoré comme le SF_6 . Ce procédé est caractérisé par une bonne sélectivité, une bonne reproductibilité et surtout une forte vitesse de gravure ($10 \mu m.min^{-1}$). Cependant, d'autres anomalies peuvent apparaître dans certaines conditions comme la présence d'ondulations (scallopings) sur les flancs et une forte rugosité aussi bien sur les flancs qu'au fond

de la structure.

Le développement d'un simulateur de gravure par procédé Bosch serait un bon outil pour la maîtrise, la compréhension et l'optimisation de ce procédé. En effet, les modèles numériques permettent de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu par les différents procédés de fabrication, et sont également moins chers et plus faciles à mettre en place que les processus de type essai-erreur coûteux en temps et argent. La modélisation ne remplace pas pour autant l'expérience, ces deux méthodes étant complémentaires.

Dans ce contexte et en partenariat avec STMicroelectronics Tours (contrat CIFRE), nous avons développé au cours de cette thèse un simulateur de gravure capable de prédire les profils de gravure du silicium par un procédé Bosch. Il existe de nombreuses façons de simuler un plasma et son interaction avec une surface, de modèles théoriques simples aux modèles tri-dimensionnels nécessitant l'utilisation de supercalculateurs. Notre choix s'est arrêté sur une approche multi-échelle composée de trois modules permettant la simulation des phénomènes cinétiques des plasmas de $SF_6/O_2/Ar$ et de C_4F_8 , du transport des ions positifs dans la gaine, et enfin de leur interaction avec la surface, soient respectivement :

- des modèles cinétiques globaux,
- des modèles de gaine Monte-Carlo
- un modèle de surface Monte-Carlo cellulaire.

Il est ainsi possible, grâce au couplage des trois modules, de simuler l'évolution topologique en deux dimensions du profil gravé en fonction du temps selon les différents paramètres "machine" auxquels aurait accès un utilisateur devant un réacteur de gravure (pression, puissance, tension ...). Une telle approche répond bien aux attentes des technologues à disposer d'un outil de simulation de la gravure pouvant les aider dans l'optimisation du procédé.

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à la description de la gravure profonde du silicium. Le contexte et l'avènement de la micro-électronique sont d'abord présentés puis les quatre principales utilisations de la gravure profonde du silicium sont explicitées. Les mécanismes de la gravure plasma sont ensuite décrits, pour

enfin présenter, plus spécifiquement, les gravures cryogéniques et par procédé Bosch du silicium.

Le deuxième chapitre présente les nombreuses techniques de simulation disponibles. Dans un premier temps, la modélisation d'un plasma est étudiée, puis ensuite, les méthodes de simulation de son interaction avec une surface. Enfin, le choix des modèles utilisés pour notre étude est présenté et commenté.

Le troisième chapitre est dédié au premier module du simulateur multi-échelle, soient les deux modèles cinétiques globaux développés. Les théories et hypothèses mises en jeu sont d'abord présentées. Ensuite, le modèle de plasma de $SF_6/O_2/Ar$ est étudié. Enfin, le modèle de plasma de C_4F_8 est analysé. Les résultats de ces deux modèles sont validés par des expériences tirées de la littérature.

Le quatrième chapitre présente les deux modèles de gaine développés, composant le deuxième module du simulateur. Comme pour le chapitre précédent, la technique de simulation est d'abord décrite, puis les deux plasmas sont étudiés.

Le dernier chapitre est dédié au dernier bloc du simulateur : le modèle de surface Monte-Carlo Cellulaire. Le modèle est d'abord étudié en détail et certaines techniques numériques sont expliquées. Ensuite, l'effet de différents paramètres de surface est étudié pour finir par une première tentative de calibration expérimentale.

CHAPITRE I

Le silicium en microélectronique

La fin du XX^{ème} siècle a vu une forte croissance de l'industrie des semi-conducteurs. De nos jours, des millions de composants sont fabriqués chaque jour à travers le monde. Le silicium reste le matériau semi-conducteur le plus répandu dans la fabrication des dispositifs électroniques. En effet, les grandes familles de composants intégrés comme les CMOS ou les bipolaires utilisent comme substrat de base le silicium. L'évolution continue au cours de ces 40 dernières années vers plus de miniaturisation et d'intégration de ces composants est principalement attribuée aux développements et aux améliorations des techniques génériques utilisées dans la fabrication des circuits intégrés. Parmi ces techniques, le procédé de gravure sèche par plasma a joué et continue à jouer un rôle primordial dans la miniaturisation de ces dispositifs électroniques conformément à la feuille de route qui s'appuie sur la loi de Moore. Avec l'avènement de nouvelles filières de composants et de systèmes intégrés comme les MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems) et les SIP (Systems In Package), les exigences liées à la structuration du silicium à l'échelle sub-micronique voire nanométrique ne cessent de croître. C'est ainsi que le contrôle de gravures profondes pouvant atteindre des facteurs d'aspect (le rapport de la profondeur sur l'ouverture du masque) de plusieurs dizaines pour certaines applications est de plus en plus strict pour assurer le bon fonctionnement de ces systèmes. Aussi, la course à l'intégration (et donc à la miniaturisation) fait que la recherche dans ce domaine reste d'actualité. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'histoire de la microélectronique, puis plus spécifiquement aux procédés plasmas, et enfin aux deux méthodes de gravure profonde du silicium les plus utilisées.

1 La gravure profonde du silicium en microélectronique

1.1 Historique

La première apparition d'un composant électronique date de l'invention de la diode par John Ambrose Fleming en 1904, qui sera utilisée pour la fabrication de postes de radio. C'est ensuite en 1948 qu'une nouvelle révolution a eu lieu avec l'invention du transistor par John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley [1, 2], trois chercheurs des *Bell Telephone Laboratories*. Cette invention leur vaudra le prix Nobel de physique en 1956. Le transistor est encore de nos jours le composant de base de tous nos (micro-)processeurs et de nombreux autres composants.

Ce n'est que peu d'années plus tard, en 1958, que Jack Kilby, de la société *Texas Instrument*, fabrique le premier circuit électronique sur silicium (6 transistors) [3]. Cela lui vaudra le prix Nobel en 2000. L'utilisation du silicium comme semi-conducteur de base permettra alors de réduire la taille du composant d'environ une bille à un grain de sel en l'espace d'une décennie. Nous entrons dans l'ère de la microélectronique.

Le milieu des années 60 marqua le début d'une course effrénée à la miniaturisation. En effet, Gordon Moore, co-fondateur de la renommée société *Intel* mit en place en 1965 une loi empirique, appelée simplement Loi de Moore, prédisant une multiplication par deux de la densité de transistors par puce tous les ans, pour un coût de fabrication constant. Dix ans plus tard, il réévalua sa loi en proposant une intégration doublée tous les 18 mois. Depuis, et non sans difficultés, les différents acteurs du secteur ont réussi à tenir ce rythme. La figure I.1 montre le nombre de transistors par puce pour les différentes générations de micro-processeurs *Intel*.

Un groupe d'experts du milieu de la microélectronique est rassemblé chaque année afin d'établir la feuille de route internationale des semiconducteurs (International Roadmap of Semiconductors : ITRS) [4]. Cette feuille de route s'appuie sur la loi de Moore et permet de guider les différentes entreprises du secteur sur

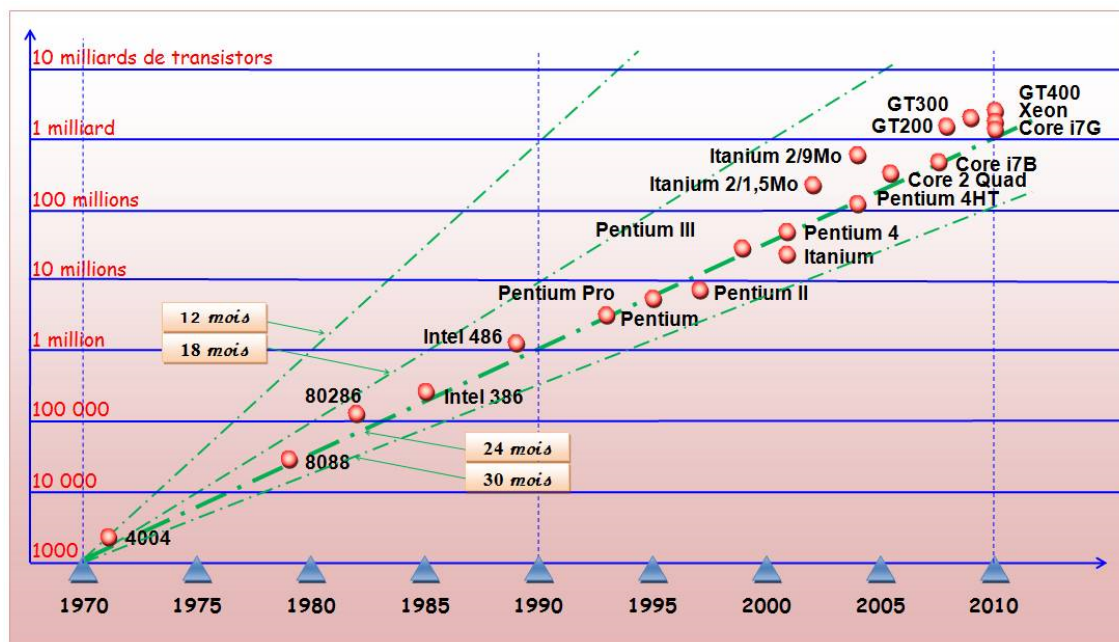


FIGURE I.1 – Loi de Moore.

les objectifs et enjeux du moment. Ces dernières décennies, c'est principalement la technologie CMOS qui a été développée jusqu'à son paroxysme. Le besoin de méthodes d'intégration alternatives à la miniaturisation pure et dure des composants se fait cependant de plus en plus sentir.

1.2 Les composants actuels

Actuellement, la majorité des composants est encore fabriquée sous forme de circuits intégrés CMOS planaires. Un CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) est composé de transistors n-MOS et p-MOS connectés ensemble afin de créer des fonctions logiques AND, OR, XOR, etc. Le procédé de fabrication d'un transistor MOS est complexe et nécessite un grand nombre d'étapes variées (gravure, dépôt, dopage, recuit, nettoyage..).

Ces transistors sont ensuite reliés entre eux par un système d'inter-connexions métalliques complexe. Il est composé d'empilements de couches d'isolant dans lesquelles sont gravées des tranchées qui sont ensuite remplies de métal. La figure I.2 montre une vue en coupe de cet empilement, ainsi qu'une vue en 3D après avoir retiré l'isolant.

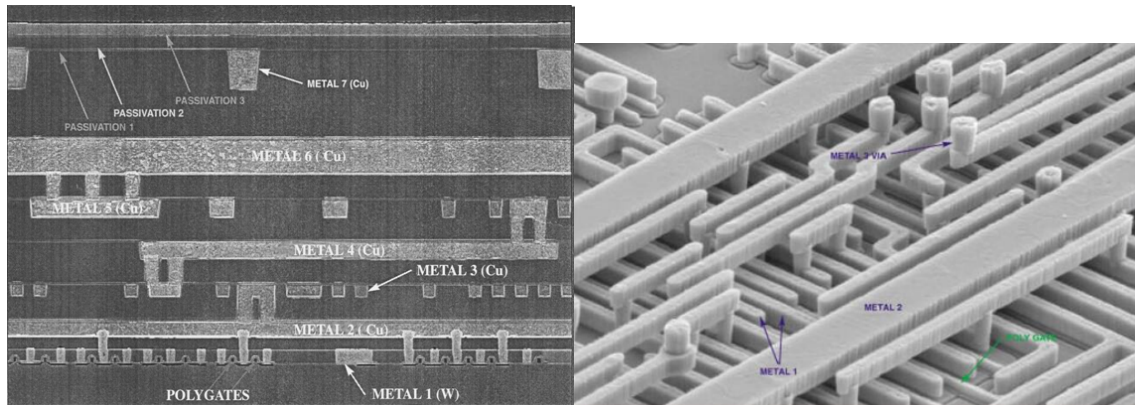


FIGURE I.2 – Vue en coupe et 3D d'un circuit d'interconnexions métalliques.

Mis à part les limites technologiques concernant la miniaturisation du transistor MOS (les dernières générations ayant une largeur de grille de 32 nm), le circuit d'interconnexions est devenu l'un des facteurs limitant pour les circuits intégrés planaires. En effet, les demandes en termes de délai (temps de propagation du signal à travers le circuit) et de puissance dissipée (la plus faible possible) sont de plus en plus dures à atteindre avec des interconnexions métalliques classiques. Par exemple, une diminution des dimensions des interconnexions horizontales d'un facteur r entraîne une augmentation du délai d'un facteur r^2 [5]. Ces problèmes ont pu être évités pendant un certain temps grâce à l'utilisation de nouveaux matériaux, par exemple en remplaçant l'aluminium par du cuivre pour une résistivité plus faible ou bien l'isolant oxyde de silicium par des matériaux à plus faible permittivité. Cependant, ces systèmes classiques s'approchent de leur limites et de nouvelles technologies doivent être développées.

Pour palier ces problèmes, des systèmes intégrés ont été développés, qu'ils soient homogènes (System on Chip ou SoC) ou hétérogènes (Systems In Package ou SIP). Les SoC sont composés uniquement de technologies de même génération pour fabriquer la puce, tandis que les SIP sont de véritables systèmes tout-en-un, parfois composés de plusieurs systèmes hétéroclites. Plus spécifiquement, les SIP peuvent être formés d'un assemblage de puces disposées de manière tri-dimensionnelle et reliées entre elles par des fils ou bien pour un gain de place plus avantageux encore par des vias traversant le substrat appelés TSV (Through Silicon Vias).

1.3 Les applications actuelles de la gravure profonde du silicium

1.3.1 Principes de l'intégration 3D - TSV

Le concept d'empilement vertical de puces a très vite été proposé puis mis en place. Dès 1956, un système de puces empilées puis connectées à l'aide d'un câblage extérieur fût conçu [6]. Trois décennies plus tard, Akasaka *et al.* proposent des concepts de circuits à intégration tri-dimensionnelle [7] qui, novateurs et futuristes à l'époque, ressemblent beaucoup à ce qu'il se fait de nos jours.

L'intégration 3D possède de nombreux avantages par rapport aux systèmes planaires. En effet, un empilement 3D complexe des différents composants d'un SoC ou SIP permet de remplacer les longues interconnexions horizontales par de courtes interconnexions verticales et donc de proposer des temps de réponse plus faibles. De plus, le coût en termes de matière première (cuivre par exemple) en sera également réduit. Enfin, l'avantage principal réside dans la forte réduction de l'encombrement total du système.

Les technologies les plus simples utilisent le Wire-Bonding, où les puces sont reliées entre elles par des fils. Cependant, la technique la plus prometteuse pour les systèmes à intégration 3D est l'utilisation de Through Silicon Vias. Il s'agit d'empiler toutes les puces dans lesquelles sont creusés des vias. Ces vias dans le silicium, préalablement isolés (oxydation des flancs) puis remplis de métal servent donc de câblage entre les différents éléments (Fig. I.3). La majorité des puces actuelles étant faites sur silicium, la gravure profonde de ce matériau pour la fabrication des TSV est une étape clé de l'intégration 3D.

1.3.2 Caissons d'isolement

Une deuxième utilisation de la gravure profonde du silicium est la réalisation de caissons d'isolement autour des composants. La réalisation de puces de tailles de plus en plus réduites fait que les différents composants fabriqués sont très resserrés. Ainsi, il arrive que ces composants se perturbent les uns les autres s'il sont trop

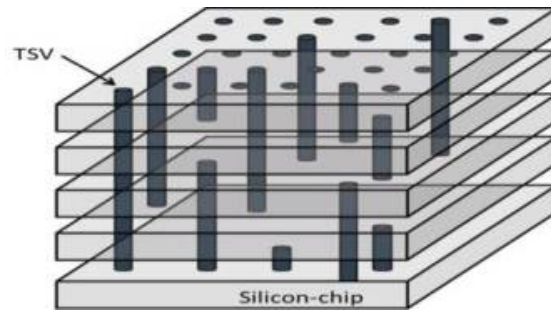


FIGURE I.3 – Schéma de principe d'une intégration 3D avec TSV [8].

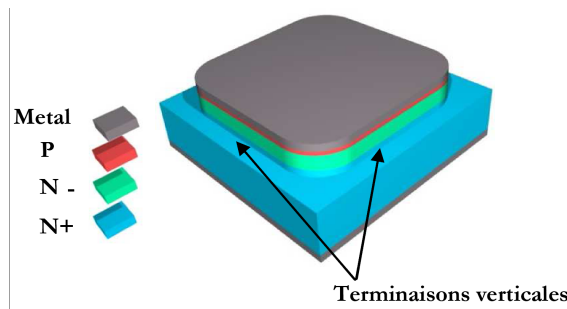


FIGURE I.4 – Technique de terminaisons en tension verticales pour une diode de puissance à structure verticale [9].

rapprochés. Pour palier ce phénomène, il est nécessaire de les isoler dans un caisson. La fabrication de ce caisson nécessite la réalisation d'une tranchée profonde tout autour du composant, puis de la combler par un isolant. Une grande maîtrise de la gravure de cette tranchée profonde permet de réduire au maximum l'espacement entre les composants isolés et donc l'encombrement total de la puce.

De la même manière, des développements sont en cours sur des techniques d'isolement mettant en jeu des terminaisons verticales réalisées à l'aide de gravures profondes autour des composants (figure I.4) [9].

1.3.3 Capacitances 3D

La gravure profonde du silicium permet également la réalisation d'un composant spécifique : la capacitance 3D. Les capacitances planaires 2D consistaient en de simples superpositions de trois couches conducteur/isolant/conducteur comme schématisé sur la figure I.5. La performance de la capacitance réside dans la surface de contact de ces trois épaisseurs. Pour permettre de réduire grandement l'encom-

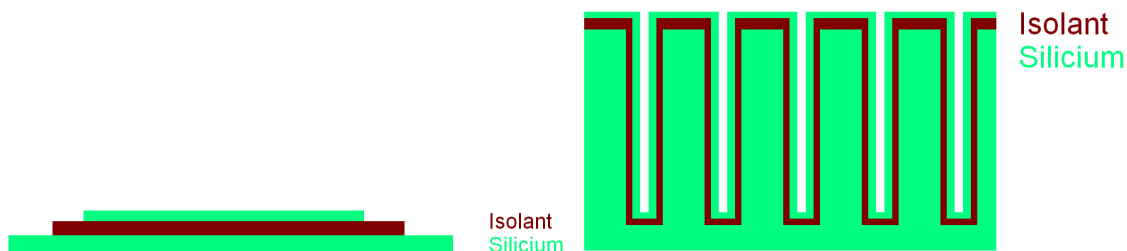


FIGURE I.5 – Schéma d'une capacitance 2D (à gauche) et 3D (à droite).

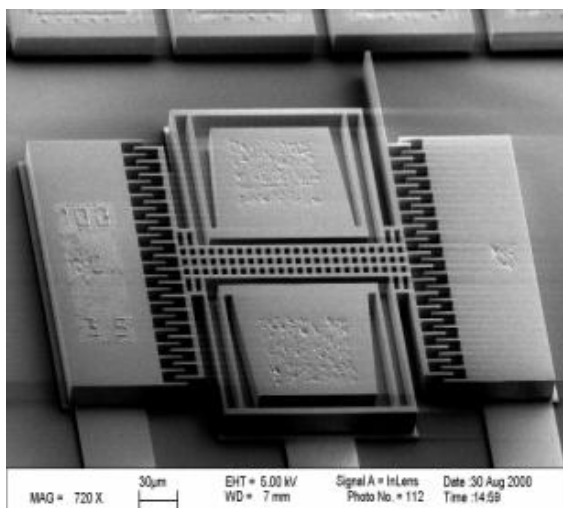


FIGURE I.6 – MEMS : Capteur de pression [14].

brement de ce composant sans palier sa performance, l'idée a été de la réaliser en 3D comme schématisé sur la figure I.5. Une étape de gravure profonde est ainsi utilisée pour la fabrication du composant. La encore, la réduction maximale de l'encombrement du composant réside dans la bonne maîtrise de cette étape du procédé de fabrication.

1.3.4 Micro-Electro-Mechanical Systems : MEMS

Enfin, un des grands défis des prochaines décennies réside également dans la conception de Micro-Electro-Mechanical-Systems (MEMS, figure I.6) [10–12]. Il s'agit de systèmes mécaniques à l'échelle micrométrique alimentés électriquement. Les premiers MEMS en polysilicium datent du milieu des années 80 [13] et étaient des capteurs de pression. Cette technologie est encore celle utilisée actuellement.

Récemment, les travaux de Gilgunn *et al* [12] montrent l'importance de la maî-

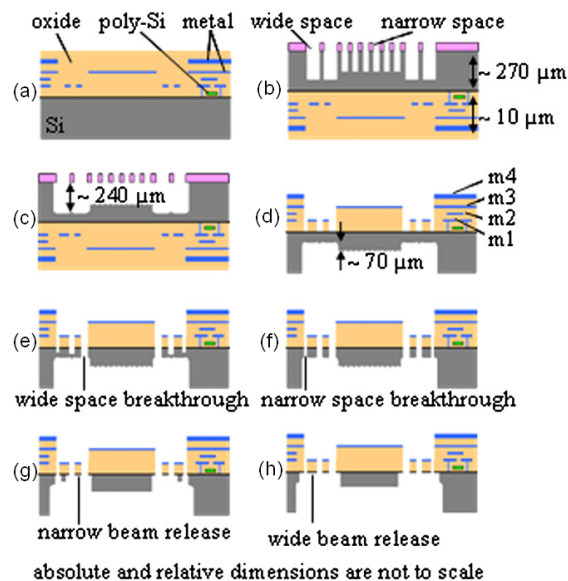


FIGURE I.7 – Étapes de fabrication d'une CMOS-MEMS [12]. L'étape (b) est une étape de gravure profonde.

trise des procédés de gravure profonde du silicium dans le cadre de la fabrication de CMOS-MEMS. Comme dans le cadre de l'intégration 3D, les gravures profondes servent ici à créer les interconnexions entre les différents éléments intégrés du système. La figure I.7 montre une partie de la fabrication de ces systèmes. On y distingue l'étape de gravure profonde (étape b). De nouveaux domaines de recherche concernent également des systèmes plus complexes tels que les MOEMS (Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems) et bioMEMS [15–18]

1.4 Conclusion

Nous avons vu dans cette première partie les raisons de l'essor de la microélectronique. La plupart des composants actuels sont encore réalisés sur silicium, et ce matériau a encore de longues années devant lui. Nous avons vu quelles étaient les technologies actuelles qui utilisent des procédés de gravure profonde, et en quoi la maîtrise de ce procédé est importante. La prochaine partie est dédiée à la description du procédé en lui-même.

2 La gravure par plasma

Les procédés plasmas ont commencé à être utilisés par l'industrie de la micro-électronique à partir des années 70. Leur utilisation s'est vite répandue et ce procédé est définitivement adopté par les entreprises du secteur dès les années 80. Encore de nos jours, la gravure profonde de silicium reste une étape clef dans la fabrication des dispositifs électroniques nouvelle génération : SIP, MEMS, ... Il existe plusieurs méthodes que nous verrons plus loin, mais elles sont toutes basées sur le procédé de gravure sèche par plasma. Cette prochaine section explique les principes de la gravure par plasma.

2.1 Le plasma

Le plasma est considéré comme le 4^{ème} état de la matière. Bien que 99% de notre univers en soit composé (toutes les étoiles et autres corps célestes lumineux), et qu'il soit également présent sur notre planète à l'état naturel (foudre, aurores boréales ou même simples flammes), il est un thème de recherche assez récent et pas encore complètement maîtrisé. De nos jours, des plasmas artificiels sont utilisés quotidiennement, de manière industrielle dans le cas qui nous concerne, mais également en tant qu'éclairage dans un tube néon ou un écran plat par exemple. Le premier physicien à utiliser le terme de plasma fut Irving Langmuir en 1928 [19], par analogie au plasma sanguin.

Un plasma est tout simplement un gaz partiellement ou totalement ionisé, mais globalement neutre. Ainsi, il est composé de molécules, radicaux neutres, ions positifs (mais aussi parfois négatifs) et d'électrons libres. Hormis les quantités d'espèces présentes, un plasma est principalement caractérisé par sa densité électronique n_e (quantité d'électrons libres) et sa température électronique T_e (énergie cinétique moyenne d'un électron exprimée en eV).

On classe généralement les plasmas en deux catégories : chauds et froids. Ces deux types sont différenciés en fonction de leurs températures (électronique et du gaz). Dans un plasma chaud, ces deux températures seront élevées et équivalentes

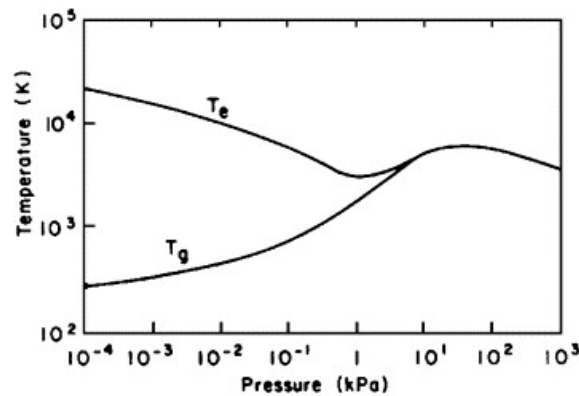


FIGURE I.8 – Températures d'un plasma en fonction de la pression [20].

(étoiles, flammes, ...). Dans un plasma froid, la température électronique reste élevée, mais la température du gaz est faible (plasmas de gravure, plasmas d'éclairage, ...). La figure I.8 montre le passage d'un plasma froid à chaud avec l'augmentation de la pression.

2.2 Plasmas de gravure et réacteurs

Les plasmas de gravure sont des plasmas froids, avec des densités électroniques de l'ordre de 10^{10} à 10^{12} cm^{-3} , des températures électroniques de quelques eV et des températures du gaz de quelques centaines de degrés Celsius. Ces plasmas sont générés à l'intérieur de réacteurs de gravure. La plupart des réacteurs utilisés sont de type ICP (réacteur à couplage inductif ou Inductively Coupled Plasma), comme schématisé sur la figure I.9. On les utilise pour des pressions autour de quelques dizaines de mTorr, des puissances RF de quelques centaines à quelques milliers de W et des débits allant de quelques dizaines à quelques centaines de sccm.

Les réacteurs sont généralement composés d'une source sur laquelle est enroulée une bobine, et d'une chambre de diffusion, permettant une meilleure homogénéité du plasma au niveau du substrat. Lorsque l'on alimente la bobine par un courant Radio-Fréquence ($f_{RF} = 13.56 \text{ MHz}$), les électrons présents naturellement dans le milieu vont être accélérés puis entrer en collision avec les molécules du gaz, créant le plasma via une cascade de processus d'ionisation et de dissociation au niveau de la source. Le substrat est quant à lui placé sur le porte-substrat situé en bas

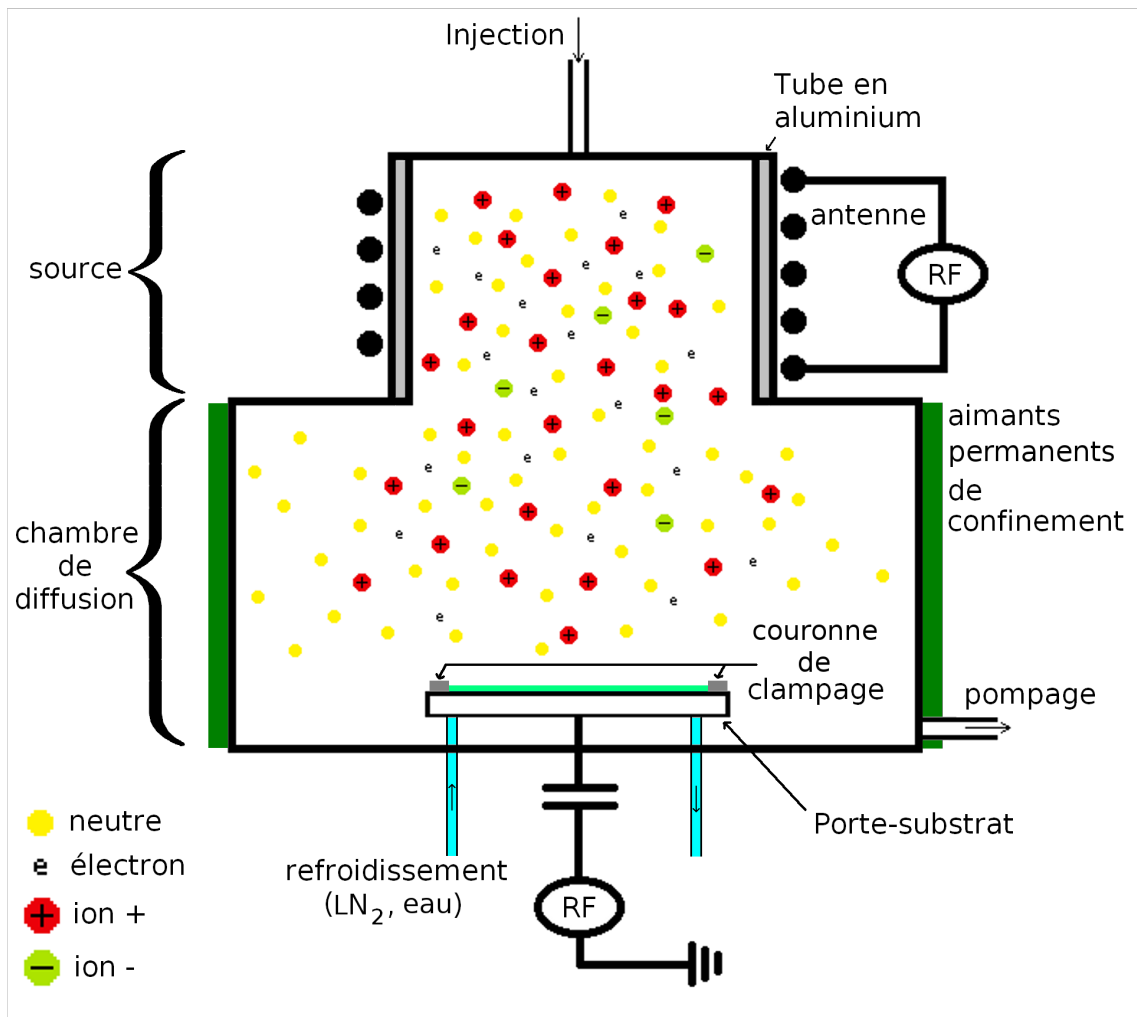


FIGURE I.9 – Schéma d'un réacteur ICP.

de la chambre de diffusion et relié à un générateur permettant de lui appliquer une puissance RF, et parfois à un circuit de refroidissement permettant de réguler sa température. Enfin, un système de pompage couplé à une vanne de laminage permet de réguler la pression.

À basse pression et à puissance modérée, une grande partie de la puissance fournie au réacteur est absorbée par le plasma sous forme de collisions électroniques. Ces nombreuses collisions peuvent donner lieu à des dissociations de molécules, ionisations, excitations, attachements électroniques ou bien être élastiques. Chaque réaction par impact électronique est caractérisée par sa section efficace σ_i qui dépend de l'énergie des électrons ε .

2.3 La gaine

À l'interface entre le plasma et la surface (substrat ou parois du réacteur) se forme une zone de charge d'espace appelée "gaine". Cette zone est due à la différence de mobilité entre les électrons et les ions. Les électrons plus rapides vont venir charger négativement la surface, puis cette charge négative va donc ensuite repousser les autres électrons et accélérer les ions positifs. Il se crée alors un équilibre entre ces différents phénomènes autour d'une tension continue négative V_{DC} au niveau du substrat appelées tension d'auto-polarisation.

La gaine a un rôle important car elle permet une accélération des ions positifs, et donc de les rendre plus directionnels et énergétiques. Cet effet est généralement accentué par l'application d'une puissance supplémentaire à travers le porte-substrat sous forme d'une tension alternative négative V_{RF} appelée bias. La tension autour de la gaine est alors la différence entre le potentiel plasma et la somme de la tension d'auto-polarisation et du bias (figure I.10) :

$$|V_{gaine}| = V_P + |V_{DC}| + |V_{RF}| \quad (\text{I.1})$$

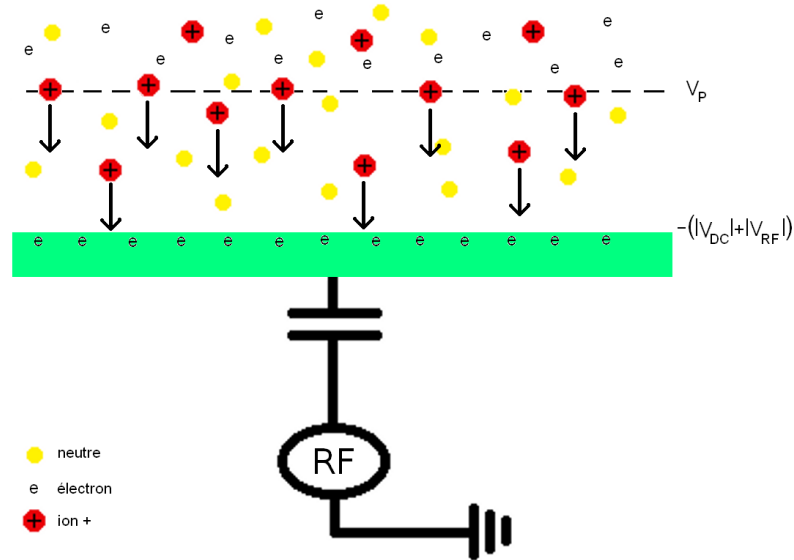


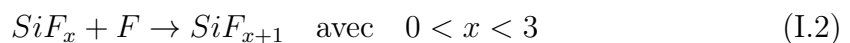
FIGURE I.10 – Schéma de la gaine.

2.4 Mécanismes de la gravure par plasma

La gravure par plasma est un procédé complexe mettant en jeu plusieurs phénomènes agissant aussi bien séparément que de manière complémentaire. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, un plasma est composé à la fois d'électrons, de radicaux neutres et d'ions (positifs et négatifs). Ce sont ces deux éléments (neutres et ions) qui vont participer à la gravure. On pourra donc dans un premier temps différencier les gravures chimique et physique, puis s'intéresser à leur synergie.

2.4.1 La gravure chimique

La première composante de la gravure plasma est la gravure chimique. Les gravures de type humide sont purement chimiques et consistent généralement en l'utilisation d'acide. La composante chimique d'un plasma de gravure sont les radicaux neutres libres actifs. Plus spécifiquement, dans le cas de la gravure du silicium en plasma fluoré, ce sont les atomes de fluor présents dans le plasma qui vont s'adsorber sur le silicium selon la réaction suivante :



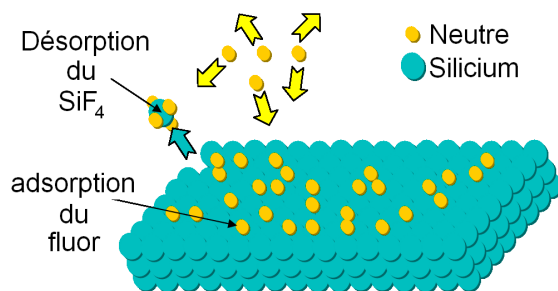


FIGURE I.11 – Illustration de la gravure chimique du Silicium en plasma fluoré.

Ainsi, le composant SiF_4 étant volatile, l'atome de silicium une fois entouré de quatre atomes de fluor va spontanément désorber de la surface comme illustré sur la figure I.11.

L'adsorption d'un radical actif sur un matériau peut venir de deux processus. On parle de physisorption lorsque les espèces sont liées par des forces faibles de type Van der Waals (typiquement quelques dixièmes d'eV et un temps de résidence, c'est à dire une durée de vie, de moins d'une seconde). Plus efficace, la chimisorption met en jeu des interactions chimiques entre les éléments pour des énergies de quelques eV et des temps de résidence plus longs (quelques heures). Chaque association radical/matériau a une probabilité d'adsorption comprise entre 0 et 1, généralement dépendante de la température de surface du substrat. Cette probabilité est représentée par le coefficient de collage.

De la même manière, les produits formés ont une probabilité de désorption et peuvent parfois venir se redéposer ailleurs sur le substrat. En conséquence, le choix de la chimie du plasma en fonction du matériau à graver est très important si l'on désire une gravure efficace, surtout pour les matériaux plus complexes que le silicium tels que les semi-conducteurs III-V ou II-VI. Le tableau I.1 présente différents mélanges gazeux standards utilisés pour la gravure de différents substrats.

2.4.2 La gravure physique

En parallèle à la gravure chimique se trouve la gravure physique, qui est quant à elle faiblement dépendante du matériau et de la température. En effet, les ions positifs énergétiques vont simplement venir bombarder la surface du matériau et en

Matériau	Mélange plasma
<i>Si</i>	$CF_4, CF_2Cl_2, CF_3Cl, SF_6, SiF_4, NF_3, CCl_4, C_2F_6$
SiO_2, Si_3N_4	$CF_4, C_2F_6, C_3F_8, CHF_3$
<i>Al</i>	$BCl_3, CCl_4, SiCl_4, Cl_2$
<i>Cr</i>	Cl_2, CCl_4
<i>Mo, Nb, Ta, Ti, W</i>	CF_4, SF_6, NF_3
<i>Au</i>	$C_2Cl_2F_4, Cl_2, CClF_3$
<i>III – V</i>	$BCl_3, CCl_4, SiCl_4, CCl_3F, CCl_2F_2, Cl_2, CH_4/H_2, C_2H_6/H_2, C_3H_6/H_2$

TABLE I.1 – Mélanges plasmas couramment utilisés pour la gravure de matériaux standards.

arracher des atomes par transfert de la quantité de mouvement. La mise en évidence du phénomène de pulvérisation par bombardement ionique date de 1852 [21]. Au début du XX^e siècle, deux théories ont été développées. Hippel décrivait en 1926 [22] une augmentation de la température suite à l'impact provoquant l'éjection de particules. Lamar et Compton décrivait en 1934 [23] une pulvérisation des atomes de la surface par transfert de quantité de mouvement suite à une série de collisions. Depuis, le modèle de cascade collisionnelle a été prouvé comme responsable de la pulvérisation physique.

Le coefficient de pulvérisation Y , qui représente le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident, dépend de l'énergie incidente de l'ion. À énergie ionique modérée, il peut s'écrire de manière simplifiée sous la forme [24] :

$$Y(E_i) = A \left(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{th}} \right) \quad (I.3)$$

où E_{th} est l'énergie seuil (6 eV pour le silicium [25]) et A un facteur de proportionnalité dépendant du type de matériau. Généralement, Y dépend également de l'angle d'incidence θ de l'ion. Aussi, pour tenir compte de cet effet, A devient fonction de θ . Les énergies seuil de pulvérisation sont typiquement de l'ordre de quelques électron-Volts.

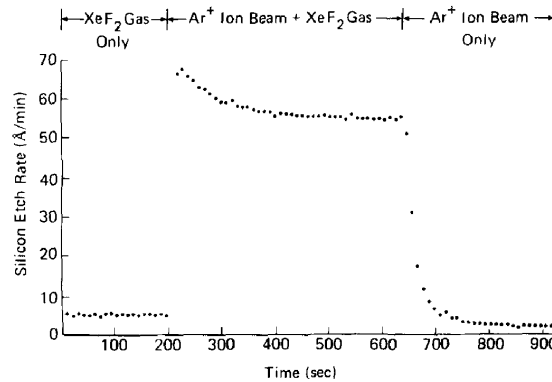


FIGURE I.12 – Expérience de Coburn et Winters [26]. Illustration de la synergie de gravure dans un plasma.

2.4.3 La synergie de gravure

L'avantage déterminant de la gravure plasma, en comparaison à des méthodes de gravure purement chimique ou physique, est qu'elle combine les deux processus, et en améliore même grandement les effets. La mise en évidence de ce phénomène de synergie de gravure a été notamment faite lors d'une célèbre expérience de Coburn et Winters [26]. Lors de cette expérience, la vitesse de gravure du silicium a d'abord été mesurée sous un flux de XeF_2 (gravure chimique pure). Un flux d'ion Ar^+ hautement énergétiques a ensuite été rajouté au système, puis le flux de XeF_2 a été coupé, ne laissant plus que les ions pour graver le matériau. Les mesures de vitesse de gravure sont illustrées sur la figure I.12. Il apparaît clairement que les vitesses de gravure purement chimique ou physique sont très faibles, mais qu'une fois les deux processus introduits simultanément, la vitesse de gravure est nettement accrue.

Le phénomène de synergie dans la gravure par plasma peut être expliqué par deux mécanismes. Premièrement, le flux ionique peut aider à la désorption des éléments faiblement liés, aider à l'adsorption des espèces chimiquement réactives ainsi que pulvériser les différents dépôts bloquant l'adsorption. On parle alors de gravure chimique assistée par les ions. Deuxièmement, les ions eux-mêmes peuvent être réactifs et donc voir leur taux de pulvérisation grandement augmentés. On parle alors de gravure physique assistée chimiquement.

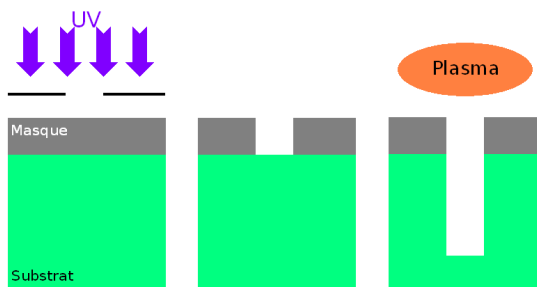


FIGURE I.13 – Principe de la photolithographie.

2.5 Lithographie et gravure

Pour réaliser une gravure par plasma, il faut préalablement procéder à une étape de lithographie. La lithographie consiste à déposer sur le matériau à graver un masque cachant les parties du substrat à protéger et laissant apparaître les zones à graver. Cette étape est généralement réalisée avec un masque en résine photosensible. La figure I.13 explique de manière simplifiée ce procédé.

Après avoir déposé la résine photosensible sur l'ensemble du matériau, celle-ci est insolée à travers un masque lithographique (réticule). Selon le type de résine (positive ou négative) la partie insolée (ou protégée) est retirée suite au développement du masque (par exemple dans un bain d'acide). On peut alors procéder à la gravure à travers le masque. Ce procédé suppose que le masque soit partiellement ou totalement inerte aux agents de gravure. On parle de sélectivité. On peut mesurer la sélectivité en faisant le rapport des vitesses de gravure du matériau et du masque :

$$S = \frac{V_{\text{matériau}}}{V_{\text{masque}}} \quad (\text{I.4})$$

Ainsi, plus S est grand, meilleure est la sélectivité.

Maintenant que nous avons appréhendé le fonctionnement d'une gravure par plasma, intéressons-nous aux objectifs d'une bonne gravure ainsi qu'aux différents facteurs limitants et défauts pouvant apparaître lors d'une gravure.

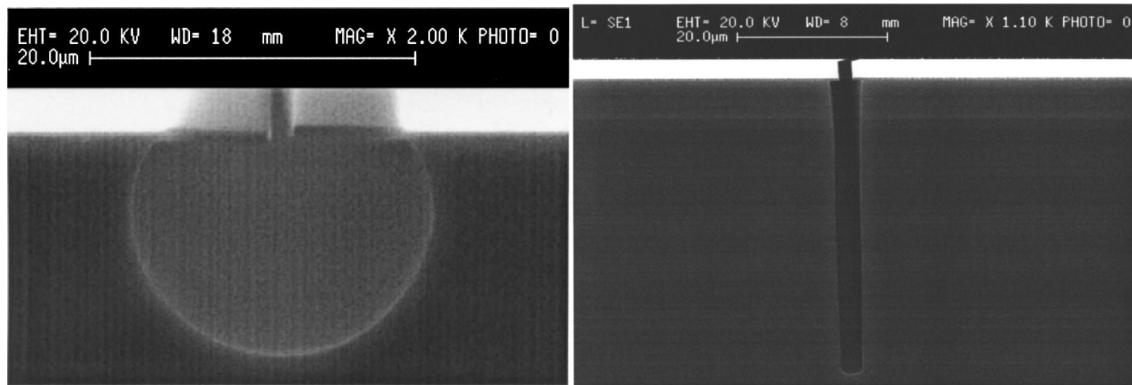


FIGURE I.14 – Gravures isotrope [27] (à gauche) et anisotrope [28] (à droite).

2.6 Défauts morphologiques

Hormis le fait de graver rapidement, une bonne gravure peut se résumer en quatre facteurs :

- facteur d’aspect élevé
- bonne sélectivité
- bonne anisotropie
- bon état de surface

Le facteur d’aspect (ou rapport d’aspect) représente la profondeur sur la largeur gravée, il faut donc pouvoir graver profondément à travers de petites ouvertures. L’anisotropie est le fait d’avoir des flancs de profils verticaux, et l’état de surface doit rester bon après la gravure (faible rugosité, pas de perte de cristallinité ...).

Le critère qui nous importe le plus pour obtenir des gravures rapides à fort facteur d’aspect est l’anisotropie. La figure I.14 illustre deux gravures, l’une isotrope et l’autre parfaitement anisotrope.

La composante majeure des plasmas de gravure du silicium sont les radicaux neutres réactifs. Ces radicaux étant libres de leurs mouvements et non directionnels, à l’inverse des ions positifs sous l’effet du champ électrique de la gaine, ils gravent le matériau dans toutes les directions de l’espace. Ainsi, les gravures par plasma classiques (en plasma SF_6 par exemple) ont tendance à être quasi-isotropes (figure I.14 à gauche). Pour palier les gravures latérales, on utilise généralement des techniques de passivation. La passivation est le fait de déposer une couche de matériau sur les

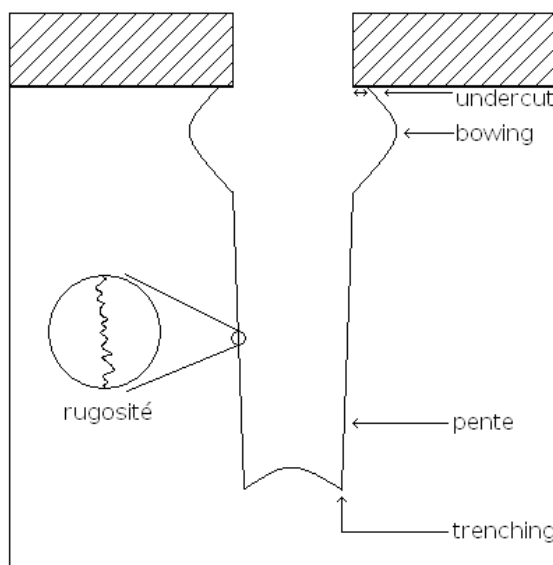


FIGURE I.15 – Défauts morphologiques d’une gravure par plasma.

flancs du profil afin de bloquer l’accès de ces zones aux radicaux actifs. Il existe plusieurs techniques qui font appel à ce procédé, nous les verrons dans la section suivante (section 3).

Il existe de nombreux autres défauts morphologiques pouvant apparaître sur un profil gravé par plasma. La figure I.15 illustre une partie de ces différents défauts.

L’undercut est la gravure latérale sous le masque, le bowing est une courbure des flancs (localisée ou sur tout le profil) et le trenching est une sur-gravure au fond de la tranchée le long des flancs. En plus de ces différents défauts, il faut également contrôler l’état des surface et limiter la rugosité.

Par ailleurs, il est très important, à l’échelle industrielle, d’avoir une reproductibilité quasi-parfaite des gravures, afin de répondre aux critères de qualité.

2.7 Dépendance géométrique et reproductibilité

L’un des premiers effets à surveiller est le RIE-lag (figure I.16). Ce phénomène se traduit par une différence de vitesse de gravure en fonction de la largeur du motif. On peut aussi noter l’ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching), phénomène illustrant la réduction de la vitesse de gravure à mesure que l’on grave plus profondément. D’une manière générale, toutes les caractéristiques de la gravure sont dépendantes

du facteur d'aspect. En effet, le transport des espèces (neutres ou ions) est de plus en plus difficile à mesure que la profondeur augmente, de par l'augmentation de la surface et donc des collisions avec celle-ci, ainsi que la diminution de l'angle d'ouverture (figure I.17).

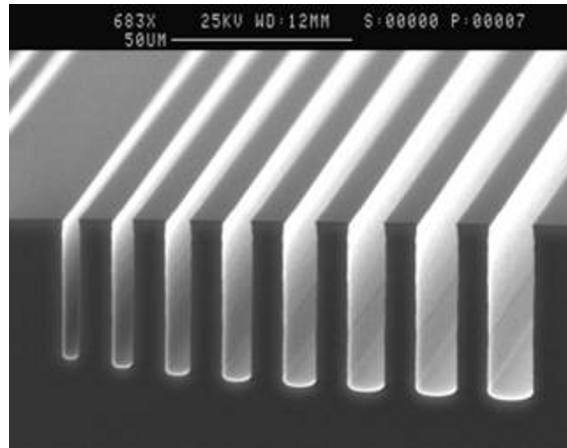


FIGURE I.16 – Illustration du RIE-lag.

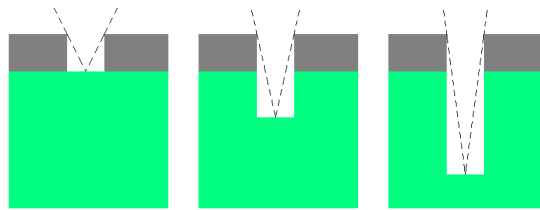


FIGURE I.17 – Diminution de l'angle d'ouverture avec la profondeur, un des phénomènes expliquant l'ARDE et le RIE-lag (figure I.16).

Un autre problème peut venir de l'agencement des motifs. En effet, il a été observé que des motifs de même ouverture, selon qu'ils soient proches (denses) ou espacés les uns des autres, ne sont pas gravés à la même vitesse. Ce phénomène est facilement expliqué. Si le nombre de tranchées à graver est plus élevé sur une même surface, la quantité de matière à graver se trouve augmentée pour atteindre une même profondeur. Ainsi, la quantité d'espèces réactives atteignant la surface étant la même, il faudra plus de temps pour graver la même quantité de matière et donc la même profondeur, la vitesse de gravure s'en trouvera ainsi diminuée. De plus, à une échelle macroscopique, le plasma n'étant pas parfaitement uniforme, le positionnement de la zone à graver sur le substrat (au centre ou proche des bords

par exemple) peut avoir une influence sur la gravure obtenue, notamment sur les plaquettes de plus grandes tailles.

3 La gravure profonde du silicium

Le silicium a rapidement été considéré comme le matériau semi-conducteur de choix pour la microélectronique, de par ses bonnes caractéristiques et son faible coût. Les techniques de gravure humide furent vite dépassées par les besoins en termes de miniaturisation, et dès la fin des années 70, faire une gravure anisotrope dans du silicium était un objectif de recherche important [29]. Peu de temps après, avec l'arrivée des procédés plasmas, les recherches se sont accentuées sur cette technique. Les chimies étaient déjà bien connues, et les plasmas fluorés furent utilisés (équation I.2). Cependant, l'anisotropie des gravures n'était pas bonne. Enfin, en 1988, le premier procédé cryogénique fut proposé [30], mettant en jeu la passivation des flancs par l'oxygène.

3.1 Gravure cryogénique

Le procédé cryogénique utilise un mécanisme qui s'apparente à de l'oxydation du silicium sur les flancs du profil pour les passiver [28, 30–32]. Ce procédé est appelé cryogénique car cette passivation n'est effective que pour des faibles températures (autour de -100°C) [33]. En effet, à température ambiante, les composés de type SiF_xO_y qui forment la couche de passivation sont volatils, au même titre que les composés SiF_x . La chimie du procédé cryogénique est simple et de faible coût, on ne fait que rajouter de l'oxygène au gaz SF_6 pur. Cependant, la complexité vient de la gestion du refroidissement. En effet, même si les circuits de refroidissement à l'azote liquide sont courants et assez simples à mettre en place, le contrôle de la température est un problème. Une variation de quelques degrés entre deux gravures peut engendrer une grande différence entre les profils obtenus. La figure I.18 montre des gravures du silicium en plasma SF_6/O_2 pour différentes températures du substrat obtenues par M. Boufnichel [34]. On y voit très nettement le gain en anisotropie par l'abaissement de la température.

Les avantages de ce procédé sont d'offrir une faible rugosité, une bonne sélectivité et des vitesses de gravure élevées (plusieurs microns par minute), notamment

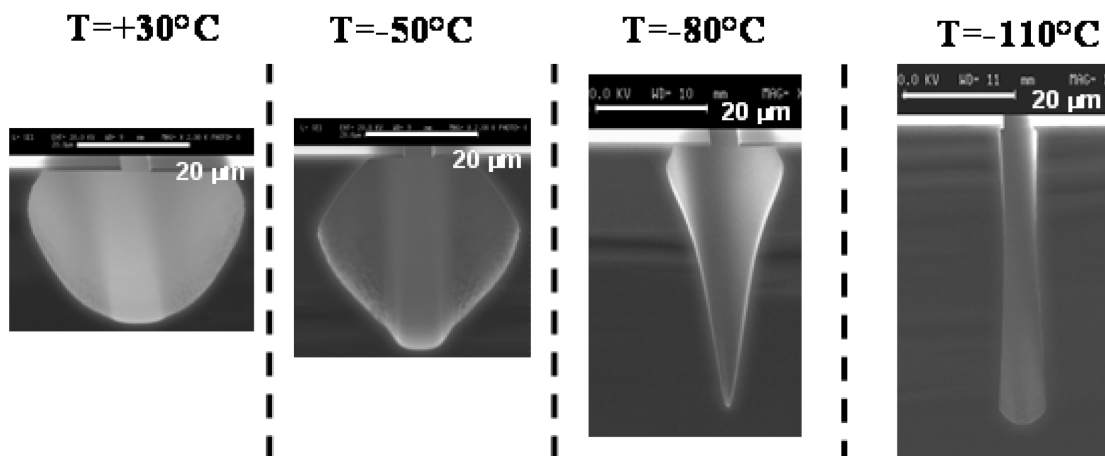


FIGURE I.18 – Tranchées obtenues en gravure cryogénique : effet de la température du substrat [34].

comparé au procédé Bosch que nous allons voir ci-après.

3.2 Le procédé Bosch

Comme nous venons de le voir, la passivation en procédé cryogénique a lieu pendant la gravure. À l'inverse, le procédé Bosch utilise des étapes distinctes de gravure et de passivation. Cette technique porte ce nom car breveté en 1996 par les Dr Laermer et Schilp, tout deux travaillant au sein du laboratoire de l'entreprise Robert Bosch GmbH [35]. Quelques années après sa création, ce procédé était déjà largement utilisé.

A la base, les deux étapes consistaient en deux pulses de plasmas de SF_6 et C_4F_8 . Le plasma de SF_6 permet en premier lieu une gravure quasi-isotrope du silicium. Ensuite, l'intégralité du profil est recouvert d'une couche de polymère grâce au pulse de plasma de C_4F_8 , permettant la passivation des flancs de gravure. En repartant sur un pulse de SF_6 , les ions directionnels du plasma vont permettre la pulvérisation du polymère en fond de tranchée, et donc ouvrir le profil à une nouvelle gravure isotrope sous la gravure précédente. Ces étapes sont résumées sur la figure I.19. On y distingue le scalloping sur les flancs de la gravure qui est typique de ce type de procédé.

De nombreuses campagnes de recherche pour l'optimisation de ce procédé ont été

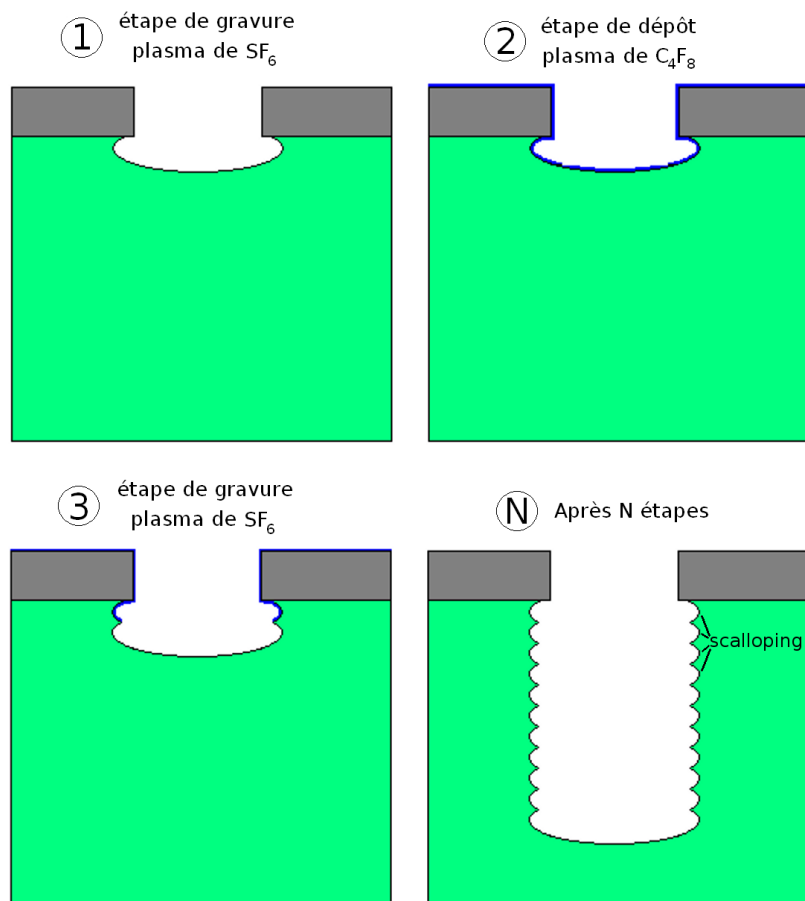


FIGURE I.19 – Principe d'une gravure Bosch.

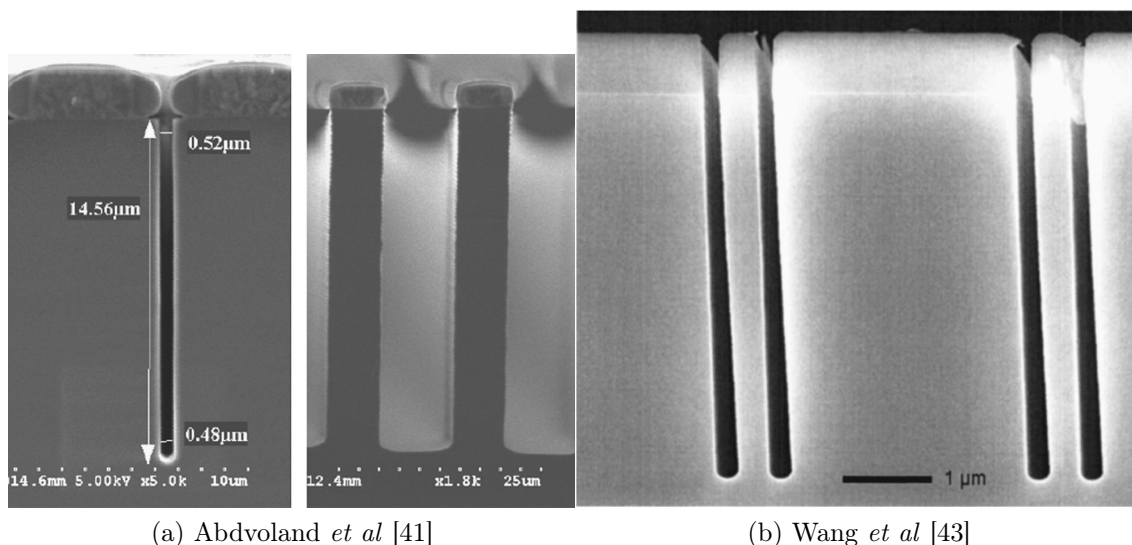


FIGURE I.20 – Photos MEB des profils Bosch obtenus après optimisation du procédé.

effectuées au début des années 2000 [36–39]. Plus tard, ce procédé fut amélioré par l’intégration d’oxygène, soit dans le plasma de SF_6 , soit lors d’une troisième étape de gravure [40, 41] (figure I.20a). Il a également été prouvé qu’une optimisation des paramètres permettait d’obtenir des profils de très bonne qualité [42, 43] (figure I.20b).

Le procédé Bosch permet des gravures à très fort facteur d’aspect, mais propose une rugosité des flancs de mauvaise qualité, cette technique impliquant un effet de scalloping (figure I.19).

L’optimisation et la compréhension de ce procédé de gravure est l’objet de notre étude. En effet, le développement d’un simulateur capable de prédire la morphologie d’une gravure Bosch en fonction des paramètres “machine” (les paramètres auxquels a accès l’utilisateur devant sa machine), et par conséquent la représentation comme une boîte noire du procédé dans son intégralité, est un défi qui a fait l’objet de ce travail de thèse. Un tel simulateur contribuera à la fois à l’optimisation du procédé mais aussi à une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté succinctement l’historique de l’industrie microélectronique. Nous avons ensuite analysé l’importance de la gravure profonde du silicium dans le contexte actuel de par le développement de nouvelles techniques d’intégration 3D utilisant des TSV ainsi que l’augmentation des contraintes pour la fabrication des SIP et MEMS.

La deuxième partie a permis de décrire les phénomènes mis en jeux lors d’une gravure sèche par plasma. Nous y avons d’abord décrit ce qui compose un plasma et comment il est généré. Nous avons ensuite analysé les différents mécanismes physiques, chimiques et de synergie ayant lieu lors d’une gravure. Nous avons enfin regardé les différentes contraintes liées à ce procédé.

Pour finir, nous avons présenté plus spécifiquement les deux techniques de gravure profonde du silicium utilisées de nos jours. La gravure cryogénique utilise de l’oxygène ajouté au SF_6 pour obtenir une passivation des flancs du profil et donc des gravure à fort facteur d’aspect, mais nécessite de travailler dans des conditions de basse température. Le procédé Bosch utilise des étapes alternées de gravure en plasma de SF_6 et de passivation des flancs en plasma de C_4F_8 . L’inhibition de la gravure latérale grâce aux étapes de passivation permet d’obtenir des gravures profondes anisotropes.

Dans le prochain chapitre seront présentées des approches de modélisation de procédés de gravure par plasma.

Bibliographie

- [1] J. Bardeen and W. H. Brattain, Phys. Rev. **74**, 230 (1948).
- [2] W. Shockley, *Semiconductor translating device*, United States patent no. 2,666,814 (1954).
- [3] J. Kilby, IEEE Trans. elec. devices **23**(7), 648 (1976).
- [4] www.itrs.net/.
- [5] S. Avertin, *Développement et caractérisation de procédés de gravure plasma de T.S.V (Through Silicon Via) pour l'Intégration Tridimensionnelle de Circuits Intégrés*, Ph.D. thesis, Université de Grenoble (2012).
- [6] R. Henry, IRE Trans. on Prod. Tech. **1**(1), 11 (1956).
- [7] Y. Akasaka and T. Nishimura, in *Int. Elec. Devices Meet.* (1986), vol. 32, p. 488.
- [8] www.electronicshub.com/through-silicon-vias-tsv-technology-smart-3d-ic-package-chip-integration/ (2012).
- [9] K. Vladimirova, *Nouveaux concepts pour l'intégration 3D et le refroidissement des semi-conducteurs de puissance à structure verticale*, Ph.D. thesis, Université de Grenoble (2012).
- [10] P. T. Docker, P. K. Kinnell, and M. C. L. Ward, J. Micromech. Microeng. **14**, 941 (2004).
- [11] C. Chang, Y.-F. Wang, Y. Kanamori, J.-J. Shih, Y. Kawai, C.-K. Lee, K.-C. Wu, and M. Esashi, J. Micromech. Microeng. **15**, 580 (2005).
- [12] P. J. Gilgunn and G. K. Fedder, J. Micromech. Microeng. **20**, 035021 (2010).
- [13] R. T. Howe and R. S. Muller, J. Electrochem. Soc. **130**, 1420 (1983).
- [14] www.radiolocman.com/review/article.html?di=147959 (2012).
- [15] C. Gorecki, Opto-elec. Rev. **9**(3), 248 (2001).
- [16] A. Grayson, R. Shawgo, A. Johnson, V., N. Flynn, L. Yawen, M. Cima, and R. Langer, IEEE proc. **92**(1), 6 (2004).

- [17] E. Nuxoll and R. Siegel, IEEE Eng. Med. Biol. **28**(1), 31 (2009).
- [18] R. Bogue, Assembly Autom. **31**(4), 309 (2011).
- [19] I. Langmuir, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **14**(8), 627 (1928).
- [20] M. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal Plasmas : Fundamental And Applications. Volume I* (Plenum Press, 1994).
- [21] W. Grove, Phil. mag. **5**, 203 (1853).
- [22] A. Hippel, Annalen der Physik (Bieblaetter) **80**, 672 (1926).
- [23] E. Lamar and K. Compton, Science (Washington DC, United States) **80**, 541 (1934).
- [24] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, and R. Shimizu, Radiation Effects **57**(1-2), 15 (1981).
- [25] T. Chevolleau, P. Tessier, C. Cardinaud, and G. Turban, J. Vac. Sci. Technol. A **15**(3), 1263 (1997).
- [26] J. W. Coburn and H. F. Winters, J. Vac. Sci. Technol. **16**(2), 391 (1979).
- [27] G. Marcos, *Simulation numérique par méthode Monte Carlo de la gravure du silicium en plasma fluoré. Etude du rôle de l'oxygène dans la passivation. Comparaison avec des résultats expérimentaux.*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (2002).
- [28] S. Aachboun, P. Ranson, C. Hilbert, and M. Boufnichel, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 1848 (2000).
- [29] K. E. Bean, IEEE Trans. elec. devices **25**(10), 1185 (1978).
- [30] S. Tachi, K. Tsujimoto, and S. Okudaira, Appl. Phys. Lett. **52**(8), 616 (1988).
- [31] J. W. Bartha, J. Greschner, M. Puech, and P. Maquin, Microelec. Eng. **27**, 453 (1995).
- [32] S. Aachboun and P. Ranson, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 2270 (1999).
- [33] G. Craciun, M. A. Blauw, E. van der Drift, P. M. Sarro, and P. J. French, J. Micromech. Microeng. **12**, 390 (2002).

- [34] M. Boufnichel, *Gravure profonde cryogénique du silicium dans un réacteur ICP utilisant une chimie SF₆/O₂. Application pour la mise au point d'un procédé d'isolation électrique sur plaquette SOI*, Ph.D. thesis, Université d'Orléans (2002).
- [35] F. Laermer and A. Schilp, *Method of anisotropically etching silicon*, German patent no. 5,501,893 (March 1996).
- [36] F. Laermer, A. Schilp, K. Funk, and M. Offenbergh, in *IEEE Int. Conf. on MEMS* (1999), pp. 211–216.
- [37] M. A. Blauw, T. Zijlstra, and E. van der Drift, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**(6), 2930 (2001).
- [38] M. Boufnichel, S. Aachboun, F. Grangeon, P. Lefaucheux, and P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 1508 (2002).
- [39] C. J. D. Craigie, T. Sheehan, V. Johnson, S. Burkett, A. Moll, and W. Knowlton, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**(6), 2229 (2002).
- [40] A. Blauw, E. van der Drift, G. Macros, and A. Rhallabi, *J. Appl. Phys.* **94**, 6311 (2003).
- [41] R. Abdolvand and F. Ayazi, *Sensors and Actuators A* **144**, 109 (2008).
- [42] S. C. Chen, Y. C. Lin, J. C. Wu, L. Horng, and C. H. Cheng, *Microsyst. Technol.* **13**(5-6), 465 (2007).
- [43] X. Wang, W. Zeng, G. Lu, O. L. Russo, and E. Eisenbraun, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**(4), 1376 (2007).

CHAPITRE II

Modélisation de la gravure

Jusqu'à présent, l'optimisation des procédés de fabrication des circuits intégrés, en particulier le procédé de gravure, est souvent fondée sur le processus de type essai-erreur qui est coûteux en termes de temps et d'argent. La course à la miniaturisation des dispositifs électroniques imposée par la feuille de route (ITRS) [1] a fait émerger une nouvelle démarche d'optimisation des procédés de gravure. Il s'agit d'associer aux processus de type essai-erreur des outils de modélisation et de simulation numériques. Dans le cas de la gravure des matériaux par plasma, l'élaboration d'un modèle complet qui peut être représenté comme une boîte noire avec des entrées, représentant les paramètres "machine", et des sorties, représentant des résultats de gravure, reste un défi majeur (figure II.1). En effet, l'élaboration de modèles performants, qui simulent parfaitement l'étape de gravure, nécessite la maîtrise d'une multitude de phénomènes physico-chimiques aussi bien dans le plasma qu'à la surface des matériaux gravés. La réalisation d'un simulateur tenant compte des processus complets de gravure est très difficile vu la complexité et la variété de ces phénomènes.

Il existe de nombreux modèles permettant de simuler un plasma. Certains modèles considèrent les plasmas comme des fluides en mouvement [2–8], d'autres approches s'appuient sur des méthodes particulières [9]. Il existe également différentes

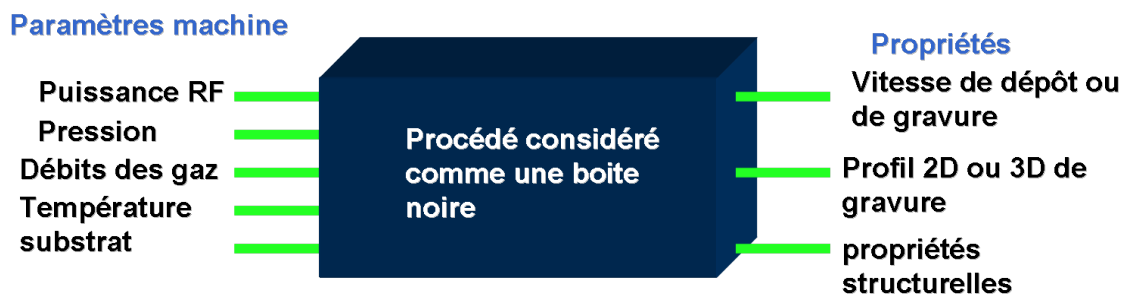


FIGURE II.1 – Simulation complète d'un procédé de gravure par plasma.

techniques permettant de simuler l'évolution d'une surface soumise à ce plasma. Tous ces modèles ont des avantages et inconvénients en fonction des conditions expérimentales de création du plasma (pression, puissance, gaz...) ainsi qu'en fonction de la précision du modèle et de son temps de calcul. Dans cette partie, différentes approches sont présentées et analysées.

1 Modèles de plasma

Cette première section s'intéresse à la modélisation des phénomènes électromagnétiques et cinétiques d'un plasma de gravure en fonction des paramètres "machine" et du type de réacteur utilisé. Ils vont de modèles moyennés dans l'espace caractérisés par leur simplicité à mettre en œuvre et leur rapidité d'exécution, aux modèles tri-dimensionnels complexes utilisant des approches particulières.

1.1 Equation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann permet le calcul des fonctions de distribution de chaque espèce à l'intérieur du plasma en fonction des sections efficaces de collision et du transport des espèces chargées à l'intérieur du plasma [10, 11], et notamment les fonctions de distribution en énergie des électrons (EEDF) [12, 13]. Les différentes espèces du système (neutres ou chargées) se déplacent, entrent en collision, se créent et se perdent. À l'instant t donné, le nombre probable d'une espèce chargée $dn(\vec{r}, \vec{v}, t)$, se trouvant dans l'élément de volume $d\vec{r}$ situé autour du point $\vec{r}$ et animé d'une vitesse $\vec{v}$ variant dans l'élément de vitesse $d\vec{v}$ est défini par :

$$dn(\vec{r}, \vec{v}, t) = f(\vec{r}, \vec{v}, t) \times dr dv \quad (\text{II.1})$$

avec en coordonnées cartésiennes $dr = dx dy dz$, $dv = dv_x dv_y dv_z$, et $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ la fonction de distribution de l'espèce chargée dans l'espace des phases. La figure II.2 représente f dans l'espace des phases à une dimension.

La fonction $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ n'est pas mesurable. On peut en revanche mesurer la densité de l'espèce n en un point $\vec{r}$ de la décharge à l'instant t telle que :

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \quad (\text{II.2})$$

$f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ est définie avec des notions de probabilité. À chaque instant, elle dépend des vecteurs vitesse et position, $\vec{v}$ et $\vec{r}$, qui sont indépendants de l'espace des phases,

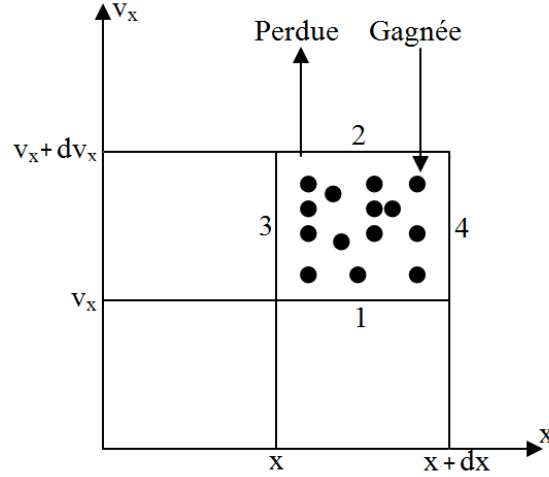


FIGURE II.2 – Illustration de la fonction de Boltzmann dans l'espace des phases à une dimension [14].

et obéit à l'équation de Boltzmann :

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f = \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_{coll} \quad (\text{II.3})$$

L'équation indique que la variation élémentaire df de la fonction $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ dans l'intervalle t et $t + dt$ se fait de manière continue dans l'espace des phases, et que ce sont les collisions représentées par $\left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_{coll}$ qui sont à l'origine de la modification du nombre de particules dans le volume élémentaire $dv \times dr$ de l'espace des phases. $\frac{df}{dt}$ est donc la somme des dérivées partielles de la fonction de distribution caractérisant la variation temporelle de f : $\frac{\partial f}{\partial t}$ au point $(\vec{r}, \vec{v})$, la variation spatiale due à la diffusion $\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f$ et la variation de f sous l'effet des forces extérieures $\frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f$.

La difficulté de résolution de l'équation de Boltzmann dépend de l'écriture plus ou moins complexe du terme de collisions ainsi que la plus ou moins grande complexité du terme de gauche de l'équation, c'est-à-dire du nombre de variables à considérer.

Le modèle de Boltzmann est souvent utilisé pour calculer les termes sources représentant les taux d'ionisation et de dissociation par impact électronique ainsi que les coefficients de transport en fonction du champ réduit $\frac{E}{N}$ en considérant l'approximation du champ local, où E est le champ électrique et N est la densité du gaz pour une pression p donnée. Dans ces conditions, l'équation de Boltzmann est résolue en

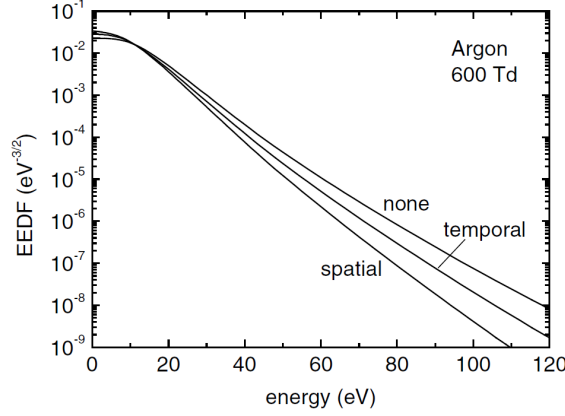


FIGURE II.3 – Fonction de distribution énergétique des électrons dans un plasma d'argon obtenues par la résolution de l'équation de Boltzmann [15].

supposant que le champ réduit est indépendant de l'espace, on parle alors de résolution ou modélisation $0D$, c'est-à-dire sans dimension. Le code est donc exécuté en faisant varier $\frac{E}{N}$. Ensuite, les termes sources et les coefficients de transport comme la mobilité des électrons, le coefficient de diffusion, etc. sont exprimés en fonction de $\frac{E}{N}$. L'ensemble de ces données pourrait être introduit comme des paramètres d'entrée dans un modèle fluide [15] couplé avec l'équation de Poisson qui permet cette fois-ci de calculer le champ électrique dans l'espace 1, 2 ou $3D$.

La figure II.3 présente les EEDFs issues du code de Boltzmann $0D$ dans un plasma d'argon développé par Hagelaar *et al* [15]. Trois méthodes ont ici été utilisées, avec différentes théories de croissance pour la densité électronique (spatiale, temporelle et nulle, prenant ainsi en compte les phénomènes d'ionisation et d'attachement). Il est montré que la variation de l'EEDF est faible, et qu'un modèle simplifié à densité électronique constante donne une bonne approximation dans le cas des décharges basse pression communes.

1.2 Modèles fluides

Le modèle fluide permet d'étudier le transport des particules chargées dans une décharge en considérant le plasma comme un ensemble de particules indiscernables [2–8], où les propriétés des particules chargées sont caractérisées par des grandeurs moyennes telles que les densités moyennes, la vitesse moyenne, l'énergie

moyenne, etc. Le modèle est fondé sur la résolution des équations de continuité, de transfert de la quantité de mouvement et de l'énergie couplées à l'équation de Poisson. Dans certains cas plus complexes, la résolution du champ électromagnétique d'une manière auto-cohérente nécessite le couplage des équations de transport avec les équations de Maxwell [16]. Il existe de nombreuses façons d'écrire ce système et de le résoudre. La solution reste cependant fortement dépendante des conditions aux limites du système, ainsi que des coefficients gouvernant les équations tels que les taux d'ionisation, les énergies seuils et les taux de collisions (et donc les collisions prises en compte).

Les premiers modèles fluides simplifiés étaient utilisés dès la fin des années 70 [17]. Nous allons voir une façon d'écrire un système d'équations pour la modélisation fluide d'un plasma. Ici, seuls les électrons et une espèce "ion positif" sont considérés, et les états métastables sont négligés. La géométrie est cylindrique avec deux variables d'espace r et z .

Les ions sont considérés isothermes et proches de la température des neutres. Leur mouvement est gouverné par les équations de continuité et de conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (n_i \vec{v}_i) + R_{iz} \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{\partial n_i \vec{v}_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (n_i \vec{v}_i^2) + \frac{e \vec{E} n_i}{m_i} - \frac{q T_i}{m_i} \vec{\nabla} n_i - n_i \nu_{iN} \vec{v}_i \quad (\text{II.5})$$

avec n_i la densité des ions, $\vec{v}_i$ leur vitesse, T_i leur température (en eV), m_i leur masse, ν_{iN} la fréquence des collisions ion-neutre, $\vec{E}$ le champ électrique, et R_{iz} le taux d'ionisation en volume dont le calcul est décrit plus bas (équation II.10).

Les électrons sont considérés sans inertie, avec une vitesse nette résultant des mouvements de diffusion et de dérive. La répartition de la puissance n'est pas uniforme, les électrons sont donc décrits par une température locale $T_e(r, z)$. Le mouvement des électrons est alors décrit par l'équation de continuité et de conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\vec{\Gamma}_e) + R_{iz} \quad (\text{II.6})$$

$$\frac{\partial 3n_e q \frac{T_e}{2}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{Q}_e - e\vec{\Gamma}_e \cdot \vec{E} + P_{ext} - P_{coll} \quad (\text{II.7})$$

Avec $\vec{\Gamma}_e$ le flux d'électrons et $\vec{Q}_e$ le flux d'énergie des électrons :

$$\vec{\Gamma}_e = -n_e \mu_e \vec{E}_e - \frac{1}{m_e \nu_{eN}} \vec{\nabla} (n_e q T_e) \quad (\text{II.8})$$

$$\vec{Q}_e = \frac{5}{2} \vec{\Gamma}_e q T_e - \frac{5}{2} \frac{n_e q T_e}{m_e \nu_{eN}} \vec{\nabla} (q T_e) \quad (\text{II.9})$$

où n_e est la densité électronique, m_e la masse des électrons, μ_e leur mobilité, ν_{eN} la fréquence de collisions électron/neutre, P_{ext} la puissance externe appliquée et P_{coll} la perte de puissance en volume due aux collisions.

Le taux d'ionisation est exprimé comme une fonction de la température électronique :

$$R_{iz}(T_e) = n_e n_n K_{iz}(T_e) = n_e n_n \sigma_{iz} v_e e^{-\frac{\varepsilon_{iz}}{q T_e}} \quad (\text{II.10})$$

avec ε_{iz} l'énergie seuil d'ionisation et v_e la vitesse thermique moyenne telle que :

$$v_e = \sqrt{\frac{8qT_e}{\pi m_e}} \quad (\text{II.11})$$

La perte d'énergie des électrons due aux collisions en volume est supposée venir des processus d'ionisation, d'excitation, et de pertes élastiques. Bien que les pertes dues aux excitations des neutres aux états métastables soient prises en compte, les atomes métastables ne sont pas suivis par la suite. On peut alors exprimer les pertes collisionnelles en volume :

$$P_{coll} = n_e n_n \sum_j K_j \varepsilon_j \quad (\text{II.12})$$

On somme sur les quatre types de collisions, ε_j est l'énergie perdue pour une collision de type j et K_j s'exprime de la même manière que pour l'ionisation (équation II.10), à l'exception des collisions élastiques pour lesquelles :

$$K_{el} = \sigma_{el} v_e \text{ et } \varepsilon_{el} = \frac{2m_e}{m_n} q T_e \quad (\text{II.13})$$

Les équations II.4, II.5, II.6 et II.7 sont ensuite couplées à l'équation de Poisson

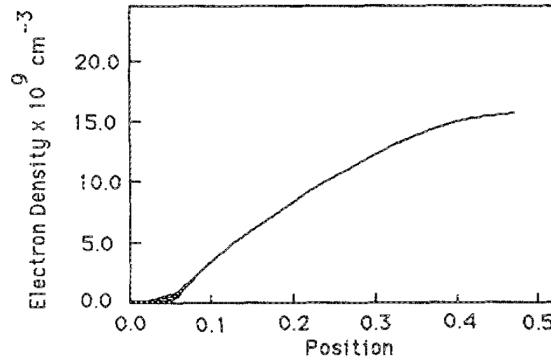


FIGURE II.4 – Profil en une dimension de la densité électronique obtenu par un modèle fluide pour un plasma d’oxygène [4].

liant la densité de charges au champ électrostatique pour fermer le système :

$$\varepsilon_0 \Delta V = e(n_e - n_i) \quad (\text{II.14})$$

Pour résoudre le système, il faut déterminer les sections efficaces et énergies seuil des différentes collisions (ionisations et excitations), ainsi que les conditions aux limites en termes de densité et température électroniques et ioniques ainsi que du potentiel plasma. On peut alors calculer les profils 1D, 2D voire 3D du système.

L’équipe de Graves *et al.* [4] ont par exemple pu calculer le profil 1D de la densité électronique dans un plasma d’oxygène (figure II.4). Le profil a ici été calculé à 4 temps différents au cours de la période radio-fréquence. On remarque que seule la gaine (position entre 0 et 0.05 sur la figure) est impactée et que la densité électronique est constante en fonction du temps.

Des modèles plus complexes ont été développés, tantôt prenant en compte l’aspect temporel de l’apport en énergie Radio-fréquence [18], tantôt couplant le système aux équations de Maxwell pour une résolution auto-cohérente du champ électromagnétique [16]... La figure II.5 présente le profil du champ électrique obtenu par l’équipe de Makabe *et al.* [18] pour leur simulation fluide en 2 dimensions d’un plasma d’argon. On y remarque la forte variation spatiale et temporelle du champ au niveau de la gaine (a) mais aussi l’impact de l’apport radio-fréquence en énergie par la faible oscillation du champ au milieu du plasma (b).

Des modèles fluides couplés à des modèles cinétiques des neutres ont également

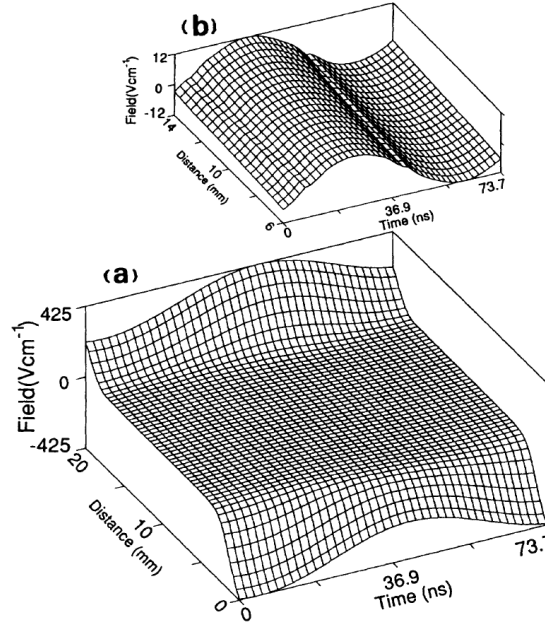


FIGURE II.5 – Profil spatio-temporel du champ électrique obtenu par un modèle fluide pour un plasma d'argon [18]. (a) : profil global, (b) : profil zoomé au centre du plasma.

été développés [19] (on parle de modèles hybrides). Le couplage reste cependant faible ; il se limite à déterminer à partir du modèle fluide les termes sources comme les profils spatiaux des taux d'ionisation, de dissociation et d'excitation qui sont par la suite injectés dans le modèle cinétique des neutres comme des données d'entrée [19].

Conclusion

Les modèles fluides permettent une description 1D ou 2D (voire 3D) d'un plasma et dans une certaine mesure de sa gaine. Ces modèles sont basés sur une résolution numérique des équations de transport couplées aux équations électromagnétiques en considérant le plasma comme un fluide. Dans la plupart des cas, les modèles fluides se contentent de n'étudier que le transport des espèces chargées sans se préoccuper de celui des espèces neutres, et permettent donc difficilement de suivre les espèces séparément. Les modèles fluides sont adaptés à la description de plasmas à hautes pressions voire pression atmosphérique et demandent un grand paramétrage. La précision et le temps de calcul sont dépendants de la finesse du maillage.

1.3 Modèles Particle In Cell - Monte-Carlo Collision (PIC-MCC)

La description du modèle PIC-MCC qui suit est tiré des recherches de Birdsall [9], Vahedi *et al.* [20–23], Surendra *et al.* [24,25] et Kanzari [26]. Des modèles PIC-MCC ont également été développés dans [27–30].

1.3.1 Particle in Cell

La méthode PIC (Particle In Cell) consiste à discrétiser l'espace du plasma en cellules composant une grille. Le nombre de particules à modéliser pour représenter le plasma est grandement réduit par rapport à une méthode particulaire. Seule une proportion des particules est suivie dans le domaine spatio-temporel. Ceci veut dire que chaque particule prise en compte représente une fraction de densité réelle, d'où l'appellation de super-particules. Sous l'action des forces extérieures, ces super-particules évoluent dans le temps. Leur suivi est assuré par la résolution de l'équation de Newton. Dans le cas d'un plasma où les particules chargées sont soumises au champ électrique d'excitation, on résout l'équation de Poisson pour calculer la distribution spatiale du champ électrique. On intègre ensuite les équations de mouvement entre deux chocs, et on résout ainsi le déplacement de chaque super-particule individuellement. Pour un ensemble de super-particules suffisamment grand, le comportement du modèle reflète le comportement réel du plasma.

Dans le cas d'un modèle PIC à une dimension (découpage d'un axe en N segments), on peut écrire les équations du potentiel et du mouvement :

$$\Delta\Psi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \Rightarrow \frac{\Psi_{i-1} - 2\Psi_i + \Psi_{i+1}}{\Delta x^2} = \frac{\rho_i}{\varepsilon} \quad (\text{II.15})$$

$$m \frac{\vec{v}_{t+1} - \vec{v}_t}{\Delta t} = q\vec{E}_t \quad (\text{II.16})$$

Ψ_i est le potentiel et ρ_i la densité de charge au point i de la grille, $\vec{E}_t$ le champ électrique, $\vec{v}_t$ la vitesse de la super-particule à l'instant t , et m sa masse.

Pour résoudre un plasma en deux dimensions, on introduit un maillage 2D.

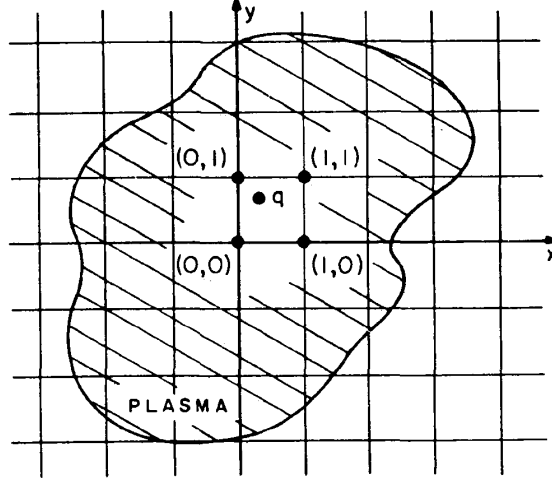


FIGURE II.6 – Exemple de grille 2D pour un modèle PIC [9].

Chaque particule se voit attribué une charge (ou un poids) qui permet le calcul des densités de charge et de courant aux nœuds de la grille (Figure II.6)

Ces densités sont utilisées comme termes sources pour résoudre les équations de Maxwell pour les champs électromagnétiques, puis les particules sont déplacées selon :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right) \quad (\text{II.17})$$

La résolution du système se fait selon le schéma figure de la II.7.

1.3.2 Monte-Carlo Collisions

Les processus de collision entre les super-particules et les molécules du gaz sont gérés par un modèle Monte-Carlo Collisions (MCC).

On considère que l'espèce s possède N types de collisions possibles avec les autres espèces. L'énergie cinétique de la $i^{\text{ème}}$ particule de l'espèce incidente s est donnée par :

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m_s v_i^2 = \frac{1}{2} m_s (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) \quad (\text{II.18})$$

Cette énergie est nécessaire pour calculer la section efficace de collision. La section efficace totale de collision est la somme :

$$\sigma_T(\varepsilon_i) = \sigma_1(\varepsilon_i) + \dots + \sigma_N(\varepsilon_i) \quad (\text{II.19})$$

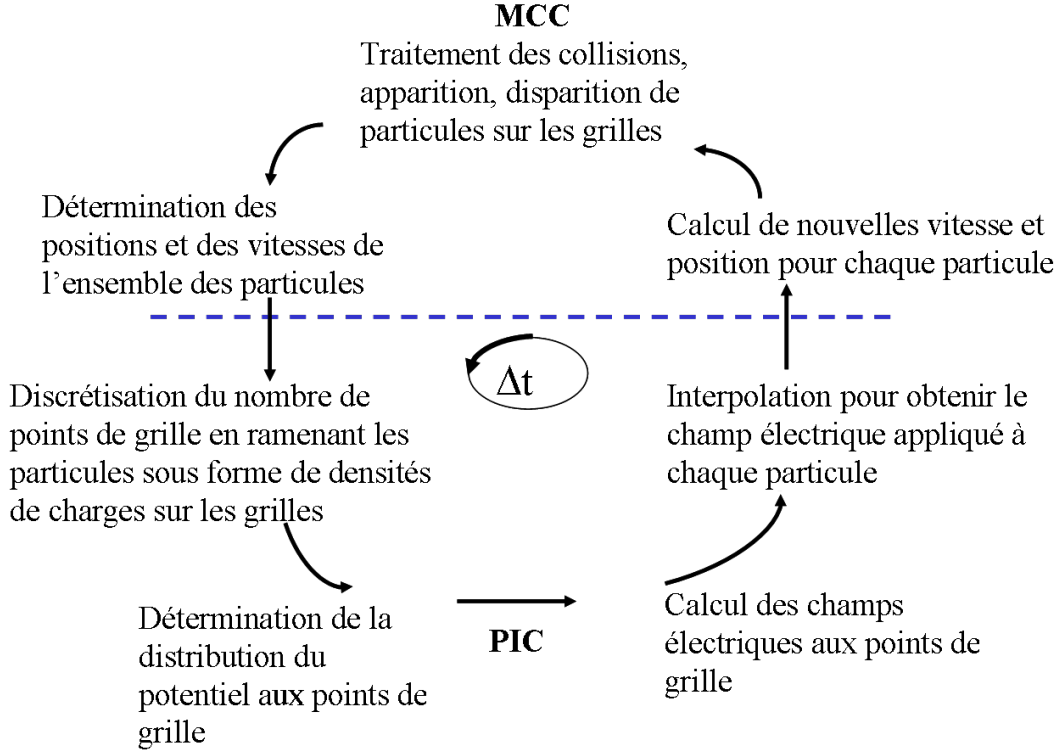


FIGURE II.7 – Séquençage de la résolution d'un modèle PIC-MCC.

où $\sigma_j(\varepsilon_i)$ est la section efficace du $j^{\text{ème}}$ type de collision entre l'espèce s et les particules du gaz pour $1 \leq j \leq N$. La probabilité de collision est calculée en fonction de la distance parcourue à chaque pas de temps $\Delta s_i = \Delta t v_i$:

$$P_i = 1 - e^{-\Delta s_i \sigma_T(\varepsilon_i) n_t(x_i)} \quad (\text{II.20})$$

où $n_t(x_i)$ est la densité locale de l'espèce cible à la position de la i -ème particule.

Pour déterminer s'il y a collision, on tire un nombre aléatoire uniforme entre 0 et 1. S'il est inférieur à P_i , il y a collision. Un autre nombre aléatoire est alors tiré pour déterminer le type de collision. Après résolution de la collision, le nouvel angle de diffusion et la nouvelle énergie de l'espèce sont déterminés.

Les collisions sont censées se produire dans l'intervalle de temps $[t, t + \Delta t]$ à l'emplacement de la $i^{\text{ème}}$ particule $x_i(t)$. Dans un modèle PIC, les vitesses $v_i(t + \Delta t)$ sont déterminées en résolvant l'équation de Newton à chaque pas Δt . P_i a donc un bruit numérique comparable à l'erreur de troncature locale du modèle PIC. Ainsi,

la précision définie par le maillage du PIC n'est pas influencée par le modèle MCC.

Le pas de temps Δt détermine la fréquence de test pour les collisions et a donc une influence sur la précision du modèle de collision. Pour tout Δt fini, la probabilité P_i est inférieure à 1. Par exemple, pour une collision de type diffusion électronique, l'énergie de l'électron diffusée reste à peu près constante. La probabilité qu'il y ait n collisions pendant un pas temporel est donc quasiment égale à P_i^n . Comme le modèle MCC ne prévoit qu'une collision par Δt , l'erreur générée, que l'on définit comme étant le nombre de collisions manquées sur un pas de temps, s'écrit :

$$r \approx \sum_{k=2}^{\infty} P_i^k = \frac{P_i^2}{1 - P_i} \quad (\text{II.21})$$

Si l'on désire une erreur inférieure à 1%, il nous faut $P_i < 0.095$, c'est-à-dire que le pas de temps doit être défini tel que $\Delta s_i \sigma_T(\varepsilon_i) n_t(x_i)$ (équation II.20) soit inférieur ou égal à 0.1.

Ce schéma est compatible avec le modèle PIC car les positions et vitesses des particules sont calculées à chaque pas de temps. Cependant, il paraît évident que calculer les probabilités de collisions pour chaque particule et à chaque intervalle de temps demanderait un temps de calcul numérique conséquent car il faudrait regarder l'énergie cinétique de chaque particule. Ceci peut être évité en choisissant une fréquence de collision ν' constante telle que :

$$\nu' = \max_{x, \varepsilon} (n_t \sigma_t v) = \max_x (n_t) \max_{\varepsilon} (\sigma_t v) \quad (\text{II.22})$$

En fait, il est ici introduit un nouveau type de collision telle que la fréquence de collision totale $v_i \sigma_T(\varepsilon_i) n_t(x_i)$ soit constante (figure II.8). Ce procédé est appelé méthode des collisions nulles [22, 23] car il n'y a aucune interaction réelle.

On peut alors définir la fraction maximale du nombre total de particules de la simulation qui subissent une collision nulle :

$$P_{null} = 1 - e^{-\nu' \Delta t} \quad (\text{II.23})$$

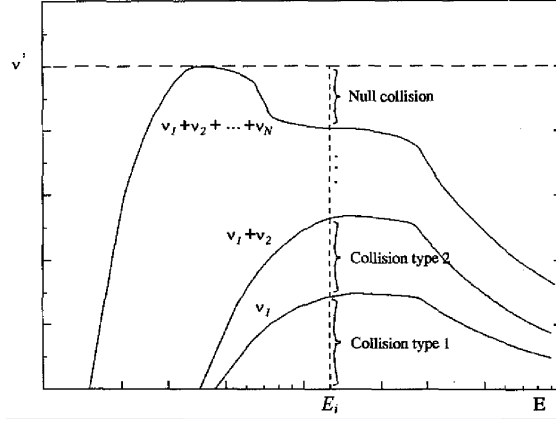


FIGURE II.8 – Représentation de la fréquence de collision totale en fonction de l'énergie. L'ajout de la *null collision* donne une fréquence de collision totale constante [22].

Les particules qui entrent en collision sont choisies aléatoirement (en éliminant les duplicatas) et le type de collision qu'elles subissent est défini à l'aide d'un nombre aléatoire R :

$$\begin{aligned}
 R &\leq \frac{\nu_1 \varepsilon_i}{\nu'} && \text{(Collision 1)} \\
 \frac{\nu_i \varepsilon_i}{\nu'} < R &\leq \frac{\nu_1 \varepsilon_i + \nu_2 \varepsilon_i}{\nu'} && \text{(Collision 2)} \\
 &\vdots && \\
 \sum_{j=1}^N \frac{\nu_j \varepsilon_i}{\nu'} < R &&& \text{(Collision null)}
 \end{aligned} \tag{II.24}$$

L'efficacité de cette méthode dépend de P_{null} . Cette méthode requiert uniquement $N_s P_{null}$ évaluations de P_i contre N_s pour la méthode classique dans le cadre d'un système à N_s particules. Le gain en temps de calcul peut être significatif en considérant des P_{null} typiques de l'ordre de 10^{-2} .

La figure II.9 montre des résultats obtenus par le modèle PIC développé par Kanzari *et al.* [26]. L'évolution axiale de la densité électronique d'un plasma d'argon produit dans un réacteur Hélicon y est représentée. Le profil axial de densité électronique n_e a été calculé en utilisant le modèle PIC [26] pour deux configurations de champ magnétique statique. La première configuration ne considère qu'un seul solénoïde autour de la source du réacteur (type I) alors que la deuxième prend en compte un deuxième solénoïde autour de la chambre de diffusion (type II). Le

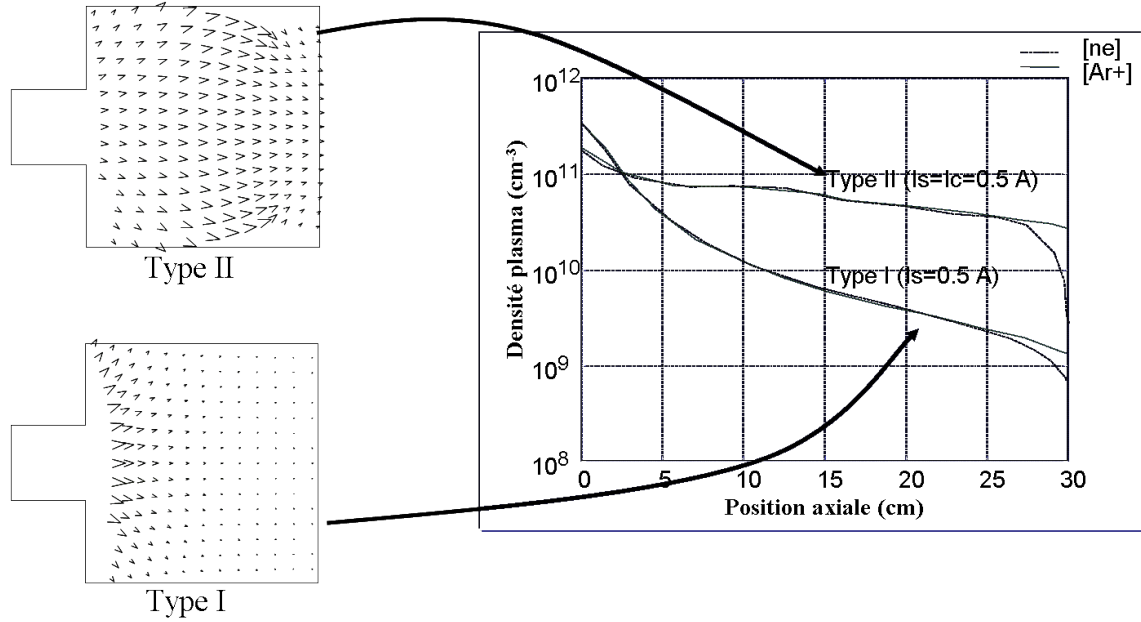


FIGURE II.9 – Résultats issus d'un modèle PIC [26], densité électronique en fonction de la position, axiale dans un réacteur hélicon en plasma d'argon.

résultat de la simulation montre clairement le rôle du confinement du plasma, grâce à la présence de deux solénoïdes, dans l'augmentation de la densité électronique n_e , mais aussi l'amélioration de l'uniformité du plasma.

Conclusion

Les modèles PIC-MCC permettent une simulation 3D de plasmas, gaine comprise. Leur précision est dépendante de la taille des super-particules ainsi que des schémas réactionnels pris en compte. L'approche PIC-MCC se prête bien aux conditions de faible pression. Cependant, malgré des techniques de modélisation pour réduire les temps de calculs, la résolution des différentes collisions à chaque nœud de la grille rend la méthode très lourde. Pour obtenir des résultats dans des temps convenables, il est nécessaire de sacrifier de nombreuses réactions, ce qui peut être pénalisant pour des plasmas plus complexes que l'argon.

1.4 Modèles cinétiques globaux

Le modèle cinétique global permet d'étudier la composition chimique dans une décharge plasma. Il est fondé sur la résolution des équations de bilan de masse cou-

plées aux équations de bilan de puissance et de neutralité de charges. L'approche consiste à supposer que la densité d'espèces prises en compte dans le schéma réactionnel est spatialement uniforme [31–34]. À l'aide des différentes équations cinétiques entre espèces et à la surface, on calcule l'évolution de la densité de chaque espèce jusqu'à l'atteinte de l'état stationnaire du système. Les équations de neutralité et de bilan de puissance permettent de fermer le système. Les paramètres d'entrée du modèle cinétique global sont la géométrie du réacteur, les débits des gaz, la puissance et la pression. Les paramètres de sortie sont les densités et flux d'espèces prises en compte (neutres et ions) ainsi que la température et la densité électronique. La précision du modèle dépend du nombre de réactions prises en compte dans le schéma réactionnel et de l'exactitude des sections efficaces qui y sont associées.

La description moyennée dans l'espace du plasma fait que les phénomènes de dépendance géométrique ne sont pas mesurables. Ce modèle ne donne pas non plus d'information sur le comportement de la gaine et du transport des ions. Cependant, il a l'avantage d'avoir des temps de simulation courts et de donner des renseignements précis sur chaque espèce neutre, ionique voire excitée. Ce modèle permet une bonne approximation pour le calcul des densités d'espèces et leur flux à la surface, notamment dans les plasmas basse-pression où le comportement des particules correspond mieux aux hypothèses.

Des simulations cinétiques 0D de plasmas de SF_6/Ar ont par exemple été réalisées par Lallement *et al.* [35]. Sur la figure II.10 on peut voir l'évolution de la densité électronique en fonction de la puissance. Ici, la valeur de la constante de vitesse de la réaction de dissociation $SF_6 + e \Rightarrow SF_5 + F + e$ est divisée (triangles) ou multipliée (carrés) par deux par rapport à sa valeur de départ (cercles). On peut donc voir l'influence de la constante cinétique de cette principale réaction de dissociation de la molécule de SF_6 .

Conclusion

Les modèles cinétiques globaux permettent de déterminer la composition chimique d'un plasma moyennée dans l'espace. Ils peuvent prendre en compte un grand

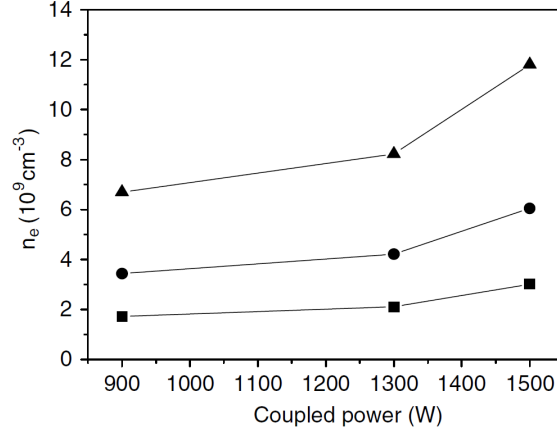


FIGURE II.10 – Evolution de la densité électronique en fonction de la puissance pour trois valeurs de k_1 [35]. $P = 10$ mTorr et $Q_{SF_6} = 40$ sccm.

nombre d'espèces neutres, ioniques et excitées. Faciles à mettre en œuvre, leur difficulté réside dans l'obtention du schéma réactionnel. Ces modèles étant 0D, ils sont adaptés à la simulation de plasmas basse pression où leur comportement fluide impacte moins leur composition. Le modèle global est un des modules intégré dans l'approche multi-échelle que nous avons développée. Une description détaillée du modèle est prévue au chapitre III.

2 Modèles de gravure

Les premiers modèles de gravure qui ont été développés par Mayer et Barker [36] et Zawaideh et Kim [37, 38] sont des modèles phénoménologiques permettant de quantifier le phénomène de synergie de gravure entre les ions et les neutres. La prise en compte des phénomènes engendrés par l'évolution du profil durant le processus de gravure a rendu difficile l'imagination d'un modèle universel paramétrable selon le type de plasma et de matériau gravé. C'est ainsi que plusieurs approches de modélisation des processus d'interaction plasma/surface pour la gravure ont vu le jour dans les années 90 [39–45]. Chaque catégorie de modèles sera utilisée selon le type de phénomènes que l'on souhaite observer. D'autre part, des simulateurs de gravure qui proposent une approche de modélisation complète du procédé de gravure, en particulier la prédiction des profils de gravure 2D voire 3D en fonction des conditions opératoires, furent réalisés [44–50]. Ces simulateurs restent limités à la gravure des matériaux standards comme SiO_2 , Si , InP et $GaAs$.

Les différents modèles sont basés sur des approches particulières de type dynamique moléculaire et Monte-Carlo Cinétique à l'échelle atomique, ou bien sur des approches macroscopiques où les surfaces gravées sont représentées par des fonctions topologiques ou selon une discrétisation cellulaire. La fiabilité de ces méthodes est tributaire de la précision de la cinétique de gravure et de la représentation de l'ensemble des mécanismes d'interaction plasma/surface. C'est ainsi que différentes approches de modélisation du déplacement d'une surface gravée à travers un masque ont été développées ces dernières années.

2.1 Méthodes à l'échelle atomique (ou microscopique)

2.1.1 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (*Molecular dynamics* ou MD) permet de simuler l'évolution d'un système à l'échelle atomique. Elle permet plus spécifiquement de simuler l'évolution d'une surface soumise à un flux d'espèces ioniques [51–53]. Il s'agit de résoudre les interactions entre atomes en leur appliquant les principes de la mécanique classique. Les atomes interagissent selon une fonction d'énergies potentielles U . Ainsi, la force s'appliquant à chaque atome correspond au gradient de cette énergie potentielle par rapport à la position de l'atome ($\vec{f}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U$). Les atomes sont ensuite déplacés selon l'équation de Newton $\vec{f}_i = m_i \vec{a}_i$. Pour chaque pas de temps, les atomes sont déplacés et U est recalculée. La difficulté de ce type de modèle réside non pas dans la résolution des déplacements mais dans l'écriture de l'énergie potentielle. Il existe de nombreux formalismes pour l'écriture de U selon les matériaux. Par exemple, le potentiel peut s'exprimer sous la forme [52] :

$$U = \sum_{i < j} v_2(i, j) + \sum_{i < j < k} v_3(i, j, k) \quad (\text{II.25})$$

v_2 est le terme d'interactions à deux corps i et j et s'écrit :

$$v_2(i, j) = g(i, j) A_{ij} \left(B_{ij} r_{ij}^{-p_{ij}} - r_{ij}^{-q_{ij}} \right) \exp \left[\frac{C_{ij}}{r_{ij} - a_{ij}} \right] \quad (\text{II.26})$$

si $r_{ij} < a_{ij}$ et $v_2(i, j) = 0$ sinon, avec r_{ij} la distance entre les atomes i et j ($r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$). Le potentiel à trois corps peut s'écrire :

$$v_3(i, j, k) = h_{jik}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h_{ijk}(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h_{ikj}(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (\text{II.27})$$

Une formulation des différents paramètres pour les interactions Si-F a été donnée par Weber *et al.* [54].

Généralement, dans les simulations MD, le système à graver est composé d'un nombre fini de couches atomiques et utilise des conditions aux limites périodiques

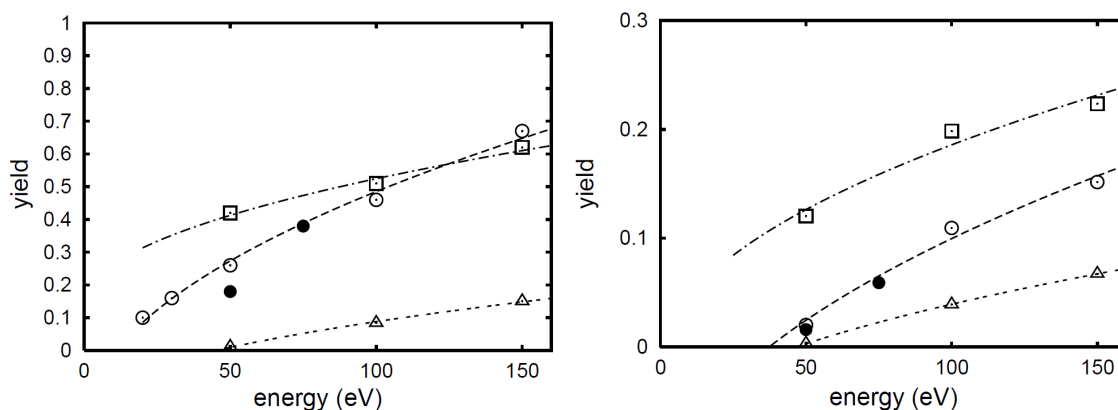


FIGURE II.11 – Coefficients de pulvérisation du silicium (gauche) et du SiO_2 (droite) soumis aux ions Cl^+ (○), F^+ (□) et Ar^+ (△) [52].

aux frontières. Les atomes sont disposés selon la forme cristalline du matériau sans défauts de surface. Les ions arrivant sont ensuite positionnés aléatoirement au dessus de la surface et arrivent avec une énergie définie et souvent selon un angle normal.

La dynamique moléculaire a par exemple permit à Hamaguchi *et al* de calculer les coefficients de pulvérisation du silicium (figure II.11) et du SiO_2 (figure II.11) soumis aux ions Cl^+ , F^+ et Ar^+ en fonction de l'énergie incidente des ions [52]. Nous notons la différence d'échelle et donc la plus difficile pulvérisation du SiO_2 .

Conclusion

Les modèles MD permettent le calcul de coefficients de pulvérisation et les vitesses de gravure dans le cas de RIE (Reactive Ion Etching) mais peuvent difficilement prendre en compte les phénomènes d'adsorption et désorption spontanés d'une gravure chimique. Ce sont de plus des modèles très longs en temps de calcul. Ils permettent une description très détaillée des phénomènes de pulvérisation mais ne sont pas adaptés à la simulation globale d'un procédé de gravure.

2.1.2 Monte-Carlo Cinétique

Le modèle Monte-Carlo cinétique est un modèle de type probabiliste. Toutes les interactions sont gérées par des tirages aléatoires. La surface est définie à l'échelle atomique selon la cristallinité du matériau et en prenant des conditions aux limites périodiques. La probabilité des différents processus i (adsorption, désorption ou mi-

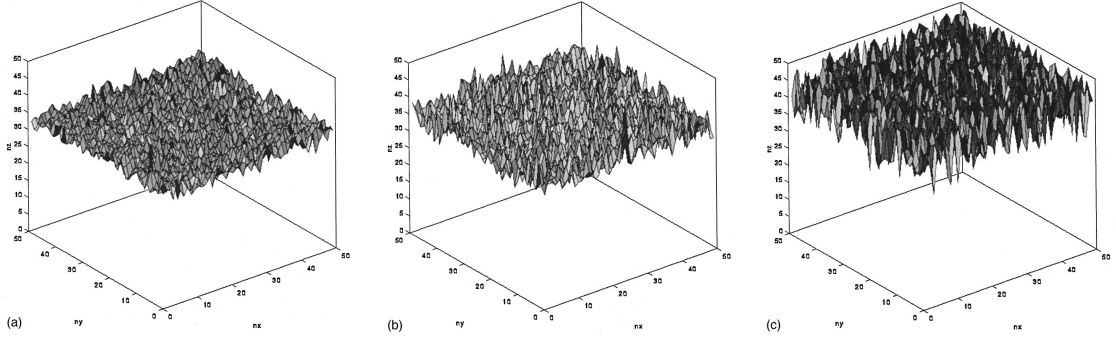


FIGURE II.12 – Topologie de la surface de l'InP après une gravure en plasma CH_4/H_2 pour $P_a(CH_3) = 0.1$ (a), 0.05 (b) et 0.01 (c) [46].

gration) est calculée en fonction de leur énergie de surface associée en considérant des lois d'Arrhenius [55] :

$$P_{i,j} = \frac{\exp\left(\frac{-E_{i,j}}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{-E_{ads,j}}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-E_{des,j}}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-E_{mig,j}}{k_B T}\right)} \quad (\text{II.28})$$

où $E_{ads,j}$, $E_{des,j}$ et $E_{mig,j}$ sont respectivement les énergies d'adsorption, de désorption et de migration sur le site j .

Les sites j formés à la surface peuvent désorber ou être pulvérisés. Le coefficient de pulvérisation est donné par [55] :

$$Y_j = \alpha_j A \sqrt{E_{ion}} \quad (\text{II.29})$$

Le coefficient α est le facteur de modulation du coefficient de pulvérisation selon la nature du site (Si , SiF , SiF_2 ...).

En 1999, Houlet *et al* ont simulé une gravure de l'InP en plasma CH_4/H_2 [46]. Il ont par exemple pu analyser la rugosité de la surface en fin de gravure (figure II.12) et la vitesse de gravure (figure II.13) en fonction de la probabilité de chimisorption du CH_3 .

Conclusion

Les modèles Monte-Carlo Cinétique permettent de prendre en compte plusieurs

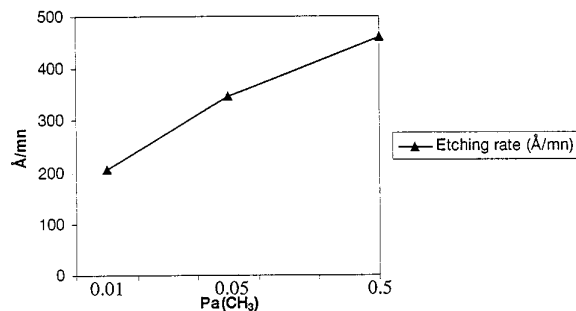


FIGURE II.13 – Évolution de la vitesse de gravure de l’InP en fonction de $P_a(CH_3)$ [46].

processus de surface à l’échelle atomique. La résolution des phénomènes de manière probabiliste permet de prendre en compte une physico-chimie de gravure précise. Cependant, il est alors nécessaire de connaître précisément les mécanismes de la gravure simulée. De plus, la gravure étant résolue particule après particule, la simulation d’un procédé complet de gravure nécessiterait un temps de calcul considérable.

2.1.3 Méthode cellulaire Monte-Carlo

L’approche cellulaire est basée sur une représentation statistique du matériau à graver. Elle est considérée comme une méthode de compromis entre les approches atomiques de types dynamique moléculaire [56, 57] ou Ab Initio [58] et les méthodes géométriques microniques [39, 47–50, 59].

Ce modèle est fondé sur une représentation du matériau en cellules régulières appelées super-sites [60–63]. La figure II.14 présente la structure initiale d’une tranchée à graver à travers un masque. L’ensemble du domaine, c’est à dire le matériau, le masque et le vide, est discrétisé en cellules régulières de côté δ . Chaque cellule représente un nombre réel d’atomes de la même espèce et est identifiée par un code qui peut être soit de type entier soit de type caractère. Les phénomènes de gravure par plasma sont traités en utilisant la méthode de Monte-Carlo où l’ensemble des phénomènes d’interaction plasma/surface est introduit d’une manière probabiliste. Les espèces chimiquement actives issues du plasma prises en compte dans le modèle sont tirées d’une manière aléatoire à partir d’un plan fixe situé juste au dessus de la structure à graver. La probabilité de sélectionner une espèce donnée dépend de sa

fraction du flux par rapport au flux total. La trajectoire de la particule est suivie d'une manière rectiligne jusqu'à ce qu'elle atteigne au moins un site (une cellule) non vide. Ensuite, un des sites adjacents est sélectionné afin de réagir ou non avec la particule. Selon le type d'espèces interagissant avec le site, différents processus de surface peuvent avoir lieu : si la particule est une espèce neutre, elle peut soit s'adsorber soit se réfléchir. Dans le cas d'une adsorption, le site change de nature, d'un point de vue algorithmique, ceci se traduit par un changement du code qui lui est associé. Un deuxième tirage aléatoire est effectué pour sonder si le nouveau site pourrait désorber ou non. La gravure chimique est donc un processus de désorption de site adsorbé. Elle peut avoir lieu quand le site se transforme en une molécule volatile qui peut se détacher de la surface par simple effet thermique.

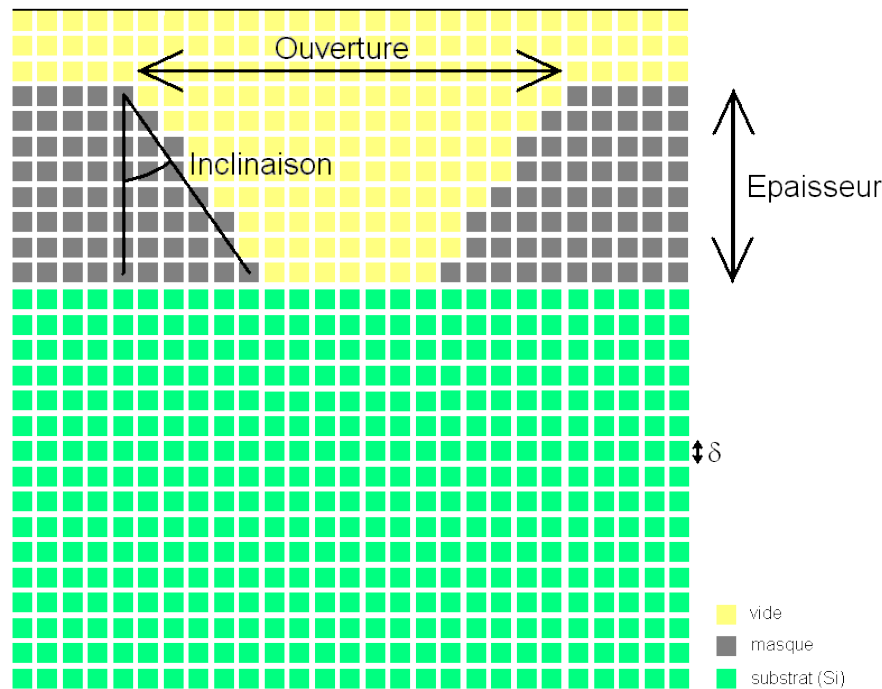


FIGURE II.14 – Etat initial d'une surface 2D en simulation cellulaire Monte-Carlo.

Dans le cas où la particule est un ion, des tirages de sa position mais surtout de sa direction et de son énergie sont effectués. Ces deux dernières dépendent des fonctions de distribution énergétiques et angulaires des ions, qui sont déterminées à partir d'une modélisation des phénomènes de transport des ions traversant la gaine ou de manière empirique. Quand l'ion arrive au voisinage d'un site, il peut soit

se réfléchir, soit pulvériser un ou plusieurs sites proches voisins selon la valeur des coefficients de pulvérisation.

La méthode cellulaire Monte-Carlo a été utilisée dans le cadre du travail de Marcos *et al* [62–64] pour la simulation de la gravure cryogénique du silicium. Ils ont observé l’effet de la probabilité de réflexion du fluor et l’apparition d’undercut quand celle-ci augmente (figure II.15). Ils ont également pu simuler la gravure de tranchées profondes avec l’ajout d’oxygène et la mise en évidence des phénomènes de passivation (figure II.16).

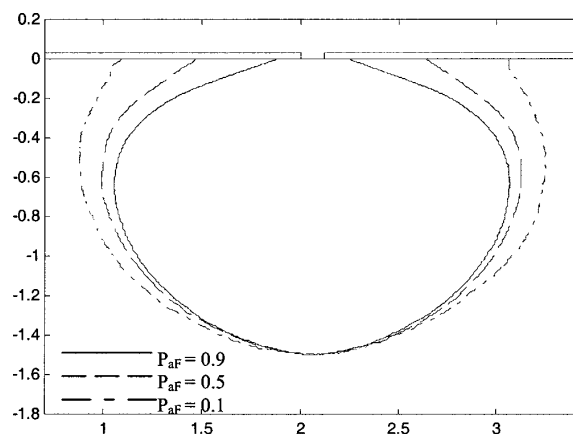


FIGURE II.15 – Effet de la probabilité de réflexion du fluor dans une gravure en SF_6 du silicium [64].

Conclusion

Le modèle cellulaire Monte-Carlo est un modèle complet prenant en compte le maximum de phénomènes physico-chimiques de l’interaction plasma/surface. Cette méthode basée sur le tirage d’un grand nombre de particules nécessite un temps de calcul plutôt long. De plus, la précision du maillage influe sur le profil et augmente également le temps de calcul. Ce modèle est celui utilisé dans cette thèse pour la simulation multi-échelle du procédé de gravure du silicium. Sa description détaillée sera présentée dans le chapitre V.

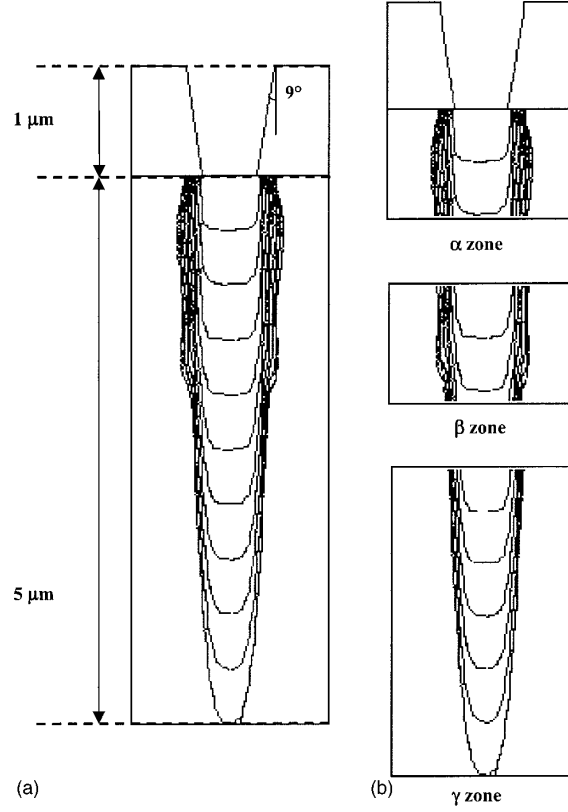


FIGURE II.16 – Simulation d'une gravure profonde cryogénique du silicium [64].

2.2 Méthodes analytiques

2.2.1 Méthode Level-set

La méthode Level-set est une méthode analytique de résolution de l'évolution d'une surface dans le temps. Cette méthode se sert d'une fonction Φ d'une dimension supérieure à la surface (4D pour une modélisation en 3D de la surface). La surface est ainsi définie par la valeur en $t = 0$ de cette fonction Φ . On résout ensuite l'évolution de Φ avec l'équation suivante :

$$\frac{d\Phi}{dt} + \vec{\nabla}\Phi(\vec{r}, t) \cdot \dot{\vec{r}} = 0 \quad (\text{II.30})$$

Si l'on considère le vecteur $\vec{n}$ normal à la surface en $\vec{r}$, on peut définir une fonction de vitesse $S(\vec{r}, t) = \vec{n} \cdot \dot{\vec{r}}$. On peut alors réécrire l'équation :

$$\frac{d\Phi}{dt} + S(\vec{r}, t)|\vec{\nabla}\Phi(\vec{r}, t)| = 0 \quad (\text{II.31})$$

On peut facilement résoudre cette équation dans une grille cartésienne à l'aide d'une méthode des différences finies. Si la structure comporte différents matériaux (silicium et polymère dans le cas du Bosch par exemple), la méthode la plus appropriée consiste en la définition d'une fonction de niveau pour chaque matériau, un système d'équations simple permet alors de définir l'évolution du matériau sous l'influence du plasma.

La partie la plus complexe de cette méthode réside en fait dans l'écriture de la fonction S qui représente la vitesse de gravure. C'est cette fonction qui est paramétrée en fonction des flux d'espèces réactives issues du plasma. Ce paramétrage peut tout aussi bien être empirique qu'être calculé à l'aide de modèles extérieurs.

Le flux de particules est considéré comme arrivant d'un plan juste au dessus de la surface. Les neutres sont pris avec une distribution uniforme et les ions avec une distribution plus directionnelle (empirique ou bien directement tirée d'un modèle de gaine). On calcule alors le flux arrivant en chaque point en fonction du flux direct (dépendant de la visibilité) ainsi que des flux provenant de la réémission. Dans le modèle utilisé par Ertl et al. [65] le flux s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 F_n(\vec{x}) &= \int_P \Gamma_n^{src}(\vec{t}) \frac{vis(\vec{x}, \vec{x}') (-\vec{t} \cdot \vec{n})}{\|\vec{x} - \vec{x}'\|^2} dA' \\
 &+ \int_S F_n(\vec{x}') \frac{1}{\pi} (\vec{t} \cdot \vec{n}) (1 - \theta(\vec{x}')) \times \frac{vis(\vec{x}, \vec{x}') (-\vec{t} \cdot \vec{n})}{\|\vec{x} - \vec{x}'\|^2} dA'
 \end{aligned} \tag{II.32}$$

Le flux de neutres arrivant $F_n(\vec{x})$ est égal au flux direct en fonction de la visibilité (première intégrale) plus le flux réémis (deuxième intégrale). Γ_n^{src} est le flux entrant, la fonction vis renvoi 0 ou 1 en fonction de la ligne de vue et θ est le coefficient de collage.

Pour les ions, le coefficient de collage est considéré égal à 1, on obtient donc :

$$F_i(\vec{x}) = \int_P \Gamma_i^{src}(\vec{t}) \frac{vis(\vec{x}, \vec{x}') (-\vec{t} \cdot \vec{n})}{\|\vec{x} - \vec{x}'\|^2} dA' \tag{II.33}$$

Les taux de gravure ou de dépôt sont de simples combinaisons linéaires des flux

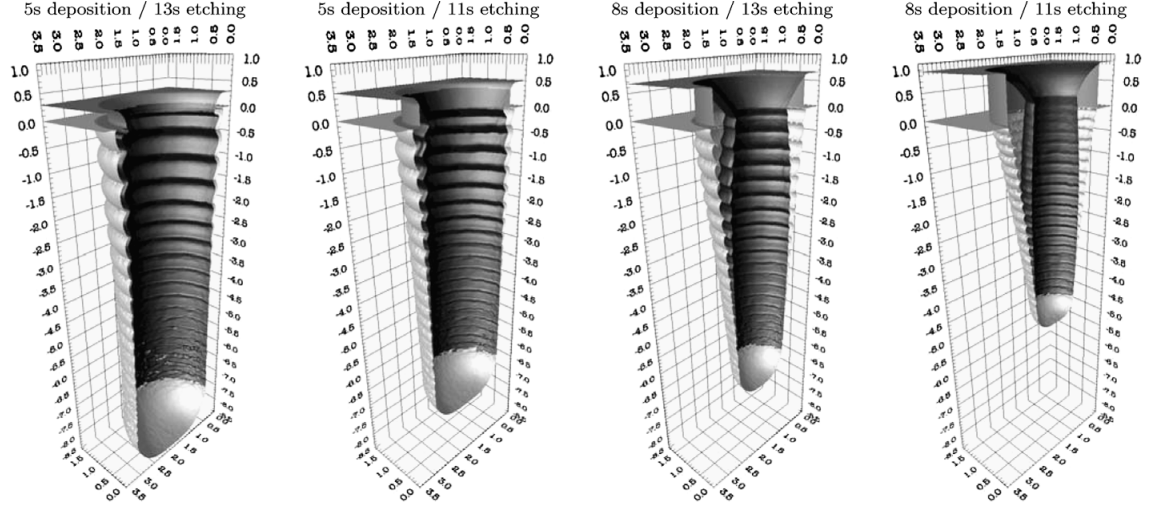


FIGURE II.17 – Différents profils Bosch obtenus dans [65].

d'ions et de neutres :

$$R(\vec{x}) = \alpha F_i(\vec{x}) + \beta F_n(\vec{x}) \quad (\text{II.34})$$

Les coefficients α et β dépendent du matériau impacté et sont les paramètres principaux du simulateur.

L'équipe de Ertl *et al* a développé un simulateur Level-set du procédé Bosch [65]. La figure II.17 montre des résultats qu'ils ont pu obtenir en faisant varier les temps de gravure et dépôt après paramétrisation du modèle. Leur modèle a également mis en évidence le phénomène d'ARDE (Aspect Ratio Dependand Etching) (figure II.18).

Conclusion

La méthode Level-set permet une mise en place rapide d'un simulateur de gravure 2D ou 3D. Les temps de calcul courts en font un outil à ne pas négliger dans le cadre de la simulation de profils, surtout en trois dimensions.

Cependant, ce modèle reste basique quant à la description des phénomènes physiques et chimiques mis en jeu. En effet, certains phénomènes de gravure qui restent clé dans la simulation des profils de gravure comme le redépôt et la passivation sont difficilement pris en compte avec cette approche. En conséquence, cette méthode nécessite un paramétrage précis pour chaque simulation souhaitée. Il est donc difficile d'espérer développer un modèle prédictif précis à l'aide de cette méthode.

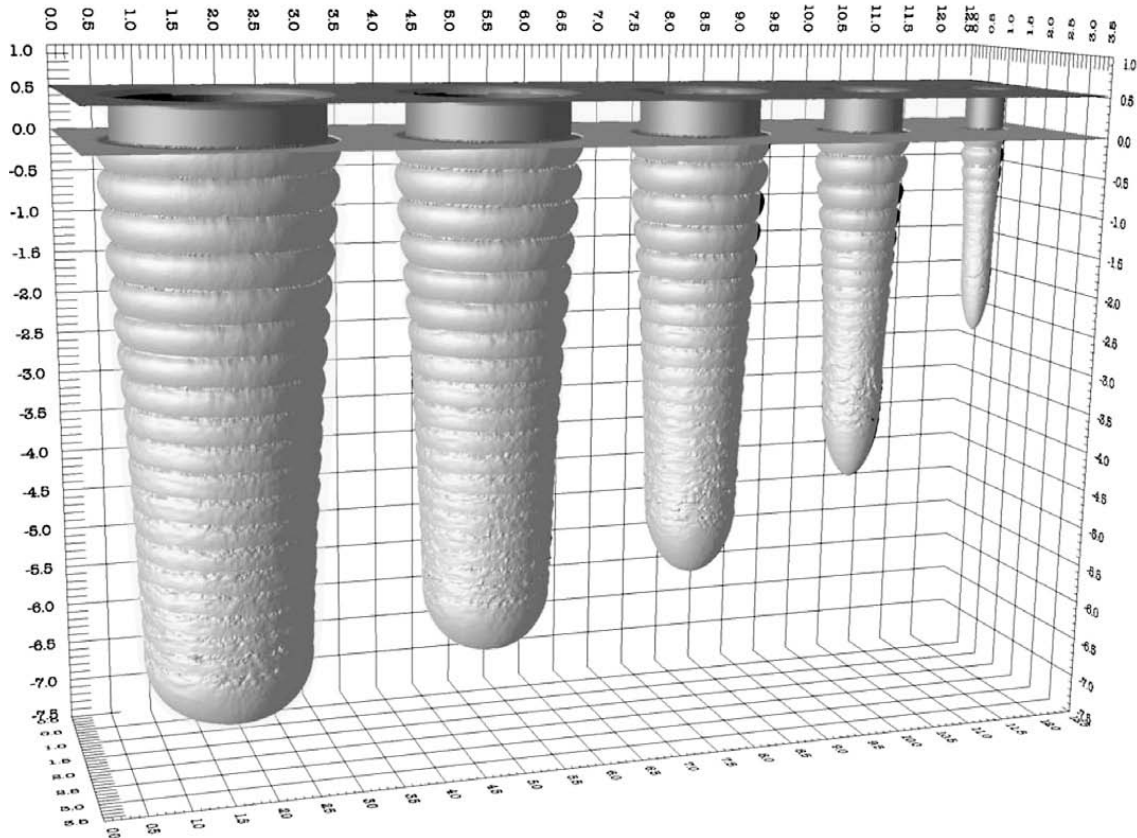


FIGURE II.18 – Mise en évidence de l'ARDE dans [65].

2.2.2 Algorithme de chaîne

L'algorithme de chaîne (String algorithm) est une méthode géométrique qui permet de suivre, d'une façon phénoménologique, l'évolution spatio-temporelle de la surface en deux dimensions. La surface (masque et substrat) est discrétisée en segments droits joints par des points. La vitesse de gravure sur chaque segment est calculée localement à partir d'un modèle de surface approprié. Les points représentant la frontière entre deux segments adjacents se déplacent en fonction de la vitesse moyenne des segments adjacents. Ces vitesses de gravure locales sont dépendantes des paramètres géométriques (la position du point, l'ombrage, ...) et physico-chimiques (le flux local, les coefficients d'adsorption, les taux de pulvérisation, ...). A chaque pas d'intégration, les éléments de surface sont déplacés en fonction de leurs vitesses locales jusqu'à atteindre la profondeur ou le temps de gravure désiré.

Le modèle de gravure est basé sur le concept de la surface de Langmuir (voir plus

bas, paragraphe *Calcul de la vitesse locale : Modèle de Langmuir*) et est étendu au calcul de la vitesse locale sur une surface dS_i , moyennant le calcul des flux d'espèces neutres et ioniques nets sur l'élément de surface dS_i . Ces derniers sont déterminés en fonction des flux directs provenant du plasma et ceux réémis des autres éléments de surface dS_j vue par dS_i . Le flux direct d'une espèce k est donné par [47, 50, 66] :

$$\Gamma_{i,dir}^k = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_{\phi_a(\theta)}^{\phi_b(\theta)} N^k v f^k(v, \theta) [\sin(\psi_i) \sin(\theta) \sin(\phi) + \cos(\psi_i) \cos(\theta)] v^2 \sin(\theta) dv d\theta d\phi \quad (\text{II.35})$$

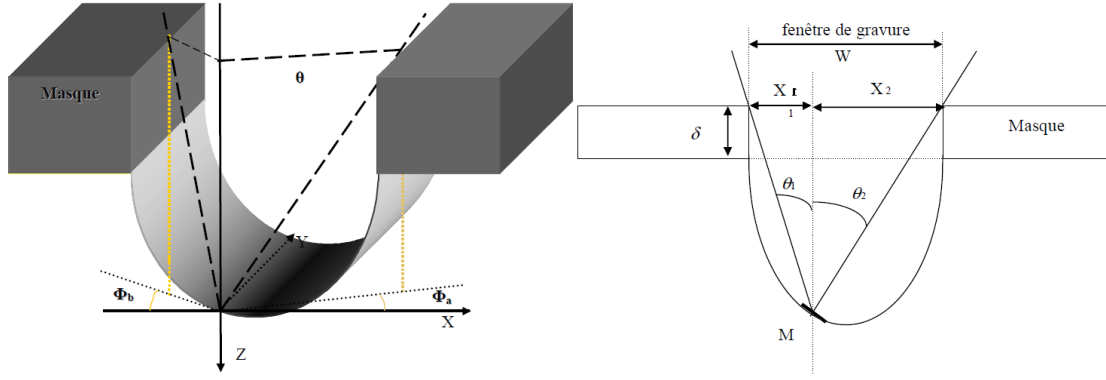
N^k et v sont respectivement la densité et la vitesse de la particule k ($k =$ neutre ou ion) à l'entrée de la structure gravée. θ et ϕ sont respectivement les angles axial et azimutal. Ψ_i est l'angle d'inclinaison de l'élément de surface i et f^k est la fonction de distribution de l'espèce k exprimée en coordonnées sphériques. Pour les espèces neutres, on considère une distribution isotrope en angle θ (f est indépendante de θ) et mono-énergétique (tous les neutres sont à la vitesse thermique).

La détermination de la fonction de distribution énergétique et angulaire des ions dans le cas d'un plasma de gravure nécessite le développement de modèles électriques de la décharge plasma permettant d'étudier le transport des espèces ioniques, en particulier dans la gaine [67]. Néanmoins, dans certains procédés de gravure où les ions sont plus directionnels comme dans le cas d'un procédé IBE (Ion Beam Etching) ou CAIBE (Chemically Assisted IBE), les fonctions de distribution angulaire et énergétique des ions peuvent être approximées par une loi gaussienne [46, 48, 50] :

$$f^{ion}(v, \theta) = \delta(v - v_{ion}) g(\theta) = \delta(v - v_{ion}) \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{II.36})$$

Quand le point M est dans l'ouverture de la fenêtre de gravure (figure II.19), les bornes sur ϕ sont [66] :

$$\phi_a(\theta) = \begin{cases} 0 & \text{si } \theta \leq \theta_2 \\ \arccos\left(\frac{x_2}{(|Z_M| + \delta)}\right) & \text{sinon} \end{cases} \quad \text{et} \quad \phi_b(\theta) = \begin{cases} \pi & \text{si } \theta \leq \theta_2 \\ \arccos\left(\frac{x_1}{(|Z_M| + \delta)}\right) & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{II.37})$$


 FIGURE II.19 – Cas d'un point d'impact M dans la fenêtre de gravure [68].

avec $\theta_1 = \arctan\left(\frac{x_1}{(|Z_M| + \delta)}\right)$ et $\theta_2 = \arctan\left(\frac{x_2}{(|Z_M| + \delta)}\right)$

Si M est sous le masque, l'expression de ϕ_a est identique au cas précédent, mais l'expression de ϕ_b devient :

$$\begin{cases} \text{si } \theta \leq \theta_1 \Rightarrow \Gamma_{i,dir}^k = 0 \\ \text{sinon } \phi_b = \arccos\left(\frac{x_1}{(|Z_M| + \delta)}\right) \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

A l'intérieur de la structure gravée, le flux total reçu sur chaque élément de surface est déterminé à partir du flux direct provenant du plasma et des flux réémis de chaque élément de surface. Il y a deux types de mécanismes de réémission de neutres à l'intérieur d'une cavité de gravure : la diffusion le long de l'interface et la réémission diffuse. La réémission est dite diffuse lorsque la probabilité pour que le neutre soit réémis dépend du cosinus de l'angle de visibilité directe α_i , entre les sites de réémission et de réception. Les études sur les mécanismes de réémission montrent que la réémission diffuse produit des profils de gravure très proches de ceux obtenus par l'expérience.

Pour tenir compte du mécanisme de réémission dans un modèle de gravure par plasma, il faut réaliser un bilan sur les flux de neutres en chaque point du profil de gravure. Le bilan sur les flux de neutres permet de déterminer le flux total de

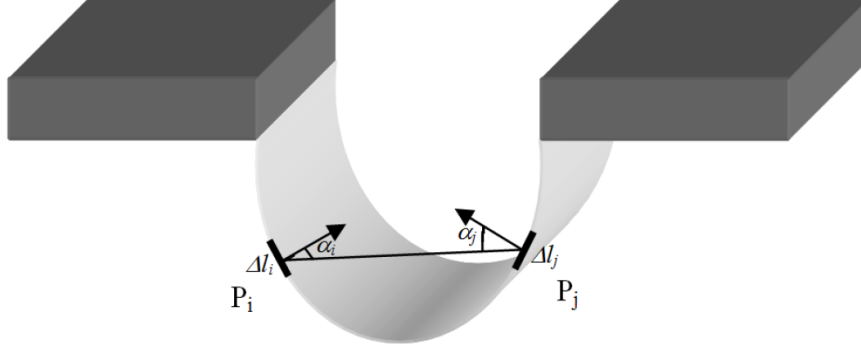


FIGURE II.20 – Illustration des angles de réémission [68].

neutres sur chaque élément de surface. Il s'exprime de la façon suivante :

$$\Gamma_{i,total}^n = \Gamma_{i,direct}^n + \sum_{j \neq i} \int_{axe Y} \int_{segment j} \Omega_{ij} P(\bar{P}_j \bar{P}_i, \bar{n}_i) \Gamma_{j,total}^n R_j \frac{P_i \dot{P}_j \cdot \dot{n}_j}{r_{ij}} \frac{dl_j}{r_{ij}^2} dy \quad (II.39)$$

Le paramètre $\Omega_{ij} = \Omega_{ji}$ est le facteur de visibilité entre les éléments de surface i et j , distants de r_{ij} et situés aux points P_i et P_j respectivement. Le produit $\Gamma_{j,total}^n R_j$, dans lequel R_j est le coefficient de réémission, représente le flux de neutres réémis de l'élément de surface j vers l'élément de surface i . $P(\bar{P}_j \bar{P}_i, \bar{n}_i)$ est la probabilité de réémission d'un neutre, de l'élément de surface j vers l'élément de surface i . Cette probabilité est fonction du cosinus de l'angle de visibilité directe α_j entre les éléments de surface i et j (figure II.20) :

$$P(\bar{P}_j \bar{P}_i, \bar{n}_i) = \frac{P_i \dot{P}_j \cdot \dot{n}_j}{\pi r_{ij}} = \frac{\cos(\alpha_i)}{\pi} \quad (II.40)$$

Si les cavités gravées sont des sillons infinis le long de l'axe Y et si toutes les propriétés du motif sont invariantes dans la direction de cet axe, l'intégration se fait de manière analytique. De plus, si la variation du flux total de neutres est négligeable le long d'un segment, le bilan des flux des neutres devient :

$$\Gamma_{i,direct}^n = \Gamma_{i,total}^n - \sum_{i \neq j} \Omega_{ij} \Gamma_{j,total}^n R_j \frac{\cos(\alpha_i) \cos(\alpha_j)}{2r_{ij}} \Delta l_j \quad (II.41)$$

La détermination du flux total de neutres en chacun des points de l'interface à

chaque instant t_m se ramène à un système de N équations linéaires à N inconnues où N est le nombre total de points nodaux. L'expression de ce système est la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Gamma_{i,direct}^n = \sum_{j,visibles} A_{ij} \cdot \Gamma_{i,total}^n & \\ \text{avec } A_{i,j} = 1 & \text{si } i = j \\ \text{ou } A_{i,j} = -R_j \frac{\cos(\alpha_i)\cos(\alpha_j)}{2r_{ij}} \Delta l_j \Omega_{ij} & \text{si } i \neq j \end{array} \right. \quad (\text{II.42})$$

Ce système peut être résolu par une méthode directe. Pour une matrice à diagonale dominante on peut choisir la méthode de *CROUT* avec une décomposition LU par exemple [69].

Normalisation des paramètres

Pour diminuer le risque d'erreurs numériques suite à la manipulation de grands chiffres par l'ordinateur, les variables intervenant dans les équations d'un algorithme doivent être normalisées. Les variables X et Z sont normalisées par rapport à W (la largeur du profil à graver), la vitesse de gravure et le temps sont normalisés par rapport à la vitesse de gravure du substrat sans masque (V_{SM}), le flux d'ions et celui de neutres sont respectivement normalisés par rapport au flux d'ions et de neutres calculés sur un substrat sans masque ($\Gamma_{ion,SM}$ et $\Gamma_{direct,SM}$ respectivement). Le pas de temps est normalisé par W/V_{SM} . Le tableau II.1 regroupe les variables et leurs valeurs normalisées.

Calcul de la vitesse locale : Modèle de Langmuir

Pour établir un modèle de surface, on a besoin de connaître les mécanismes de gravure du substrat par les espèces actives neutres et ioniques issues du plasma. L'un des modèles le plus simple qui permet de simuler l'évolution de la vitesse de gravure en fonction des flux d'espèces neutres et ioniques est celui de la surface de Langmuir. Il est basé sur le calcul du taux de couverture de la surface en sites adsorbés par les neutres actifs [36, 38, 48, 50]. Ce taux est calculé en faisant un bilan entre le taux de création des sites chimisorbés par les neutres et leur disparition par la désorption des atomes adsorbés, soit par une gravure chimique, soit par bombar-

type de variable	variable	variable normalisée
position	X	$\frac{X}{W} = X'$
	Z	$\frac{Z}{W} = Z'$
temps	t	$\frac{t}{V_{SM}/W} = t'$
vitesse de gravure	V_g	$\frac{V_g}{V_{SM}} = V'_g$
flux d'ions	Γ_{ion}	$\frac{\Gamma_{ion}}{\Gamma_{ion,SM}} = \Gamma'_{ion}$
flux de neutres	$\Gamma_{n,total}$	$\frac{\Gamma_{n,total}}{\Gamma_{direct,SM}} = \Gamma'_{n,total}$

TABLE II.1 – Normalisation des variables [68].

dement ionique, prenant ainsi en compte les mécanismes de la gravure par plasma (figure II.21). Si on considère que θ_m est la fraction des sites adsorbés sur l'élément de surface m , cette fraction est calculée en décrivant un bilan entre le taux de perte par le bombardement ionique et la gravure chimique, et le taux de production par le phénomène d'adsorption. Le bilan de masse de sites adsorbés est décrit comme suit [48] :

$$\frac{\partial \theta_m}{\partial t} = \lambda_1(1 - \theta_m)\Gamma_n^m - \lambda_2 - \lambda_3\theta_m - Y^*\theta_m\Gamma_{ion}^m \quad (\text{II.43})$$

Le premier terme représente le taux d'adsorption de neutres sur la fraction de surface non-couverte par les espèces neutres. Le deuxième terme est le taux de désorption des neutres incidents sur l'élément de surface m , tandis que le troisième terme représente la désorption chimique des sites déjà adsorbés de l'élément de surface m . Le dernier terme est le taux de gravure par le bombardement ionique. Il dépend du coefficient de pulvérisation des sites adsorbés Y^* qui, de son côté, dépend de l'énergie des ions. Γ_n^m et Γ_{ion}^m sont respectivement les flux nets de neutres et d'ions à la surface m . λ_1 est le coefficient d'adsorption des neutres sur le substrat, λ_2 est le coefficient de désorption des neutres et λ_3 est le coefficient de désorption chimique des sites formés.

Ces paramètres de surface λ_i suivent une loi d'Arrhenius [48]. Ils sont déterminés

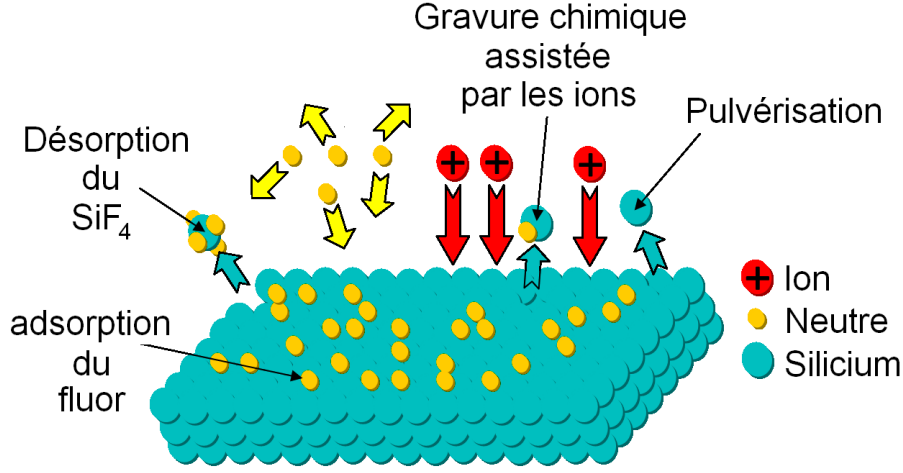


FIGURE II.21 – Mécanismes de la gravure par plasma.

en fonction de la température de surface T_s et d'une énergie d'activation E_i .

$$\lambda_i = C_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT_s}\right) \quad (\text{II.44})$$

À l'état stationnaire, la variation de θ_m en fonction du temps est nulle ($\frac{\partial \theta_m}{\partial t} = 0$). Cela permet de calculer θ_m en fonction du flux d'ions et de neutres et des paramètres de surface :

$$\theta_m = \frac{\lambda_1 \Gamma_n^m - \lambda_2}{\lambda_1 \Gamma_n^m + Y^* \Gamma_{ion}^m + \lambda_3} \quad (\text{II.45})$$

Connaissant θ_m , l'expression générale de la vitesse de gravure est la somme de la pulvérisation des sites adsorbés et non adsorbés et de la désorption chimique :

$$V_m = Y_{sp}(1 - \theta_m)\Gamma_{ion}^m + Y^*\theta_m\Gamma_{ion}^m + \lambda_3\theta_m \quad (\text{II.46})$$

Dans cette expression, le premier terme correspond à la pulvérisation physique de la surface non couverte par des sites adsorbés. Il dépend du taux de pulvérisation des sites non adsorbés Y_{sp} . Le deuxième terme correspond à la pulvérisation des sites adsorbés et le dernier correspond à la gravure chimique.

Un modèle de surface par algorithme de chaîne a été développé par Elmonser *et al* [49,50] pour la gravure CAIBE (Chemically Assisted Ion Beam Etching) du GaAs par Cl_2/Ar^+ . Ils ont notamment étudié l'effet du débit de chlore sur la gravure d'une

tranchée de profondeur fixe (figure II.22). On y voit qu'une plus haute température de surface permet de réduire le faceting, mais qu'il apparaît alors de l'undercut pour les plus grands débits de chlore.

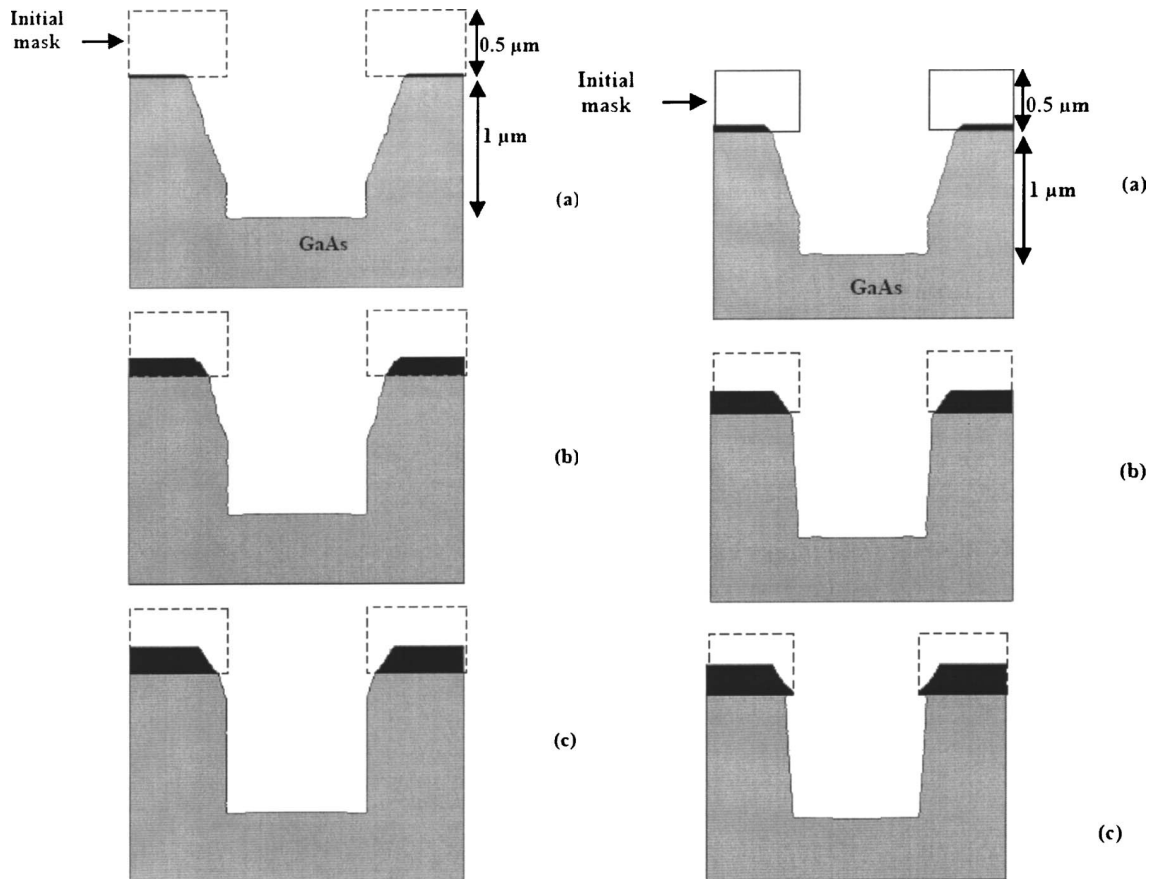


FIGURE II.22 – Tranchées gravées en CAIBE pour un débit de chlore de 2 (a), 10 (b) et 20 (c) sccm et une température de surface de 43°C (gauche) et 80°C (droite) [68].

Conclusion

L'algorithme de chaîne est un bon outil de simulation de l'évolution d'une surface soumise à un procédé de gravure et peut être appliqué à tout type de procédé. Le calcul de la vitesse locale de gravure en fonction des différents paramètres physiques et chimiques reste cependant un défi majeur quant à la réalisation de modèles complexes.

3 L'approche multi-échelle

Nous avons vu dans les sections précédentes les différentes méthodes possibles pour la simulation d'un plasma et de son interaction avec une surface. Les avantages et inconvénients des différentes techniques sont résumés dans le tableau II.2. Cette dernière section décrit la méthode choisie dans cette étude pour la modélisation du procédé de gravure dans son intégralité.

3.1 Choix des modèles utilisés pour l'étude

L'objectif de départ du simulateur est l'obtention d'un profil gravé en deux dimensions à partir des conditions opératoires réglées par le manipulateur de la machine. Le choix s'est donc arrêté sur un modèle cinétique pour la modélisation du plasma, un modèle de gaine pour le calcul des fonctions de distribution angulaire et énergétique des ions et un modèle cellulaire Monte-Carlo pour l'évolution de la surface gravée. L'avantage du modèle Monte-Carlo cellulaire est sa capacité à intégrer un maximum de phénomènes physico-chimiques mis en jeu. L'utilisation de modèles cinétiques pour la simulation du plasma offre donc un bon couplage avec ce modèle car ils permettent d'évaluer les différents flux d'espèces. De plus, le modèle de surface ayant un long temps de simulation, l'utilisation rapide de modèles cinétiques offre un bon compromis. Enfin, des simulateurs de ce type ont déjà été développés au sein de l'équipe PCM de l'IMN. Ces techniques sont donc déjà connues, utilisées et maîtrisées.

3.2 Principe de l'approche multi-échelle : entrées/sorties

Le simulateur de gravure utilise donc une méthode dite multi-échelle. Il est composé de trois différents modules : des modèles cinétiques (pour les plasmas $SF_6/O_2/Ar$ et C_4F_8), des modèles de gaine (pour ces mêmes plasmas) et un modèle de surface Monte-Carlo cellulaire (pour la gravure du silicium). La figure II.23 illustre ce procédé.

Les modèles cinétiques utilisent comme données d'entrée les différents paramètres

Méthode	Dimension	Chimie	Temps de calcul	Gaine
Modèles de plasma				
fluide	1-3D	simplifiée à complexe	moyenne à élevée	sous conditions
PIC-MCC	1-3D	simplifiée à complexe	élevée à très élevée	oui
cinétique	0D	complexe	très faible à faible	non
Modèles de surface				
Level-set	2-3D	simplifiée	moyenne	
Algorithme de chaîne	2D	simplifiée	moyenne	
Monte-Carlo cellulaire	2D	complexe	élevée	

TABLE II.2 – Résumé des différentes techniques de modélisation.

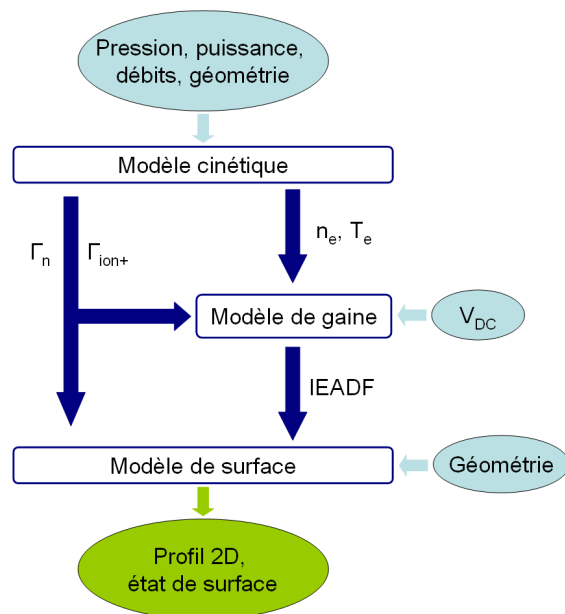


FIGURE II.23 – Schéma de principe du simulateur multi-échelle.

“machine” : pressions, puissance, débits des gaz, géométrie du réacteur. Ils permettent de calculer les flux des différentes espèces neutres et ioniques ainsi que la densité et la température électroniques. Ces dernières sont utilisées comme données d’entrée pour le modèle de gaine avec les flux ioniques afin de calculer les distributions angulaires et énergétiques des ions (IEDF et IADF). Ces derniers ainsi que les flux d’espèces sont ensuite utilisés, à leur tour, comme données d’entrée pour le modèle de surface, en plus des données de géométrie (ouverture et épaisseur du masque ...). On obtient alors en sortie l’évolution du profil de gravure 2D en fonction du temps et la composition chimique de la surface.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu les différentes méthodes possibles pour la modélisation d'un plasma et de son interaction avec une surface. Nous avons décrit le principe de fonctionnement de ces méthodes et étudié leurs avantages et inconvénients.

Les modèles fluides de plasma permettent une simulation multi-dimensionnelle du plasma mais négligent souvent les espèces neutres et sont plus adaptés aux plasmas haute pression. Les modèles PIC-MCC sont très complets et adaptés aux plasmas basse pression mais sont d'une complexité très élevée. Enfin, les modèles cinétiques globaux sont moyennés dans l'espace et donc non dimensionnels, mais permettent une description fine de la chimie des espèces neutres et ioniques.

Pour les modèles de surface, nous avons d'abord présenté les méthodes atomiques. La dynamique moléculaire est un bon outil de calcul de coefficients de pulvérisation, mais demande une grande puissance de calcul et n'est pas adaptée à la simulation de procédés complets de gravure. La méthode Monte-Carlo cinétique est le modèle permettant la simulation la plus précise d'une gravure, étant donné qu'elle retranscrit les phénomènes à l'échelle de l'atome. Cependant, elle n'est pas non plus adaptée à la simulation d'un procédé complet qui demanderait une puissance de calcul énorme vu le nombre d'atomes à simuler dans un procédé à l'échelle du micron (comme l'est la gravure d'une tranchée profonde de silicium). Ces deux modèles sont plus adaptés à la recherche au niveau des phénomènes de gravure mais pas pour un simulateur topologique de procédé.

Nous avons ensuite décrit des méthodes de simulation de procédés de gravure. La méthode Level-set est une méthode analytique de calcul du mouvement d'une surface soumise à un flux. Elle permet d'obtenir rapidement des profils 3D mais ne permet pas une description phénoménologique précise des interactions plasma/surface. La méthode de l'algorithme de chaîne utilise une surface discrétisée pour la définition du profil. Elle est plus facile à mettre en œuvre mais ne permet pas non-plus une bonne description des phénomènes physico-chimiques. Enfin, la méthode cellulaire

Monte-Carlo a pour avantage de pouvoir intégrer un maximum de processus de surface. Cependant, sa mise en place est plus complexe et ses temps de résolution beaucoup plus longs.

Nous avons enfin présenté la structure du simulateur multi-échelle développé dans cette thèse, et les raisons du choix des méthodes utilisées (meilleure description de la physico-chimie des interactions, bon compromis précision/temps de calcul et connaissance antérieure des procédés et méthodes au sein de l'équipe). Il est composé de modèles globaux des plasmas de $SF_6/O_2/Ar$ et C_4F_8 , de modèles de gaine Monte-Carlo pour ces mêmes plasmas et d'un modèle de surface cellulaire Monte-Carlo.

Bibliographie

- [1] www.itrs.net/.
- [2] M. S. Barnes, T. J. Cotler, and M. E. Elta, J. Appl. Phys. **61**(1), 81 (1987).
- [3] J.-P. Boeuf, Phys. Rev. A **36**, 2782 (1987).
- [4] D. B. Graves, J. Appl. Phys. **62**(1), 88 (1987).
- [5] A. D. Richards, B. E. Thompson, and H. H. Sawin, Appl. Phys. Lett. **50**(9), 492 (1987).
- [6] K. Okazaki, T. Makabe, and Y. Yamaguchi, Appl. Phys. Lett. **54**(18), 1742 (1989).
- [7] Y. Weng and M. Kushner, J. Appl. Phys. **72**(1), 33 (1992).
- [8] R. A. Stewart, P. Vitello, and D. Graves, J. Vac. Sci. Technol. B **12**(1), 478 (1994).
- [9] C. K. Birdsall, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**(2), 65 (1991).
- [10] F. J. McCormack, Phys. Rev. **178**, 319 (1969).
- [11] S. I. Sandler, AIP Conf. Proc. **11**(1), 203 (1973).
- [12] M. Yousfi, G. Zissis, A. Alkaa, and J. J. Damelin-court, Phys. Rev. A **42**, 978 (1990).
- [13] M. Yousfi, A. Himoudi, and A. Gaouar, Phys. Rev. A **46**, 7889 (1992).
- [14] M. Lieberman and A. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, 2005), ISBN 9780471720010.
- [15] G. Hagelaar and L. Pitchford, Plasma Sources Sci. Technol. **14**, 722 (2005).
- [16] D. Bose, T. R. Govindan, and M. Meyyappan, J. Electrochem. Soc. **146**(7), 2705 (1999).
- [17] V. Golant, A. Zhilinskii, and I. Sakharov, *Fundamentals of plasma physics* (John Wiley & Sons, 1980).
- [18] T. Makabe, N. Nakano, and Y. Yamaguchi, Phys. Rev. A **45**, 2520 (1992).

- [19] M. Kushner, J. Phys. D. Appl. Phys. **42**, 194013 (2009).
- [20] V. Vahedi, G. DiPeso, C. K. Birdsall, M. A. Lieberman, and T. D. Rognlien, Plasma Sources Sci. Technol. **2**(4), 261 (1993).
- [21] V. Vahedi, C. K. Birdsall, M. A. Lieberman, G. DiPeso, and T. D. Ronhlien, Plasma Sources Sci. Technol. **2**(4), 273 (1993).
- [22] V. Vahedi and M. Surendra, Comp. Phys. Comm. **87**(1-2), 179 (1995).
- [23] V. Vahedi and G. DiPeso, J. Comput. Phys. **131**(1), 149 (1997).
- [24] M. Surendra and D. Graves, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**(2), 144 (1991).
- [25] M. Surendra and M. Dalvie, Phys. Rev. E **48**, 3914 (Nov 1993).
- [26] Z. E. Kanzari, *Modélisation et simulation numérique d'un plasma hélicon*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (1997).
- [27] K. Radouane, B. Despax, M. Yousfi, J. Couderc, E. Klusmann, H. Meyer, R. Schulz, and J. Schulze, J. Appl. Phys. **90**, 4346 (2001).
- [28] D. Benyoucef, M. Yousfi, B. Belmadani, and A. Settaouti, IEEE Trans. Plasma Sci. **38**, 902 (2010).
- [29] D. Benyoucef, M. Yousfi, and B. Belmadani, J. Appl. Phys. **109**, 083304 (2011).
- [30] D. Benyoucef and M. Yousfi, IEEE Trans. Plasma Sci. **41**(4), 829 (2013).
- [31] C. Lee, D. B. Graves, M. A. Lieberman, and D. W. Hess, J. Electrochem. Soc. **141**, 1546 (1994).
- [32] C. Lee and M. Lieberman, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 368 (1995).
- [33] L. Lallement, A. Rhallabi, C. Cardinaud, M. Peignon-Fernandez, and L. Alves, Plasma Sources Sci. Technol. **18**, 025001 (2009).
- [34] R. Chanson, A. Rhallabi, M. C. Fernandez, C. Cardinaud, S. Bouchoule, L. Gatilova, and A. Talneau, IEEE Trans. Plasma Sci. **40**, 959 (2012).
- [35] L. Lallement, *Gravure en plasmas denses fluorés de verres de silice pour l'élaboration de dispositifs microfluidiques. Etude expérimentale et modélisation.*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (2009).
- [36] T. M. Mayer and R. A. Barker, J. Vac. Sci. Technol. **21**(3), 757 (1982).

- [37] E. Zawaideh and N. S. Kim, J. Appl. Phys. **62**(6), 2498 (1987).
- [38] E. Zawaideh and N. S. Kim, J. Appl. Phys. **64**(8), 4199 (1988).
- [39] E. S. G. Shaqfeh and C. W. Jurgensen, J. Appl. Phys. **66**(10), 4664 (1989).
- [40] D. Adalsteinsson and J. Sethian, J. Comput. Phys. **118**(2), 269 (1995).
- [41] D. Adalsteinsson and J. Sethian, J. Comput. Phys. **120**(1), 128 (1995).
- [42] D. Adalsteinsson and J. Sethian, J. Comput. Phys. **122**(2), 348 (1995).
- [43] D. Adalsteinsson and J. Sethian, J. Comput. Phys. **138**(1), 193 (1997).
- [44] R. J. Hoekstra, M. J. Grapperhaus, and M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A **15**(4), 1913 (1997).
- [45] E. Gogolides, P. Vauvert, A. Rhallabi, and G. Turban, Microelec. Eng. **41/42**(0), 391 (1998).
- [46] L. Houlet, A. Rhallabi, and G. Turban, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **6**, 273 (1999).
- [47] A. Rhallabi, L. Houlet, and G. Turban, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 1366 (2000).
- [48] A. Rhallabi, M. Gaillard, L. Elmonser, G. Marcos, A. Talneau, F. Pommereau, P. Pagnod-Rossiaux, J. P. Landesman, and N. Bouadma, J. Vac. Sci. Technol. B **23**(5), 1984 (2005).
- [49] M. Gaillard, A. Rhallabi, L. Elmonser, A. Talneau, F. Pommereau, P. Pagnod-Rossiaux, and N. Bouadma, J. Vac. Sci. Technol. A **23**(2), 256 (2005).
- [50] L. Elmonser, A. Rhallabi, M. Gaillard, J. P. Landesman, A. Talneau, F. Pommereau, and N. Bouadma, J. Vac. Sci. Technol. A **25**, 126 (2007).
- [51] C. Abrams and D. Graves, J. Appl. Phys. **86**(11), 5938 (1999).
- [52] S. Hamaguchi and H. Ohta, Vacuum **66**, 189 (2002).
- [53] D. Graves and P. Brault, J. Phys. D. Appl. Phys. **42**, 194011 (2009).
- [54] T. Weber and F. Stillinger, J. Chem. Phys. **92**, 6239 (1990).
- [55] A. Rhallabi, R. Chanson, J.-P. Landesman, C. Cardinaud, and M.-C. Fernandez, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **53**, 33606 (2011).
- [56] C. F. Abrams and D. B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **16**(5), 3006 (1998).

- [57] T. Kawase and S. Hamaguchi, *Thin Solid Films* **515**(12), 4883 (2007).
- [58] A. Jenichen and C. Engler, *Surf. Sci.* **561**(2/3), 171 (2004).
- [59] B. Abraham-Shrauner and C. D. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **143**(2), 672 (1996).
- [60] A. P. Mahorowala and H. H. Sawin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 1064 (2002).
- [61] A. Blauw, E. van der Drift, G. Marcos, and A. Rhallabi, *J. Appl. Phys.* **94**, 6311 (2003).
- [62] G. Marcos, A. Rhallabi, and P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**(1), 87 (2003).
- [63] G. Marcos, A. Rhallabi, and P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 1912 (2004).
- [64] G. Marcos, *Simulation numérique par méthode Monte Carlo de la gravure du silicium en plasma fluoré. Etude du rôle de l'oxygène dans la passivation. Comparaison avec des résultats expérimentaux.*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (2002).
- [65] O. Ertl and S. Selberherr, *Microelec. Eng.* **87**(1), 20 (2010).
- [66] M. Dalvie, R. T. Farouki, and S. Hamaguchi, *IEEE Trans. elec. devices* **39**(5), 1090 (1992).
- [67] A. Rhallabi, *Modélisation cinétique d'un plasma de méthane pour le dépôt de couches minces de carbone hydrogène*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (1992).
- [68] L. Elmonser, *Simulation de procédés de gravure par faisceau ionique assistée chimiquement des matériaux III-V*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (2006).
- [69] C. F. V. Loan and G. H. Golub, *Matrix computations (3rd edition)* (The Johns Hopkins University Press, 1996).

CHAPITRE III

Modèle cinétique

Ce chapitre a pour but la présentation et l'analyse des deux modèles cinétiques développés pendant cette thèse concernant les deux plasmas utilisés dans le cadre d'une gravure Bosch du silicium, soient les plasmas de $SF_6/O_2/Ar$ et C_4F_8 . Ces deux modèles constituent la première brique de l'approche multi-échelle décrite précédemment. Les modèles globaux 0D sont basés sur la résolution des équations du bilan de masse, du bilan de puissance et de neutralité. Ils permettent d'obtenir les densités et flux des différentes espèces du plasma en fonction des paramètres "machine".

La première partie présente une description détaillée du modèle. Les deux parties suivantes montrent des analyses paramétriques avec des comparaisons de quelques résultats issus des modèles avec l'expérience pour les plasmas $SF_6/O_2/Ar$ et C_4F_8 .

1 Théorie et hypothèses

Comme nous l'avons vu au chapitre précédant, le modèle global cinétique est un modèle 0D résolvant les équations de bilan de masse dans un plasma. À l'aide des différentes équations cinétiques associées aux espèces neutres et ioniques, il est possible de calculer l'évolution de la densité de chaque élément dans le temps jusqu'à atteindre l'état stationnaire où les densités des espèces deviennent uniformes. Les équations de neutralité et de bilan de puissance permettent d'avoir autant d'équations que d'inconnues afin de fermer le système numériquement. Les paramètres d'entrée du modèle cinétique global sont les paramètres "machine", soient la géométrie du réacteur, les débits des gaz, la puissance source et la pression. Les paramètres de sortie sont les densités d'espèces (neutres, ions et électrons) ainsi que la température électronique. Ces données permettent la caractérisation du plasma et sont également utilisées comme données d'entrée pour les modèles de gaine et de surface. La précision du modèle dépend du nombre d'équations prises en compte et de l'exactitude des sections efficaces qui y sont associées ainsi que des paramètres de surface (coefficients de collage et théories de diffusion).

1.1 Hypothèses

Ce modèle propose une description simplifiée du transport des particules sous la forme d'un écoulement piston [1]. Le principe du modèle global est de décrire la cinétique d'un gaz (évolution temporelle de la densité de neutres, d'espèces chargées et de la température électronique) lorsqu'il entre dans la zone de décharge (source du réacteur). La puissance injectée ainsi que les densités d'espèces calculées sont moyennées dans l'espace. Le modèle adopte les mêmes considérations, explicitées ci-après de 1 à 4, que dans le travail de Lee et Liebermann [2] pour le profil de densité d'espèces chargées. La géométrie du réacteur est ramenée à un cylindre de rayon R et hauteur L et nous travaillons donc en coordonnées cylindriques.

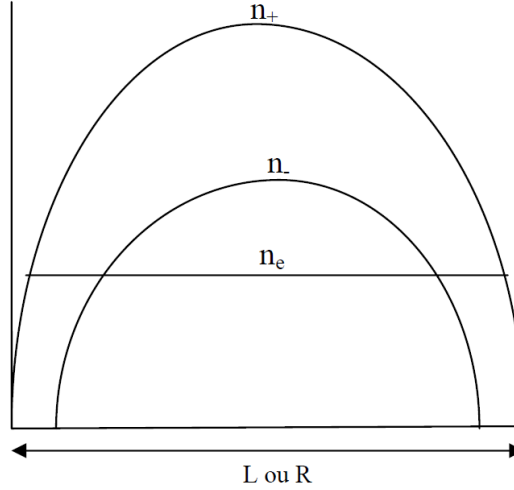


FIGURE III.1 – Profil des densités considérées dans le modèle pour un plasma électronégatif.

1. La densité n_i de l'espèce i est supposée être moyennée dans l'espace selon :

$$n_i = \frac{1}{\pi R^2 L} 2\pi \int_0^R r dr \int_0^L n_i(r, z) dz. \quad (\text{III.1})$$

2. La figure III.1 représente l'ensemble des profils considérés dans le modèle. Le profil de densité électronique $n_e(r, z)$ est pris comme uniforme à travers la décharge, sauf dans la gaine, c'est pourquoi le transport dans la gaine est simulé à l'aide d'un autre modèle (Chapitre suivant). Le profil de la densité totale d'ions négatifs est supposé être parabolique avec une densité nulle dans la gaine. Le profil de la densité totale d'ions positifs est aussi supposé être parabolique, avec une forte diminution en frontière de gaine de façon à ce qu'il respecte la condition de neutralité $n_+ = n_e + n_-$.
3. Le rapport de la densité en frontière de gaine sur la densité au milieu du réacteur pour un ion i est calculé selon les directions axiale et radiale par respectivement [2] :

$$h_L = \frac{0.86 \left(1 + 3\frac{\alpha}{\gamma}\right)}{(1 + \alpha)\sqrt{3 + \frac{L}{\lambda_i}}} \quad \text{et} \quad h_R = \frac{0.8 \left(1 + 3\frac{\alpha}{\gamma}\right)}{(1 + \alpha)\sqrt{4 + \frac{R}{\lambda_i}}} \quad (\text{III.2})$$

α représente le rapport de la densité d'ions négatifs sur la densité électronique ou électronégativité ($\alpha = \frac{n_-}{n_e}$). γ est le rapport des températures ioniques et électroniques ($\gamma = \frac{T_e}{T_-}$). λ_i est le libre parcours moyen de collision ion/neutre. Ces équations ont été proposées pour les plasmas électronégatifs pour la première fois par Lee et Liebermann [2] en généralisant les équations obtenues en plasma électropositif ($n_- = 0$).

4. La condition de neutralité du milieu fait que la vitesse de Bohm (μ_B : vitesse moyenne des ions positifs à la frontière plasma/gaine) se trouve modifiée à cause de la présence des ions négatifs [3, 4] :

$$\mu_B = \sqrt{\frac{eT_e(1 + \alpha)}{M_{i+}(1 + \alpha\gamma)}} \quad (\text{III.3})$$

où M_{i+} est la masse de l'ion considéré. Pour un plasma électropositif ($\alpha = 0$) on retrouve la formulation $\mu_B = \sqrt{(eT_e/M_{i+})}$. Quand le plasma est très électronégatif ($\alpha \gg 1$), on obtient une vitesse de Bohm très ralentie proportionnelle à $\sqrt{T_-}$ ($\ll \sqrt{T_e}$) :

$$\mu_B \approx \sqrt{\frac{eT_-}{M_{i+}}} \quad (\text{III.4})$$

L'ensemble des hypothèses (2)-(4) a été vérifié dans [3, 4] grâce à des simulations numériques décrivant le transport des particules chargées dans les plasmas électronégatifs. Cette analyse a révélé que l'utilisation de profils paraboliques pour les espèces ioniques avec l'hypothèse de l'équilibre de Boltzmann pour les électrons et les ions négatifs et l'utilisation de la vitesse de Bohm modifiée comme condition en frontière de gaine constitue une méthode simple mais raisonnable d'estimer la moyenne des paramètres du plasma dans un modèle global.

Un des points non abordés parmi ces hypothèses est l'impact de la température du gaz. Il est très difficile de mesurer ou calculer la température d'un plasma, car elle est dépendante de tous les paramètres (puissance, pression, volume du réacteur, type de parois, gaz injectés ...). Cependant, les sections efficaces des réactions ayant lieu sont a priori dépendantes de la température. Dans cette étude, la dépendance en température du schéma réactionnel est négligée. La connaissance de la température

restant nécessaire dans le calcul des vitesses thermiques et flux, il est nécessaire de lui attribuer une valeur. Elle est donc fixée pour notre étude à 300K. Notons que bien que non effectuée dans le cadre de cette thèse, une étude de l'impact de la température du gaz serait intéressante à mener.

1.2 Bilan de masse, bilan de puissance et neutralité

Les modèles cinétiques sont régis par 3 types d'équations : les équations du bilan de masse, l'équation du bilan de puissance et l'équation de neutralité. Elles sont décrites dans les points suivants.

- Le bilan de masse permet le calcul de l'évolution temporelle de la densité de chaque espèce du plasma en fonction des gains et pertes de l'espèce dus aux collisions. Il est défini par :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = x_i \frac{Q}{V} - \sum_{i,l} k_{il} n_e n_i + \sum_{m,l} k_{ml} n_e n_m - \sum_{y,i,l} k'_{yil} n_y n_i + \sum_{r,t,l} k'_{rtl} n_r n_t \pm k_{si} n_i - \frac{n_i}{\tau_r} \quad (\text{III.5})$$

Le premier terme correspond à l'injection des espèces primaires (SF_6 , O_2 , Ar et C_4F_8). x_i est la fraction injectée de l'espèce i (par exemple 0.8 de SF_6 et 0.2 d' O_2), Q le débit total et V le volume du réacteur. Les deuxième et troisième termes correspondent aux pertes et gains en espèce i par impact électronique ($k_{i,l}$ est la constante de vitesse de la réaction l entre l'espèce i et un électron consommant i ; $k_{m,l}$ est la constante de vitesse de la réaction l entre l'espèce m et un électron produisant l'espèce i). Les quatrième et cinquième termes correspondent aux pertes et gains dus aux collisions entre espèces (k'_{yil} est la constante de vitesse de la réaction l entre l'espèce i et l'espèce y consommant i ; k'_{rtl} est la constante de vitesse de la réaction l entre l'espèce r et l'espèce t produisant l'espèce i). k_{si} est le coefficient de pertes et gains de l'espèce i à la surface (parois du réacteur). Le dernier terme est le terme de pompage. Toutes les espèces sont pompées selon un temps de résidence dans le plasma donné par :

$$\tau_r = \frac{pV}{p_0 Q} \quad (\text{III.6})$$

p et p_0 représentent respectivement la pression dans le réacteur et la pression atmo-

sphérique, V est le volume du réacteur et Q le débit volumique.

- Le plasma étant un système globalement neutre, l'équation de neutralité est une condition de fermeture du système. Elle est définie par :

$$n_e + \sum_i n_{-,i} = \sum_j n_{+,j} \quad (\text{III.7})$$

où $n_{-,i}$ est la densité de l'ion négatif i et $n_{+,j}$ la densité de l'ion positif j .

- Le bilan de puissance est rajouté aux équations cinétiques et à l'équation de neutralité pour calculer la température électronique. Il est défini par [5] :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} T_e n_e \right) = \frac{\eta P_{RF}}{V} - \frac{P_{ev} + P_{eiw}}{V} \quad (\text{III.8})$$

La puissance Radio-Fréquence injectée dans le plasma P_{RF} est réduite par le facteur η pour refléter la proportion effective de puissance absorbée par les électrons. $\eta = 0.75$ est une bonne estimation pour un ICP [6]. P_{ev} représente la puissance perdue par les réactions électroniques en volume et P_{eiw} la puissance perdue par les électrons et les ions sur les parois. L'indice eiw représente la somme des indices ew et iw pour respectivement les pertes d'énergies électron/paroi et ion/paroi. Ainsi on a $P_{eiw} = P_{ew} + P_{iw}$. Ces deux quantités sont définies par [5] :

$$\frac{P_{ev}}{V} = n_e \left(\sum_{j,i} \varepsilon_{j,(+,i)} k_{j,(+,i)} n_j + \sum_{j,l} \varepsilon_{j,l} k_{j,l} n_j + \sum_j \frac{3m_e}{M_j} T_e k_{j,el} n_j \right) \quad (\text{III.9})$$

$$\frac{P_{eiw}}{V} = \frac{P_{ew} + P_{iw}}{V} = k_{s,e} \varepsilon_{ew} n_e + \sum_j k_{s,j} \varepsilon_{iw,j} n_{+,j} \quad (\text{III.10})$$

$\varepsilon_{j,(+,i)}$ et $\varepsilon_{j,l}$ sont les seuils d'énergie d'ionisation et d'excitation de l'espèce j par impact électronique produisant respectivement l'ion positif i et l'espèce excitée l . M_j est la masse de l'espèce j , $k_{j,el}$ est le coefficient de collision élastique électronique avec l'espèce j . ε_{ew} et $\varepsilon_{iw,j}$ sont respectivement les énergies perdues sur la paroi par particule pour les électrons et les ions. Elles sont estimées dans le modèle par $2qT_e$ et $6qT_e$ respectivement. Le terme de droite de l'équation III.9 représente donc la perte d'énergie des électrons due aux réactions d'ionisation, d'excitation et aux

Pression (mTorr)	P_{iew}/P_{rf} (%)	P_{ev}/P_{rf} (%)
5	2.2	97.8
10	1.1	98.9
15	1.0	99.0
20	1.0	99.0

TABLE III.1 – Pourcentage de puissance perdue sur la paroi et par collision entre les électrons et les espèces neutres en fonction de la pression (plasma SF_6) [8].

collisions élastiques. Il faut noter que pour les molécules fluorées, la majeure partie des réactions d'excitation mènent à la dissociation [7]. Ainsi, les réactions de dissociation sont utilisées pour calculer les pertes par excitation dans l'équation III.9. Les énergies perdues lors de recombinaisons ou d'attachements électroniques sont la plupart du temps très faibles et ne seront donc généralement pas prises en compte. Le Tableau III.1 montre que l'énergie perdue sur les parois reste faible comparée à l'énergie perdue par les réactions en volume même si cette contribution augmente quand la pression diminue.

1.3 Calcul des coefficients cinétiques k_e

Toutes les réactions par impact électronique du schéma réactionnel se voient attribuées un coefficient de réaction k_e . Ces coefficients sont calculés à partir des sections efficaces des réactions $\sigma_e(\varepsilon)$, tirées de la littérature. On utilise l'équation suivante :

$$k_e(T_e) = \langle \sigma_e(\varepsilon) v_e \rangle = \int \sigma_e(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} f(\varepsilon, T_e) d\varepsilon \quad (\text{III.11})$$

Pour ce calcul, nous avons besoin de connaître la fonction de distribution en énergie des électrons (notée EEDF) $f(\varepsilon)$. Dans notre étude, nous utiliserons la forme Maxwellienne qui est la plus simple et s'écrit :

$$f(\varepsilon, T_e) = \sqrt{\frac{8}{\pi m_e}} \varepsilon (qT_e)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{qT_e}\right) \quad (\text{III.12})$$

m_e est la masse des électrons et q leur charge. L'EEDF dépend de l'énergie cinétique des électrons ε et de la température électronique moyenne T_e . Ainsi, le coefficient de réaction dépend donc de T_e .

1.4 Calcul des coefficients de réaction k_s

Aux faibles pressions auxquelles nous travaillons (quelques mTorr), les interactions entre les parois du réacteur et le plasma ne sont pas à négliger. Aussi, une modélisation précise des réactions à la surface est requise.

1.4.1 Réactions Neutres/parois

Le coefficient de perte en surface des neutres k_s est calculé à partir du coefficient de diffusion D , de la longueur de diffusion effective Λ et du coefficient de disparition β [9] :

$$k_s = \frac{D}{\Lambda^2} = \frac{D}{\Lambda_0^2 + l_0 \frac{2D}{v_{th}} \left(\frac{2 - \beta}{\beta} \right)} \quad (\text{III.13})$$

Λ_0 est la longueur de diffusion fondamentale, l_0 est le rapport volume/surface et v_{th} est la vitesse thermique. Le coefficient de disparition β est la somme des coefficients de recombinaison γ_{rec} et de collage S . Ces différents coefficients sont la plupart du temps absents de la littérature et doivent donc être estimés à l'aide des données disponibles. La longueur de diffusion fondamentale dans un cylindre est calculée par [9] :

$$\frac{1}{\Lambda_0^2} = \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{2.405}{R} \right)^2 \quad (\text{III.14})$$

La vitesse thermique des neutres dépend de leur masse m_i et de la température T selon :

$$v_{th} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_i}} \quad (\text{III.15})$$

Le coefficient de diffusion est défini selon le formalisme de Chapman-Enskog ([10] p. 526) :

$$D = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \frac{1}{M_{red}}}}{p \sigma_{red} \Omega_D} \quad (\text{III.16})$$

M_{red} la masse molaire réduite des molécules du gaz, σ_{red} la moyenne du diamètre réduit de ces molécules, p la pression et Ω_D est une fonction de la température et

du champ potentiel intermoléculaire [10]. M_{red} est calculée par :

$$M_{red} = \sum_{i=1}^n z_i m_i \quad (\text{III.17})$$

z_i étant la fraction de l'espèce i par rapport au nombre total d'espèces.

1.4.2 Réactions Ions/parois

En ce qui concerne les ions, le coefficient de perte à la surface s'écrit [5] :

$$k_s = 2\mu_B \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right) \quad (\text{III.18})$$

Les ions diffusent à la vitesse de Bohm en fonction des rapports des densités axiaux et radiaux. Les définitions des termes et la théorie du transport des espèces chargées ont déjà été expliquées plus haut (section 1.1 hypothèses 3 et 4).

1.5 Calcul des flux

Comme nous l'avons vu, la résolution du modèle cinétique nous permet de connaître les densités des différentes espèces. Il est alors possible de calculer leur flux à la surface, ces valeurs étant celles qui nous intéressent comme paramètres d'entrée dans les modèles de gaine et de surface.

On considère que les neutres se déplacent à la vitesse thermique. Leur flux se calcule donc par la théorie cinétique des gaz :

$$\Gamma_i = \frac{1}{4} n_i \sqrt{\frac{8k_B T}{m_i}} \quad (\text{III.19})$$

Pour les espèces ioniques positives, leur flux dépend de la vitesse de Bohm :

$$\Gamma_{i,+} = n_{i,+} \mu_B \quad (\text{III.20})$$

Conclusion

Cette première section du chapitre est consacrée à la présentation du modèle cinétique global de décharges plasma. Il permet de déterminer les densités d'espèces neutres et ioniques ainsi que la densité et la température électroniques en fonction des paramètres "machine". Les différentes hypothèses et simplifications ont été présentées. À partir des densités d'espèces, il est possible de calculer les flux à la surface, en particulier ceux des espèces participant au procédé de gravure Bosch. Ces derniers serviront de paramètres d'entrée pour les modèles de gaine et de surface.

La difficulté des modèles cinétiques globaux réside dans la recherche des sections efficaces des différentes réactions que l'on souhaite prendre en compte. Dans les prochaines sections, nous allons analyser les deux modèles réalisés dans le cadre de cette thèse, à savoir les plasmas de $SF_6/O_2/Ar$ et C_4F_8 .

2 Plasma de $SF_6/O_2/Ar$

Dans cette deuxième section, nous allons appliquer le modèle cinétique au plasma de $SF_6/O_2/Ar$. Le schéma réactionnel va d'abord être présenté en détail, puis une étude paramétrique sera réalisée suivie d'une comparaison entre des résultats issus du modèle et l'expérience. Ce modèle est une extension du modèle SF_6/Ar décrit dans [8, 11]. Notons que seul le plasma de SF_6 sera utilisé pour le modèle de gravure. Cependant, le développement du modèle pour le mélange $SF_6/O_2/Ar$ sera utile, notamment pour la simulation du procédé cryogénique et des procédés Bosch plus complexes mettant en jeu de l'oxygène.

2.1 Schéma réactionnel

Pour le mélange de gaz $SF_6/O_2/Ar$, 41 espèces sont prises en compte. Le tableau III.2 montre ces différentes espèces et la molécule à partir de laquelle elles sont créées. Il est à noter que le mélange de gaz $SF_6 + O_2$ donne lieu à l'apparition de nouvelles espèces neutres de type SO_xF_y . De plus, ces deux gaz sont électronégatifs, on notera donc la présence d'ions négatifs. Notons également que seules les réactions par impact électronique peuvent ont une énergie seuil, cette énergie servant au calcul des pertes dues aux réactions par impact électronique.

Les tableaux III.3 à III.5 décrivent le schéma réactionnel du plasma de SF_6 . On y trouve les réactions de dissociation par impact électronique (R_1 à R_{11}), les réactions d'ionisation par impact électronique (R_{12} à R_{28}), les réactions d'attachement et détachement électronique (R_{29} à R_{38}), les recombinaisons neutre/neutre (R_{39} à R_{48}), ion/neutre (R_{49}) et ion/ion (R_{50}), les collisions élastiques et excitations (R_{51} à R_{55}), et enfin les recombinaisons et pertes aux parois (R_{56} à R_{68}).

Ce schéma est une amélioration de celui réalisé par Ludovic Lallement [8]. Les quelques modifications concernent l'énergie de seuil de la réaction R_{11} mise à jour selon [12] menant à une diminution de F_2 au profit de F . De plus, le coefficient de recombinaison ion positif / ion négatif R_{50} a été modifiée à 1.10^{-7} au lieu de 5.10^{-9} selon les travaux de [13, 14], cette valeur restant cependant controversée. Cette

Gaz	Espèces neutres et excitées	Ions positifs	Ions négatifs
SF_6	$SF_6, SF_5, SF_4, SF_3, SF_2, SF, S, F, F_2$	$SF_5^+, SF_4^+, SF_3^+, SF_2^+, SF^+, S^+, F^+, F_2^+$	$SF_6^-, SF_5^-, SF_4^-, SF_3^-, SF_2^-, F_2^-, F^-$
O_2	$O_2, O(3p), O(1d)$	O_2^+, O^+	O^-
Ar	Ar, Ar^*	Ar^+	
$SF_6 + O_2$	$SO, SO_2, SOF, SOF_2, SOF_3, SOF_4, SO_2F, SO_2F_2$		

TABLE III.2 – Espèces prises en compte dans le modèle $SF_6/O_2/Ar$.

modification entraîne une diminution des quantités d'ions au profit des neutres. On notera également l'ajout de R_{34} et R_{37} selon [15] et [16] respectivement, amenant une augmentation de la quantité de F^- et donc de l'électronégativité du plasma. On notera enfin l'ajout de R_{48} produisant F à partir de F_2 par recombinaison avec un SF_x selon [13], R_{49} selon [17] diminuant la quantité de SF_5^+ au profit de SF_3^+ , et quelques réactions d'ionisation ($R_{21,22,24,25,28}$) depuis [18, 19].

Pour les réactions de recombinaison des neutres à la surface, il faut fixer la valeur du coefficient de disparition β . Pour les espèces les plus stables (SF_x , $x = 2, 4, 6$ et F_2), ce coefficient est considéré nul, aussi les réactions n'apparaissent pas dans le bilan. D'après [20], pour le fluor atomique, $\beta \approx 0.03$. Aucune mesure n'étant disponible pour les autres espèces, on considérera un coefficient de disparition semblable à celui du fluor. Pour les réactions R_{64-68} , on a donc $\beta = 0.03$.

Pour le schéma réactionnel de l'oxygène (tableau III.6), les réactions prises en compte sont tirées de plusieurs références. Principalement, les réactions sont reprises des travaux de Kiehlbauch et Graves [27], eux mêmes basés sur le modèle de Lee et Liebermann [5], et des études plus récentes de Gudmundsson *et al.* [12, 28]. La recombinaison de l'oxygène atomique à la surface pour former O_2 est faible et β est ici fixé à 0.004 ($R_{89,90}$). En revanche la désexcitation de $O(1d)$ en $O(3p)$ (R_{86}) est systématique ($\beta = 1$).

Le tableau réactionnel du plasma d'argon (tableau III.7) n'a pas été modifié depuis [8] et est toujours identique à celui utilisé par Lee et Liebermann [5]. Les

TABLE III.3 – Schéma réactionnel du plasma de SF_6 : Réactions de dissociation et d'ionisation par impact électronique.

Reaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	ref
Réactions de dissociation par impact électronique			
$R_1 : e + SF_6 \rightarrow SF_5 + F + e$	9.6	$k_1 = 1.5 \times 10^{-7} e^{-5.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[15, 21]
$R_2 : e + SF_6 \rightarrow SF_4 + 2F + e$	12.4	$k_2 = 9 \times 10^{-9} e^{-13.4/T_e} cm^3.s^{-1}$	[15, 21]
$R_3 : e + SF_6 \rightarrow SF_3 + 3F + e$	16.0	$k_3 = 2.5 \times 10^{-8} e^{-33.5/T_e} cm^3.s^{-1}$	[15, 21]
$R_4 : e + SF_6 \rightarrow SF_2 + F_2 + 2F + e$	18.6	$k_4 = 2.3 \times 10^{-8} e^{-23.9/T_e} cm^3.s^{-1}$	[21]
$R_5 : e + SF_6 \rightarrow SF + F_2 + 3F + e$	22.7	$k_5 = 1.5 \times 10^{-9} e^{-26.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[21]
$R_6 : e + SF_5 \rightarrow SF_4 + F + e$	5.0	$k_6 = 1.46 \times 10^{-7} e^{-9.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[22]
$R_7 : e + SF_4 \rightarrow SF_3 + F + e$	8.5	$k_7 = 6.2 \times 10^{-8} e^{-9.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[22]
$R_8 : e + SF_3 \rightarrow SF_2 + F + e$	5.0	$k_8 = 8.6 \times 10^{-8} e^{-9.08/T_e} cm^3.s^{-1}$	[22]
$R_9 : e + SF_2 \rightarrow SF + F + e$	8.0	$k_9 = 4.54 \times 10^{-8} e^{-9.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[22]
$R_{10} : e + SF \rightarrow S + F + e$	7.9	$k_{10} = 6.2 \times 10^{-8} e^{-9.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[22]
$R_{11} : e + F_2 \rightarrow 2F + e$	1.6	$k_{11} = 1.18 \times 10^{-8} e^{-5.77/T_e} cm^3.s^{-1}$	[12]
Réactions d'ionisation par impact électronique			
$R_{12} : e + SF_6 \rightarrow SF_5^+ + F + 2e$	16.0	$k_{12} = 1.19 \times 10^{-7} e^{-18.1/T_e} cm^3.s^{-1}$	[15, 21, 23]
$R_{13} : e + SF_6 \rightarrow SF_4^+ + 2F + 2e$	20	$k_{13} = 8.4 \times 10^{-9} e^{-19.9/T_e} cm^3.s^{-1}$	[15, 21, 23]
$R_{14} : e + SF_6 \rightarrow SF_3^+ + 3F + 2e$	20.5	$k_{14} = 3.2 \times 10^{-8} e^{-20.7/T_e} cm^3.s^{-1}$	[15, 21, 23]
$R_{15} : e + SF_6 \rightarrow SF_2^+ + F_2 + 2F + 2e$	28	$k_{15} = 7.6 \times 10^{-9} e^{-24.4/T_e} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{16} : e + SF_6 \rightarrow SF^+ + F_2 + 3F + 2e$	37.5	$k_{16} = 1.2 \times 10^{-8} e^{-26.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{17} : e + SF_6 \rightarrow S^+ + F_2 + 4F + 2e$	18	$k_{17} = 1.4 \times 10^{-8} e^{-39.9/T_e} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{18} : e + SF_6 \rightarrow F^+ + SF_4 + F + 2e$	23	$k_{18} = 1.2 \times 10^{-8} e^{-32.1/T_e} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{19} : e + SF_5 \rightarrow SF_5^+ + 2e$	11	$k_{19} = 1.0 \times 10^{-7} e^{-17.8/T_e} cm^3.s^{-1}$	[18]
$R_{20} : e + SF_5 \rightarrow SF_4^+ + F + 2e$	15	$k_{20} = 9.4 \times 10^{-8} e^{-22.2/T_e} cm^3.s^{-1}$	[18]
$R_{21} : e + SF_4 \rightarrow SF_4^+ + 2e$	13	$k_{21} = 4.77 \times 10^{-8} e^{-16.35/T_e} cm^3.s^{-1}$	[18, 21]
$R_{22} : e + SF_4 \rightarrow SF_3^+ + F + 2e$	14.5	$k_{22} = 5.31 \times 10^{-8} e^{-17.67/T_e} cm^3.s^{-1}$	[18, 21]
$R_{23} : e + SF_3 \rightarrow SF_3^+ + 2e$	11	$k_{23} = 1.0 \times 10^{-7} e^{-18.9/T_e} cm^3.s^{-1}$	[18]
$R_{24} : e + SF_2 \rightarrow SF_2^+ + 2e$	10.8	$k_{24} = 1.96 \times 10^{-7} e^{-17.1/T_e} cm^3.s^{-1}$	[19]
$R_{25} : e + SF \rightarrow SF^+ + 2e$	10.3	$k_{25} = 1.93 \times 10^{-7} e^{-18.2/T_e} cm^3.s^{-1}$	[19]
$R_{26} : e + S \rightarrow S^+ + 2e$	10	$k_{26} = 1.4 \times 10^{-7} e^{-9.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[24]
$R_{27} : e + F \rightarrow F^+ + 2e$	15	$k_{27} = 1.3 \times 10^{-8} e^{-16.5/T_e} cm^3.s^{-1}$	[25]
$R_{28} : e + F_2 \rightarrow F_2^+ + 2e$	15.69	$k_{28} = 3.37 \times 10^{-8} e^{-21.17/T_e} cm^3.s^{-1}$	[18]

TABLE III.4 – Schéma réactionnel du plasma de SF_6 : Réactions d'attachement et détachement électronique, recombinaisons neutre/neutre, ion/neutre et ion/ion, collisions élastiques et excitations.

Reaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	ref
Réactions d'attachement et détachement électronique			
$R_{29} : e + SF_6 \rightarrow SF_6^-$	0	$k_{29} = 2.45 \times 10^{-10} / Te^{1.49} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{30} : e + SF_6 \rightarrow SF_5^- + F$	0.1	$k_{30} = 2.02 \times 10^{-11} / Te^{1.46} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{31} : e + SF_6 \rightarrow SF_4^- + 2F$	5.4	$k_{31} = 3.9 \times 10^{-12} e^{0.45Te-0.04Te^2} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{32} : e + SF_6 \rightarrow SF_3^- + 3F$	11.2	$k_{32} = 1.2 \times 10^{-13} e^{0.77Te-0.05Te^2} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{33} : e + SF_6 \rightarrow SF_2^- + 4F$	12	$k_{33} = 5.4 \times 10^{-15} e^{0.77Te-0.05Te^2} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{34} : e + SF_6 \rightarrow F^- + SF_5$	2.9	$k_{34} = 2.45 \times 10^{-9} / Te^{0.75} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{35} : e + SF_6 \rightarrow F^- + SF_4 + F$	5.4	$k_{35} = 3.4 \times 10^{-11} e^{0.46Te-0.04Te^2} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{36} : e + SF_6 \rightarrow F_2^- + SF_4$	5.4	$k_{36} = 2.2 \times 10^{-13} e^{0.71Te-0.05Te^2} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{37} : e + F_2 \rightarrow F^- + F$	0	$k_{37} = 3.05 \times 10^{-9} / Te^{0.87} cm^3.s^{-1}$	[16]
$R_{38} : X^- + Y \rightarrow X + Y + e^1$		$k_{38} = 5.27 \times 10^{-14} cm^3.s^{-1}$	[15]
Recombinaisons neutre/neutre			
$R_{39} : S + F \rightarrow SF$		$k_{39} = 2.0 \times 10^{-16} cm^3.s^{-1}$	[26]
$R_{40} : SF + F \rightarrow SF_2$		$k_{40} = 2.9 \times 10^{-14} cm^3.s^{-1}$	[26]
$R_{41} : SF_2 + F \rightarrow SF_3$		$k_{41} = 2.6 \times 10^{-12} cm^3.s^{-1}$	[26]
$R_{42} : SF_3 + F \rightarrow SF_4$		$k_{42} = 1.6 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[26]
$R_{43} : SF_4 + F \rightarrow SF_5$		$k_{43} = 1.7 \times 10^{-12} cm^3.s^{-1}$	[26]
$R_{44} : SF_5 + F \rightarrow SF_6$		$k_{44} = 1.0 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[26]
$R_{45} : SF + SF \rightarrow S + SF_2$		$k_{45} = 2.5 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[26]
$R_{46} : SF_3 + SF_3 \rightarrow SF_2 + SF_4$		$k_{46} = 2.5 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[26]
$R_{47} : SF_5 + SF_5 \rightarrow SF_4 + SF_6$		$k_{47} = 2.5 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[26]
$R_{48} : SF_x + F_2 \rightarrow SF_{x+1} + F; x = (0, 5)$		$k_{48} = 7.0 \times 10^{-15} cm^3.s^{-1}$	[13]
Réactions Ion/neutre			
$R_{49} : SF_5^+ + SF_6 \rightarrow SF_3^+ + SF_6 + F_2$		$k_{49} = 6.0 \times 10^{-12} cm^3.s^{-1}$	[17]
Recombinaisons ion/ion			
$R_{50} : X^+ + Y^- \rightarrow X + Y^2$		$k_{50} = 1.0 \times 10^{-7} cm^3.s^{-1}$	[13, 14]
Collisions élastiques et excitations			
$R_{51} : e + SF_x \rightarrow SF_x + e; x = (0, 6)$	0	$k_{51} = 2.8 \times 10^{-7} e^{\frac{-1.5}{Te}} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{52} : e + SF_6 \rightarrow SF_6(vib) + e$	0.09	$k_{52} = 7.9 \times 10^{-8} e^{-0.17Te+0.002Te^2} cm^3.s^{-1}$	[15]
$R_{53} : e + F \rightarrow F + e$	0	$k_{53} = 1.1 \times 10^{-7} e^{\frac{-1.93}{Te}} cm^3.s^{-1}$	[12, 16]
$R_{54} : e + F_2 \rightarrow F_2 + e$	0	$k_{54} = 2.5 \times 10^{-7} e^{\frac{-0.5}{Te}} cm^3.s^{-1}$	[12, 16]
$R_{55} : e + F_2 \rightarrow F_2(vib) + e$	0.11	$k_{55} = 1.8 \times 10^{-10} Te^{-1.72} e^{\frac{-1.55}{Te}} cm^3.s^{-1}$	[12, 16]

TABLE III.5 – Schéma réactionnel du plasma de SF_6 : réactions à la surface.

Reaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	ref
Réactions à la surface			
$R_{56} : SF_5^+ + wall \rightarrow SF_5$		$k_{56} = 2\mu_{B,SF_5^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right) s^{-1}$	[5]
$R_{57} : SF_4^+ + wall \rightarrow SF_4$		$k_{57} = 2\mu_{B,SF_4^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right) s^{-1}$	[5]
$R_{58} : SF_3^+ + wall \rightarrow SF_3$		$k_{58} = 2\mu_{B,SF_3^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right) s^{-1}$	[5]
$R_{59} : SF_2^+ + wall \rightarrow SF_2$		$k_{59} = 2\mu_{B,SF_2^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right) s^{-1}$	[5]
$R_{60} : SF^+ + wall \rightarrow SF$		$k_{60} = 2\mu_{B,SF^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right) s^{-1}$	[5]
$R_{61} : S^+ + wall \rightarrow S$		$k_{61} = 2\mu_{B,S^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right) s^{-1}$	[5]
$R_{62} : F^+ + wall \rightarrow F$		$k_{62} = 2\mu_{B,F^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right) s^{-1}$	[5]
$R_{63} : F_2^+ + wall \rightarrow F_2$		$k_{63} = 2\mu_{B,F_2^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right) s^{-1}$	[5]
$R_{64} : SF_5 + wall \rightarrow$		$k_{64} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[9]
$R_{65} : SF_3 + wall \rightarrow$		$k_{65} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[9]
$R_{66} : SF + wall \rightarrow$		$k_{66} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[9]
$R_{67} : S + wall \rightarrow$		$k_{67} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[9]
$R_{68} : F + wall \rightarrow 1/2F_2$		$k_{68} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[9]

réactions d'interaction argon/oxygène sont tirées de cette même référence.

Enfin, les réactions mixtes de recombinaison des neutres SF_x/O_y (tableau III.8) sont issues du modèle global de SF_6/O_2 développé par Ryan et Plumb [26].

TABLE III.6 – Schéma réactionnel de l' O_2 .

Reaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	ref
Schéma réactionnel de l' O_2			
$R_{69} : e + O_2 \rightarrow 2O(3p)$	6.4	$k_{69} = 4.23 \times 10^{-9} \exp(-5.56/Te)$	[12, 27]
$R_{70} : e + O_2 \rightarrow O(3p) + O(1d) + e$	8.57	$k_{70} = 5.0 \times 10^{-8} \exp(-8.4/Te)$	[12, 27]
$R_{71} : e + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$	12.06	$k_{71} = 9.0 \times 10^{-10} Te^2 \exp(-12.6/Te)$	[5]
$R_{72} : e + O_2 \rightarrow O(3p) + O^+ + e$	18.7	$k_{72} = 5.3 \times 10^{-10} Te^{0.9} \exp(-20/Te)$	[28, 29]
$R_{73} : e + O_2 \rightarrow O^- + O^+ + e$	17	$k_{73} = 7.1 \times 10^{-11} Te^{0.5} \exp(-17/Te)$	[28, 29]
$R_{74} : e + O_2 \rightarrow O(3p) + O^-$	4.5	$k_{74} = 8.8 \times 10^{-11} \exp(-4.4/Te)$	[12, 29]
$R_{75} : e + O(3p) \rightarrow O(1d) + e$	1.96	$k_{75} = 4.47 \times 10^{-9} \exp(-2.286/Te)$	[5]
$R_{76} : e + O(3p) \rightarrow O^+ + 2e$	13.62	$k_{76} = 9.0 \times 10^{-9} Te^{0.7} \exp(-13.6/Te)$	[12, 29]
$R_{77} : e + O(1d) \rightarrow O^+ + 2e$	11.65	$k_{77} = 9.0 \times 10^{-9} Te^{0.7} \exp(-11.6/Te)$	[5]
$R_{78} : e + O_2^+ \rightarrow 2O(3p)$	0	$k_{78} = 5.2 \times 10^{-9}/Te$	[28]
$R_{79} : e + O^- \rightarrow O(3p) + 2e$	5.5	$k_{79} = 2.0 \times 10^{-7} \exp(-5.5/Te)$	[12, 27]
$R_{80} : O(1d) + O_2 \rightarrow O(3p) + O_2$		$k_{80} = 4.11 \times 10^{-11}$	[12]
$R_{81} : O(1d) + O(3p) \rightarrow 2O(3p)$		$k_{81} = 8.1 \times 10^{-12}$	[5]
$R_{82} : O^+ + O_2 \rightarrow O(3p) + O_2^+$		$k_{82} = 2.0 \times 10^{-11}$	[28]
$R_{83} : O + O^- \rightarrow O_2 + e$		$k_{83} = 3.0 \times 10^{-10}$	[28, 29]
$R_{84} : O^- + O_2^+ \rightarrow O(3p) + O_2$		$k_{84} = 1.5 \times 10^{-7}$	[5]
$R_{85} : O^- + O^+ \rightarrow 2O(3p)$		$k_{85} = 2.5 \times 10^{-7}$	[12]
$R_{86} : O(1d) + wall \rightarrow O(3p)$		$k_{86} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[9]
$R_{87} : O^+ + wall \rightarrow O(3p)$		$k_{87} = 2\mu_{B,O^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right) s^{-1}$	[5]
$R_{88} : O_2^+ + wall \rightarrow O_2$		$k_{88} = 2\mu_{B,O_2^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right) s^{-1}$	[5]
$R_{89} : O(3p) + wall \rightarrow 1/2O_2$		$k_{89} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[9]
$R_{90} : O(1d) + wall \rightarrow 1/2O_2$		$k_{90} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[9]
$R_{91} : e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(a1\delta g) + e$	0.977	$k_{91} = 1.37 \times 10^{-9} \exp(-2.14/Te)$	[28]
$R_{92} : e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(b1\sigma g+) + e$	1.627	$k_{92} = 3.24 \times 10^{-10} \exp(-2.218/Te)$	[28]
$R_{93} : e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(ex1) + e$	4.5	$k_{93} = 1.07 \times 10^{-9} \exp(-3.43/Te)$	[28]
$R_{94} : e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(1dis) + e$	6.0	$k_{94} = 3.73 \times 10^{-9} \exp(-4.9/Te)$	[28]
$R_{95} : e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(2dis) + e$	8.4	$k_{95} = 3.91 \times 10^{-8} \exp(-8.29/Te)$	[28]
$R_{96} : e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(3dis) + e$	9.97	$k_{96} = 1.92 \times 10^{-10} \exp(-11.48/Te)$	[28]
$R_{97} : e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(ex2) + e$	14.7	$k_{97} = 1.13 \times 10^{-9} \exp(-18.35/Te)$	[28]
$R_{98} : e + O_2(v=0) \rightarrow O_2(v=1) + e$	0.19	$k_{98} = 2.8 \times 10^{-9} \exp(-3.72/Te)$	[28]
$R_{99} : e + O_2(v=0) \rightarrow O_2(v=2) + e$	0.38	$k_{99} = 1.28 \times 10^{-9} \exp(-3.67/Te)$	[28]
$R_{100} : e + O(3p) \rightarrow O(1s) + e$	4.18	$k_{100} = 4.54 \times 10^{-9} \exp(-4.49/Te)$	[28]
$R_{101} : e + O(3p) \rightarrow O(3s0) + e$	9.4	$k_{101} = 9.67 \times 10^{-10} \exp(-9.97/Te)$	[28]
$R_{102} : e + O(3p) \rightarrow O(5s0) + e$	9.51	$k_{102} = 9.67 \times 10^{-10} \exp(-9.75/Te)$	[28]
$R_{103} : e + O(3p) \rightarrow Oh + e$	12.0	$k_{103} = 4.31 \times 10^{-8} \exp(-18.6/Te)$	[28]
$R_{104} : e + O(3p) \rightarrow O(3p0) + e$	15.65	$k_{104} = 4.54 \times 10^{-9} \exp(-17.34/Te)$	[28]

TABLE III.7 – Schéma réactionnel de l'Ar et réactions mutuelles Ar/O₂. Ar* représente les espèces métastables de l'argon.

Reaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction (cm ³ .s ⁻¹)	ref
Schéma réactionnel de l'Ar			
$R_{105} : e + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e$	15.8	$k_{105} = 1.235 \times 10^{-7} \exp(-18.69/Te)$	[5]
$R_{106} : e + Ar \rightarrow Ar^* + e$	12	$k_{106} = 3.71 \times 10^{-8} \exp(-15.06/Te)$	[5]
$R_{107} : e + Ar^* \rightarrow Ar^+ + 2e$	15.9	$k_{107} = 2.05 \times 10^{-7} \exp(-4.95/Te)$	[5]
$R_{108} : e + Ar^* \rightarrow Ar + e$	12	$k_{108} = 2.0 \times 10^{-7}$	[5]
$R_{109} : 2Ar^* \rightarrow Ar + Ar^+ + e$		$k_{109} = 6.2 \times 10^{-10}$	[5]
$R_{110} : Ar^+ + wall \rightarrow Ar$		$k_{110} = 2\mu_{B,Ar^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right) s^{-1}$	[5]
$R_{111} : Ar^* + wall \rightarrow Ar$		$k_{111} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[5]
$R_{112} : e + Ar \rightarrow Ar + e$	0	$k_{112} = -1.12 \times 10^{-8} + \frac{3.9 \times 10^{-8}}{Te} - \frac{1.33 \times 10^{-8}}{Te^2} + \frac{2.0 \times 10^{-9}}{Te^3} - \frac{1.43 \times 10^{-10}}{Te^4} + \frac{3.95 \times 10^{-12}}{Te^5}$	[5]
Réactions mutuelles Ar/O ₂			
$R_{113} : O^- + Ar^+ \rightarrow Ar + O(1d)$		$k_{113} = 2.7 \times 10^{-7}$	[5]
$R_{114} : O_2 + Ar^* \rightarrow Ar + O_2$		$k_{114} = 1.12 \times 10^{-9}$	[5]
$R_{115} : O + Ar^* \rightarrow Ar + O$		$k_{115} = 8.1 \times 10^{-12}$	[5]
$R_{116} : O_2 + Ar^* \rightarrow Ar + 2O(1d)$		$k_{116} = 5.8 \times 10^{-11}$	[5]
$R_{117} : O_2 + Ar^+ \rightarrow O_2^+ + Ar$		$k_{117} = 1.20 \times 10^{-11}$	[5]
$R_{118} : O + Ar^+ \rightarrow Ar + O^+$		$k_{118} = 1.20 \times 10^{-11}$	[5]

TABLE III.8 – Réactions mutuelles SF₆/O₂.

Reaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction (cm ³ .s ⁻¹)	ref
Réactions mutuelles SF ₆ /O ₂			
$R_{119} : SF_3 + O^a \rightarrow SOF_2 + F$		$k_{119} = 2.0 \times 10^{-11}$	[26]
$R_{120} : SF_2 + O^a \rightarrow SOF + F$		$k_{120} = 1.1 \times 10^{-10}$	[26]
$R_{121} : SF + O^a \rightarrow SO + F$		$k_{121} = 1.7 \times 10^{-10}$	[26]
$R_{122} : SOF + O^a \rightarrow SO_2 + F$		$k_{122} = 7.9 \times 10^{-11}$	[26]
$R_{123} : SOF_3 + O^a \rightarrow SO_2F_2 + F$		$k_{123} = 5.0 \times 10^{-11}$	[26]
$R_{124} : SOF_3 + F \rightarrow SOF_4$		$k_{124} = 5.2 \times 10^{-14}$	[26]
$R_{125} : SOF_2 + F \rightarrow SOF_3$		$k_{125} = 5.2 \times 10^{-14}$	[26]
$R_{126} : SOF + F \rightarrow SOF_2$		$k_{126} = 1.0 \times 10^{-13}$	[26]
$R_{127} : SO + F \rightarrow SOF$		$k_{127} = 1.0 \times 10^{-14}$	[26]
$R_{128} : SO_2 + F \rightarrow SO_2F$		$k_{128} = 1.0 \times 10^{-13}$	[26]
$R_{129} : SO_2F + F \rightarrow SO_2F_2$		$k_{129} = 1.0 \times 10^{-11}$	[26]
$R_{130} : SO + O^a \rightarrow SO_2$		$k_{130} = 1.4 \times 10^{-13}$	[26]
$R_{131} : SOF_2 + O^a \rightarrow SO_2F_2$		$k_{131} = 1.0 \times 10^{-15}$	[26]
$R_{132} : SF_5 + O^a \rightarrow SOF_4 + F$		$k_{132} = 1.0 \times 10^{-12}$	[26]
$R_{133} : SF_4 + O^a \rightarrow SOF_4$		$k_{133} = 1.0 \times 10^{-14}$	[26]
$R_{134} : SF_3 + O^a \rightarrow SOF_3$		$k_{134} = 1.0 \times 10^{-10}$	[26]
$R_{135} : SF_2 + O^a \rightarrow SOF_2$		$k_{135} = 1.0 \times 10^{-10}$	[26]
$R_{136} : SF + O^a \rightarrow SOF$		$k_{136} = 1.0 \times 10^{-10}$	[26]
$R_{137} : SO_2F_2 + O^a \rightarrow SOF_2 + O_2$		$k_{137} = 1.0 \times 10^{-12}$	[26]
$R_{138} : SOF_4 \rightarrow SOF_3 + F$		$k_{138} = 1.0 \times 10^{-12}$	[26]

^aO(3p) ou O(1d).

2.2 Études paramétriques

2.2.1 Modèle de SF_6/Ar

Dans cette section est étudiée l'influence des paramètres principaux du réacteur, la puissance source et la pression, sur les caractéristiques d'un plasma de SF_6 pur. L'argon n'est pas étudié car il n'interagit pas avec SF_6 . L'ajout d'argon a pour effet d'augmenter la densité électronique [8]. Deux études sont effectuées. Une première étude à pression constante de 10 mTorr et pour des puissances variant de 900 à 1700 W par palier de 200 W. La seconde étude est à puissance constante de 1500 W pour les pressions de 5, 10, 15 et 20 mTorr. Dans les deux cas, le débit est fixé à 40 sccm, et la géométrie est un cylindre de 18 cm de hauteur et 17,5 cm de rayon. Nous utilisons donc les mêmes conditions que pour la thèse de Ludovic LALLEMENT [8] et ses résultats expérimentaux sont repris.

Densité et température électroniques

La figure III.2 présente les variations de la température électronique et de la densité électronique en fonction de la pression obtenues par le modèle et expérimentalement. Le modèle donne des valeurs moyennées de la température et la densité électronique, tandis que la mesure par sonde est faite en un endroit précis de la chambre du réacteur (ici à 12 cm de la source). En conséquence, les résultats du modèle ne peuvent pas être quantitativement équivalents à ceux obtenus par la mesure. Cependant, il est intéressant de comparer les évolutions des paramètres plasma.

L'évolution de la densité électronique est conforme avec l'expérience. L'écart est plus notable à basse pression car certains paramètres ont alors plus d'impact. Par exemple, la température des ions négatifs (ici 0.3 eV) a une influence sur la mobilité des ions positifs et donc sur les pertes en surface, qui ont plus d'impact à basse pression. La décroissance de la densité électronique par rapport à la pression est due à l'augmentation des réactions d'attachement électronique pour former les ions négatifs, c'est-à-dire à l'augmentation de l'électronégativité qui est présentée plus loin (figure III.10). Pour la température électronique, la décroissance brutale de la densité électronique dans le cas du modèle fait que la température électronique

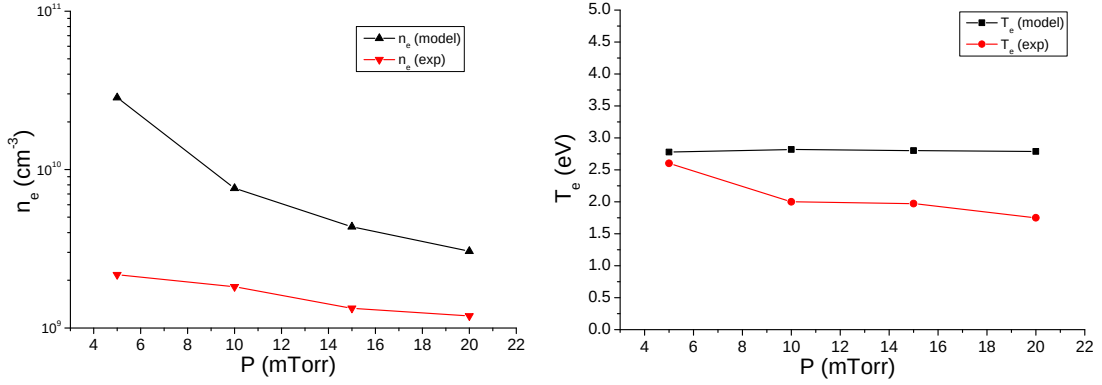


FIGURE III.2 – Évolution de la densité et de la température électroniques en fonction de la pression. $P_{RF} = 1500W$

augmente légèrement entre 5 et 10 mTorr, avant de décroître. L'expérience montre que la température diminue avec la pression. La forte influence de la pression sur la densité électronique et les densités des espèces entraîne donc une variation de la température électronique dans notre modèle non conforme à l'expérience à basse pression. Les différences d'évolution restent cependant faibles et ne remettent pas en cause les résultats du modèle.

Sur la figure III.3 sont tracées les variations de la température électronique et de la densité électronique obtenues par le modèle et l'expérience en fonction de la puissance source. La densité électronique augmente linéairement avec la puissance dans les deux cas, le modèle donne des résultats satisfaisants. Cette augmentation est due à l'apport croissant en puissance par la source qui augmente les taux d'ionisation et donc la densité électronique. La tendance est également bonne pour la température électronique car T_e reste presque constante dans cet intervalle de puissance.

Densité des espèces neutres et taux de dissociation

Les figures III.4 et III.5 présentent les densités d'espèces neutres du plasma et les taux de dissociation en fonction de la puissance et la pression respectivement. Pour l'évolution en fonction de la puissance, on remarque d'abord la diminution des quantités des molécules SF_6 et F_2 , due à l'augmentation des phénomènes de dissociation (figure III.4). En parallèle, les quantités des autres espèces augmentent en fonction de la puissance. L'augmentation de la densité électronique a pour conséquence la

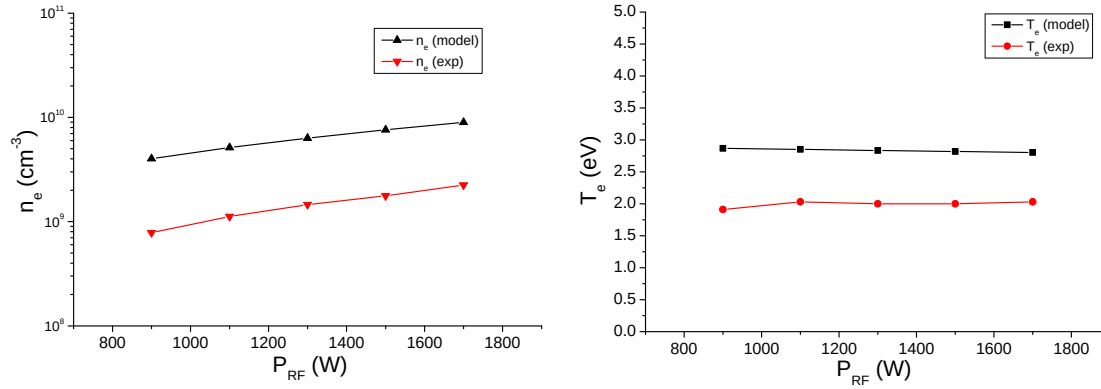


FIGURE III.3 – Évolution de la densité et de la température électroniques en fonction de la puissance. $p = 10\text{mTorr}$

croissance du taux de production de ces espèces dissociées. En effet, une fois la molécule de F_2 dissociée, les atomes de fluor peuvent se recombiner avec les molécules SF_x (réactions R_{39} à R_{44}). Cependant, on remarque que l'espèce la plus présente, en dehors du précurseur SF_6 , est l'atome de fluor F. Ceci s'explique en comparant les coefficients des réactions de dissociation à ceux des réactions de recombinaison. Les réactions de type $e + SF_x \Rightarrow e + SF_{x-1} + F$ ont des coefficients de réaction de l'ordre de $10^{-8}\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ tandis que les réactions de type $SF_x + F \Rightarrow SF_{x+1}$ ont des coefficients de réaction beaucoup plus faibles (de l'ordre de $10^{-11}\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$). Ceci entraîne une présence dominante de l'atome de fluor seul dans le plasma.

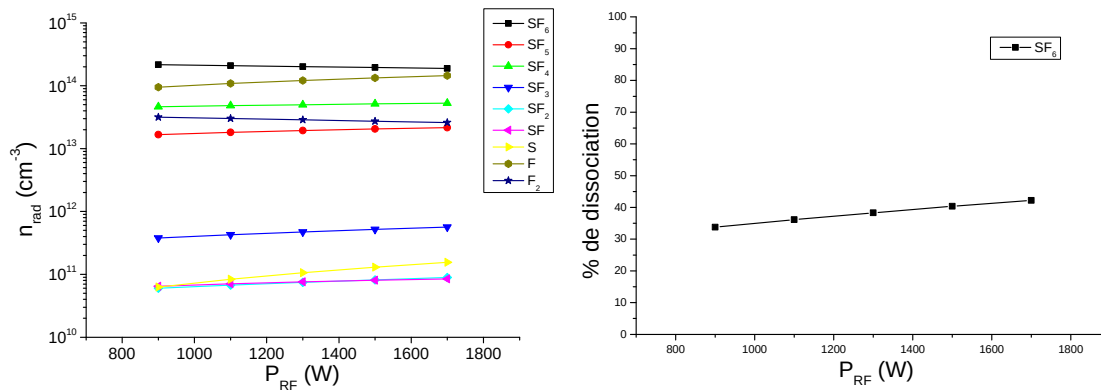


FIGURE III.4 – Évolutions des densités d'espèces neutres et du taux de dissociation en fonction de la puissance obtenues par le modèle. $p = 10\text{mTorr}$

En ce qui concerne l'évolution avec la pression, on peut voir l'augmentation de la quantité de SF_6 avec la pression, comme on peut s'y attendre, avec une diminution du taux de dissociation (figure III.5), due à la diminution de la densité électronique

avec la pression. On remarque également une augmentation de la quantité de F_2 parmi les espèces dominantes. Celle-ci est due aux réactions R_{15} , R_{16} et R_{17} dont l'importance augmente proportionnellement avec la présence de SF_6 dans le plasma et donc avec la pression. De plus, la recombinaison des atomes de fluor à la surface (R_{68}) produit également du difluor. La vitesse de la réaction de consommation de F_2 R_{48} est très faible ($\approx 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et ne compense donc pas sa forte production, et ceci est d'autant plus vrai avec la diminution du taux de dissociation. La densité de fluor atomique diminue quant à elle avec la pression. En effet, le fluor atomique est consommé par sa recombinaison à la surface ainsi que les réactions de type $SF_x + F \rightarrow SF_{x+1}$ (R_{39} à R_{44}). Concernant ces dernières réactions, les coefficients R_{39} et R_{40} sont beaucoup plus faibles que les autres (4 et 2 ordres de grandeur), et ne compensent donc pas la création des neutres associés (S et SF). On remarque ainsi une augmentation des quantités $[S]$ et $[SF]$ mais une diminution de $[SF_2]$, $[SF_3]$ et $[SF_5]$. La quantité de SF_4 augmente à cause du grand nombre de réactions de précurseur SF_6 produisant du SF_4 : R_2 , R_6 , R_{18} et R_{35} .

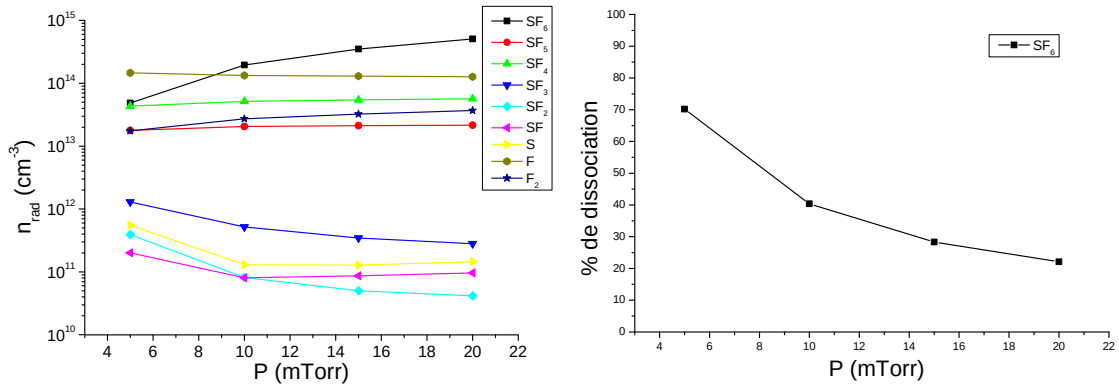


FIGURE III.5 – Évolutions des densités d'espèces neutres et du taux de dissociation en fonction de la pression obtenues par le modèle. $P_{RF} = 1500W$

Densité d'espèces ioniques et électronégativité

Lorsque l'on augmente la puissance source (figure III.6), on remarque une augmentation des quantités d'ions qui va de pair avec l'augmentation de la densité électronique commentée plus haut. Cette augmentation peut sembler faible pour certains ions à cause de l'échelle logarithmique sur la figure. On calcule en fait une

augmentation moyenne de l'ordre de plus de 30% des ions négatifs et positifs entre 900 et 1700 W. L'ion positif dominant est l'ion SF_5^+ , suivi de l'ion SF_3^+ , et l'ion négatif dominant est l'ion F^- . Ces proportions s'expliquent en étudiant de plus près les coefficients de réaction des réactions d'ionisation (figure III.7).

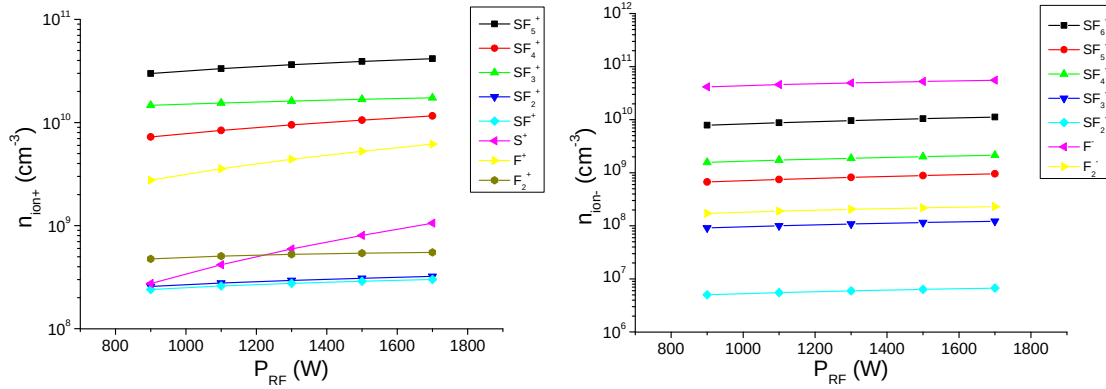


FIGURE III.6 – Évolution des densités d'espèces ioniques en fonction de la puissance. $p = 10mTorr$

Regardons d'abord les coefficients de réaction ayant pour précurseur SF_6 (figure III.7(a)). Les plus élevés sont R_{12} et R_{14} , ce qui explique la présence majoritaire des ions SF_5^+ et SF_3^+ . Les trois coefficients d'ionisation les plus élevés (R_{21} , R_{26} et R_{27} ; figure III.7(b)) sont ceux des réactions produisant SF_2^+ , SF^+ et S^+ . Cependant, ces ions sont en quantité plus faible car les précurseurs de ces réactions (SF_2 , SF et S) sont en faible quantité (figures III.4 et III.5).

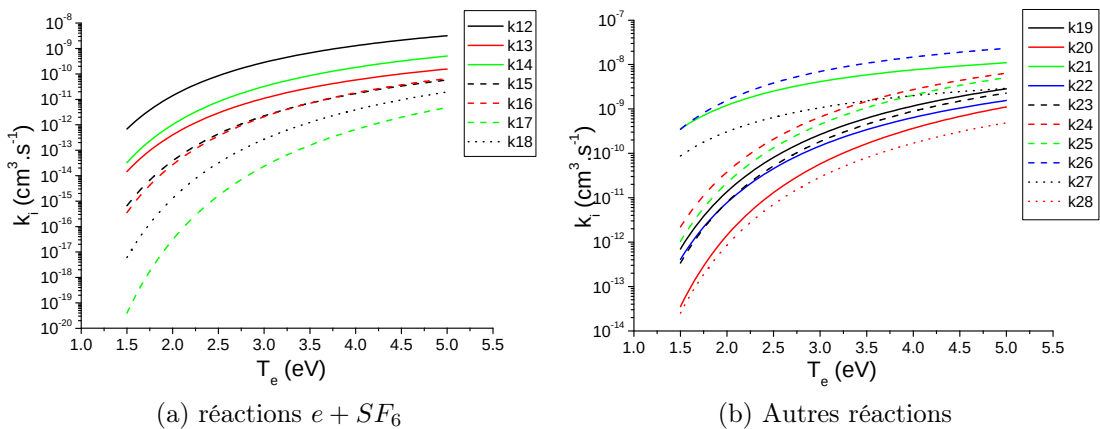


FIGURE III.7 – coefficients des réactions d'ionisation en plasma SF_6 .

En ce qui concerne l'attachement électronique (la production d'ions négatifs),

les trois coefficients les plus forts sont R_{34} , R_{35} et R_{37} (figure III.8). Ces valeurs correspondent parfaitement à la présence dominante de F^- comme ion négatif.

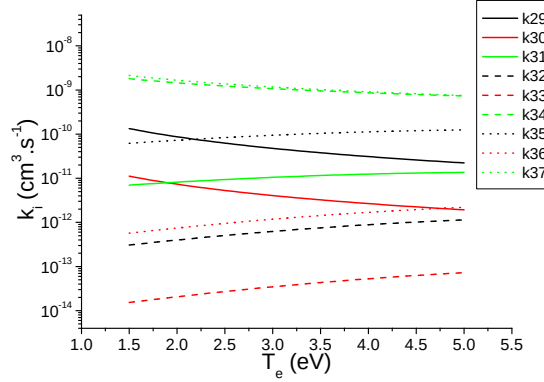


FIGURE III.8 – Coefficients des réactions d'attachement électronique en plasma SF_6 .

L'évolution des espèces ioniques avec la pression (figure III.9) est soumise à d'autres phénomènes. La quantité de gaz augmente avec la pression et favorise donc les processus d'attachement. Ce phénomène compense la perte d'électrons (décroissance de la densité électronique) et explique la stabilité (légère décroissance) des quantités d'ion négatifs (figure III.9). En revanche, l'évolution des ions positifs avec la pression est plus intéressante. En effet, on remarque qu'en augmentant la pression, les quantités d'ions SF_5^+ et SF_3^+ tendent à se croiser. Ceci est dû à l'augmentation de l'influence de la réaction R_{49} : $SF_5^+ + SF_6 \rightarrow SF_3^+ + SF_6 + F_2$ qui est proportionnelle à l'augmentation de la quantité de SF_6 . La plus forte diminution de la quantité d'ion F^+ est due à l'augmentation des réactions de type $SF_x + F \rightarrow SF_{x+1}$ avec la pression qui ont tendance à réduire la densité de fluor atomique (figure III.5), et donc celle du fluor ionisé. On note également une très forte croissance de la population d'ions F_2^+ qui découle directement de la présence croissante de F_2 (figure III.5).

La prochaine figure de cette étude concerne l'électronégativité (figure III.10). Comme nous l'avons dit plus haut en commentant la densité électronique, les processus d'attachement sont favorisés par l'augmentation de la pression et on observe donc une forte croissance de l'électronégativité. En revanche, l'apport en puissance favorise les réactions d'ionisation au détriment de l'attachement grâce aux électrons plus énergétiques, et nous observons donc une baisse de l'électronégativité suite à

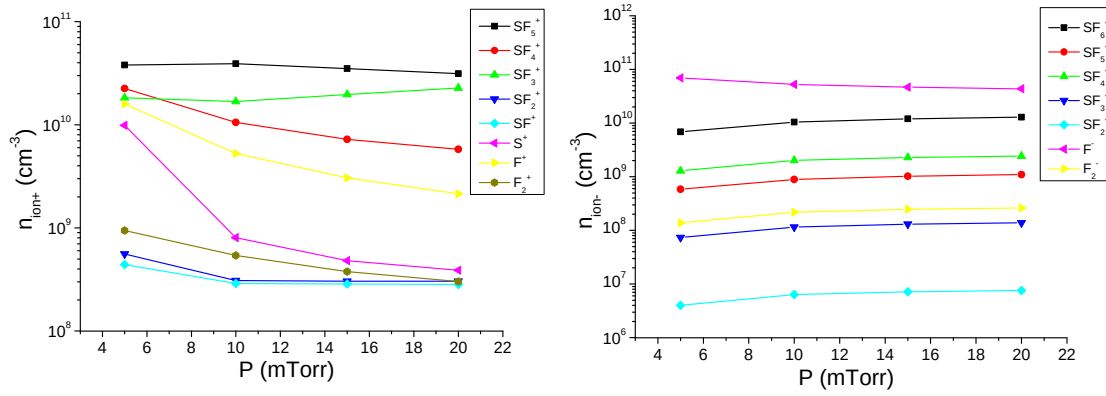


FIGURE III.9 – Évolution des densités d'espèces ioniques en fonction de la pression. $P_{RF} = 1500W$

l'augmentation de la densité électronique.

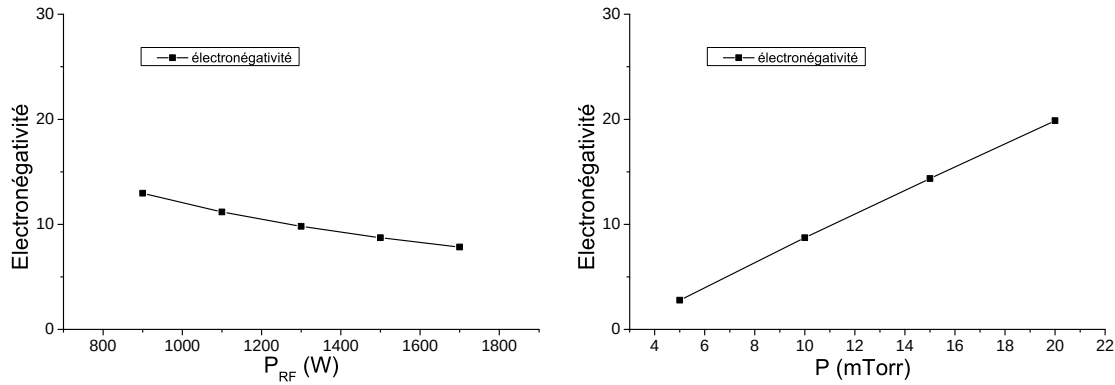


FIGURE III.10 – Évolution de l'électronégativité en fonction de la puissance et de la pression.

Enfin, le modèle cinétique nous permet de regarder les flux d'espèces à la surface. Sur la figure III.11 sont représentés les flux de fluor et d'ions positifs en fonction de la puissance et de la pression. Le fluor atomique et les ions sont les seules espèces interagissant avec le silicium pour la gravure, c'est pourquoi il est intéressant de regarder leur flux. Les tendances sont logiquement les mêmes que pour les densités de ces mêmes espèces, mais ce que l'on peut voir c'est que le flux de fluor atomique est en tous les cas plus de deux ordres de grandeur supérieur aux flux d'ions. Cette tendance explique pourquoi la gravure du silicium en plasma SF_6 est très isotrope et s'approche d'une gravure humide.

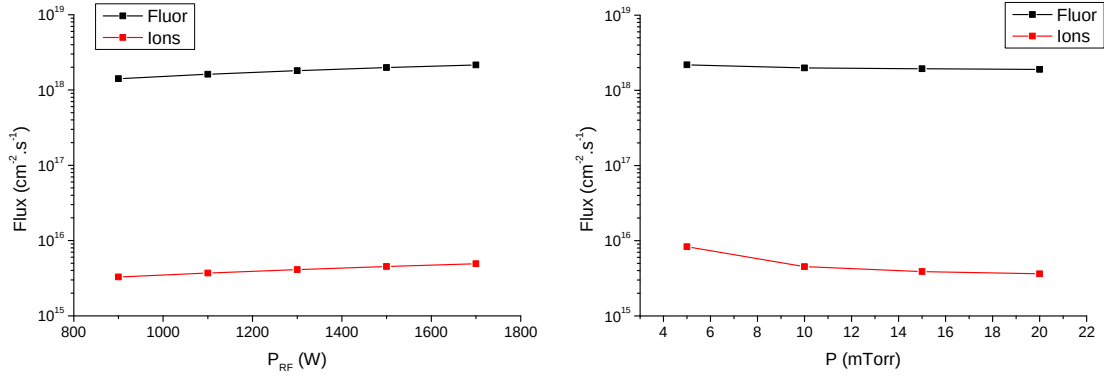


FIGURE III.11 – Évolution des flux de fluor et d'ions en fonction de la puissance et de la pression.

2.2.2 Impact de l'ajout d'oxygène

Dans cette section, l'impact de l'ajout d'oxygène dans le mélange est étudié pour trois pressions différentes : 10, 20 et 30 mTorr. La puissance source est fixée à 1500 W et le débit total à 200 sccm. Le pourcentage de dioxygène varie de 0 à 60% du débit total avec un pourcentage d'argon fixé à 20%. La géométrie du réacteur est inchangée. Les résultats présentés ont donné lieu à une publication [30].

Densité, température électroniques et taux de dissociation

La figure III.12 montre la densité électronique moyenne du plasma en fonction du taux d'oxygène pour les trois pressions. Elle croît faiblement dans un premier temps jusqu'à environ 40% d'oxygène. Ceci est dû à la forte électronégativité (figure III.14) dans ce domaine de pourcentage d'oxygène. En effet, les processus d'attachement sont toujours plus efficaces que ceux d'ionisation, en particulier pour SF_6 . Passé 40% d'oxygène dans le plasma, une forte croissance de la densité électronique est observée, en parallèle de la décroissance de l'électronégativité (figures III.12 et III.14). O_2 étant moins électronégatif que SF_6 , la production d'électrons devient plus efficace avec l'ajout d'oxygène au plasma. On peut également observer la diminution de n_e avec la pression qui est également due au plus grand nombre de processus d'attachement ayant lieu.

Sur la figure III.13 est tracée la température électronique en fonction de % O_2 . Celle-ci est quasi indépendante de la pression, mais on observe une légère décrois-

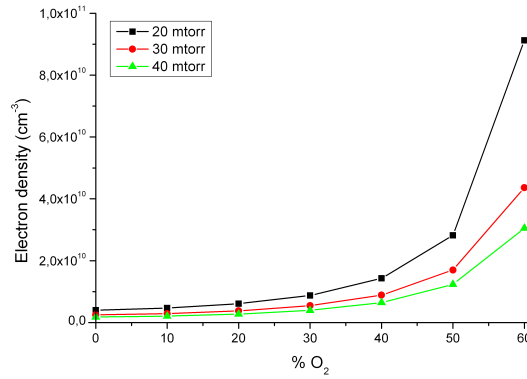


FIGURE III.12 – Évolution de la densité électronique en fonction du pourcentage d'oxygène pour 10, 20 et 30 mTorr. $P_{RF} = 1500W$

sance avec l'ajout d'oxygène.

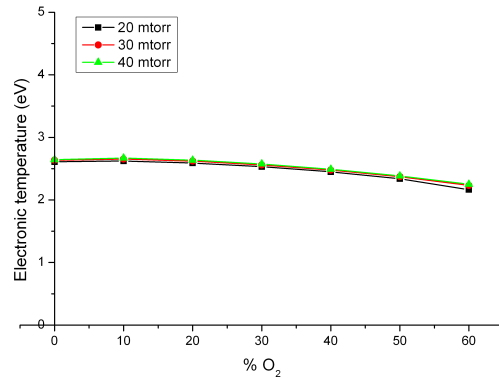


FIGURE III.13 – Évolution de la température électronique en fonction du pourcentage d'oxygène pour 10, 20 et 30 mTorr. $P_{RF} = 1500W$

L'électronégativité est représentée sur la figure III.14(a). Nous observons une diminution continue de celle-ci avec l'addition d'oxygène. En effet, comme nous l'avons remarqué plus haut, les processus d'attachement dissociatifs sont plus efficaces en SF_6 qu'en O_2 . Les coefficients des réactions de production de F^- notamment ($R_{34,35}$) sont bien plus élevés que ceux des réactions de production d' O^- ($R_{73,74}$). De plus, ces réactions d'attachement sont plus nombreuses à plus haute pression, on note donc une croissance de l'électronégativité avec la pression. Ce comportement de l'électronégativité a été observé expérimentalement pour un même mélange de gaz par Pessoa *et al.* [31] (figure III.14(b)).

Sur la figure III.15 sont tracés les taux de dissociation des deux gaz précurseurs

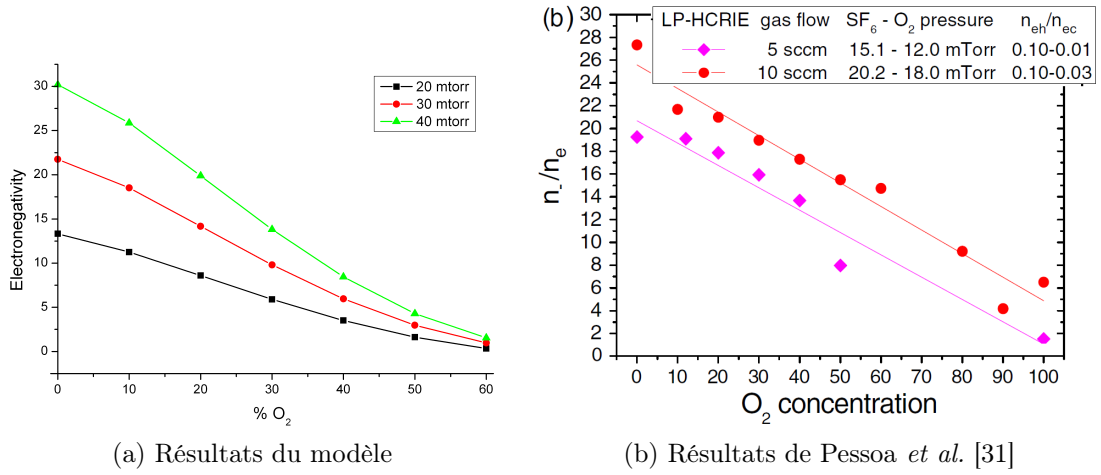


FIGURE III.14 – Évolution de l'électronégativité en fonction du pourcentage d'oxygène pour 10, 20 et 30 mTorr. $P_{RF} = 1500W$

(SF_6 et O_2). Ils sont calculés par :

$$disso(j) = 100 \times \frac{x_j(N_0 - n_j)}{x_j N_0}, \quad j = SF_6, O_2 \quad (III.21)$$

avec x_j la fraction initiale du débit de l'espèce, n_j sa densité et N_0 la densité initiale totale. N_0 est calculée en fonction de la pression p (en mTorr) et de la température du gaz T_g (en K) à partir de $N_0 = 4.53 \times 10^{17} \frac{p}{T_g}$. Pour les deux gaz, le taux de dissociation augmente avec l'ajout d'oxygène. En effet, grâce à l'augmentation de la densité électronique, la fréquence des collisions électron/neutre et donc des procédés de dissociation augmente. De plus, la dissociation du dioxygène est supérieure à celle du SF_6 . Une grande partie de la puissance est perdue via des procédés d'excitations électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. La molécule de SF_6 étant plus polyatomique qu' O_2 , ce phénomène est plus marqué pour ce gaz. Le SF_6 se dissocie donc moins bien à puissance RF égale.

Densités de fluor et d'oxygène atomiques

Un des facteurs les plus importants dans la gravure du silicium est le contrôle des densités de fluor et d'oxygène atomiques, les deux radicaux actifs du procédé. Sur la figure III.16(a) est représenté la densité de fluor atomique moyenne n_F calculée par le modèle. On note une croissance de n_F jusqu'à 40% d'oxygène. Bien que la densité

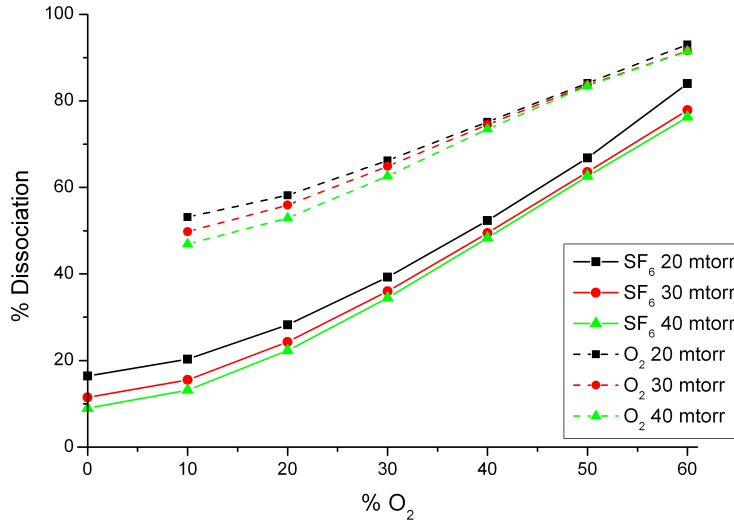


FIGURE III.15 – Évolution des taux de dissociation des précurseurs en fonction du pourcentage d'oxygène pour 10, 20 et 30 mTorr. $P_{RF} = 1500W$

initiale de SF_6 , molécule étant à l'origine de la présence de fluor dans le plasma, soit réduite avec l'ajout d' O_2 , la croissance de n_F est expliquée par deux mécanismes. Premièrement, c'est une conséquence de l'augmentation du taux de dissociation de SF_6 décrite plus haut. Deuxièmement, la présence d'oxygène permet la génération de fluor atomique par le biais des réactions en volume R_{119} à R_{122} , l'oxygène prenant la place du fluor dans les molécules : $SO_xF_y + O \rightarrow SO_{x+1}F_{y-1} + F$. Au delà de 40% d'oxygène, la densité de fluor commence à diminuer car la baisse de la quantité de SF_6 introduite n'est plus compensée par les deux phénomènes décrits ci-dessus. Cette tendance dans l'évolution de n_F avec l'introduction d'oxygène dans un plasma de SF_6 a été expérimentalement vérifiée dans les travaux de Pessoa *et al.* [31] (figure III.16(b)). Les conditions expérimentales sont éloignées de celle simulées (type de réacteur, pression, puissance ...) aussi seule une comparaison qualitative est possible.

La figure III.17 représente les densités d'oxygène atomique (1d et 3p) en fonction du pourcentage d' O_2 . La simulation montre qu' $O(3p)$ est le radical oxygène dominant. On peut pourtant remarquer que seul $O(1d)$ peut être produit par des réactions avec l'argon (R_{113} et R_{116}), mais même si le coefficient de réaction k_{113} est plus élevé, le terme de production dans son intégralité par cette réaction ($k_{113} \times n_{O^-} \times n_{Ar^+}$) est faible comparé par exemple au terme de production d' $O(3p)$ par impact électro-

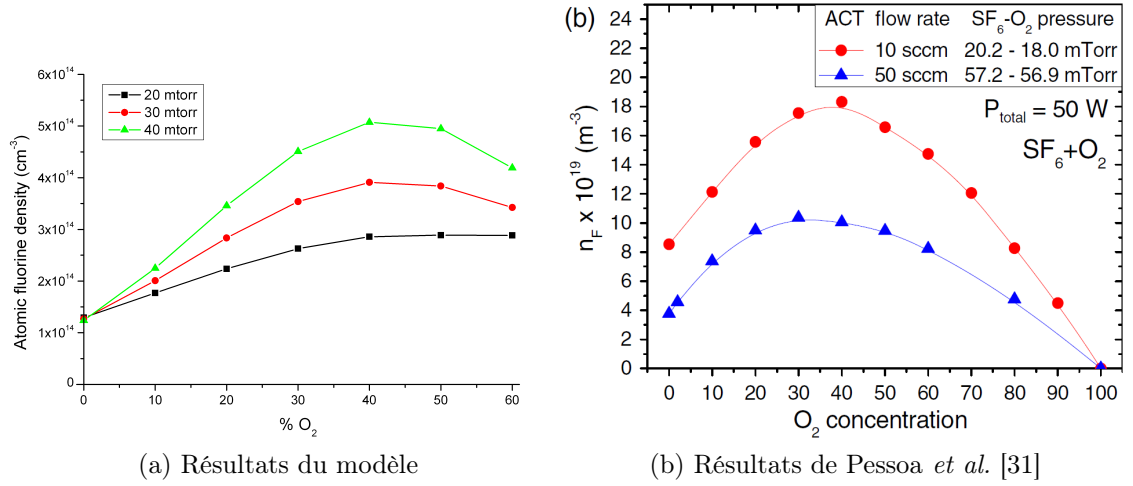


FIGURE III.16 – Évolution de la densité de fluor atomique en fonction du pourcentage d'oxygène pour 10, 20 et 30 mTorr. $P_{RF} = 1500W$

nique ($k_{70} \times n_e \times n_{O_2}$). Cela va de même pour R_{116} vu la faible quantité d' Ar^* (ici inférieure à $2 \times 10^9 cm^{-3}$).

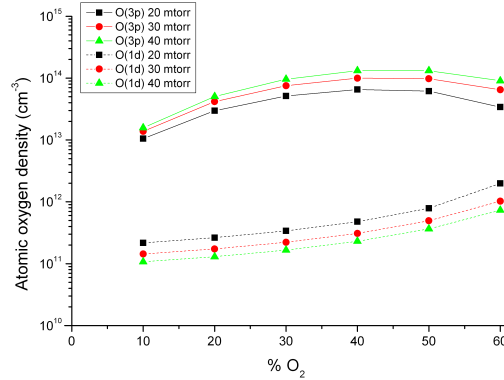


FIGURE III.17 – Évolution des densités d'oxygènes atomiques en fonction du pourcentage d'oxygène pour 10, 20 et 30 mTorr. $P_{RF} = 1500W$

De la même manière que pour le fluor atomique, la densité d' $O(3p)$ passe par un maximum à 40% d'oxygène injecté. Ce phénomène peut être expliqué en regardant l'évolution des taux de perte (k_{loss}) et de gain (k_{prod}) en $O(3p)$ calculés en faisant la somme des vitesses des différentes réactions concernées :

$$k_{prod}(O(3p)) = n_e \times (2k_{69} + k_{70} + k_{72} + k_{74}) \quad (III.22)$$

$$k_{loss}(O(3p)) = n_e \times (k_{75} + k_{76} + k_{100} + k_{101} + k_{102} + k_{103} + k_{104}) \quad (III.23)$$

On observe effectivement que le taux de perte en $O(3p)$ devient nettement supérieur au taux de production passé 40% d'oxygène dans le plasma (figure III.18).

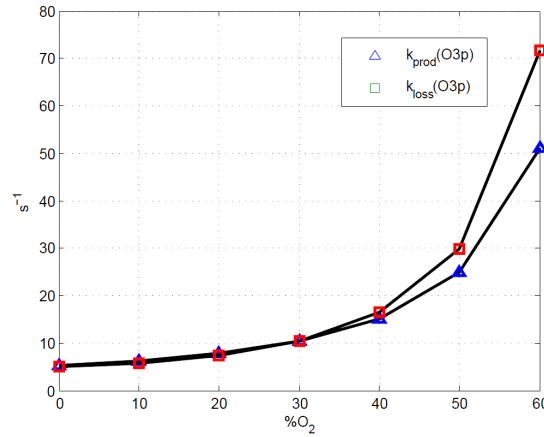


FIGURE III.18 – Évolution des taux de production et perte de l'oxygène atomique en fonction du pourcentage d'oxygène pour 10, 20 et 30 mTorr. $P_{RF} = 1500W$

Conclusion

Un modèle global de plasma $SF_6/O_2/Ar$ a été développé. Une étude paramétrique du plasma de SF_6 a d'abord été réalisée. Le fluor atomique est l'espèce dominante du plasma de SF_6 . Sa quantité augmente avec la puissance grâce à l'augmentation de la densité électronique et donc des processus de dissociation. En revanche, l'augmentation de la pression favorise les processus d'attachement et de recombinaison, diminuant ainsi la quantité de fluor atomique. Le schéma réactionnel nous permet également d'expliquer la présence majoritaire des ions SF_3^+ et SF_5^+ ainsi que de F^- .

L'ajout d'oxygène au mélange SF_6/Ar a ensuite été étudié. L'apport en O_2 jusqu'à 40% permet d'abord une augmentation des quantités de fluor et oxygène atomique grâce à l'augmentation de la densité électronique et des processus de dissociation, en parallèle de la diminution de l'électronégativité. Ensuite, la perte en précurseur pour le fluor atomique (diminution de l'apport en SF_6) entraîne une décroissance de la densité de F. De plus, le taux de perte en $O(3p)$ devient également supérieur à son gain, entraînant une diminution de sa densité. Certaines tendances obtenues par le modèle ont été validées par l'expérience.

3 Plasma de C_4F_8

Cette troisième section est dédiée à l'étude du modèle cinétique global du plasma de C_4F_8 . Le schéma réactionnel va d'abord être présenté en détail, puis une étude paramétrique avec comparaisons expérimentales sera effectuée.

3.1 schéma réactionnel

Le modèle de plasma C_4F_8 prend en compte 32 espèces différentes qui sont données dans le tableau III.9.

Gaz	Espèces neutres	Ions positifs	Ions négatifs
C_4F_8	$C_4F_8, C_4F_7, C_3F_7,$ $C_3F_6, C_3F_5, C_2F_6,$ $C_2F_5, C_2F_4, C_2F_3,$ $CF_4, CF_3, CF_2, CF,$ C, F, F_2	$C_4F_7^+, C_3F_7^+,$ $C_3F_6^+, C_3F_5^+,$ $C_2F_5^+, C_2F_4^+,$ $C_2F_3^+, CF_3^+, CF_2^+,$ CF^+, C^+, F^+, F_2^+	$C_4F_8^-, CF_3^-, F^-$

TABLE III.9 – Espèces prises en compte dans le modèle C_4F_8 .

Une grande majorité du schéma réactionnel est basée sur les trois modèles développés par Font *et al.*, Bose *et al.* et Vasenkov *et al.* dans [32–34] et les références qui y sont citées. Le tableau III.10 regroupe les réactions de dissociation par impact électronique, le tableau III.11 les réactions d'ionisation, le tableau III.12 les réactions d'attachement et détachement électronique et les recombinaisons électron/ion, le tableau III.13 les réactions de recombinaison neutre/neutre, les tableaux III.14 et III.15 les réactions mixtes ion/neutre, le tableau III.16 les réactions de recombinaison ion/ion et les collisions élastiques et excitations, le tableau III.17 les réactions neutre/surface et enfin le tableau III.18 les réactions ion/surface.

Le modèle de surface utilisé (tableaux III.17 et III.18) est adapté du modèle de Kokkoris *et al.* [35]. La surface du réacteur est décrite comme étant soit à l'état initial (s), soit recouverte de polymère (P(s)), soit recouverte de fluor adsorbé (F(s)). Seul le taux de couverture en fluor adsorbé θ_F est suivi, et on considère que les parois du réacteur sont complètement recouvertes de polymère à l'état stationnaire du plasma. En ce qui concerne les ions, réactions R_{394} à R_{406} , leur arrivée provoque

la pulvérisation d'un CF_2 une fois sur deux (facteur 0,5) et excite la surface (s^*). Le taux de surface excitée θ_s est également suivi car le coefficient de collage y est pris 10 fois supérieur (réactions R_{376} à R_{388}). Le fluor adsorbé se recombine avec les espèces CF_x arrivant à la surface pour former un CF_{x+1} qui retourne dans le plasma (réactions R_{389} à R_{393}).

Les réactions sont rajoutées au bilan de masse en prenant en compte les taux de couverture. Par exemple, la réaction R_{384} s'intègre au bilan de CF_3 de la manière suivante :

$$\frac{\partial[CF_3]}{\partial t} = \dots - [CF_3] * (1 - \theta_F) * \theta_s * k_{384} + \dots \quad (\text{III.24})$$

Ici, le facteur $(1 - \theta_F) * \theta_s$ correspond à une surface non couverte par du fluor et précédemment excitée par un ion.

Les taux de couverture sont calculés en divisant le nombre de toutes les réactions produisant du $F(s)$ ou du s^* par le nombre total de réactions de surface. Par exemple :

$$\begin{aligned} \theta_F = & \frac{(1 - \theta_F) * (1 - \theta_s) * k_{375} * [F]}{(1 - \theta_F) * (1 - \theta_s) * \sum_{i=363}^{375} k_i n_i + (1 - \theta_F) * \theta_s * \sum_{i=376}^{388} k_i n_i} \dots \\ & \dots \frac{+(1 - \theta_F) * \theta_s * k_{388} * [F]}{+\theta_F * \sum_{i=389}^{393} k_i n_i + \sum_{i=394}^{406} k_i n_i} \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

TABLE III.10 – Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions de dissociation par impact électronique.

Réaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	ref
$R_{201} : e + C_4F_8 \rightarrow 2C_2F_4 + e$	2.42	$k_{201} = 0.9 \times 9.580 \times 10^{-8} T_e^{0.04153} \exp(-8.572/T_e)$	[32]
$R_{202} : e + C_4F_8 \rightarrow C_3F_6 + CF_2 + e$	2.41	$k_{202} = 0.1 \times 9.580 \times 10^{-8} T_e^{0.04153} \exp(-8.572/T_e)$	[32]
$R_{203} : e + C_4F_7 \rightarrow C_2F_4 + C_2F_3 + e$	2.42	$k_{203} = 5.7 \times 10^{-8} T_e^{0.28} \exp(-8.0/T_e)$	[34] [36]
$R_{204} : e + C_3F_7 \rightarrow C_2F_4 + CF_3 + e$	3.06	$R_{204} = 1.8 \times 10^{-8} T_e^{0.52} \exp(-12.3/T_e)$	[34] [37, 38]
$R_{205} : e + C_3F_6 \rightarrow C_2F_3 + CF_3 + e$	3.06	$k_{205} = 1.8 \times 10^{-8} T_e^{0.52} \exp(-12.3/T_e)$	même que k_{204}
$R_{206} : e + C_3F_6 \rightarrow C_2F_4 + CF_2 + e$	4.53	$k_{206} = 1.07 \times 10^{-8} T_e^{0.23} \exp(-7.451/T_e)$	[33]
$R_{207} : e + C_3F_5 \rightarrow C_2F_3 + CF_2 + e$	3.16	$k_{207} = 1.707 \times 10^{-8} T_e^{0.23} \exp(-7.451/T_e)$	[33]
$R_{208} : e + C_3F_5 \rightarrow C_2F_4 + CF + e$	4.52	$k_{208} = 1.8 \times 10^{-8} T_e^{0.52} \exp(-12.3/T_e)$	[37, 38]
$R_{209} : e + C_2F_6 \rightarrow 2CF_3 + e$	3.06	$k_{209} = 8.55 \times 10^{-8} T_e^{0.45} \exp(-19.4/T_e)$	[34] [39]
$R_{210} : e + C_2F_5 \rightarrow CF_3 + CF_2 + e$	3.06	$k_{210} = 8.55 \times 10^{-8} T_e^{0.45} \exp(-19.4/T_e)$	même que k_{209}
$R_{211} : e + C_2F_4 \rightarrow 2CF_2 + e$	3.06	$k_{211} = 5.22 \times 10^{-6} T_e^{-1.3815} \exp(-14.27/T_e)$	[34] [37, 38]
$R_{212} : e + C_2F_3 \rightarrow CF_2 + CF + e$	3.06	$R_{212} = 1.0 \times 10^{-8} T_e^{0.91} \exp(-5.0/T_e)$	[34] [40]
$R_{213} : e + CF_4 \rightarrow CF_3 + F + e$	13	$k_{213} = 3.38 \times 10^{-10} T_e^{1.00} \exp(-15.48/T_e)$	[34] [41]
$R_{214} : e + CF_4 \rightarrow C_2F_2 + 2F + e$	16	$k_{214} = 2.23 \times 10^{-10} T_e^{0.96} \exp(-16.91/T_e)$	[34] [41]
$R_{215} : e + CF_4 \rightarrow CF + F_2 + F + e$	20	$k_{215} = 4.40 \times 10^{-10} T_e^{0.84} \exp(-24.65/T_e)$	[34] [41]
$R_{216} : e + CF_3 \rightarrow CF_2 + F + e$	9.0	$k_{216} = 6.484 \times 10^{-8} T_e^{-0.959} \exp(-11.25/T_e)$	[32, 35]
$R_{217} : e + CF_2 \rightarrow CF + F + e$	9.0	$k_{217} = 1.158 \times 10^{-8} T_e^{-0.3803} \exp(-14.35/T_e)$	[32, 35]
$R_{218} : e + CF_2 \rightarrow C + 2F + e$	11.0	$k_{218} = 1.390 \times 10^{-8} T_e^{-1.164} \exp(-49.873/T_e)$	[42]
$R_{219} : e + CF \rightarrow C + F + e$	8.0	$k_{219} = 2.621 \times 10^{-8} T_e^{-0.5701} \exp(-8.033/T_e)$	[32, 35]
$R_{220} : e + F_2 \rightarrow 2F + e$	1.71	$k_{220} = 1.080 \times 10^{-8} T_e^{-0.296} \exp(-4.464/T_e)$	[32, 33]

TABLE III.11 – Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions d'ionisation par impact électronique.

Réaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	ref
$R_{221} : e + C_4F_8 \rightarrow C_3F_5^+ + CF_3 + 2e$	17.5	$k_{221} = 6.655 \times 10^{-8} T_e^{0.4095} \exp(-18.71/T_e)$	[32, 33] [43]
$R_{222} : e + C_4F_8 \rightarrow C_3F_5^+ + CF_2 + F + 2e$	17.5	$k_{222} = 6.655 \times 10^{-8} T_e^{0.4095} \exp(-18.71/T_e)$	[35] [32] [43]
$R_{223} : e + C_4F_8 \rightarrow C_2F_4^+ + C_2F_4 + 2e$	16.9	$k_{223} = 5.698 \times 10^{-8} T_e^{0.470} \exp(-17.48/T_e)$	[32, 33, 35] [43]
$R_{224} : e + C_4F_8 \rightarrow CF_3^+ + C_3F_5 + 2e$	19.0	$k_{224} = 2.688 \times 10^{-8} T_e^{0.379} \exp(-22.30/T_e)$	[32, 33, 35] [43]
$R_{225} : e + C_4F_8 \rightarrow CF_2^+ + C_3F_6 + 2e$	19.8	$k_{225} = 4.840 \times 10^{-8} T_e^{-0.02637} \exp(-27.03/T_e)$	[32, 33, 35] [43]
$R_{226} : e + C_4F_8 \rightarrow CF^+ + C_3F_7 + 2e$	20.4	$k_{226} = 0.5 \times 1.279 \times 10^{-8} T_e^{0.654} \exp(-20.61/T_e)$	[43]
$R_{227} : e + C_4F_8 \rightarrow CF^+ + C_3F_6 + F + 2e$	20.4	$k_{227} = 0.5 \times 1.279 \times 10^{-8} T_e^{0.654} \exp(-20.61/T_e)$	[43]
$R_{228} : e + C_4F_8 \rightarrow F^+ + C_4F_7 + 2e$	27.4	$k_{228} = 2.23 \times 10^{-8} T_e^{-1.34} \exp(-38.6/T_e)$	[43]
$R_{229} : e + C_4F_7 \rightarrow C_4F_7^+ + 2e$	10.21	$k_{229} = 1.4 \times 10^{-8} T_e^{0.68} \exp(-10.6/T_e)$	[34]
$R_{230} : e + C_3F_6 \rightarrow C_3F_6^+ + 2e$	10.21	$k_{230} = 1.4 \times 10^{-8} T_e^{0.68} \exp(-10.6/T_e)$	[34]
$R_{231} : e + C_3F_6 \rightarrow C_3F_5^+ + F + 2e$	13	$k_{231} = 3.025 \times 10^{-9} T_e^{0.874} \exp(-16.41/T_e)$	[33]
$R_{232} : e + C_3F_5 \rightarrow C_3F_5^+ + 2e$	10.21	$k_{232} = 3.583 \times 10^{-9} T_e^{0.661} \exp(-11.06/T_e)$	[33]
$R_{233} : e + C_2F_6 \rightarrow CF_3^+ + CF_3 + 2e$	16	$k_{233} = 4.83 \times 10^{-8} T_e^{0.61} \exp(-19.47/T_e)$	[34] [39]
$R_{234} : e + C_2F_5 \rightarrow C_2F_5^+ + 2e$	12.5	$k_{234} = 1.435 \times 10^{-8} T_e^{0.39} \exp(-15.38/T_e)$	[34] [44]
$R_{235} : e + C_2F_5 \rightarrow CF_3^+ + CF_2 + 2e$	14.5	$k_{235} = 6.01 \times 10^{-8} T_e^{0.30} \exp(-19.15/T_e)$	[34] [44]
$R_{236} : e + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4^+ + 2e$	10.21	$k_{236} = 3.583 \times 10^{-9} T_e^{0.661} \exp(-11.06/T_e)$	[32, 33, 45]
$R_{237} : e + C_2F_4 \rightarrow C_2F_3^+ + F + 2e$	15.57	$k_{237} = 3.025 \times 10^{-9} T_e^{0.874} \exp(-16.41/T_e)$	[32, 33, 45]
$R_{238} : e + C_2F_4 \rightarrow CF_2^+ + CF_2 + 2e$	14.33	$k_{238} = 1.253 \times 10^{-10} T_e^{1.511} \exp(-9.053/T_e)$	[33] [45]
$R_{239} : e + C_2F_4 \rightarrow CF^+ + CF_3 + 2e$	13.72	$k_{239} = 5.874 \times 10^{-9} T_e^{0.619} \exp(-19.29/T_e)$	[32, 33, 45]
$R_{240} : e + C_2F_3 \rightarrow C_2F_3^+ + 2e$	10.21	$k_{240} = 3.583 \times 10^{-9} T_e^{0.661} \exp(-11.06/T_e)$	[33]
$R_{241} : e + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F + 2e$	16	$k_{241} = 5.81 \times 10^{-8} T_e^{0.37} \exp(-20.68/T_e)$	[34] [41]
$R_{242} : e + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F^- + e$	12	$k_{242} = 1.14 \times 10^{-9} T_e^{-0.91} \exp(-26.82/T_e)$	[34] [41]
$R_{243} : e + CF_3 \rightarrow CF_3^+ + 2e$	10	$k_{243} = 1.356 \times 10^{-9} T_e^{0.7963} \exp(-9.057/T_e)$	[32, 46] [47] [33]
$R_{244} : e + CF_3 \rightarrow CF_2^+ + F + 2e$	17.1	$k_{244} = 7.020 \times 10^{-9} T_e^{0.4297} \exp(-16.28/T_e)$	[32, 46] [47] [33]
$R_{245} : e + CF_3 \rightarrow CF^+ + F + 2e$	21.4	$k_{245} = 4.148 \times 10^{-8} T_e^{-0.3413} \exp(-24.28/T_e)$	[32, 46] [47] [33]
$R_{246} : e + CF_2 \rightarrow CF_2^+ + 2e$	10	$k_{246} = 1.103 \times 10^{-8} T_e^{0.3929} \exp(-11.37/T_e)$	[32, 46] [47] [33]
$R_{247} : e + CF_2 \rightarrow CF^+ + F + 2e$	14.2	$k_{247} = 5.434 \times 10^{-9} T_e^{0.5608} \exp(-14.29/T_e)$	[32, 46] [47] [33]
$R_{248} : e + CF \rightarrow CF^+ + 2e$	9.1	$k_{248} = 5.480 \times 10^{-9} T_e^{0.5561} \exp(-9.723/T_e)$	[32, 46] [47] [33]
$R_{249} : e + C \rightarrow C^+ + 2e$	11.3	$k_{249} = 1.272 \times 10^{-9} T_e^{1.648} \exp(-7.853/T_e)$	[33, 48]
$R_{250} : e + F_2 \rightarrow F_2^+ + 2e$	15.69	$k_{250} = 2.886 \times 10^{-9} T_e^{0.8809} \exp(-15.91/T_e)$	[18]
$R_{251} : e + F \rightarrow F^+ + 2e$	15	$k_{251} = 1.3 \times 10^{-8} e^{-16.5/T_e} \text{cm}^3.\text{s}^{-1}$	[25]

TABLE III.12 – Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions d'attachement et détachement électronique et de recombinaison électron/ion.

Réaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	ref
Réactions d'attachement électronique			
$R_{252} : e + C_4F_8 \rightarrow C_4F_8^-$	0.45	$k_{252} = 2.960 \times 10^{-11} T_e^{-1.328} \exp(-0.2344/T_e)$	[32] [43]
$R_{253} : e + C_4F_8 \rightarrow F^- + C_4F_7$	5	$k_{253} = 0.5 \times 2.789 \times 10^{-9} T_e^{-1.277} \exp(-5.392/T_e)$	[32, 34, 35] [43]
$R_{254} : e + C_4F_8 \rightarrow F^- + C_3F_6 + CF$	5	$k_{254} = 0.5 \times 2.789 \times 10^{-9} T_e^{-1.277} \exp(-5.392/T_e)$	[32, 33] [43]
$R_{255} : e + C_2F_6 \rightarrow CF_3^- + CF_3$	4.4	$k_{255} = 0.8 \times 6.82 \times 10^{-9} T_e^{-1.41} \exp(-4.05/T_e)$	[34] [39]
$R_{256} : e + C_2F_6 \rightarrow F^- + C_2F_5$	4.3	$k_{256} = 0.2 \times 6.82 \times 10^{-9} T_e^{-1.41} \exp(-4.05/T_e)$	[34] [39]
$R_{257} : e + C_2F_5 \rightarrow CF_3^- + CF_2$	4.4	$k_{257} = 6.82 \times 10^{-9} T_e^{-1.41} \exp(-4.05/T_e)$	même que k_{255}
$R_{258} : e + CF_4 \rightarrow CF_3^- + F$	6.8	$k_{258} = 3.20 \times 10^{-10} T_e^{-1.47} \exp(-7.46/T_e)$	[34, 41] [39]
$R_{259} : e + CF_4 \rightarrow F^- + CF_3$	7.6	$k_{259} = 1.45 \times 10^{-9} T_e^{-1.46} \exp(-7.12/T_e)$	[34, 41] [39]
$R_{260} : e + CF_3 \rightarrow F^- + CF_2$	0	$k_{260} = 3 \times 10^{-11}$	[33]
$R_{261} : e + CF_2 \rightarrow F^- + CF$	0	$k_{261} = 3 \times 10^{-11}$	[33]
$R_{262} : e + CF \rightarrow F^- + C$	0	$k_{262} = 3 \times 10^{-11}$	[33]
$R_{263} : e + F_2 \rightarrow F^- + F$	0	$k_{263} = 3.05 \times 10^{-9} / T_e^{0.87} \text{cm}^3.\text{s}^{-1}$	[16]
Réactions de détachement électronique			
$R_{264} : C_4F_8^- \rightarrow C_4F_8 + e$		$k_{264} = 2.0 \times 10^6 \text{s}^{-1}$	[34]
$R_{265} : CF_3^- + CF_3 \rightarrow C_2F_6 + e$		$k_{265} = 1.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34]
$R_{266} : F^- + CF_3 \rightarrow CF_4 + e$		$k_{266} = 1.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34, 49]
$R_{267} : F^- + CF_2 \rightarrow CF_3 + e$		$k_{267} = 3.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34, 49]
$R_{268} : F^- + CF \rightarrow CF_2 + e$		$k_{268} = 2.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34, 49]
$R_{269} : F^- + C \rightarrow CF + e$		$k_{269} = 1.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34, 49]
$R_{270} : F^- + F \rightarrow F_2 + e$		$k_{270} = 1.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34, 49]
$R_{271} : e + F^- \rightarrow F + 2e$	13	$k_{271} = 1.6153 \times 10^{-7} T_e^{-0.4358} \exp(-12.873/T_e)$	[42] [50]
Réactions de recombinaison électron/ion			
$R_{272} : e + C_4F_7^+ \rightarrow C_2F_4 + C_2F_3$	0	$k_{272} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[34]
$R_{273} : e + C_3F_7^+ \rightarrow C_2F_4 + CF_3$	0	$k_{273} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[34]
$R_{274} : e + C_3F_6^+ \rightarrow C_2F_4 + CF_2$	0	$k_{274} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[34]
$R_{275} : e + C_3F_5^+ \rightarrow C_2F_3 + CF_2$	0	$k_{275} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[34]
$R_{276} : e + C_2F_5^+ \rightarrow CF_3 + CF_2$	0	$k_{276} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[34]
$R_{277} : e + C_2F_4^+ \rightarrow CF_2 + CF_2$	0	$k_{277} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[34]
$R_{278} : e + C_2F_3^+ \rightarrow CF_2 + CF$	0	$k_{278} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[34]
$R_{279} : e + CF_3^+ \rightarrow CF_2 + F$	0	$k_{279} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[34]
$R_{280} : e + CF_2^+ \rightarrow CF + F$	0	$k_{280} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[34]
$R_{281} : e + CF^+ \rightarrow C + F$	0	$k_{281} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[34]
$R_{282} : e + F_2^+ \rightarrow F + F$	0	$k_{282} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[34]

TABLE III.13 – Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions de recombinaison neutre/neutre.

Réaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	ref
$R_{283} : C_4F_7 + F \rightarrow C_2F_4 + C_2F_4$		$k_{283} = 1.0 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34]
$R_{284} : C_3F_6 + F_2 \rightarrow C_3F_7 + F$		$k_{284} = 3.5 \times 10^{-16} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [51]
$R_{285} : C_3F_6 + F \rightarrow C_3F_7$		$k_{285} = 1.0 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34]
$R_{286} : C_2F_5 + F \rightarrow CF_3 + CF_3$		$k_{286} = 1.0 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [52]
$R_{287} : C_2F_4 + F_2 \rightarrow C_2F_5 + F$		$k_{287} = 3.5 \times 10^{-16} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [51]
$R_{288} : C_2F_4 + F \rightarrow CF_3 + CF_2$		$k_{288} = 4.8 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [53]
$R_{289} : C_2F_4 + C \rightarrow C_2F_3 + CF$		$k_{289} = 1.91 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [54]
$R_{290} : C_2F_3 + F \rightarrow C_2F_4$		$k_{290} = 1.0 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [52]
$R_{291} : CF_3 + CF_3 + M \rightarrow C_2F_6 + M$		$k_{291} = 3.94 \times 10^{-29} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$	[34] [55]
$R_{292} : CF_3 + CF_3 \rightarrow C_2F_6$		$k_{292} = 8.30 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [56]
$R_{293} : CF_3 + CF_2 \rightarrow C_2F_5$		$k_{293} = 1.0 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [56]
$R_{294} : CF_3 + F_2 \rightarrow CF_4 + F$		$k_{294} = 1.9 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [57]
$R_{295} : CF_3 + F + M \rightarrow CF_4 + M$		$k_{295} = 1.6 \times 10^{-28} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$	[34] [53]
$R_{296} : CF_3 + F \rightarrow CF_4$		$k_{296} = 2.0 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [56]
$R_{297} : CF_2 + CF_2 \rightarrow C_2F_4$		$k_{297} = 7.21 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [58]
$R_{298} : CF_2 + F_2 \rightarrow CF_3 + F$		$k_{298} = 8.3 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [59]
$R_{299} : CF_2 + F \rightarrow CF_3$		$k_{299} = 1.8 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [60]
$R_{300} : CF + F \rightarrow CF_2$		$k_{300} = 9.96 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [59]
$R_{301} : F + F + M \rightarrow F_2 + M$		$k_{301} = 6.77 \times 10^{-34} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$	[34] [55]

TABLE III.14 – Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions mixtes ion/neutre 1/2.

Réaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	ref
$R_{302} : C_3F_7^+ + C_2F_4 \rightarrow CF_3^+ + C_4F_8$		$k_{302} = 2.0 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [61]
$R_{303} : C_2F_4^+ + C_2F_4 \rightarrow C_3F_5^+ + CF_3$		$k_{303} = 2.0 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [61]
$R_{304} : CF_3^+ + C_3F_7 \rightarrow C_3F_7^+ + CF_3$		$k_{304} = 7.04 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	même que k_{305}
$R_{305} : CF_3^+ + C_3F_5 \rightarrow C_3F_5^+ + CF_3$		$k_{305} = 7.04 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [61]
$R_{306} : CF_3^+ + C_2F_6 \rightarrow C_2F_5^+ + CF_4$		$k_{306} = 2.50 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [62]
$R_{307} : CF_3^+ + C_2F_4 \rightarrow C_3F_7^+$		$k_{307} = 3.30 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [61]
$R_{308} : CF_2^+ + C_4F_8 \rightarrow C_3F_5^+ + C_2F_4 + F$		$k_{308} = 2.10 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{309} : CF_2^+ + C_2F_6 \rightarrow C_2F_5^+ + CF_3$		$k_{309} = 3.50 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{310} : CF_2^+ + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4^+ + CF_2$		$k_{310} = 1.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [61]
$R_{311} : CF_2^+ + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + CF_3$		$k_{311} = 4.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [62]
$R_{312} : CF_2^+ + CF_3 \rightarrow CF_3^+ + CF_2$		$k_{312} = 1.48 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{313} : CF_2^+ + CF \rightarrow CF_3^+ + C$		$k_{313} = 2.06 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{314} : CF_2^+ + C \rightarrow CF^+ + CF$		$k_{314} = 1.04 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{315} : CF^+ + C_2F_6 \rightarrow CF_3^+ + C_2F_4$		$k_{315} = 2.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [62]
$R_{316} : CF^+ + C_2F_4 \rightarrow C_3F_5^+$		$k_{316} = 1.30 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [61]
$R_{317} : CF^+ + C_2F_4 \rightarrow CF_3^+ + 2CF$		$k_{317} = 2.60 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [61]
$R_{318} : CF^+ + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + CF_2$		$k_{318} = 1.80 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [62]
$R_{319} : CF^+ + CF_3 \rightarrow CF_3^+ + CF$		$k_{319} = 1.71 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{320} : CF^+ + CF_2 \rightarrow CF_2^+ + CF$		$k_{320} = 1.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	même que k_{310}
$R_{321} : C^+ + CF_3 \rightarrow CF_2^+ + CF$		$k_{321} = 2.48 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{322} : C^+ + CF \rightarrow CF^+ + C$		$k_{322} = 3.18 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]

TABLE III.15 – Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions mixtes ion/neutre 2/2.

Réaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	ref
$R_{323} : F_2^+ + C_2F_5 \rightarrow C_2F_5^+ + F_2$		$k_{323} = 1.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34]
$R_{324} : F_2^+ + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4^+ + F_2$		$k_{324} = 1.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34]
$R_{325} : F_2^+ + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F_2 + F$		$k_{325} = 1.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34]
$R_{326} : F_2^+ + CF_3 \rightarrow CF_3^+ + 2F$		$k_{326} = 1.60 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{327} : F_2^+ + CF_2 \rightarrow CF_3^+ + F$		$k_{327} = 1.79 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{328} : F_2^+ + CF \rightarrow CF_2^+ + F$		$k_{328} = 2.18 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{329} : F_2^+ + C \rightarrow CF^+ + F$		$k_{329} = 1.04 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{330} : F^+ + C_2F_6 \rightarrow C_2F_5^+ + F_2$		$k_{330} = 1.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34]
$R_{331} : F^+ + C_2F_5 \rightarrow C_2F_4^+ + F_2$		$k_{331} = 1.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34]
$R_{332} : F^+ + C_2F_4 \rightarrow C_2F_3^+ + F_2$		$k_{332} = 1.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34]
$R_{333} : F^+ + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F_2$		$k_{333} = 1.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34]
$R_{334} : F^+ + CF_3 \rightarrow CF_2^+ + F_2$		$k_{334} = 2.09 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{335} : F^+ + CF_2 \rightarrow CF^+ + F_2$		$k_{335} = 2.28 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{336} : F^+ + CF \rightarrow C^+ + F_2$		$k_{336} = 2.71 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{337} : F^+ + C \rightarrow C^+ + F$		$k_{337} = 1.17 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{338} : F^+ + F_2 \rightarrow F_2^+ + F$		$k_{338} = 7.94 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[32]
$R_{339} : C_4F_8^- + F \rightarrow F^- + C_4F_8$		$k_{339} = 1.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34]
$R_{340} : CF_3^- + F \rightarrow F^- + CF_3$		$k_{340} = 5.0 \times 10^{-8} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	[34] [63]

TABLE III.16 – Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions de recombinaison ion/ion, excitations et collisions élastiques. (est = estimation)

Réaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	ref
Réactions de recombinaison ion/ion			
$R_{341} \quad X^+ + Y^- \rightarrow X + Y$		$k_{341} = 1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^3.\text{s}^{-1}$	[64, 65](est)
$R_{342} \quad F^- + C_4F_7^+ \rightarrow C_3F_5 + CF_3$		$k_{342} = 1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^3.\text{s}^{-1}$	[64, 65](est)
$R_{343} \quad F^- + C_3F_7^+ \rightarrow C_2F_6 + CF_2$		$k_{343} = 1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^3.\text{s}^{-1}$	[64, 65](est)
$R_{344} \quad F^- + C_3F_6^+ \rightarrow C_2F_4 + CF_3$		$k_{344} = 1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^3.\text{s}^{-1}$	[64, 65](est)
$R_{345} \quad F^- + C_3F_5^+ \rightarrow C_2F_4 + CF_2$		$k_{345} = 1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^3.\text{s}^{-1}$	[64, 65](est)
$R_{346} \quad F^- + C_2F_4^+ \rightarrow CF_2 + CF + F_2$		$k_{346} = 1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^3.\text{s}^{-1}$	[64, 65](est)
$R_{347} \quad F^- + CF_3^+ \rightarrow CF_2 + F_2$		$k_{347} = 1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^3.\text{s}^{-1}$	[64, 65](est)
$R_{348} \quad F^- + CF_3^+ \rightarrow CF_2 + 2F$		$k_{348} = 1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^3.\text{s}^{-1}$	[64, 65](est)
$R_{349} \quad F^- + CF_2^+ \rightarrow CF + F_2$		$k_{349} = 1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^3.\text{s}^{-1}$	[64, 65](est)
Collisions élastiques et excitations			
$R_{350} \quad e + C_4F_8 \rightarrow C_4F_8 + e$	0	$k_{350} = 1.67 \times 10^{-7} T_e^{0.456} \exp(-0.041/T_e)$	[32, 35]
$R_{351} \quad e + C_4F_8 \rightarrow C_4F_8(\nu) + e$	0.12	$k_{351} = 3.39 \times 10^{-8} T_e^{-1.093} \exp(-0.635/T_e)$	[32, 35]
$R_{352} \quad e + C_2F_x \rightarrow C_2F_x + e; x = (5, 6)$	0	$k_{352} = 1.94 \times 10^{-7} T_e^{0.513} \exp(-0.467/T_e)$	[34] [39]
$R_{353} \quad e + C_2F_x \rightarrow C_2F_x(\nu) + e; x = (5, 6)$	0.16	$k_{353} = 2.16 \times 10^{-7} T_e^{-0.57} \exp(-1.29/T_e)$	[34] [39]
$R_{354} \quad e + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4 + e$	0	$k_{354} = 3.09 \times 10^{-6} T_e^{-0.66} \exp(-5.66/T_e)$	[34] [37, 38]
$R_{355} \quad e + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4(\nu) + e$	0.16	$k_{355} = 1.65 \times 10^{-6} T_e^{-1.12} \exp(-20.10/T_e)$	[34] [37, 38]
$R_{356} \quad e + CF_4 \rightarrow CF_4 + e$	0	$k_{356} = 7.14 \times 10^{-8} T_e^{0.451} \exp(-0.351/T_e)$	[35, 66]
$R_{357} \quad e + CF_4 \rightarrow CF_4(\nu) + e$	0.15	$k_{357} = 3.26 \times 10^{-8} T_e^{-0.317} \exp(-0.230/T_e)$	[35, 66]
$R_{358} \quad e + CF_x \rightarrow CF_x + e; x = (1, 3)$	0	$k_{358} = 2.39 \times 10^{-7} T_e^{0.24} \exp(-2.27/T_e)$	[34, 41]
$R_{359} \quad e + CF_x \rightarrow CF_x(\nu) + e; x = (1, 3)$	0.08	$k_{359} = 3.49 \times 10^{-8} T_e^{-0.35} \exp(-0.318/T_e)$	[34, 41]
$R_{360} \quad e + F_2 \rightarrow F_2 + e$	0	$k_{360} = 2.46 \times 10^{-7} T_e^{-0.097} \exp(-0.60/T_e)$	[34, 36]
$R_{361} \quad e + F_2 \rightarrow F_2(\nu) + e$	0.11	$k_{361} = 7.75 \times 10^{-9} T_e^{-1.30} \exp(-0.66/T_e)$	[34, 36]
$R_{362} \quad e + F \rightarrow F + e$	0	$k_{362} = 1.1 \times 10^{-7} T_e^0 \exp(-1.93/T_e)$	[12]

TABLE III.17 – Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions neutre/surface.

Réaction	Coefficient de collage	coefficient de réaction ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	ref
$R_{363} \quad C_4F_7 + s \rightarrow P(s) + s$	0.004	$k_{363} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{364} \quad C_3F_7 + s \rightarrow P(s) + s$	0.004	$k_{364} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{365} \quad C_3F_6 + s \rightarrow P(s) + s$	0.004	$k_{365} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{366} \quad C_3F_5 + s \rightarrow P(s) + s$	0.004	$k_{366} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{367} \quad C_2F_6 + s \rightarrow P(s) + s$	0.008	$k_{367} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{368} \quad C_2F_5 + s \rightarrow P(s) + s$	0.008	$k_{368} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{369} \quad C_2F_4 + s \rightarrow P(s) + s$	0.008	$k_{369} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{370} \quad C_2F_3 + s \rightarrow P(s) + s$	0.010	$k_{370} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{371} \quad CF_3 + s \rightarrow P(s) + s$	0.004	$k_{371} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{372} \quad CF_2 + s \rightarrow P(s) + s$	0.008	$k_{372} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{373} \quad CF + s \rightarrow P(s) + s$	0.010	$k_{373} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{374} \quad C + s \rightarrow P(s) + s$	0.020	$k_{374} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{375} \quad F + s \rightarrow F(s)$	0.5	$k_{375} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{376} \quad C_4F_7 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.040	$k_{376} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{377} \quad C_3F_7 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.040	$k_{377} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{378} \quad C_3F_6 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.040	$k_{378} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{379} \quad C_3F_5 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.040	$k_{379} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{380} \quad C_2F_6 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.080	$k_{380} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{381} \quad C_2F_5 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.080	$k_{381} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{382} \quad C_2F_4 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.080	$k_{382} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{383} \quad C_2F_3 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.100	$k_{383} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{384} \quad CF_3 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.040	$k_{384} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{385} \quad CF_2 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.080	$k_{385} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{386} \quad CF + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.100	$k_{386} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{387} \quad C + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.200	$k_{387} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{388} \quad F + s^* \rightarrow F(s)$	1.000	$k_{388} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{389} \quad CF_3 + F(s) \rightarrow CF_4 + s$	1.000	$k_{389} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{390} \quad CF_2 + F(s) \rightarrow CF_3 + s$	0.700	$k_{390} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{391} \quad CF + F(s) \rightarrow CF_2 + s$	0.250	$k_{391} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{392} \quad C + F(s) \rightarrow CF + s$	0.050	$k_{392} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]
$R_{393} \quad F + F(s) \rightarrow F_2 + s$	0.001	$k_{393} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[9, 35]

TABLE III.18 – Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions ion/surface.

Réaction	coefficient de réaction ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	ref
$R_{394} \quad C_4F_7^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{394} = 2\mu_{B,C_4F_7^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]
$R_{395} \quad C_3F_7^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{395} = 2\mu_{B,C_3F_7^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]
$R_{396} \quad C_3F_6^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{396} = 2\mu_{B,C_3F_6^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]
$R_{397} \quad C_3F_5^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{397} = 2\mu_{B,C_3F_5^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]
$R_{398} \quad C_2F_5^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{398} = 2\mu_{B,C_2F_5^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]
$R_{399} \quad C_2F_4^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{399} = 2\mu_{B,C_2F_4^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]
$R_{400} \quad C_2F_3^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{400} = 2\mu_{B,C_2F_3^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]
$R_{401} \quad CF_3^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{401} = 2\mu_{B,CF_3^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]
$R_{402} \quad CF_2^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{402} = 2\mu_{B,CF_2^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]
$R_{403} \quad CF^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{403} = 2\mu_{B,CF^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]
$R_{404} \quad C^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{404} = 2\mu_{B,C^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]
$R_{405} \quad F^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{405} = 2\mu_{B,F^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]
$R_{406} \quad F_2^+ + s \rightarrow P(s) + 0.5CF_2 + s^*$	$k_{406} = 2\mu_{B,F_2^+} (h_L/L + h_R/R) s^{-1}$	[35]

3.2 Études paramétriques

Cette section a pour but l'étude des résultats obtenus du modèle cinétique global de plasma de C_4F_8 . Comme pour l'étude précédente du modèle de plasma de $SF_6/O_2/Ar$, les effets de la pression et de la puissance ont été analysés. Le débit est fixé à 40 sccm et la géométrie du réacteur est inchangée ($R=18$ cm et $L=17,5$ cm).

3.2.1 Effet de la puissance

Dans cette étude, la pression est fixée à 10 mTorr et la puissance est variée de 900 et 1700 W par pas de 200 W.

Densité et température électroniques

La figure III.19 représente les variations de la température électronique et de la densité électronique en fonction de la puissance.

L'évolution de la densité électronique est celle attendue. En effet, l'augmentation de la puissance a pour effet l'augmentation du taux d'ionisation et donc celle de n_e . De plus, on constate que cette croissance est linéaire et donc que la densité électronique est directement proportionnelle à la puissance source. En ce qui concerne la température électronique, elle reste stable et est de l'ordre de 2,5 eV ce qui correspond à nos attentes pour un plasma froid basse pression.

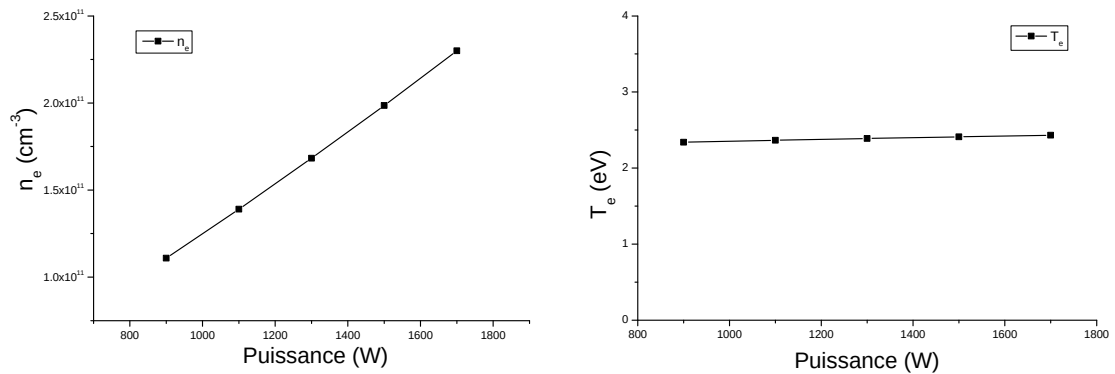


FIGURE III.19 – Évolution de la densité et température électroniques en fonction de la puissance. $p = 10mTorr$

Proportion des espèces

Étant donné le grand nombre d'espèces présentes dans le plasma, seules les espèces majoritaires seront étudiées et analysées, bien que toutes les espèces soient prises en compte dans les calculs.

La figure III.20 représente les densités d'espèces neutres majoritaires du plasma de C_4F_8 ainsi que le taux de dissociation de C_4F_8 . On remarque en premier lieu l'absence de C_4F_8 parmi les espèces majoritaires, qui est due au fort taux de dissociation. En effet, ce dernier est supérieur à 98 % jusqu'à atteindre 99.5 % à 1500 W.

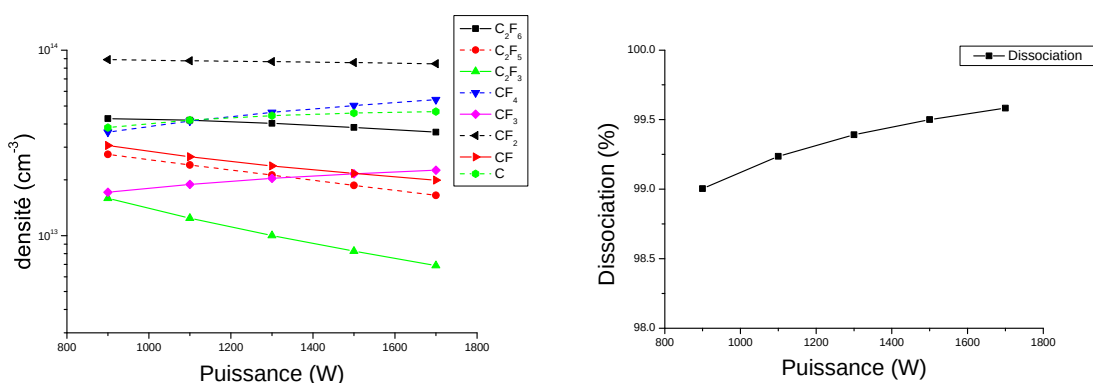


FIGURE III.20 – Évolution de la densité des neutres majoritaires et du taux de dissociation en fonction de la puissance. $p = 10 mTorr$

La figure nous montre une croissance de la densité des espèces CF_4 , CF_3 et C , accompagnée d'une décroissance des autres espèces représentées. Le fort taux de dissociation correspond bien avec la présence majoritaire d'espèces légères plus stables, et donc la croissance de celui-ci est accompagnée d'une croissance de ces espèces. Cependant, l'absence du fluor et de CF parmi ces espèces majoritaires découle directement de la recombinaison du fluor avec les espèces de type CF_x (réactions 295, 296, 299 et 300). On notera également la présence de C_2F_6 parmi les espèces les plus représentées. Ceci est due aux réactions R_{291} et R_{292} , et cela explique également la plus faible quantité de CF_3 . De plus, la présence largement majoritaire du CF_2 découle également du schéma de surface où l'on considère que le polymère formé à la surface est constitué de CF_2 (R_{394} à R_{406}).

On peut maintenant s'intéresser aux densités des ions dans le plasma (figure

III.21)

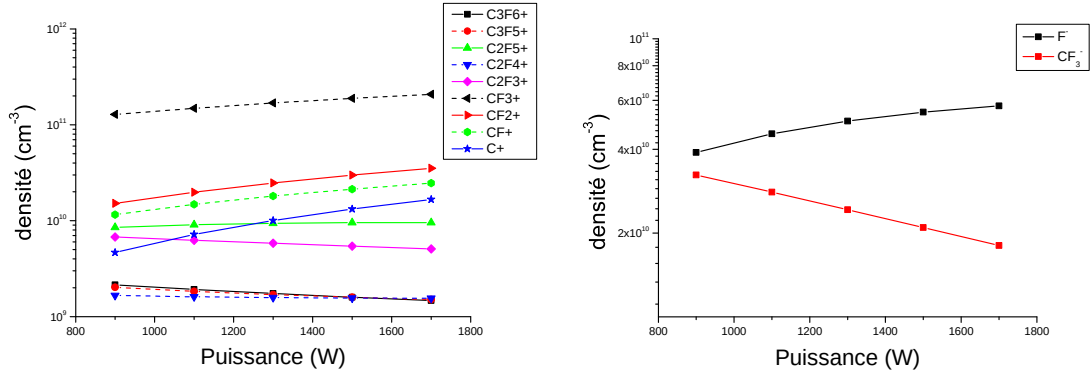


FIGURE III.21 – Évolution de la densité des ions majoritaires en fonction de la puissance. $p = 10 \text{ mTorr}$

On remarque en premier lieu que la plupart des ions positifs voient leur quantité augmenter avec la puissance, avec l'augmentation du taux d'ionisation, ce qui correspond à la croissance de la densité électronique. Les espèces ioniques qui diminuent avec la puissance sont celles dont la forme non ionique diminue également ce qui entraîne une plus faible quantité d'ionisation directe (de type $CF_x + e \rightarrow CF_x^+ + 2e$). L'ion positif le plus présent dans le plasma est CF_3^+ car les molécules de CF_4 s'ionisent sous cette forme (R_{241} et R_{242}) et non sous la forme CF_4^+ .

Les ions négatifs majoritaires sont F^- et CF_3^- . La quantité de F^- augmente car le plasma contient majoritairement des molécules de type CF_x et parmi elles, toutes produisent du F^- (R_{259} à R_{262}). A l'inverse, CF_3^- diminue car il est majoritairement produit par les réactions R_{255} et R_{257} mettant en jeu C_2F_5 et C_2F_6 , or les densités de ces deux molécules diminuent avec la puissance. L'électronégativité du plasma de C_4F_8 est cependant faible comparée au plasma de SF_6 (figure III.22). Elle diminue avec la puissance comme pour le plasma de SF_6 .

3.2.2 Effet de la pression

Dans cette étude, la puissance est fixée à 1500 W et la pression variée entre 5 et 20 mTorr par paliers de 5 mTorr.

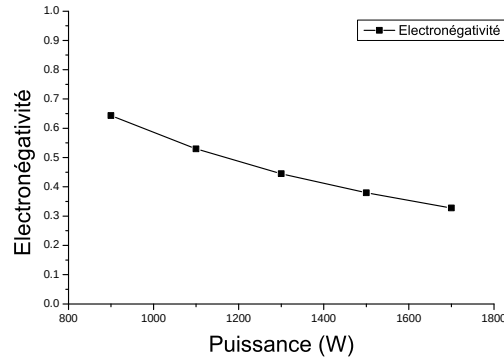


FIGURE III.22 – Évolution de l'électronégativité en fonction de la puissance. $p = 10mTorr$

Densité et température électroniques et électronégativité

La figure III.23 représente l'évolution de la densité et la température électroniques en fonction de la pression.

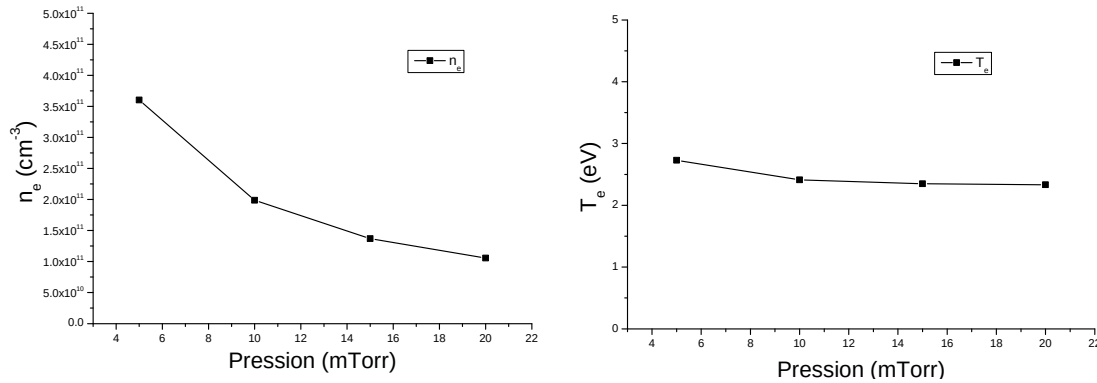


FIGURE III.23 – Évolution de la densité et température électroniques en fonction de la pression. $P_{RF} = 1500W$

La température électronique décroît légèrement avec la pression pour se stabiliser autour de 2.5 eV, ce qui est un comportement cohérent. La densité électronique diminue également avec la pression. Cette diminution correspond à l'augmentation de l'électronégativité (figure III.24) du plasma ainsi qu'à la diminution du taux d'ionisation (et des densités d'ions positifs)

Proportion des espèces

Là encore, seules les espèces majoritaires sont étudiées.

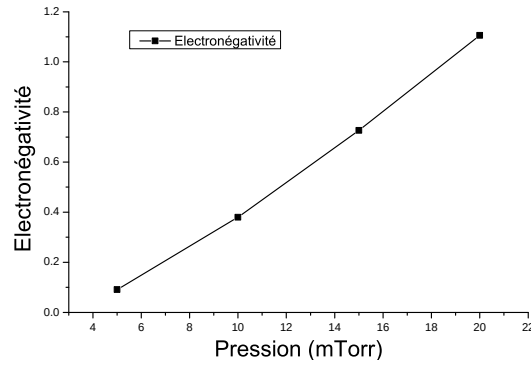


FIGURE III.24 – Évolution de l'électronégativité en fonction de la pression. $P_{RF} = 1500W$

La figure III.25 représente l'évolution des densités d'espèces neutres majoritaires avec la pression.

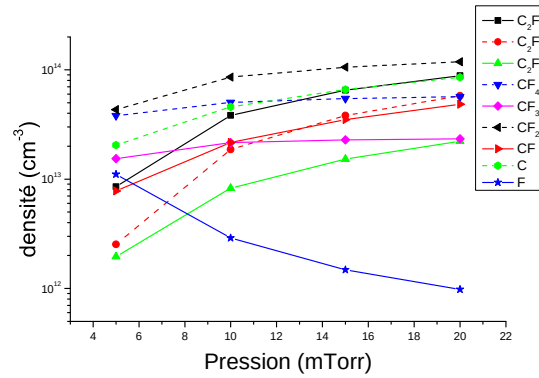


FIGURE III.25 – Évolution de la densité des espèces neutres majoritaires en fonction de la pression. $P_{RF} = 1500W$

La plupart des densités de neutres augmentent avec la pression car la quantité totale de gaz injectée augmente. Seul le fluor voit sa densité diminuer à cause de son fort taux de recombinaison avec les autres espèces (réactions 283, 285, 286, 288, 290, 295, 296, 299, 300 et 301). On retrouve la dominance de la molécule CF_2 sur le reste de la composition ainsi que la forte quantité de C_2F_6 pour les mêmes raisons que précédemment (R_{91} et R_{92}). La molécule mère C_4F_8 est toujours absente des espèces majoritaires car le taux de dissociation reste très élevé malgré l'augmentation de la pression (figure III.26).

La figure III.27 représente l'évolution des densités d'ions majoritaires dans le plasma. L'ion CF_3^+ est largement majoritaire suivi des ions CF_2^+ , CF^+ et C^+ .

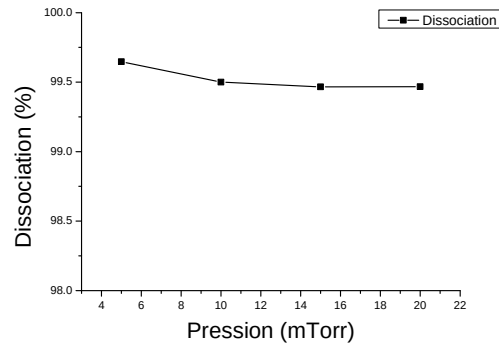


FIGURE III.26 – Évolution du taux de dissociation en fonction de la pression. $P_{RF} = 1500W$

Cependant, avec l'augmentation de la pression, les densités d'ions légers diminuent à la faveur d'ions plus lourds comme $C_2F_5^+$ ou $C_2F_3^+$. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de réactions de transfert de charge avec l'augmentation de la quantité de gaz à plus forte pression. La quantité de réactions d'attachement et donc d'ions négatifs augmente également avec la pression, notamment par l'ion CF_3^- , ce qui accroît l'électronégativité du gaz (figure III.24). La densité de F^- est plus stable car il se recombine avec les molécules CF_x (réactions 266 à 270).

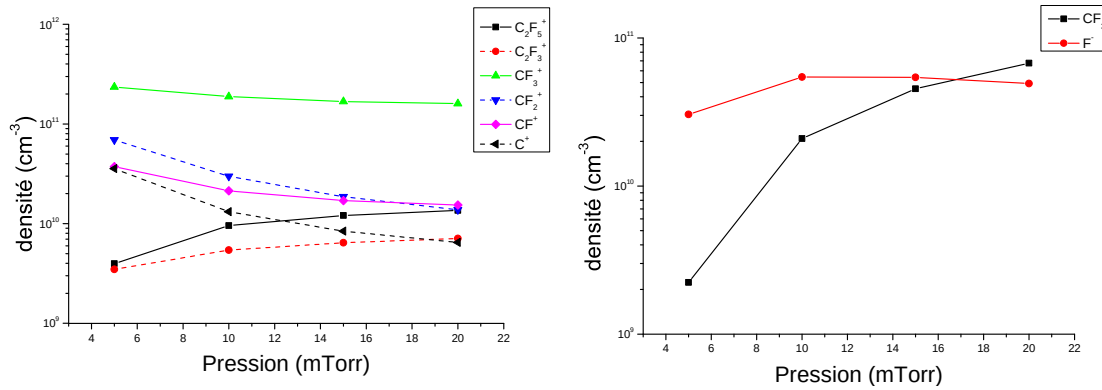


FIGURE III.27 – Évolution de la densité des ions en fonction de la pression. $P_{RF} = 1500W$

3.3 Comparaisons entre les résultats du modèle et l'expérience

Il existe plusieurs publications proposant des analyses expérimentales de plasmas de C_4F_8 . Les conditions expérimentales de ces études ont été utilisées comme paramètres d'entrée pour le modèle ce qui nous a permis de comparer les résultats du modèle à l'expérience.

Hebner 2001

La figure III.28 montre les résultats expérimentaux et du modèle selon les conditions de l'étude de Hebner *et al.* [67]. L'expérience a été effectuée dans un réacteur de type GEC (Gaseous Electronics Conference) ICP. Le débit de C_4F_8 est fixé à 10 sccm arbitrairement car non renseigné dans l'étude. La puissance varie de 100 à 350 W et la pression de 5 à 35 mTorr. Ces deux études ont été effectuées avec deux types de plaquettes différentes (Si et SiO_2) et une puissance au niveau du substrat de 20 W (l'équivalent en tension n'est pas renseigné). Ce facteur n'étant pas pris en compte dans notre modèle, nous avons choisi de comparer nos résultats avec ceux obtenus avec la plaquette de SiO_2 , celle-ci ayant a priori le moins d'impact sur le plasma car le SiO_2 est plus inerte que le Si vis-à-vis du fluor.

Les mesures sont effectuées avec un interféromètre micro-ondes pour la densité électronique et des mesures de photodétachement laser pour la densité d'ions négatifs [67]. Ces deux techniques permettent une mesure en un point (ici le centre du plasma). Aussi, les valeurs ne peuvent pas être quantitativement comparées au modèle qui donne des résultats globaux (moyennés dans l'espace). Les évolutions des densités électroniques et d'ions négatifs nous montrent un bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par simulation. La décroissance de la densité électronique avec la pression donnée par le modèle est très proche de celle mesurée et il en est de même pour la croissance de la quantité d'ions négatifs. Les écarts pour l'étude en puissance sont plus marqués mais restent satisfaisants. Les tendances observées sont les mêmes que lors de l'étude paramétrique, avec une augmentation de l'électronégativité avec la pression accompagnée d'une diminution

de n_e , tandis que l'apport en puissance fait croître la densité électronique (sections 3.2.1 et 3.2.2).

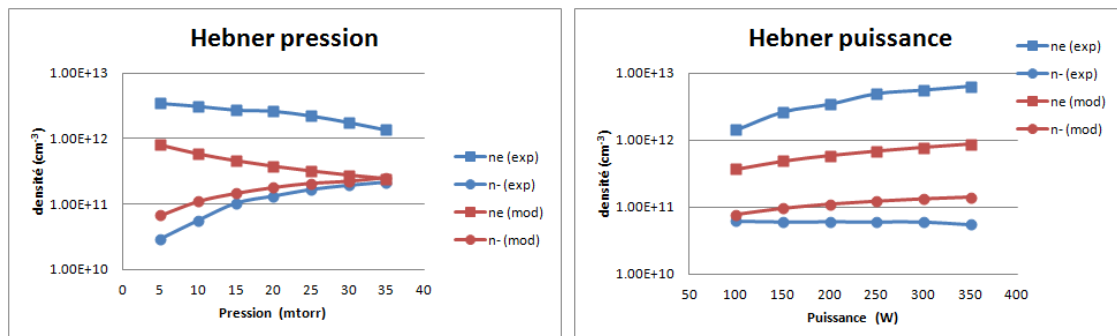


FIGURE III.28 – Comparaison expérimentale pour l'étude de Hebner *et al.* [67]. Évolution de la densité électronique et d'ions négatifs en fonction de la puissance et de la pression.

Sasaki 1998

Le système expérimental de l'étude de Sasaki *et al.* [68] consiste en un réacteur hélicon auquel on peut associer la géométrie suivante : $R = 14.5$ cm et $L = 2.5$ cm. La puissance source du générateur RF varie de 200 à 1500 W pour trois pressions différentes : 2, 5 et 7 mTorr. Pour chaque pression est tracée l'évolution de la densité de fluor atomique avec la puissance (figure III.29) puis un dernier graphique représente la densité de fluor en fonction de la densité électronique (figure III.30).

À faible pression (2 mTorr), un désaccord entre le modèle et l'expérience est observé, en particulier vers les puissances RF élevées. Au delà de 5 mTorr, les évolutions des densités de fluor avec la puissance obtenues par le modèle sont plus proches de celles mesurées expérimentalement. Notons que les bons accords entre le modèle et l'expérience sont obtenus pour des conditions se rapprochant de celles qui nous intéressent (conditions du procédé Bosch), c'est à dire des pressions de quelques dizaines de mTorr. De plus, l'expérience est ici réalisée dans un réacteur hélicon qui ne correspond pas parfaitement au modèle. Dans tous les cas, une augmentation de la densité de fluor est observée qui correspond à la croissance du taux de dissociation des espèces C_xF_y avec l'apport en puissance.

Une analyse de la densité de fluor en fonction de la densité électronique est également proposée (figure III.30). Il y est démontré que ces deux variables sont

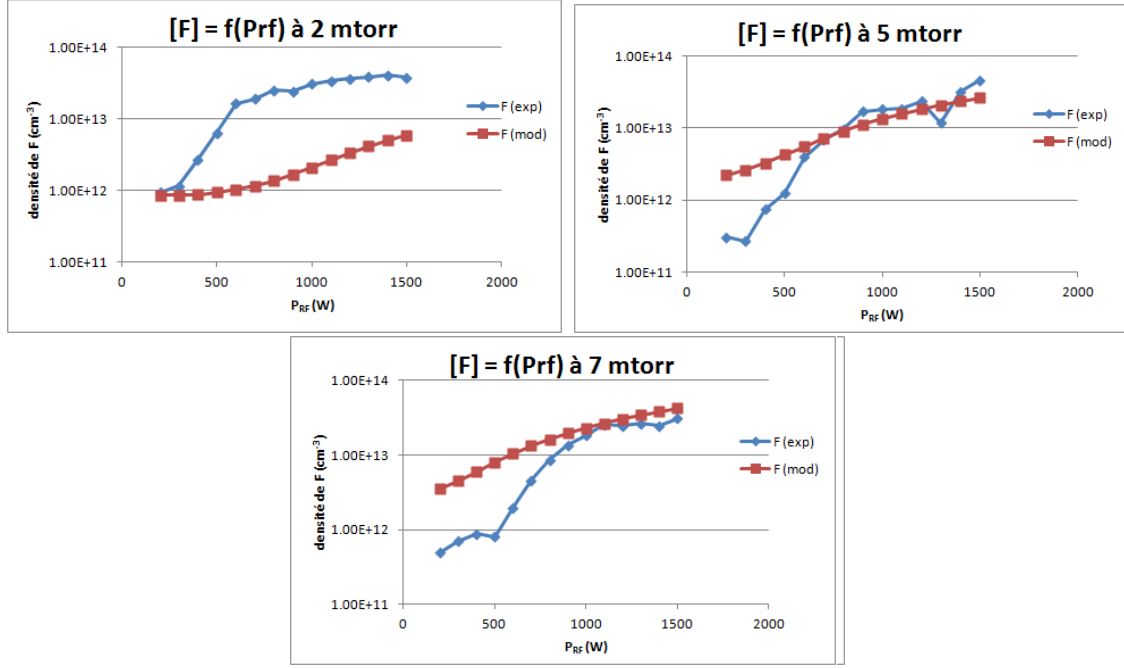


FIGURE III.29 – Comparaison expérimentale pour l'étude de Sasaki *et al.* [68]. Évolution de la densité de fluor avec la puissance pour $P = 2, 5$ et 7 mTorr.

directement proportionnelles comme on peut le constater sur les points expérimentaux. Le modèle nous confirme cette tendance à partir de certains points avec une croissance linéaire pour les trois pressions à partir d'une densité électronique d'environ $3 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$. Ce phénomène illustre le fait que la quantité de fluor dépend directement de la quantité de réactions de dissociation des espèces C_xF_y et donc du nombre d'électrons.

Conclusion

Un modèle global de plasma C_4F_8 a été développé. Une étude paramétrique a d'abord été réalisée. Le CF_2 est l'espèce dominante du plasma. Sa quantité est stable avec la puissance grâce à la compétition entre l'augmentation de la densité électronique et donc des processus de dissociation et sa recombinaison avec le fluor. En revanche, l'augmentation de la pression favorise les processus de recombinaison, diminuant ainsi la quantité de fluor atomique en faveur des autres espèces, en plus de la diminution de la densité électronique et donc des taux de dissociation. Le schéma réactionnel nous permet également d'expliquer la présence majoritaire des

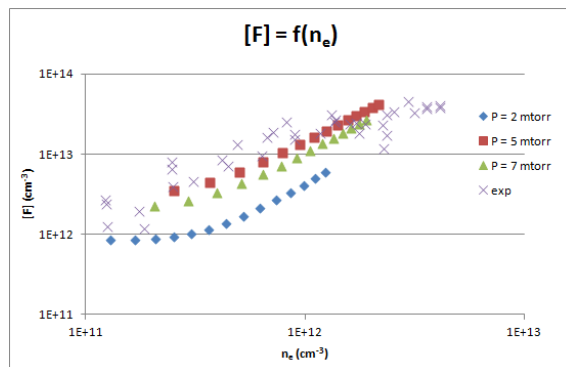


FIGURE III.30 – Comparaison expérimentale pour l'étude de Sasaki *et al.* [68]. Évolution de la densité de fluor en fonction de la densité électronique pour $P = 2, 5$ et 7 mTorr.

ions CF_3^+ et F^- . Le plasma de C_4F_8 est beaucoup moins électronégatif que celui de SF_6/O_2 . Quelques comparaisons expérimentales ont permis de valider partiellement le modèle.

Conclusion

Ce chapitre a été dédié aux modèles cinétiques globaux des plasmas de $SF_6/O_2/Ar$ et C_4F_8 . Nous avons d'abord décrit le principe d'un modèle cinétique global puis avons analysé les deux modèles développés et comparé leurs résultats avec l'expérience.

Le modèle cinétique global est basé sur la résolution des équations différentielles du bilan de masse d'un schéma réactionnel, couplées à l'équation de neutralité et au bilan de puissance. Ces paramètres d'entrée sont la pression, la puissance source, les débits des gaz et la géométrie du réacteur. Les données de sortie sont les densités et flux des différentes espèces ainsi que la densité et la température électroniques.

Le modèle de $SF_6/O_2/Ar$ a ensuite été analysé. Une première étude paramétrique en plasma de SF_6 pur a d'abord été réalisée. Elle montre que le fluor atomique est l'élément principal de ce plasma et que sa quantité est plus importante à forte puissance et basse pression. Il a également été montré que l'espèce ionique la plus présente est l'ion SF_3^+ et que ce plasma est très électronégatif de part la forte présence de l'ion F^- . L'impact de l'ajout d'oxygène a ensuite été établi. La densité de fluor atomique passe par un maximum à environ 40% d' O_2 ajouté au plasma grâce à la meilleure ionisation de ce dernier et à sa moindre électronégativité.

Enfin, le plasma de C_4F_8 a été étudié. L'espèce CF_2 est donnée majoritaire. De plus, ce plasma est moins électronégatif que SF_6 et présente une plus faible densité d'ion F^- . Les ions positifs majoritaires sont les ions de petite taille de type CF_x^+ . Une plus forte puissance permet une meilleure dissociation des grosses molécules mais le fluor atomique a tendance à se recombiner très facilement, et ce, même à basse pression.

Les données de sortie des deux modèles de plasmas de $SF_6/O_2/Ar$ et C_4F_8 ont été validées expérimentalement et seront utilisées comme données d'entrée dans les modèles de gaine et de surface.

Bibliographie

- [1] A. Rhallabi, *Modélisation cinétique d'un plasma de méthane pour le dépôt de couches minces de carbone hydrogène*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (1992).
- [2] C. Lee, D. B. Graves, M. A. Lieberman, and D. W. Hess, J. Electrochem. Soc. **141**, 1546 (1994).
- [3] A. Lichtenberg, V. Vahedi, M. Lieberman, and T. Rognlien, J. Appl. Phys. **75**(5), 2339 (1994).
- [4] A. Lichtenberg, I. Kouznetsov, Y. Lee, M. Lieberman, I. Kaganovich, and L. Tsendin, Plasma Sources Sci. Technol. **6**(3), 437 (1997).
- [5] C. Lee and M. Lieberman, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 368 (1995).
- [6] E. Thorsteinsson and J. Gudmundsson, Plasma Sources Sci. Technol. **19**(1), 015001 (2010).
- [7] K. Blanks, A. Tabor, and K. Becker, J. Chem. Phys. **86**(9), 4871 (1987).
- [8] L. Lallement, *Gravure en plasmas denses fluorés de verres de silice pour l'élaboration de dispositifs microfluidiques. Etude expérimentale et modélisation.*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (2009).
- [9] P. Chantry, J. Appl. Phys. **62**, 1141 (1987).
- [10] R. Bird, W. Stewart, and E. Lightfoot, *Transport Phenomena* (Wiley, 1976).
- [11] L. Lallement, A. Rhallabi, C. Cardinaud, M. Peignon-Fernandez, and L. Alves, Plasma Sources Sci. Technol. **18**, 025001 (2009).
- [12] J. Gudmundsson, J. Phys. D : Appl. Phys. **35**, 328 (2002).
- [13] H. Anderson, J. Merson, and R. Light, IEEE Trans. Plasma. Sci. **14**, 156 (1986).
- [14] S. Rauf, W. J. Dauksher, S. B. Clemens, and K. H. Smith, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 1177 (2002).
- [15] L. Christophorou and J. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data **29**, 267 (2000).
- [16] W. Morgan, Plasma Chem. Plasma Process. **12**, 449 (1992).

- [17] Z. Talib and M. Saporoschenko, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **116**, 1 (1992).
- [18] V. Tarnovsky, H. Deutsch, K. Martus, and K. Becker, J. Chem. Phys. **109**, 6596 (1998).
- [19] M. Ali, K. K. Irikura, and Y.-K. Kim, Int. J. Mass Spectrom. **201**, 187 (2000).
- [20] G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **85**, 74 (1999).
- [21] M. Ito, M. Goto, H. Toyoda, and H. Sugai, Contrib. Plasma Phys. **35**, 405 (1995).
- [22] C. Riccardi, R. Barni, F. de Colle, and M. Fontanesi, IEEE Trans. Plasma. Sci. **28**, 278 (2000).
- [23] T. Stanski and B. Adamczyk, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **46**, 31 (1983).
- [24] R. Freund, R. Wetzel, R. Shul, and T. Hayes, Phys. Rev. A **41**, 3575 (1990).
- [25] T. Hayes, R. Wetzel, and R. Freund, Phys. Rev. A **35**, 578 (1987).
- [26] K. Ryan and I. Plumb, Plasma Chem. Plasma Process. **10**, 207 (1990).
- [27] M. W. Kiehlbauch and D. B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 660 (2003).
- [28] J. Gudmundsson, A. Marakhtanov, K. Patel, V. Gopinath, and M. Lieberman, J. Phys. D. Appl. Phys. **33**, 1323 (2000).
- [29] M. Lieberman and A. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, 2005), ISBN 9780471720010.
- [30] A. Pateau, A. Rhalalbi, M.-C. Fernandez, M. Boufnichel, and F. Roqueta, J. Vac. Sci. Technol. A **32**, 021303 (2014).
- [31] R. S. Pessoa, L. L. Tezani, H. S. Maciel, G. Petraconi, and M. Massi, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 025013 (2010).
- [32] G. Font, W. Morgan, and G. Mennenga, J. Appl. Phys. **91**(6), 3530 (2002).
- [33] D. Bose, S. Rauf, D. Hash, T. Govindan, and M. Meyyappan, J. Vac. Sci. Technol. A **22**(6), 2290 (2004).

- [34] A. Vasenkov, X. Li, G. Oehrlein, and M. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A **22**(3), 511 (2004).
- [35] G. Kokkoris, A. Panagiotopoulos, A. Goodyear, M. Cooke, and E. Gogolides, J. Phys. D : Appl. Phys. **42**, 055209 (2009).
- [36] M. Hayashi and T. Nimura, J. Appl. Phys. **54**(9), 4879 (1983).
- [37] K. Yoshida, S. Goto, H. Tagashira, C. Winstead, B. McKoy, and W. Morgan, J. Appl. Phys. **91**(5), 2637 (2002).
- [38] C. Winstead and V. McKoy, J. Chem. Phys. **116**(4), 1380 (2002).
- [39] L. Christophorou and D. Bouldin, *Gaseous dielectrics V : proceedings of the Fifth International Symposium on Gaseous Dielectrics*, no. vol. 5 (Pergamon Press, Knoxville, Tennessee, U.S.A., 1987), ISBN 9780080346939.
- [40] M. Gryziński, Phys. Rev. A **138**, 336 (1965).
- [41] R. Bonham, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **33**(7B), 4157 (1994).
- [42] D. Bose, M. Rao, T. Govindan, and M. Meyyappan, Plasma Sources Sci. Technol. **12**(2), 225 (2003).
- [43] C. Jiao, A. Garscadden, and P. Haaland, Chem. Phys. Lett. **297**(1-2), 121 (1998).
- [44] V. Tarnovsky, H. Deutsch, and K. Becker, J. Phys. B **32**(20), 573 (1999).
- [45] P. Haaland and C. Jiao, *Pressure Scaling of Non-Equilibrium Phenomena in Plasmas*, Tech. Rep. AFRL-PR-WP-TR-2001-2061, Air Force Research Laboratory (Dec. 2001).
- [46] V. Tarnovsky, P. Kurunczi, D. Rogozhnikov, and K. Becker, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **128**(3), 181 (1993).
- [47] V. Tarnovsky and K. Becker, J. Chem. Phys. **98**(10), 7868 (1993).
- [48] E. Brook, M. Harrison, and A. Smith, J. Phys. B **11**(17), 3115 (1978).
- [49] P. Ho, J. Johannes, R. Buss, and E. Meeks, J. Vac. Sci. Technol. A **19**(5), 2344 (2001).
- [50] G. Hebner and P. Miller, J. Appl. Phys. **87**(11), 7660 (2000).

- [51] V. Orkin and A. Chaikin, *Kinet. Catal.* **23**, 438 (1982).
- [52] K. Ryan and I. Plumb, *Plasma Chem. Plasma Process.* **6**(3), 231 (1986).
- [53] N. Butkovskaya, M. Larichev, I. Leipunskii, I. Morozov, and V. Talroze, *Kinet. Katal.* **21**, 263 (1980).
- [54] N. Haider and D. Husain, *Int. J. Chem. Kinet.* **25**(6), 423 (1993).
- [55] K. Okada, O. Kajimoto, and T. Fueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 443 (1978).
- [56] I. Plumb and K. Ryan, *Plasma Chem. Plasma Process.* **6**(3), 205 (1986).
- [57] E. Keating and R. Matula, *J. Chem. Phys.* **66**(3), 1237 (1977).
- [58] P. K. Chowdhury, K. V. S. R. Rao, and J. P. Mittal, *J. Phys. Chem.* **92**(1), 102 (1988).
- [59] D. Burgess, M. Zachariah, W. Tsang, and P. Westmoreland, *Prog. Energy Combust. Sci.* **21**(6), 453 (1995).
- [60] C. P. Tsai, S. M. Belanger, J. T. Kim, J. R. Lord, and D. L. McFadden, *J. Phys. Chem.* **93**(5), 1916 (1989).
- [61] R. A. Morris, A. A. Viggiano, and J. F. Paulson, *J. Phys. Chem.* **97**(23), 6208 (1993).
- [62] R. A. Morris, A. A. Viggiano, J. M. Van Doren, and J. F. Paulson, *J. Phys. Chem.* **96**(6), 2597 (1992).
- [63] G. Vinogradov, P. Nevzorov, L. Polak, and D. Slovetsky, *Vacuum* **32**(9), 529 (1982).
- [64] A. Hickman, *J. Chem. Phys.* **70**(11), 4872 (1979).
- [65] J. Moseley, R. Olson, and J. Peterson, *Case Stud. At. Phys.* **5**(1), 1 (1975).
- [66] L. Christophorou, A. Olthoff, and M. Rao, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **25**(5), 1341 (1996).
- [67] G. A. Hebner and I. C. Abraham, *J. Appl. Phys.* **90**, 4929 (2001).
- [68] K. Sasaki, Y. Kawai, C. Suzuki, and K. Kadota, *J. Appl. Phys.* **83**, 7482 (1998).

CHAPITRE IV

Modèle de gaine

L'objectif de ce chapitre est la présentation du deuxième module de notre simulateur multi-échelle, à savoir les modèles de gaine des plasmas de $SF_6/O_2/Ar$ et C_4F_8 . La gaine est la zone de charge d'espace créée aux interfaces plasma/surface et dans laquelle les ions positifs sont accélérés. Les modèles sont basés sur l'approche Monte-Carlo. Ils permettent, à l'aide des données de sortie des modèles cinétiques, d'étudier le transport des ions à travers la gaine et d'obtenir les fonctions de distribution énergétiques et angulaires des ions atteignant la surface du substrat. Il est basé sur un calcul semi-empirique de l'épaisseur de gaine et du champ électrique afin d'y simuler le transport des ions. Une partie de ces travaux est résumée dans [1].

La première section est dédiée à la description du modèle. Elle est suivie d'une analyse paramétrique de quelques résultats du modèle.

1 Théorie et hypothèses

Le rôle des ions dans les processus de gravure par plasma est primordial. En effet l'anisotropie de gravure est due essentiellement à l'effet directionnel des ions accélérés à travers la gaine. Dans un plasma à couplage inductif comme l'ICP, la création du plasma est assurée par l'excitation radio-fréquence du gaz dans la source à travers l'antenne. La polarisation du substrat par une puissance radio-fréquence sert à contrôler l'énergie des ions ainsi que leurs fonctions de distribution énergétiques et angulaires (IEDF et IADF) d'une manière quasi-indépendante de la création de plasma, ce qui n'est pas le cas dans un réacteur à couplage capacitif. Dans un réacteur ICP, la dynamique de la gaine se trouvant entre le plasma et la surface du substrat dépend des paramètres du plasma comme la pression, la densité électronique, la température électronique, le potentiel plasma et la polarisation du substrat [2, 3]. L'étude des phénomènes de transport des ions dans cette zone de charge d'espace caractérisée par un déficit de charge électronique nécessite le développement d'une approche auto-cohérente comme la méthode PIC (Particle In Cell) [4]. Une telle approche est précise car le champ électrique est calculé à chaque pas d'intégration mais très complexe à mettre en œuvre et très couteuse en temps d'exécution.

Dans notre étude, nous avons opté pour une approche hybride pour l'étude des phénomènes de transport des ions positifs à travers la gaine. La méthode Monte-Carlo est utilisée pour étudier le mouvement des ions dans l'espace 2D, de l'entrée de la gaine jusqu'à ce qu'ils atteignent la surface du substrat. L'épaisseur de la gaine est estimée en fonction de la densité électronique et de la température électronique calculées par le modèle cinétique de plasma. Ce dernier permet également de calculer les fractions de flux d'ions qui sont aussi des paramètres d'entrée du modèle de gaine.

Le calcul des trajectoires des ions nécessite la connaissance du profil spatio-temporel du champ électrique régnant dans la gaine. Ce dernier est déterminé par une loi semi-empirique [5]. Le suivi des trajectoires d'un nombre important d'ions permet donc la détermination des fonctions de distribution angulaires et énergétiques des ions à la surface du substrat. Ces fonctions de distribution seront considérées

comme des paramètres d'entrée du modèle de gravure.

1.1 Profil spatio-temporel du champ électrique

Dans ce modèle, le champ électrique dans la gainé est calculé de manière semi-empirique à l'aide de la loi proposée par Manenschijn et al [5]. Cette loi permet des temps de calcul courts car nous n'avons pas à résoudre l'équation de Poisson à chaque pas d'intégration. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$E(z, t) = V(t) \frac{b}{l_s} \left(\frac{z}{l_s} \right)^{b-1} \quad (\text{IV.1})$$

Le paramètre b est le nombre de Knudsen définissant le rapport entre le libre parcours moyen de l'ion et l'épaisseur de la gainé. Dans le cas d'une gainé non-collisionnelle, il est proche de $4/3$. La gainé est ainsi non-collisionnelle quand le libre parcours moyen des ions est supérieur à son épaisseur. l_s est l'épaisseur de la gainé et z la position verticale de l'ion ($z = l_s$ à l'entrée de la gainé et $z = 0$ au niveau du substrat). La différence de potentiel autour de la gainé $V(t)$ à l'instant t est calculée par :

$$V(t) = V_p + |V_{DC}| + V_{RF} \sin(\omega t) \quad (\text{IV.2})$$

V_p est le potentiel plasma, V_{DC} la tension d'autopolarisation et V_{RF} l'amplitude du bias.

La puissance RF appliquée pour la génération du plasma donne également lieu à une oscillation de la largeur de gainé telle que $l_s(t) = l_c + l_{RF} \sin(\omega t)$. Dans nos conditions (décharges à 13.56 MHz), nous considérons une modulation de l'ordre de 0.01 soit $l_{RF} = 0.01 l_c$ [3].

La largeur de gainé moyenne est calculée à l'aide des données obtenues par les modèles cinétiques en utilisant le modèle non-collisionnel de Child-Langmuir :

$$l_c = \lambda_D \left(\frac{qV_c}{T_e} \right)^{3/4} \quad (\text{IV.3})$$

avec $V_c = V_p + |V_{DC}|$ et où λ_D est la longueur de Debye qui est calculée selon :

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon T_e}{q^2 n_e} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.4})$$

Le modèle de gainé est un modèle de type Monte-Carlo, c'est-à-dire qu'il se base sur une étude statistique faite sur un grand nombre de tirages d'ions. Les ions sont initialisés avec une distribution angulaire isotrope et une énergie de 0.3 eV. Cette énergie est choisie plus élevée que le niveau de la température du gaz, soit environ 0.03 eV, car on considère les ions comme provenant d'une pré-gainé et donc étant déjà à une vitesse supérieure à la vitesse thermique. La direction initiale de l'ion à l'entrée de la gainé est tirée aléatoirement telle que $\theta = \frac{\pi}{2}(1 + rand)$ et $\beta = 2\pi(rand)$ en coordonnées sphériques (figure IV.1). Le temps de départ t_0 est également tiré aléatoirement pendant la période d'oscillation tel que $t_0 = \left(\frac{2\pi}{\omega}\right) rand$. Ce temps permet de définir la position initiale de l'ion sur l'axe z :

$$z_0 = l_s(t_0) = l_c + l_{RF} \sin(\omega t_0) \quad (\text{IV.5})$$

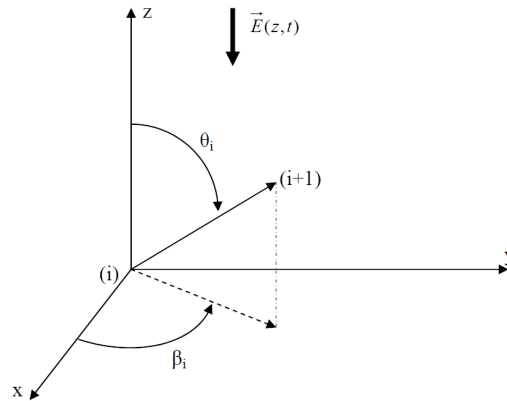


FIGURE IV.1 – Déplacement d'un ion entre les positions i et $i+1$ en coordonnées sphériques

1.2 Collisions Ions/neutres

Le modèle Monte-Carlo permet la gestion des collisions lors du déplacement des ions à travers la gainé, dans le cas d'une gainé collisionnelle. La partie gérant les

collisions n'est pas utilisée actuellement pour notre cas de gaine non-collisionnelle mais est implémentée dans le modèle. La distance parcourue par l'ion entre deux collisions est calculée à partir de la théorie décrite par Thompson et al [2]. Il existe une distribution uniforme de la distance L parcourue par l'ion entre deux collisions telle que :

$$F = \exp\left(\frac{-L}{\lambda}\right) \quad , \quad 0 < F \leq 1 \quad (\text{IV.6})$$

où λ est le libre parcours moyen défini par $\lambda = \sigma_T N_0$ avec σ_T la section efficace de collisions ion/neutre et N_0 la densité des neutres.

En tirant aléatoirement F entre 0 et 1, on peut donc définir la distance parcourue par l'ion pour chaque pas d'intégration :

$$L = -\lambda \ln(F) \quad (\text{IV.7})$$

Le modèle de gaine peut prendre en compte deux types de collisions : les chocs élastiques et les transferts de charge. On peut écrire pour chaque événement une probabilité telle que :

$$P_{el} = \frac{\sigma_{el}}{\Sigma} \quad \text{et} \quad P_{tc} = \frac{\sigma_{tc}}{\Sigma} \quad \text{avec} \quad \Sigma = \sigma_{el} + \sigma_{tc} \quad (\text{IV.8})$$

Pour un transfert de charge, le nouvel ion créé est supposé avoir une vitesse thermique et est réinitialisé selon une trajectoire isotrope. Pour un choc élastique, la perte d'énergie (et donc de vitesse) que subit l'ion est calculée en fonction des masses des deux espèces entrant en collision [6] :

$$v_2 = v_1 \frac{\sqrt{1 + \Omega^2 + 2\Omega \cos \alpha}}{1 + \Omega} \quad (\text{IV.9})$$

avec Ω le rapport des masses et α l'angle de diffusion dans le système du centre de masse calculé par $\alpha = \arccos(1 - rand)$ (figure IV.2).

Un schéma réactionnel des différentes collisions possibles permet alors de choisir la réaction ayant lieu en fonction du rapport de leurs sections efficaces associées par rapport à la section efficace totale. Ce schéma pourra être intégré au modèle si l'on

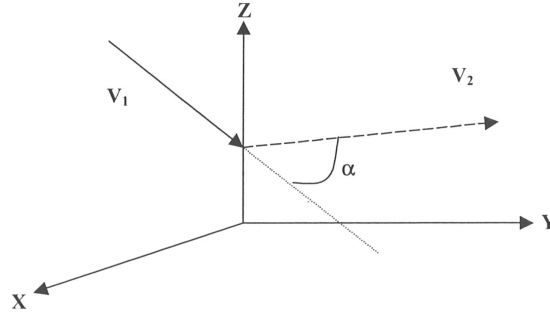


FIGURE IV.2 – Diffusion d'un ion après un choc élastique

souhaite faire des simulations dans des conditions de gaine collisionnelle.

1.3 Intégration de l'équation de Newton et déplacement de l'ion

L'accélération subie par l'ion variant en fonction du potentiel RF , la distance parcourue par l'ion entre deux collisions, ou ici la distance parcourue avant d'atteindre le substrat, est discrétisée. Pour ce faire, on définit la distance ΔL parcourue par l'ion sur une fraction de période à la vitesse thermique. Ici, nous considérons un pas d'intégration sur un vingtième de période ce qui permet d'avoir un changement de vitesse et d'angle de l'ion faible entre chaque pas :

$$\Delta L = \frac{T}{20} \sqrt{\frac{2E_{th}}{m_i}} \quad (\text{IV.10})$$

On peut simplement calculer la force subie par l'ion soumis au champ électrique par l'équation de Newton :

$$\vec{F} = m_i \frac{d}{dt} \vec{v} = q \vec{E}(z, t) \quad (\text{IV.11})$$

Le champ étant unidirectionnel, on calcule la variation de vitesse en z :

$$dv_z = \frac{q}{m_i} E(z, t) dt \quad (\text{IV.12})$$

Il est alors possible d'intégrer cette variation de vitesse sur le pas de temps Δt

tel que $\Delta t = \frac{\Delta L}{v_i}$:

$$\Delta v_z = \frac{q}{m_i} \int E(z, t) dt = v_{z,i+1} - v_{z,i} \quad (\text{IV.13})$$

Il est enfin possible de déterminer la nouvelle position de l'ion après son pas de déplacement :

$$\begin{aligned} x_{i+1} &= x_i + \frac{v_{x,i}}{v_i} \Delta L \\ y_{i+1} &= y_i + \frac{v_{y,i}}{v_i} \Delta L \\ z_{i+1} &= z_i + \frac{v_{z,i}}{v_i} \Delta L \\ \beta_{i+1} &= \beta_i \\ \theta_{i+1} &= \theta_i + a \cos \left(\frac{v_{z,i}}{v_i} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

Chaque ion est ainsi déplacé pas à pas jusqu'à atteindre la surface du substrat soit $z \leq 0$

1.4 Détermination des fonctions de distribution

Pour les distributions, l'énergie et l'angle d'incidence sont discrétisés par pas de 1 eV et 1 degré respectivement, ce qui permet d'avoir des distribution suffisamment lisses. Pour chaque intervalle d'énergie et d'angle, le nombre d'ions atteignant la surface sous de telles conditions est stocké afin d'obtenir les distributions énergétiques et angulaire de chaque espèce. Pour obtenir des distributions fiables, un grand nombre d'ions doit être simulé. Ici, ce nombre sera pris à 10^6 . Les distributions sont ensuite normalisées afin de pouvoir les utiliser dans le modèle de gravure comme paramètres d'entrée.

2 Étude des fonctions de distribution énergétiques et angulaires des ions

Dans cette section seront analysées quelques études paramétriques des modèles de gaine des plasmas de SF_6 et C_4F_8 . Les différences de forme des fonctions de distribution entre les espèces nous permettent cependant de conclure sur l'impact de la masse de l'ion indépendamment du plasma. De la même manière, l'impact de l'épaisseur de gaine peut être analysé indépendamment du plasma, même si cette dernière dépend des résultats cinétiques.

2.1 Effet de la pression en plasma SF_6

Pression (mTorr)	10	20	30
$n_e(cm^{-3})$	$3.71 \cdot 10^9$	$1.63 \cdot 10^9$	$1.04 \cdot 10^9$
$T_e(eV)$	2.63	2.68	2.70
$\Gamma_{ion,tot}(cm^{-2}.s^{-1})$	$2.51 \cdot 10^{15}$	$2.37 \cdot 10^{15}$	$2.35 \cdot 10^{15}$
frac SF_5^+	0.45	0.38	0.31
frac SF_4^+	0.10	0.07	0.06
frac SF_3^+	0.33	0.49	0.59
frac F^+	0.11	0.06	0.04

TABLE IV.1 – Paramètres d'entrée issus du modèle global (SF_6)

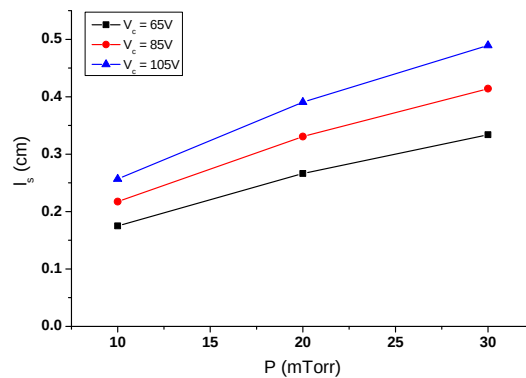


FIGURE IV.3 – Épaisseurs de gaine calculées en fonction de la pression pour $V_C = 65$, 85, et 105V

Pour l'étude suivante, la puissance est fixée à 1500 W, le débit de SF_6 à 200

sccm et la géométrie du réacteur est la même qu’au chapitre précédent. Le tableau IV.1 résume les paramètres d’entrée utilisés issus du modèle global. Sur la figure IV.3 sont tracées les épaisseurs de gainé en fonction de la pression pour des tensions appliquées au substrat de 60, 80 et 100 V. Le potentiel plasma étant fixé à 5 V [7], nous travaillons donc à des tensions V_c de 65, 85 et 105 V. Comme nous l’avons vu dans l’étude du modèle cinétique III, la température électronique est quasiment constante dans ces domaines de pression alors que la densité électronique diminue grandement avec la pression. Ceci a pour effet l’augmentation de l’épaisseur de gainé avec la pression car nous avons vu que $l_c \propto T_e^{-1/4} n_e^{-1/2} V_c^{3/4}$. Cette relation est également à l’origine de l’augmentation de la largeur de gainé avec l’application d’un bias plus élevé.

Sur la figure IV.4 sont représentées les distributions énergétiques des ions majoritaire en fonction de l’angle d’incidence pour une pression de 10 mTorr et une tension appliquée de 60 V. Dans ces conditions, l’épaisseur de gainé est égale à 0.16 cm. Sur la figure IV.5 sont tracées les mêmes distributions pour une pression de 30 mTorr où la gainé est alors deux fois plus large ($l_c = 0.32\text{cm}$).

En premier lieu, on peut noter que, dans tous les cas, la fonction de distribution est bimodale et centrée autour de l’énergie correspondant à la tension continue au bord de la gainé soit ici $qV_c = 65\text{ eV}$. Le profil bimodal des distributions est dû à la modulation de la tension au bord de la gainé et donc de l’épaisseur de gainé. À plus haute pression (figure IV.5), nous remarquons une diminution de la largeur de la distribution. De plus, à 30 mTorr, les deux pics sont quasiment symétriques alors que nous notons une grande asymétrie à 10 mTorr, notamment pour le SF_3^+ . Cela est dû à la plus grande épaisseur de gainé à plus haute pression et donc au plus faible champ électrique (figure IV.6). En effet, plus la gainé est épaisse et plus le temps de transit des ions à travers celle-ci est élevé. Les ions ont alors plus de temps pour osciller selon le champ électrique et donc acquérir une énergie plus proche de l’énergie moyenne (qV_c). On peut également noter que les fonctions de distribution énergétiques sont plus élevées pour un angle d’incidence de 3 degrés et nulle au-delà. Ce comportement a déjà été observé expérimentalement par Kuypers *et al.* [8]. Enfin,

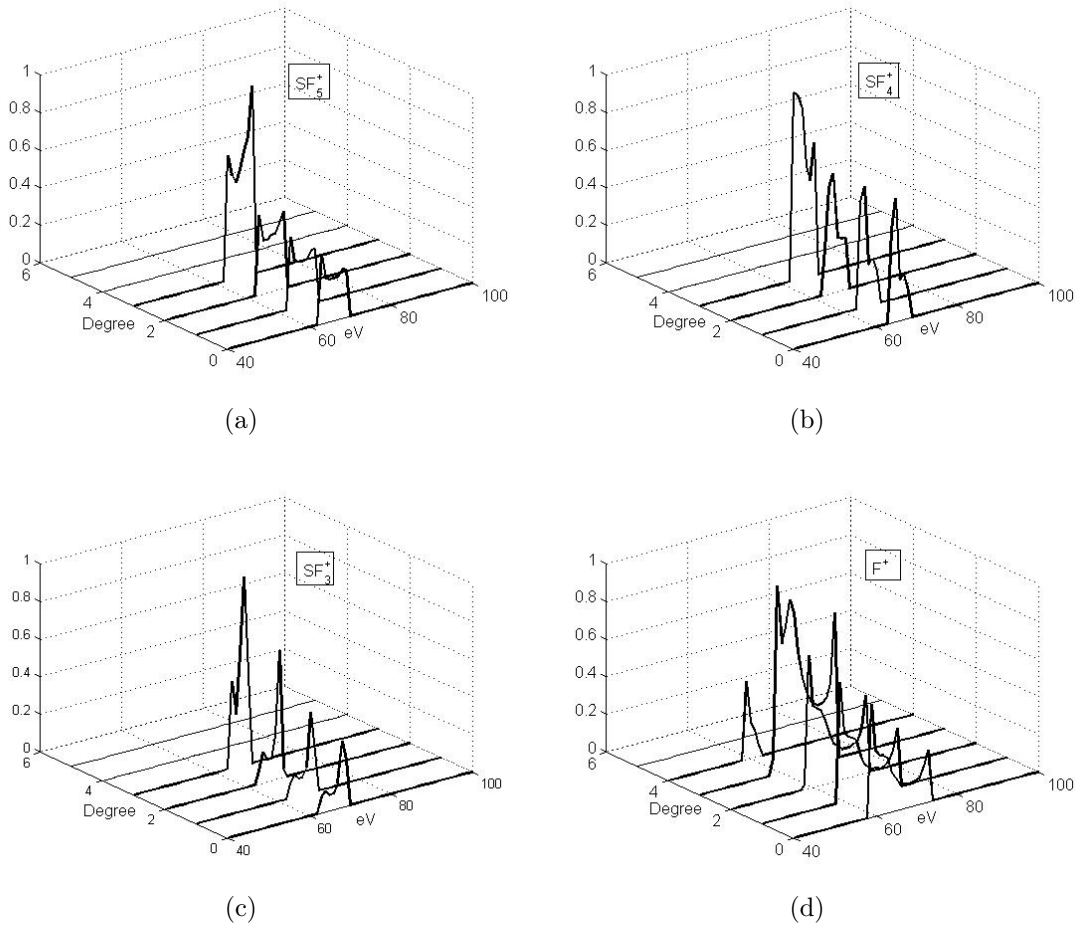


FIGURE IV.4 – Fonctions de distribution énergétiques et angulaires des ions SF_5^+ , SF_4^+ , SF_3^+ et F^+ pour $p = 10 \text{ mTorr}$, $P_{rf} = 1500 \text{ Watt}$, $Q(SF_6) = 200 \text{ sccm}$ et $V_{RF} = 60 \text{ V}$.

nous pouvons analyser de ces distributions que la largeur en énergie est d'autant plus importante que l'ion est léger. En effet, les ions les plus légers ayant un temps de transit beaucoup plus faible, ils acquièrent des énergies associées à la différence de tension entre l'instant où ils entrent dans la gaine et celui où ils atteignent la surface.

2.2 Effet de l'énergie d'entrée de l'ion dans la gaine

Sur la figure IV.7 sont représentées les fonctions de distribution de SF_5^+ et SF_4^+ dans les conditions précédentes à 10 mTorr (à gauche) et en utilisant une énergie initiale correspondant à l'énergie thermique soit 0.039 eV. Dans les conditions où $E_i = 0.3 \text{ eV}$, les ions entrent dans la gaine avec une vitesse déjà significative et

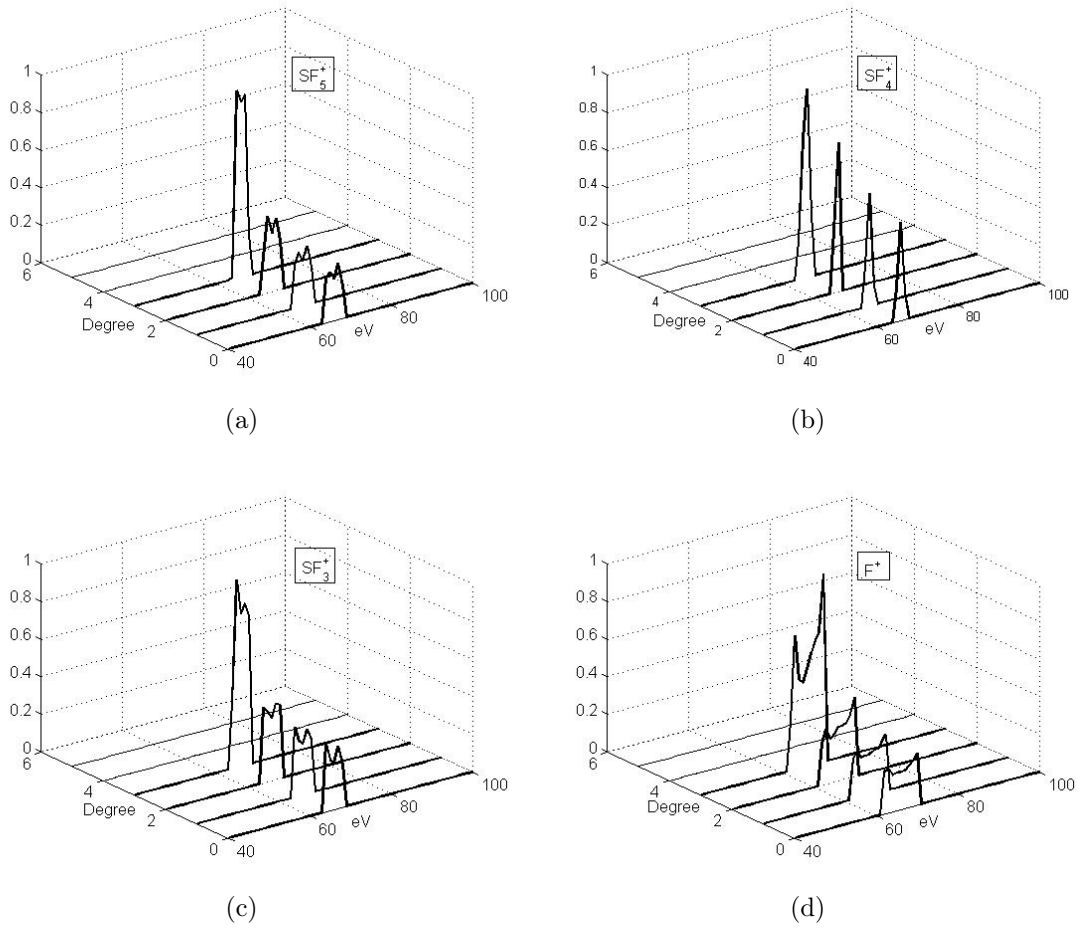


FIGURE IV.5 – Fonctions de distribution énergétiques et angulaires des ions SF_5^+ , SF_4^+ , SF_3^+ et F^+ pour $p = 30 \text{ mTorr}$, $P_{rf} = 1500 \text{ Watt}$, $Q(SF_6) = 200 \text{ sccm}$ et $V_{RF} = 60 \text{ V}$.

mettent donc plus de temps pour s'aligner selon la direction du champ électrique. Ainsi, une grande partie des ions atteignent le substrat avec un angle d'incidence différent de zéro. Au contraire, en prenant une énergie initiale de 0.039 eV , nous remarquons que le pic bimodal principal de la distribution se situe à 0 degré donnant lieu à une distribution beaucoup plus anisotrope. Cette étude permet de montrer l'impact que peut avoir cette énergie initiale sur les distributions angulaires et donc l'importance de la considération de l'existence d'une pré-gaine.

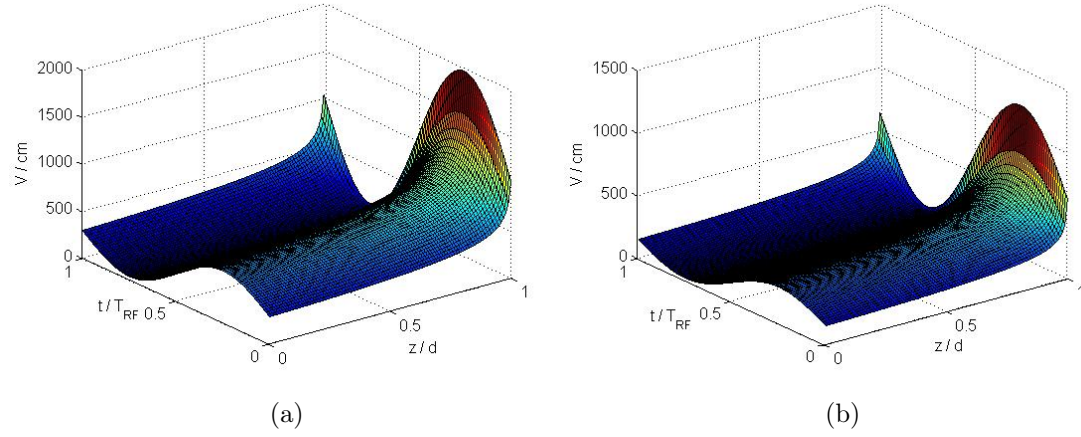


FIGURE IV.6 – Champ électrique en fonction de t/T_{RF} et z/d pour $p = 10 \text{ mTorr}$ (a), $p = 30 \text{ mTorr}$ (b), $P_{rf} = 1500 \text{ Watt}$ et $Q(SF_6) = 200 \text{ sccm}$.

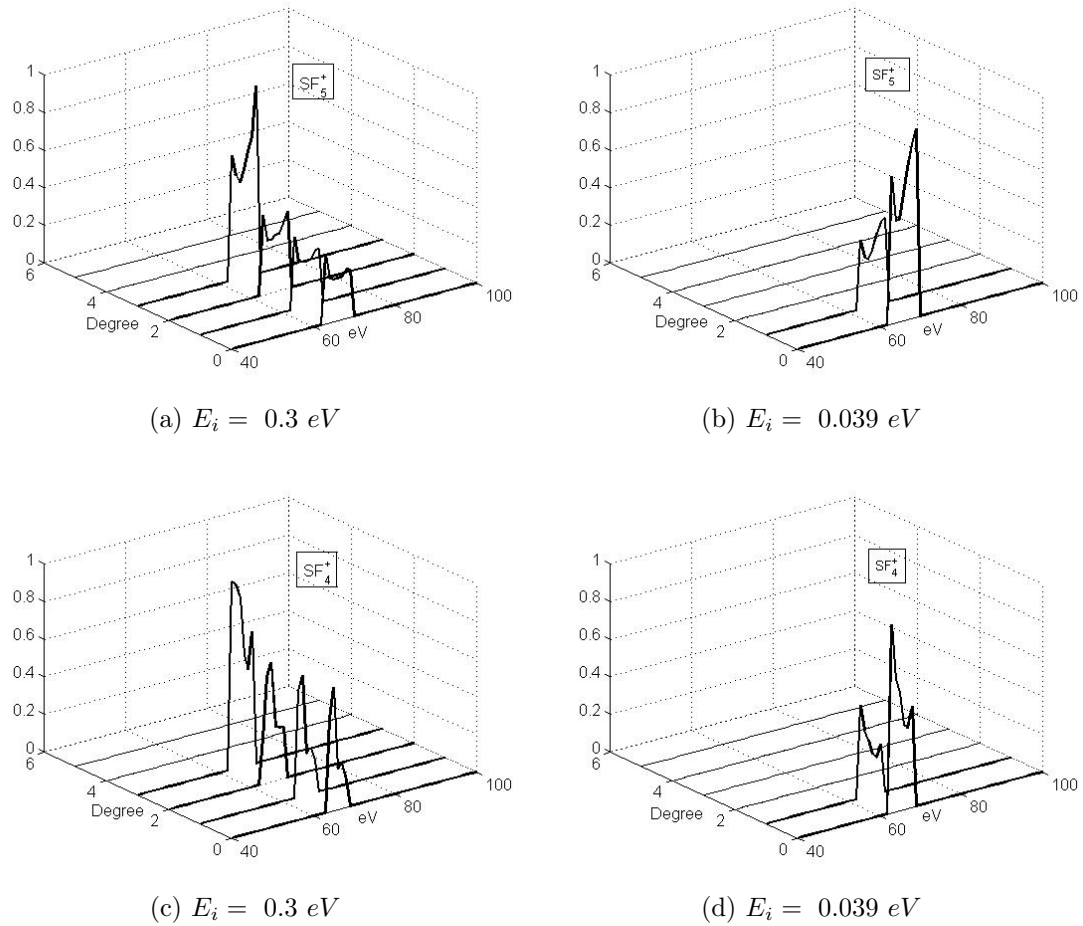


FIGURE IV.7 – Effet de l'énergie initiale des ions dans la gainé sur les fonctions de distribution énergétiques et angulaires.

2.3 Modélisation de la gainé en plasma C_4F_8

On peut noter quelques différences de comportement entre les distributions des ions en plasmas de SF_6 et C_4F_8 . Dans le cas du C_4F_8 , on remarque une épaisseur de gainé nettement inférieure que pour le SF_6 pour les même conditions ($p = 20mTorr$, $Q(C_4F_8) = 200sccm$, $P_{RF} = 2000W$ et $V_{DC} = 65V$) (figure IV.8). Ceci est dû à la plus forte densité électronique de ce plasma. En effet, l'épaisseur de gainé est proportionnelle à la longueur de Debye elle-même proportionnelle à $(1/n_e)^{1/2}$. Ceci a un impact sur la forme des distributions dans ce plasma.

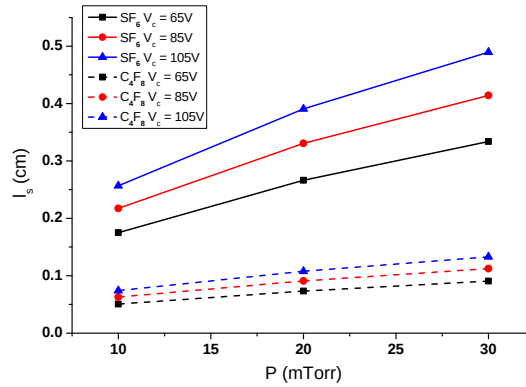


FIGURE IV.8 – Épaisseurs de gainé en fonction de la pression pour $V_C = 65, 85$, et $105V$. Comparaison des gainés en plasma SF_6 et C_4F_8 .

La figure IV.9 montre les distributions des ions CF_3^+ et $C_2F_3^+$ pour les conditions décrites précédemment. Les paramètres d'entrée du modèle dans ces conditions sont référencés dans le tableau IV.2. Nous observons des pics bimodaux plus larges pour ces espèces que pour les espèces SF_x^+ vues précédemment relativement à leurs masses. Cela est l'effet de la plus petite épaisseur de gainé et donc du temps de transit des ions beaucoup plus court en plasma C_4F_8 .

$n_e(cm^{-3})$	$T_e(eV)$	$\Gamma_{CF_3^+}(cm^{-2}.s^{-1})$	$\Gamma_{C_2F_3^+}(cm^{-2}.s^{-1})$
$3.18 \cdot 10^{10}$	2.24	$7.03 \cdot 10^{15}$	$1.22 \cdot 10^{15}$

TABLE IV.2 – Paramètres d'entrée issus du modèle global (C_4F_8)

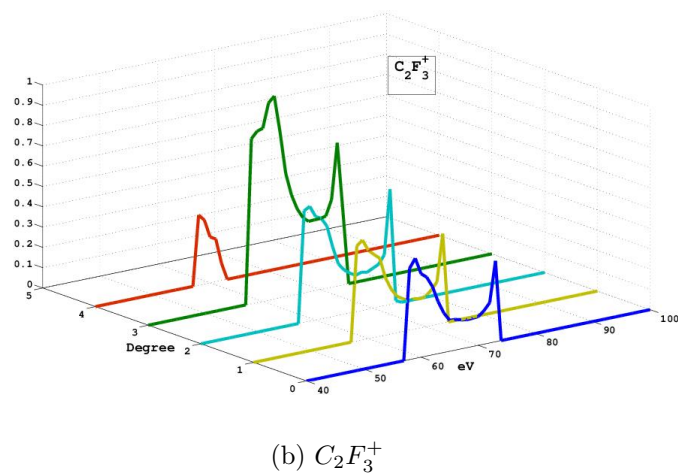
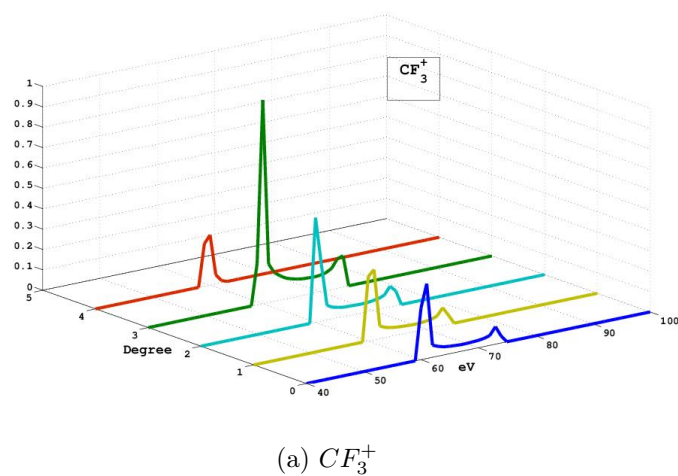


FIGURE IV.9 – IEDFs en fonction de l'angle d'incidence en plasma C_4F_8 . ($p = 20mTorr$, $Q(C_4F_8) = 200sccm$, $P_{RF} = 2000W$ et $V_{DC} = 65V$)

Conclusion

Ce chapitre a permis la description et l'analyse du modèle de gainé Monte-Carlo des plasmas de $SF_6/O_2/Ar$ et C_4F_8 . Le principe de ces modèles y a été décrit puis une analyse de quelques résultats a été réalisée.

Le modèle de gainé Monte-Carlo est basé sur un calcul semi-empirique du champ électrique à travers la gainé d'un plasma. L'épaisseur de gainé est calculée à l'aide de la densité et de la température électroniques obtenues précédemment par les modèles cinétiques. Une étude statistique d'un grand nombre d'ions tirés aléatoirement et déplacés à travers cette gainé permet alors de calculer leurs distributions énergétiques et angulaires.

Une étude paramétrique a montré que les distributions obtenues sont bimodales et centrées autour de l'énergie correspondant au champ électrique appliqué qV_c . Plus l'ion est léger et plus la largeur de cette distribution est élevée car l'ion est plus sensible à la modulation du champ électrique. De plus, une largeur de gainé plus élevée (obtenue ici à plus haute pression) entraîne une largeur de distribution plus faible et une meilleure symétrie. Cela est dû au fait que la diminution du champ électrique et l'augmentation de l'épaisseur de la gainé entraîne un temps de transit plus élevé des ions, leur permettant de mieux se synchroniser avec le champ. En ce qui concerne nos plasmas, la gainé en C_4F_8 est beaucoup plus fine car ce plasma est nettement moins électronégatif que SF_6 . Cela entraîne des distributions plus larges et asymétriques pour les ions CF_3^+ et $C_2F_3^+$.

Enfin, la dépendance de la distribution angulaire en l'énergie initiale de l'ion à l'entrée de la gainé a été démontrée. Une entrée de l'ion dans la gainé à plus forte énergie et donc à forte vitesse fait qu'il est moins susceptible de s'aligner avec le champ électrique. La distribution angulaire est alors moins anisotrope.

Les fonctions de distribution énergétiques et angulaires des ions obtenues par les modèles de gainé seront introduites comme données d'entrée dans le modèle de surface Monte-Carlo faisant l'objet du prochain chapitre.

Bibliographie

- [1] A. Pateau, A. Rhalalbi, M.-C. Fernandez, M. Boufnichel, and F. Roqueta, J. Appl. Sci. & Res. **1**(1), 78 (2013).
- [2] B. E. Thompson, H. H. Sawin, and D. A. Fisher, J. Appl. Phys. **63**(7), 2241 (1988).
- [3] A. Rhallabi, *Modélisation cinétique d'un plasma de méthane pour le dépôt de couches minces de carbone hydrogène*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (1992).
- [4] C. K. Birdsall, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**(2), 65 (1991).
- [5] A. Manenschijn, G. C. A. M. Janssen, E. van der Drift, and S. Radelaar, J. Appl. Phys. **69**(3), 1253 (1991).
- [6] G. H. Wannier, Bell Syst. Tech. J. **32**(1), 170 (1953).
- [7] L. Lallement, *Gravure en plasmas denses fluorés de verres de silice pour l'élaboration de dispositifs microfluidiques. Etude expérimentale et modélisation.*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (2009).
- [8] A. D. Kuypers and H. J. Hopman, Journal of Applied Physics **67**(3), 1229 (1990).

CHAPITRE V

Modèle de surface

Ce dernier chapitre est dédié au troisième module du simulateur de gravure du silicium par procédé Bosch. Ce modèle est une amélioration du modèle de gravure du silicium en plasma SF_6/O_2 développé par G. MARCOS [1,2]. L'étape de passivation a été développée et le modèle a été optimisé dans sa globalité. Le procédé Bosch est basé sur une utilisation pulsée de deux plasmas de SF_6 et C_4F_8 comme illustré sur la figure V.1. Les pulses de SF_6 permettent de graver le silicium de manière isotrope, et ceux de C_4F_8 servent à passiver les flancs. La gravure anisotrope est assurée par l'alternance des pulses jusqu'à la profondeur désirée. Contrairement à la gravure cryogénique du silicium par plasma SF_6/O_2 où le contrôle de la température reste très critique, la gravure Bosch a pour avantage d'être plus reproductible. Cependant, l'alternance gravure/dépôt engendre le développement d'ondulations le long des flancs des structures gravées connues sous le nom "scalloping" (Fig. V.2).

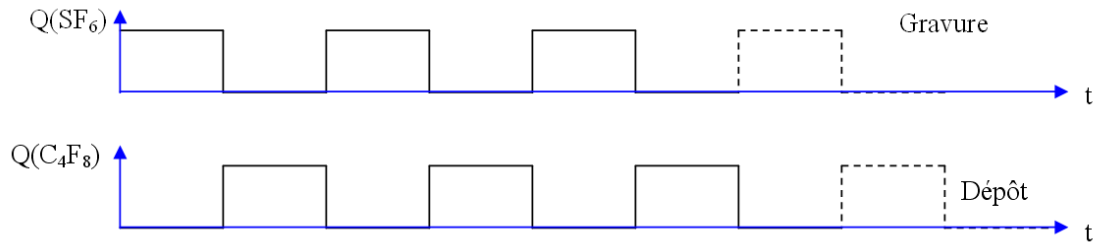


FIGURE V.1 – Alternances des gaz SF_6 et C_4F_8 dans une gravure par procédé Bosch.

Le suivi des phénomènes d'interaction plasma/surface dans le procédé Bosch nécessite le développement d'un modèle de gravure faisant intervenir les espèces neutres et ioniques actives (participant à la gravure) issues du plasma de SF_6 et d'un modèle de dépôt faisant intervenir les espèces neutres et ioniques actives issues du plasma de C_4F_8 . Ce modèle est basé sur l'approche Monte-Carlo cellulaire. Il permet la simulation en deux dimensions de l'évolution d'une surface de silicium

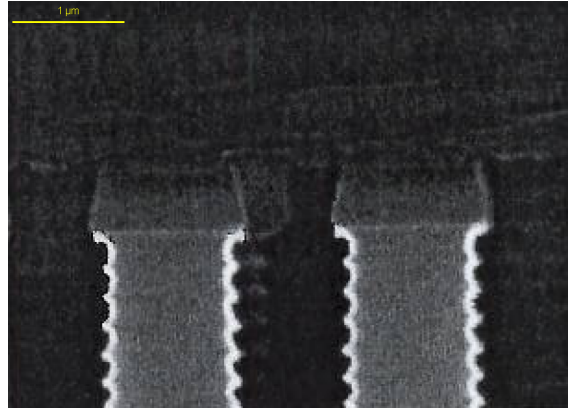


FIGURE V.2 – Gravures obtenues par procédé Bosch. Mise en évidence du scallopping.

soumise à une gravure de type Bosch classique, soit l’alternance des plasmas de SF_6 et C_4F_8 . En plus du profil 2D, l’état de surface et les vitesses de gravure peuvent être étudiés.

La première section est dédiée à la description du modèle puis est suivie d’études paramétriques et d’analyses des résultats dans les deuxième et troisième sections.

1 Méthode cellulaire Monte-Carlo

Le modèle de surface est un modèle cellulaire Monte-Carlo dont le développement a été initié au sein de l'IMN pour la simulation de la gravure du silicium en plasma SF_6/O_2 [1, 2], la gravure du verre en plasma SF_6/Ar [3, 4], et la gravure de l'InP en plasma chloré [5, 6]. Le modèle de gravure/passivation alternées du silicium par procédé Bosch a été développé en se basant sur ces versions ultérieures. L'étape de dépôt a été développée et intégrée au modèle et les programmes ont été revus et optimisés.

1.1 Discrétisation de la surface

Le domaine de simulation 2D est discrétisé en cellules carrées de largeur δ , ou supersites, représentant un nombre d'atomes réel. Pour la suite, le paramètre δ est fixé à 1 nm, ce qui semble un bon compromis entre précision et temps de calcul. Un supersite de 1x1 nm contient environ 22 atomes de silicium. Numériquement, le profil est une matrice de caractères, chaque caractère étant associé à une nature (vide, masque, silicium, SiF_x ...). La figure V.3 est une représentation graphique de la discrétisation cellulaire.

1.2 Algorithme

La figure V.4 présente l'algorithme de base du simulateur. Tout d'abord, on teste si la simulation se situe dans une phase de gravure ou de dépôt en comparant le temps écoulé aux temps des pulses renseignés comme paramètres. Ensuite, on initialise la super-particule en lui attribuant son type, sa position, son angle et son énergie. Celle-ci est ensuite déplacée jusqu'à impact avec la surface, c'est-à-dire lorsqu'elle se trouve avec un supersite adjacent non vide. L'interaction super-particule/supersite est ensuite résolue, à l'aide des différentes probabilités des processus possibles, et la matrice modifiée si un supersite a changé de nature après interaction. Si la super-particule est réfléchiée, elle est de nouveau déplacée jusqu'à atteindre la surface. Les espèces pulvérisées sont suivies de la même manière pour gérer le redépôt (dépla-

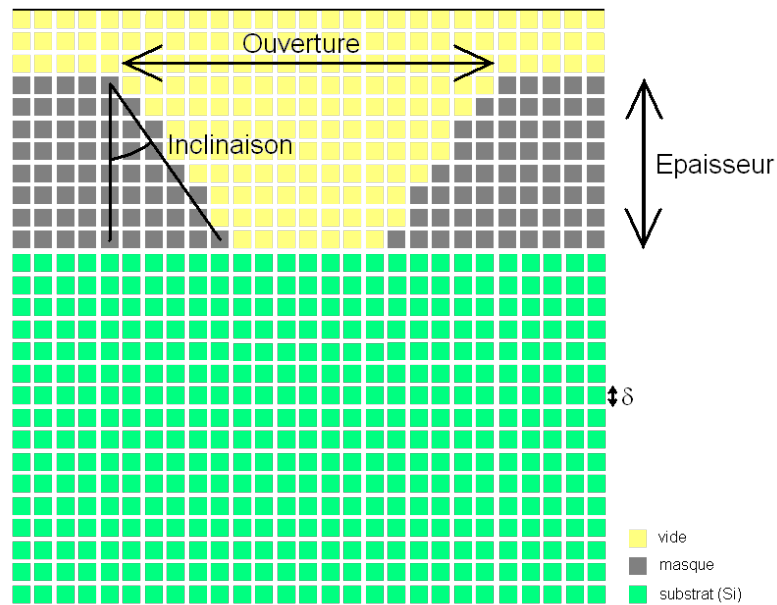


FIGURE V.3 – Maillage d'un profil simulé

cement jusqu'à impact puis résolution de l'interaction). Quand la super-particule est perdue (retour dans le plasma, adsorption...), le nouveau temps de gravure est calculé et une nouvelle espèce est tirée.

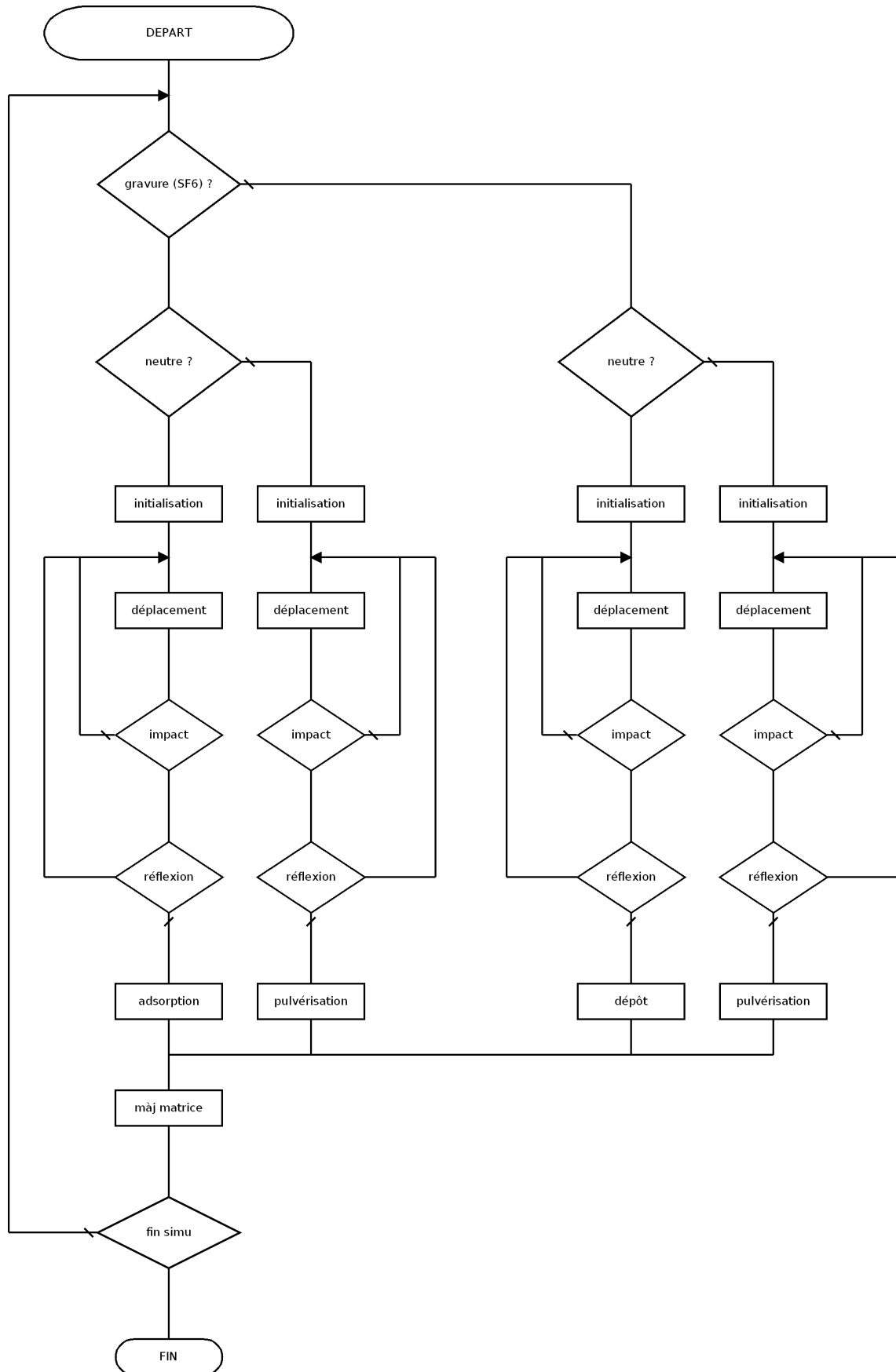


FIGURE V.4 – Algorithme de base du modèle de surface. (màj : mise à jour)

1.3 Initialisation et déplacement

Les modèles Monte-Carlo sont des modèles statistiques. Ainsi, le déplacement des espèces et les interactions sont régis par des processus aléatoires définis par des probabilités.

1.3.1 Initialisation

Tout d'abord, le type de super-particule est tiré en fonction des rapports des flux (pourcentage de fluor, oxygène, ions ...). Une fois le type de super-particule défini, sa position est définie aléatoirement sur le plan de départ. Ce plan de départ pouvait être pris à l'entrée de la tranchée directement au niveau du masque pour les modèles de gravure. Ici, la nécessité de représenter la croissance de la couche de dépôt sur le masque nous oblige à le prendre au dessus du masque (figure V.5). Nous prenons un écart de 100 cellules, la couche de dépôt sur le masque modélisée ne peut donc pas dépasser $100 \times \delta$ d'épaisseur. Dans le cas du tirage d'un neutre, on considère la distribution angulaire isotrope pour définir son angle d'incidence. Pour les ions, celui-ci est dépendant de la distribution résultant du modèle de gaine (figure V.5). L'énergie des ions est également déterminée par les distributions énergétiques données par le modèle de gaine. Les neutres sont considérés à l'énergie thermique.

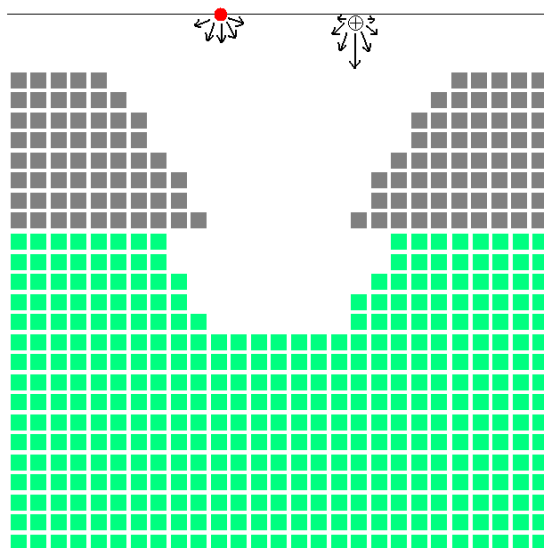


FIGURE V.5 – Initialisation d'une super-particule

1.3.2 Déplacement

Les déplacements sont calculés à partir d'un déplacement élémentaire el de la manière suivante :

$$\begin{aligned} x_{n,i+1} &= x_{n,i} + el \times \cos(\theta_{n,0}) \\ y_{n,i+1} &= y_{n,i} + el \times \sin(\theta_{n,0}) \end{aligned} \tag{V.1}$$

pour l'espèce n et sa $(i+1)^{eme}$ position avec $el = 2\delta$. $\theta_{n,0}$ est l'angle d'incidence de la super-particule n pendant son déplacement 0 (le numéro du déplacement s'incrémente après chaque réflexion). el est choisi égale à 2δ car l'environnement de la super-particule est observé sur une matrice 2×2 de côté 2δ .

La super-particule tirée est ainsi déplacée jusqu'à rencontrer une cellule pleine. Son interaction avec la surface est alors étudiée de manière probabiliste selon le poids des différents processus pris en compte.

2 Modélisation de l'étape de gravure

L'étape de gravure est réalisée par un plasma de SF_6 . Pendant cette gravure, les espèces prises en compte sont le fluor atomique F , et les ions SF_5^+ , SF_4^+ , SF_3^+ et F^+ . Lors d'une interaction neutre/surface, les différents processus pouvant avoir lieu sont l'adsorption ou la réflexion du fluor et la désorption d'un super-site volatile en cas d'adsorption. Pour les interactions ion/surface, il peut y avoir réflexion ou pulvérisation. Les super-sites pulvérisés ont également une probabilité de redépôt.

2.1 Neutres

Réflexion

Lorsqu'un neutre entre en contact avec une surface, le premier test réalisé permet de définir si la super-particule interagit ou est réfléchi. Pour chaque espèce neutre est paramétrée une probabilité de réflexion. Ce paramétrage est une base, la probabilité de réflexion pouvant être modifiée en fonction de chaque matériau spécifiquement. Ainsi, dans le cas d'une interaction fluor/masque, cette probabilité est ramenée à 1, le masque étant considéré chimiquement inerte vis-à-vis du fluor. De la même

manière, lorsqu'aucune réaction n'est possible selon la cinétique considérée, le taux de réflexion est ramené à 100%. Pour les neutres, les réflexions sont considérées isotropes, l'angle de réflexion est donc purement aléatoire.

Dans le cas de l'adsorption d'un atome de fluor, le super-site où la super-particule s'adsorbe est modifié selon le schéma réactionnel de surface résumé dans le tableau V.1.

$F + SiF_x \rightarrow SiF_{x+1}$	$x = 0 - 3$
$F + CF_x \rightarrow CF_{x+1}$	$x = 0 - 3$

TABLE V.1 – Schéma réactionnel de surface

Désorption

Après que l'interaction neutre/surface ait été résolue, dans le cas où une adsorption a eu lieu, une désorption du super-site peut se produire. Là encore, à chaque super-site est attribuée une probabilité de désorption spontanée. Un tirage aléatoire permet alors de définir si le super-site désorbe. Le super-site désorbé est considéré parfaitement volatil et ne peut pas se redéposer. Dans notre modèle, les espèces SiF_4 et CF_4 ont une probabilité de désorption fixée à 1 ($P_{CF_4} = P_{SiF_4} = 1$), et sont donc parfaitement volatiles. Les probabilités de désorption des autres espèces SiF_x et CF_x sont paramétrées en fonction de P_{CF_4} et P_{SiF_4} telles que $P_{CF_3} = x \times P_{CF_4}$ avec $0 < x < 1$. Ces dernières sont toutes fixées à 0 dans un premier temps et entreront en jeu lors de la calibration du modèle.

2.2 Ions

A l'instar des neutres, lors de l'impact avec la surface, l'ion peut soit pulvériser le super-site, soit être réfléchi. Ici, la probabilité de pulvérisation est directement dépendante du taux de pulvérisation de l'ion Y_s^0 . Ce dernier dépend de son énergie E_i selon la loi semi-empirique donnée par [7] :

$$Y_s^0 = \alpha_i \Omega(\theta) \times \left(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{th}} \right) \quad (V.2)$$

où α_i est un coefficient de modulation dépendant de la nature du super-site, ceci permettant de refléter la gravure assistée par le bombardement ionique. $\Omega(\theta)$ est un coefficient de modulation lié à l'angle d'incidence de l'ion avec la surface lors de l'impact. Il est représentée sur la figure V.6. Cet effet de dépendance angulaire du coefficient de pulvérisation joue un rôle important, surtout dans le cas de fortes énergies ioniques. En effet, des études antérieures [8, 9] montrent que cette dépendance peut être la source d'apparition de "trenching" caractérisé par une surgravure au niveau des coins des tranchées.

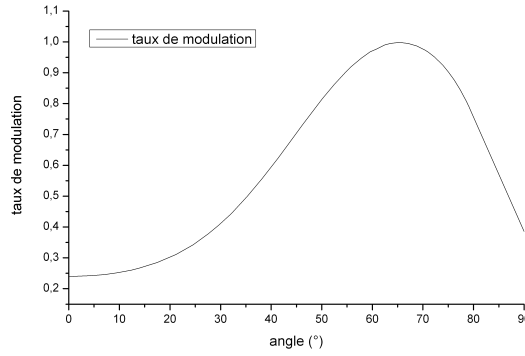


FIGURE V.6 – Modulation du taux de pulvérisation du silicium en fonction de l'angle d'incidence par rapport à la normale. [1]

Certains ions très énergétiques peuvent avoir un taux de pulvérisation supérieur à 1. Dans ce cas, il est possible que l'ion pulvérise un deuxième super-site. Cette seconde pulvérisation est testée en prenant un taux réduit de 1 : $Y_{s,pulv2}^0 = Y_s^0 - 1$.

Dans tous les cas, après une pulvérisation, l'ion est considéré comme n'ayant plus assez d'énergie pour interagir à nouveau avec le matériau et on passe à la super-particule suivante.

En cas de réflexion, les ions sont réfléchis de manière spéculaire, c'est à dire selon leur angle d'incidence. Ils subissent néanmoins une perte d'énergie estimée telle que [1] :

$$E_r = E_i \times (1 - \cos(\theta)) \quad (\text{V.3})$$

avec θ l'angle d'incidence par rapport à la normale. Quelles que soient les pertes d'énergie subies, un ion est considéré inefficace après trois réflexions pour éviter

d'éventuelles boucles infinies lors de la simulation. Une nouvelle super-particule est donc tirée.

2.3 Calcul de la durée et de la vitesse de gravure

Le modèle Monte-Carlo cellulaire est un modèle statistique. Seul un nombre limité d'événements est pris en compte par rapport à la réalité. Aussi, il est nécessaire d'utiliser différentes méthodes pour calculer les temps réels mis en jeu.

Premièrement, un temps élémentaire Δ_t est défini. Il correspond au temps entre chaque tirage et est calculé de la manière suivante :

$$\Delta_t = \frac{1}{S \times \Gamma_T} \quad (\text{V.4})$$

où S est la surface soumise au flux et Γ_T le flux incident total. La surface prise en compte est égale au nombre de cellules sur l'axe x multiplié par la surface d'une cellule ($N_x \times \delta^2$).

Ce temps élémentaire permet ensuite de calculer le temps réel écoulé en minutes en fonction du nombre de super-particules tirées $N_{tirages}$:

$$t = N_{tirages} \frac{\Delta_t}{60} \times N \quad (\text{V.5})$$

où N est le nombre de sites réels (d'atomes) par cellule. Il permet de corriger l'approche mésoscopique du modèle. Pour le silicium, $N = 3.96 \times 10^{10} \times \delta^3$.

On peut ensuite simplement calculer la vitesse de gravure en fonction de la profondeur gravée d :

$$v_g = \frac{d}{t} \quad (\text{V.6})$$

3 Modélisation de l'étape de dépôt

3.1 données expérimentales

Le défi de la conception du modèle de gravure par procédé Bosch réside dans la réalisation de la partie du modèle de surface concernant l'étape de dépôt. En effet, peu de données sont accessibles concernant cette étape du procédé, et les mécanismes mis en jeu sont mal connus. On peut cependant trouver des études à ce sujet [10–13]. La principale donnée dont nous disposons grâce à ces travaux est la composition de la couche, et notamment le rapport fluor sur carbone, mesurée par analyse XPS. Ainsi, à basse pression et haute puissance, la couche est principalement composée de CF_2 , comme le montre ce spectre XPS obtenu par Labelle *et al.* [13] (figure V.7). Ce spectre a été obtenu après des dépôts de 1, 4 et 8 secondes en plasma de C_4F_8 sur une surface plane de silicium. Cette composition de couche serait due au dépôt d'espèces fluorocarbonées CF_x et à leur fluorisation. La présence de CF_3 dans le spectre XPS porte à réflexion. En effet, la quantité de CF_3 semble fixe quel que soit la durée du dépôt réalisé. Nous en déduisons que le CF_3 n'est pas directement déposé mais seulement créé à partir de l'adsorption du fluor sur le CF_2 . En nous basant sur ces analyses, nous avons donc décidé d'utiliser comme espèces participant à la croissance de la couche les neutres C , CF et CF_2 . Enfin, ces expériences nous indiquent également que le fluor atomique participe à la gravure de cette couche par la création de CF_4 volatil.

3.2 Modélisation du dépôt

Contrairement à la gravure du silicium par le fluor, pour les espèces participant au dépôt de polymère, C , CF et CF_2 , leur adsorption à la surface n'entraîne pas la modification du super-site interagissant, mais le remplissage d'un super-site vide voisin. Pour éviter la présence d'une forte porosité de la couche liée aux méthodes aléatoires de sélection du super-site à remplir, une étape de diffusion du super-site créé est rajoutée. Après sa création, le super-site de polymère créé est déplacé dans

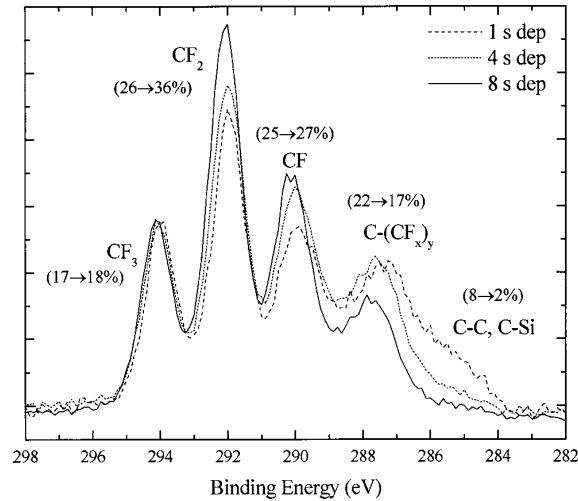


FIGURE V.7 – Analyse XPS d’une couche de passivation [13]

un emplacement vide plus proche de la surface s’il existe comme illustré sur la figure V.8.

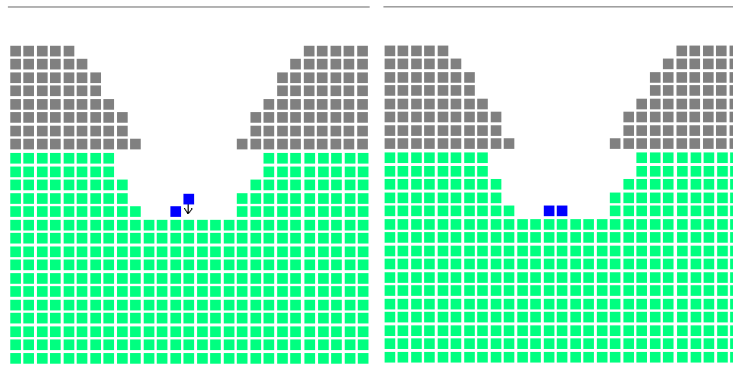


FIGURE V.8 – Illustration de l’étape de diffusion du modèle de dépôt. À gauche matrice avant diffusion, à droite après.

En ce qui concerne la cinétique de dépôt, les espèces CF_x n’interagissent pas entre elles, et aucune réaction de type $CF_x + CF_x$ n’est pris en compte. Seul le fluor contenu dans le plasma peut s’adsorber selon la cinétique décrite dans la partie gravure (tableau V.1).

Pour le calcul de la vitesse de dépôt, la technique utilisée est la même que pour la gravure. Cependant, le facteur N correspondant au nombre réel d’atomes de silicium par super-site n’est plus adapté. Un nouveau paramètre C_{dens} est utilisé pour représenter la densité de la couche de polymère. Le temps de dépôt est alors calculé selon :

$$t = N_{tirages} \frac{\Delta t}{60} \times (N \times C_{dens}) \quad (V.7)$$

Ce paramètre permet un bon contrôle de la vitesse de croissance du polymère et en est donc un facteur de calibration clé.

3.3 Gravure du polymère

Une fois la cinétique de surface concernant le polymère définie, les résultats n'étaient pas satisfaisants. En effet, le polymère se retrouvait entièrement supprimé lors de l'étape de gravure. Le coefficient de réflexion du fluor précédemment calibré à 0.9 [1] entraînait la gravure du polymère sur toute la surface du profil. À l'inverse, si l'on diminue la probabilité de désorption du CF_4 , la seule pulvérisation par bombardement ionique n'est pas suffisante pour l'ouverture de la couche de passivation en fond de tranchée.

Pour palier ce problème, la solution a été d'introduire une modulation de la gravure chimique du polymère en fonction de la zone. Cela reflète en fait une accentuation de la gravure chimique au niveau des zones couvertes par le bombardement ionique (pulvérisation réactive). Techniquement, il s'agit ici de faire une distinction géométrique entre les flancs et le fond comme illustré sur la figure V.9. Ainsi, le fluor aura une probabilité de réflexion nettement accru au contact du polymère au niveau des flancs du profil.

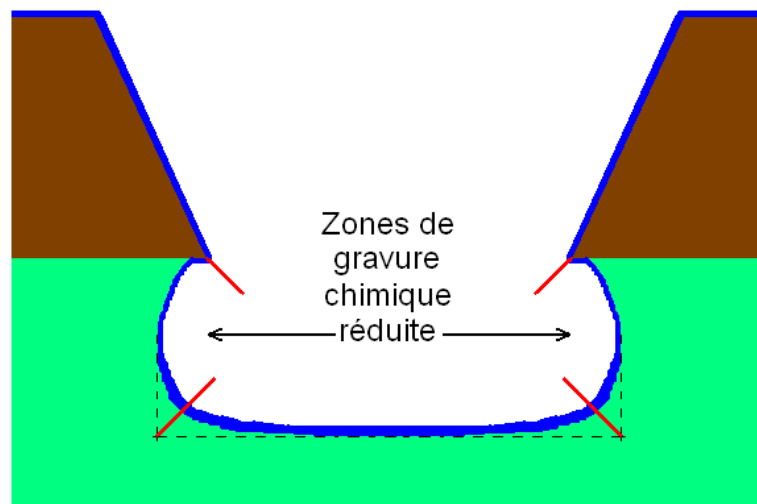


FIGURE V.9 – Découpage géométrique des zones masquées du bombardement ionique où la gravure chimique du polymère est réduite

4 Etudes paramétriques

Une fois la cinétique de surface arrêtée, le défi réside dans une bonne estimation des paramètres du modèle, afin de rapprocher au mieux les profils simulés de ceux obtenus par l'expérience. Le modèle de gravure dispose de nombreux paramètres, accessibles ou non par l'utilisateur. Le tableau V.2 montre les paramètres accessibles depuis l'extérieur du programme. Certains, pour le moment internes et fixés dans les codes, nécessiteront peut-être d'être rajoutés à cette liste afin d'augmenter la précision du calibrage.

Cinétique et gaine	Utilisateur	Paramètres de surface
Flux des espèces	Géométrie du masque (pente, épaisseur, ouverture, espacement entre tranchées)	Probabilités de réflexion (F , C , CF , CF_2)
Distributions des ions	Durée des pulses	Probabilités de redépôt
	Durée totale	Probabilités de désorption (SiF_4 , CF_4)
		Coefficients de pulvérisation

TABLE V.2 – Paramètres du modèle de surface

Les paramètres sont séparables en trois groupes. Dans un premier temps il y a les paramètres provenant des modèles précédents : les flux d'espèces considérés et les distributions énergétiques et angulaires des ions. On rajoute ensuite les paramètres "utilisateur" : la définition de la géométrie du masque et des temps de gravure. Enfin, il y a les nombreux paramètres de calibration : probabilités de réflexion, redépôt, désorption, coefficients de pulvérisation. La taille des cellules n'est pas dans la liste car ce paramètre n'a *a priori* pas d'impact sur la résolution des simulations et reste fixé à 1 nm.

4.1 Étude des paramètres de cinétique de surface

Parmi les paramètres cinétiques de surface, certains ont un impact assez faible, notamment pour la gravure du silicium en procédé Bosch. Ces paramètres ne seront donc pas étudiés dans ce travail.

Premièrement, dans les plasmas que nous utilisons, les densités d'ions sont faibles comme nous l'avons vu dans le chapitre sur les modèles cinétiques, ce qui entraîne des flux ioniques allant de quelques pourcents du flux total à moins de 0.1%. Cela s'observe également de part la forte isotropie des gravures du silicium en plasma SF_6 . En conséquence, l'impact de la pulvérisation des ions est mineur. De ce fait, l'estimation des coefficients de pulvérisation est de faible importance et ces coefficients ne seront donc pas étudiés.

Deuxièmement, les probabilités de redépôt des espèces pulvérisées sont également de faibles importance étant donné le faible nombre de pulvérisations, entraînant donc un faible nombre de super-sites pulvérisés pouvant se redéposer.

Enfin, comme nous l'avons dit précédemment, une taille de cellule de 1 nm est un bon compromis entre un temps de calcul raisonnable (quelques minutes à quelques heures pour les profils présentés) et une bonne précision sur la morphologie des structures gravées. Par conséquent, l'effet de ce paramètre ne sera pas étudié.

Les simulations sont effectuées dans des conditions de flux d'ordre de grandeur correspondant aux résultats donnés par les modèles. Les conditions sont résumées dans le tableau V.3. La durée totale de la simulation est de 42 secondes (5 gravures et 4 dépôts), avec une ouverture de masque de 1 μm , une épaisseur de 500 nm et une pente de 20%, correspondant à environ 80° , soit un masque de qualité moyenne.

	Plasma de SF_6	Plasma de C_4F_8
Flux total	$3.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
Pourcentages de neutres	95% de F	5% de C, 40% de CF, 46% de CF_2 , 1% de F
Pourcentage d'ions	5%	8%
Durée du pulse	6s	3s

TABLE V.3 – Conditions des simulations

4.1.1 Probabilité de réflexion du fluor

L'un des paramètres principaux de calibration est le coefficient de réflexion du fluor P_{rF} . Ce paramètre a déjà été étudié pendant les travaux de Gregory Marcos [1] et calibré à 0.9, mais il est intéressant de regarder à nouveau l'impact de ce paramètre

dans le cadre d'une simulation de procédé Bosch. La probabilité de réflexion des espèces carbonées qui sera étudiée plus loin est fixée à 0.7.

Sur la figure V.10 sont représentés les trois profils obtenus pour des probabilités de réflexion du fluor de 0.7, 0.8 et 0.9. La modification de ce paramètre a plusieurs effets notoires sur l'évolution du profil gravé. Premièrement, une réflexion plus fréquente des atomes de fluor, principal agent gravant du procédé, entraîne logiquement une baisse de la vitesse de gravure totale, qui s'observe ici par des profondeurs gravées plus faible pour les P_{rF} plus élevés. Ce paramètre possède également un autre effet majeur. La diminution du coefficient de réflexion fait que les radicaux actifs ont plus de chance d'interagir avec la surface. Il en découle une augmentation de la vitesse de gravure verticale au dépend de la gravure latérale. De plus, dans les conditions utilisées ici, à partir de $P_{rF} = 0.8$, la diminution du nombre de réflexions entraîne une surgravure latérale et la gravure des flancs à travers la couche de passivation, ce phénomène étant très marqué pour 0.7.

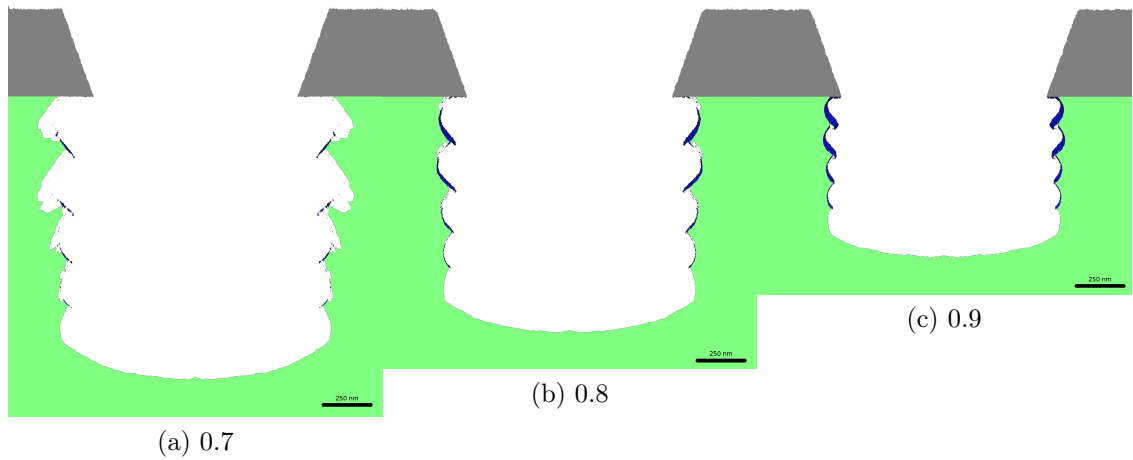


FIGURE V.10 – Profils obtenus pour des probabilités de réflexion du fluor de (a) : 0.7, (b) : 0.8 et (c) : 0.9.

4.1.2 Probabilité de réflexion des espèces carbonées

De la même manière que pour la gravure avec la probabilité de réflexion du fluor, la croissance de la couche de polymère peut principalement être contrôlée par les probabilités de réflexion des espèces carbonées.

Le figure V.11 montre trois gravures obtenues dans les mêmes conditions que précédemment avec $Pr_F = 0.9$ et en faisant varier la probabilité de réflexion des espèces carbonées. De la même manière que la réflexion du fluor ralentit la gravure, la réflexion des CF_x ralentit la vitesse de croissance de la couche de passivation. On observe ainsi une légère augmentation de la profondeur gravée pour la plus haute probabilité de réflexion (0.9, tableau V.4). De plus, une réflexion trop faible entraîne une mauvaise couverture des flancs par le polymère. Ainsi, on remarque pour $P_{rCF} = 0.5$ une surgravure au niveau des flancs due à l'insuffisante passivation, que l'on observe sur le flanc zoomé (figure V.12)

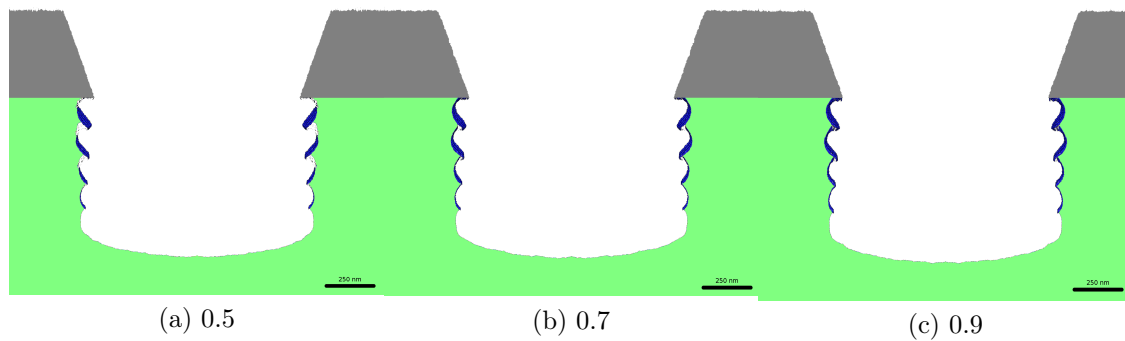


FIGURE V.11 – Profils obtenus pour des probabilités de réflexion de C, CF et CF_2 de (a) : 0.5, (b) : 0.7 et (c) : 0.9.

Probabilité de réflexion des CF_x	Profondeur gravée (nm)	Vitesse moyenne ($\mu m.min^{-1}$)
0.7	849	1.088
0.8	856	1.097
0.9	880	1.128

TABLE V.4 – Vitesses de gravure et profondeurs gravées pour les trois simulations.

L'impact de ces paramètres n'a pas été étudié de manière indépendante pour chaque espèce. Cependant, ces espèces n'ayant aucune interaction entre elles, le comportement du dépôt est principalement fonction du paramétrage de P_rCF_2 , CF_2 composant la majorité du flux.

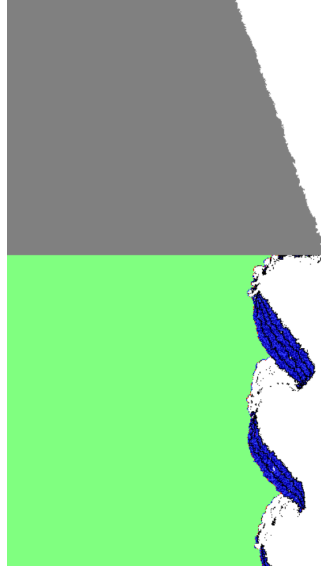
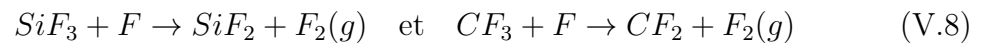


FIGURE V.12 – Zoom au niveau du flanc du profil obtenu pour une probabilité de réflexion de C, CF et CF_2 de 0,5.

4.1.3 Probabilité de désorption des espèces volatiles

Pour les simulations précédentes, la probabilité de désorption des espèces volatiles était fixée à 1. C'est à dire que le collage d'un fluor sur une cellule SiF_3 ou CF_3 donnait nécessairement lieu à la désorption d'un SiF_4 ou CF_4 respectivement. Il est possible de modifier fortement les vitesses de gravure en diminuant les probabilités de désorption de ces éléments. Pour ce faire, on prend en compte de nouvelles réactions dans la cinétique donnant lieu à la désorption d'un difluor volatil :



Un tel paramétrage nous permet uniquement le contrôle des vitesses de gravure et dépôt respectivement, mais n'a pas d'influence sur la forme générale du profil.

Conclusion

Nous avons vu dans cette section l'effet de quelques paramètres de la cinétique de surface intervenant dans le modèle de gravure du silicium par procédé Bosch : les probabilités de réflexion du fluor et des espèces CF_x ainsi que les probabilités de désorption des super-sites adsorbés. Cette étude est importante car elle montre

comment la maîtrise de ces paramètres cinétiques permet de contrôler les vitesses de gravure/dépôt et l'évolution générale du profil. Cependant, une fois l'impact de ces paramètres compris, il est intéressant de regarder les différents profils obtenus en fonction des paramètres "machine" à l'aide de l'approche multi-échelle et l'utilisation des modèles de plasma, de gaine et de surface.

4.2 Étude des paramètres utilisateur : pression et puissance du réacteur

Dans cette section, les paramètres de surface utilisés sont des probabilités de réflexion de 0.9 pour le fluor et 0.7 pour les espèces CF_x , ainsi que des probabilités de désorption de 1 pour les espèces volatiles SiF_4 et CF_4 .

4.2.1 Effet de la puissance et pression

Sur la figure V.13 sont représentées quatre gravures obtenues selon les conditions suivantes :

- Géométrie du réacteur : $R = 20$ cm, $L = 25$ cm
- Pression p : 10 et 30 mTorr
- Puissance P_{RF} : 1000 et 2000 W
- Débit Q_{tot} : 200 sccm
- Tension d'autopolarisation V_{DC} : 60 V (potentiel plasma $V_P = 5$ V)
- Géométrie du masque : $ep = 500$ nm, $w = 1$ μ m, pente = 20%
- Pulse gravure : 12 sec
- Pulse dépôt : 3 sec
- Temps de gravure : 72 sec

Les plasmas de SF_6 et C_4F_8 sont créés sous les mêmes conditions. Quatre simulations ont été effectuées pour les deux pressions et deux puissances appliquées sur l'intégralité du simulateur multi-échelle. Sur le tableau V.5 sont répertoriées les profondeurs d et vitesses de gravure ER obtenues pour ces simulations, ainsi que les différents paramètres obtenus des modèles cinétiques et de gaine.

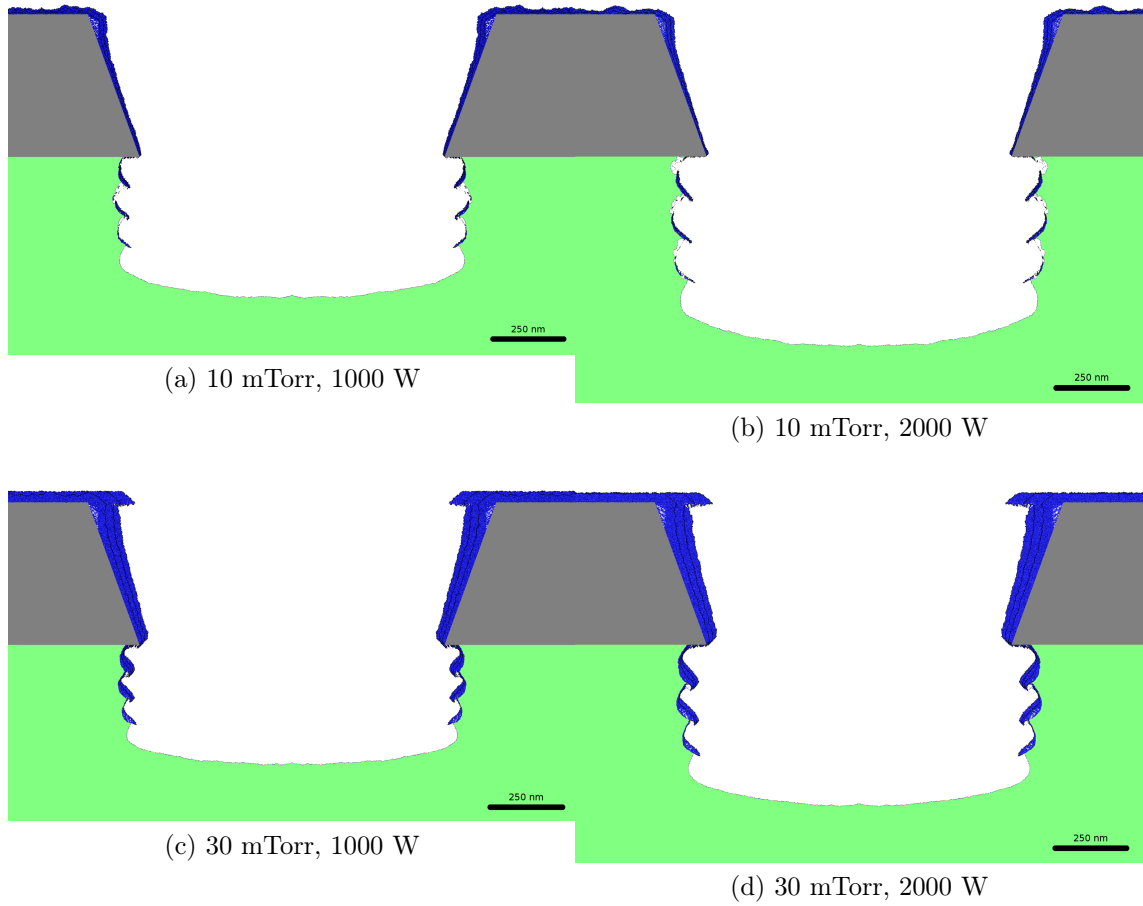


FIGURE V.13 – Profils obtenus par le simulateur : $t_{grav} = 12$ sec, $t_{dep} = 3$ sec et $t_{tot} = 72$ sec

Les comportements observés sont assez simples à expliquer. Nous avons vu au chapitre III l'évolution des densités d'espèces en fonction de la puissance et la pression. A plus forte puissance, la dissociation du SF_6 est favorisée. Cela entraîne ici une augmentation de la vitesse de gravure due à l'augmentation du flux de fluor atomique, agent de gravure principal. Pour le C_4F_8 , nous avons vu que la puissance avait peu d'impact sur la quantité de CF_2 notamment, nous remarquons donc une épaisseur de dépôt équivalente aux deux puissances étudiées. En revanche, l'augmentation de la pression accroît nettement la quantité de passivation, tandis que la quantité de fluor est quasi constante. Ainsi, cette passivation plus importante entraîne une légère diminution de la vitesse de gravure.

Pression (mTorr)	10	10	30	30
Puissance (W)	1000	2000	1000	2000
n_e (SF_6) (cm^{-3})	$2.34 \cdot 10^9$	$5.19 \cdot 10^9$	$6.85 \cdot 10^8$	$1.41 \cdot 10^9$
T_e (SF_6) (eV)	2.65	2.61	2.70	2.70
n_e (C_4F_8) (cm^{-3})	$3.98 \cdot 10^{10}$	$6.79 \cdot 10^{10}$	$1.29 \cdot 10^{10}$	$2.06 \cdot 10^{10}$
T_e (C_4F_8) (eV)	2.13	2.19	2.25	2.30
Γ_F (SF_6) ($cm^{-2}.s^{-1}$)	$1.17 \cdot 10^{18}$	$1.69 \cdot 10^{18}$	$1.09 \cdot 10^{18}$	$1.58 \cdot 10^{18}$
Γ_F (C_4F_8) ($cm^{-2}.s^{-1}$)	$2.68 \cdot 10^{15}$	$6.34 \cdot 10^{15}$	$8.89 \cdot 10^{14}$	$1.99 \cdot 10^{15}$
Γ_C ($cm^{-2}.s^{-1}$)	$5.29 \cdot 10^{15}$	$3.38 \cdot 10^{17}$	$1.10 \cdot 10^{15}$	$1.42 \cdot 10^{16}$
Γ_{CF} ($cm^{-2}.s^{-1}$)	$1.18 \cdot 10^{18}$	$1.43 \cdot 10^{18}$	$3.30 \cdot 10^{18}$	$4.82 \cdot 10^{18}$
Γ_{CF_2} ($cm^{-2}.s^{-1}$)	$1.62 \cdot 10^{18}$	$1.64 \cdot 10^{18}$	$2.40 \cdot 10^{18}$	$2.51 \cdot 10^{18}$
Γ_{ions} (SF_6) ($cm^{-2}.s^{-1}$)	$1.98 \cdot 10^{15}$	$2.99 \cdot 10^{15}$	$1.89 \cdot 10^{15}$	$2.73 \cdot 10^{15}$
Γ_{ions} (C_4F_8) ($cm^{-2}.s^{-1}$)	$8.17 \cdot 10^{15}$	$1.36 \cdot 10^{16}$	$6.61 \cdot 10^{15}$	$1.03 \cdot 10^{16}$
l_s (SF_6) (cm)	0.259	0.175	0.478	0.334
l_s (C_4F_8) (cm)	0.066	0.051	0.115	0.091
d (nm)	496	667	422	568
ER ($\mu m.min^{-1}$)	0.0087	0.0117	0.0074	0.0100

TABLE V.5 – Récapitulatif des résultats obtenus pour les quatre simulations.

Sur les profils à 30 mTorr, nous remarquons un surdépôt au niveau de l'angle du masque. Ce phénomène est dû à la méthode utilisée pour la diffusion des CF_x lors de l'étape de passivation, qui gère difficilement la diffusion au niveau de l'angle si le dépôt est important.

Concernant les vitesses de gravure, nous trouvons un ordre de grandeur autour de la dizaine de nanomètres par minute. Ces valeurs sont éloignées de ce que l'on peut obtenir pour une gravure Bosch d'environ deux ordres de grandeurs (quelques microns par minute) aussi le modèle nécessitera un calibrage important. Le fait d'utiliser une probabilité de réflexion du fluor de 0.9 comme calibrée précédemment [1] permet une meilleure concordance géométrique des profils simulés avec l'expérience mais entraîne une très faible vitesse de gravure.

Le modèle permet également une analyse précise des espèces composant le profil, et donc de la composition de la surface après une gravure ou bien de la composition de la couche de passivation. Sur les figures V.15 et V.16 sont représentées le nombre de super-site de chaque espèce SiF_x d'une part et CF_x d'autre part au niveau du premier scalloping (figure V.14) à la fin de chaque étape de gravure et dépôt.

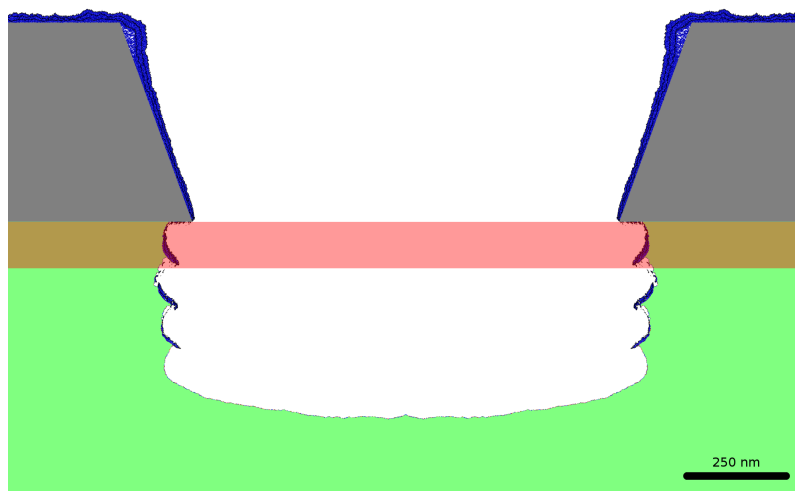


FIGURE V.14 – Représentation de la zone analysée.

Dans un premier temps on peut s'intéresser aux espèces SiF_x (figure V.15). On remarque d'abord que les quantités ne sont logiquement pas modifiées par les étapes de dépôt, la quantité de fluor atomique dans le plasma de C_4F_8 étant négligeable. Les quantités de SiF_2 et SiF_3 sont quasi identiques car la probabilité d'adsorption pour la formation de ces trois espèces SiF_x est la même. On note ensuite une grande diminution des quantités après la seconde gravure, qui découle de l'ouverture du fond de la tranchée, le fond étant dans la région de l'analyse pour les deux premières étapes. La troisième gravure apporte une légère modification des valeurs, alors que les espèces SiF_x ne devraient pas être atteignables par le fluor car protégées par la passivation. En effet, lors de la troisième gravure, la passivation est trop faible et une légère surgravure apparaît au niveau des flancs dans cette zone.

Le plus intéressant est l'analyse de la couche de passivation et sa composition (figure V.16). Les espèces CF_x apparaissent au cours de la première étape de dépôt. On note une très faible quantité de carbone, une légère majorité d'espèces CF_2 par rapport au CF. Après la deuxième gravure, le fond de la tranchée est ouvert et le dépôt qui y était situé est retiré ce qui engendre une diminution des quantités de CF_x , le dépôt en fond de tranchée étant pris en compte dans le décompte après les étapes 1 et 2. On note l'apparition de CF_3 comme composant majoritaire de la passivation grâce à l'adsorption de fluor atomique. L'étape suivante de dépôt vient

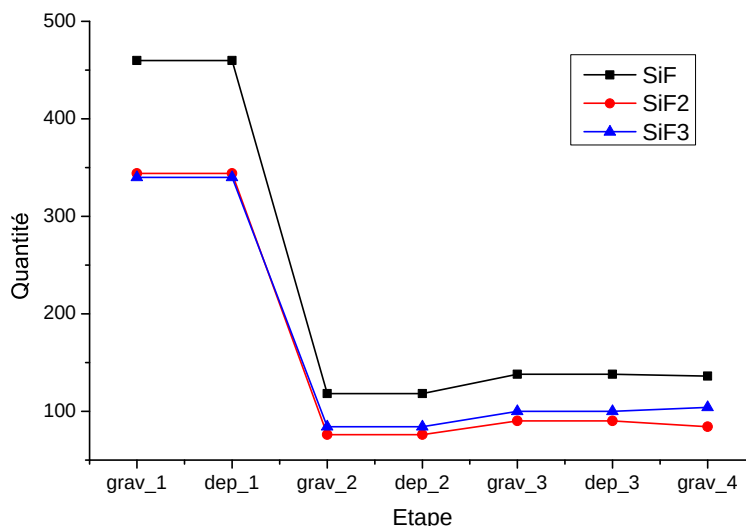


FIGURE V.15 – Quantités d'espèces de type SiF_x au niveau du premier scallopping en fonction de l'étape en cours

rajouter du CF et du CF_2 . Après chaque étape de gravure, on voit donc la quantité totale de polymère diminuée légèrement et la création de CF_3 par adsorption du fluor au niveau de la surface du dépôt. On remarque que la quantité de CF_3 augmente systématiquement. En effet, il est créé en surface pendant les étapes de gravure puis protégé par la passivation après les étapes de dépôt, comme illustré sur la figure V.17.

4.2.2 Effet de la durée des pulses de gravure et dépôt

Les simulations de cette partie ont été effectuées dans des conditions de durées de pulses se rapprochant plus des conditions utilisées expérimentalement. Les paramètres sont les mêmes que précédemment, mais la durée du pulse de gravure est passée de 12 à 4,8 secondes, celle du pulse de dépôt de 3 à 1,8 secondes et la durée totale de 72 à 64,2 secondes soit 10 étapes de gravure et 9 de dépôt.

La figure V.18 représente les profils obtenus. Nous notons en premier lieu un rétrécissement systématique de la largeur du profil à chaque pas gravé. Ce phénomène est expliqué par deux points. D'abord, à partir de la seconde gravure, la profondeur gravée est moins importante du fait qu'une partie du temps est nécessaire au retrait de la couche de dépôt. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le dépôt est

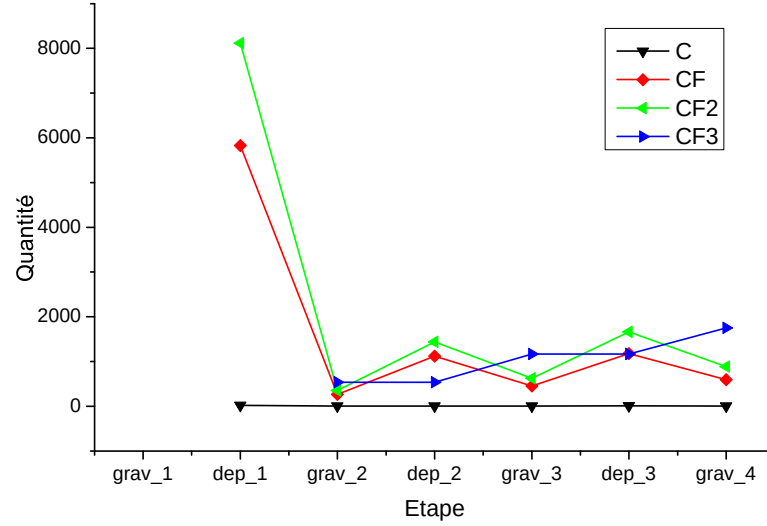


FIGURE V.16 – Quantités d'espèces de type CF_x au niveau du premier scallopping en fonction de l'étape en cours

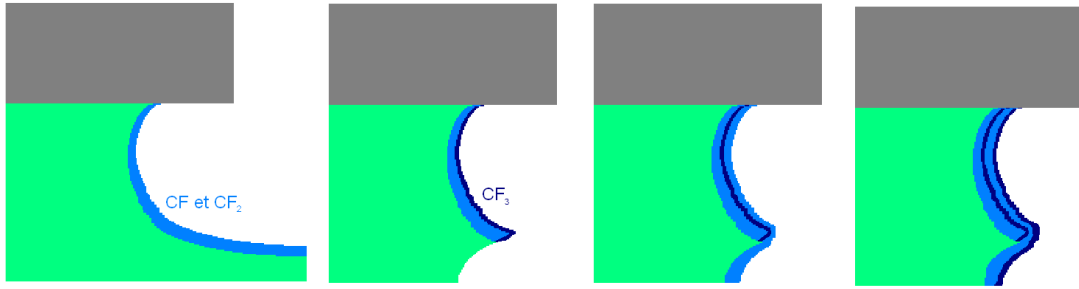


FIGURE V.17 – Création de couches internes de CF_3 après chaque étape de dépôt

épais par rapport à la profondeur gravée, ce qui est le cas ici avec un temps de pulse de gravure moins de trois fois plus long que le temps de dépôt contre quatre fois précédemment. La gravure étant moins importante, la zone où le dépôt est gravé chimiquement selon la méthode expliquée plus haut (figure V.9) se trouve rétrécie à chaque pas de gravure, entraînant une diminution de la largeur après chaque étape. Ce phénomène étant malheureusement très marqué, cette méthode peut être remise en cause quand la proportion de polymère à graver est élevée par rapport au silicium, ce qui est le cas pour cette simulation.

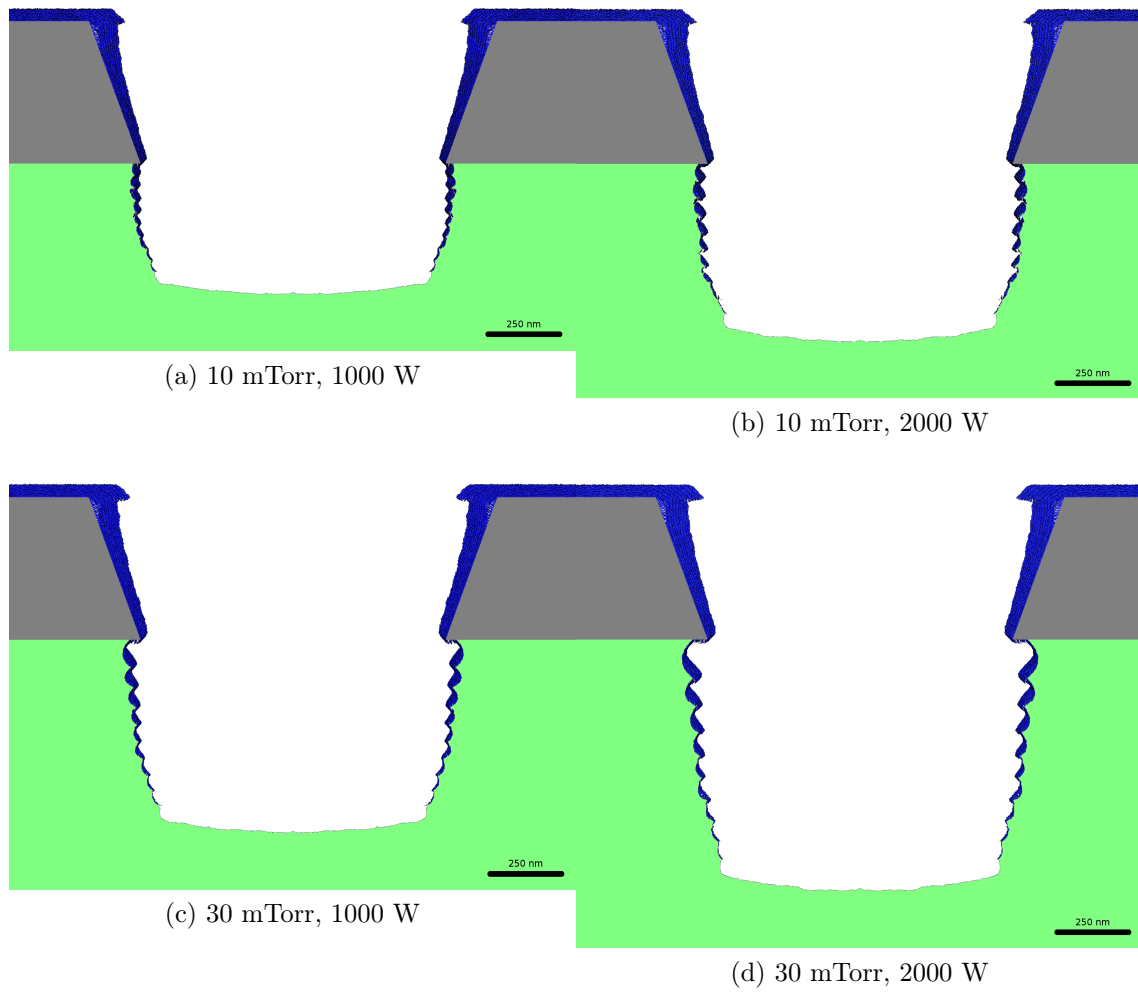


FIGURE V.18 – Profils obtenus par le simulateur : $t_{grav} = 4.8$ s, $t_{dep} = 1.8$ s et $t_{tot} = 64.2$ s

4.3 comparaison expérimentale et calibration

Quelques gravures ont été effectuées sur un des réacteurs de gravure de STMicroelectronics. La photo MEB de la figure V.19 représente les tranchées obtenues pour une gravure effectuée selon les conditions suivantes :

- $P_{SF_6} = 112.5$ mTorr et $P_{C_4F_8} = 37.5$ mTorr
- $P_{RF} = 2800$ W pour les deux gaz
- $Q_{SF_6} = 450$ sccm et $Q_{C_4F_8} = 200$ sccm
- $V_{bias} = 42$ W ≈ 70 V
- $t_{SF_6} = 10$ s, $t_{C_4F_8} = 2$ s et $t_{tot} = 70$ s

Notons que le réglage de la tension appliquée au substrat se fait en terme de puissance sur le réacteur de gravure de Tours, la valeur en tension est donc une approximation.

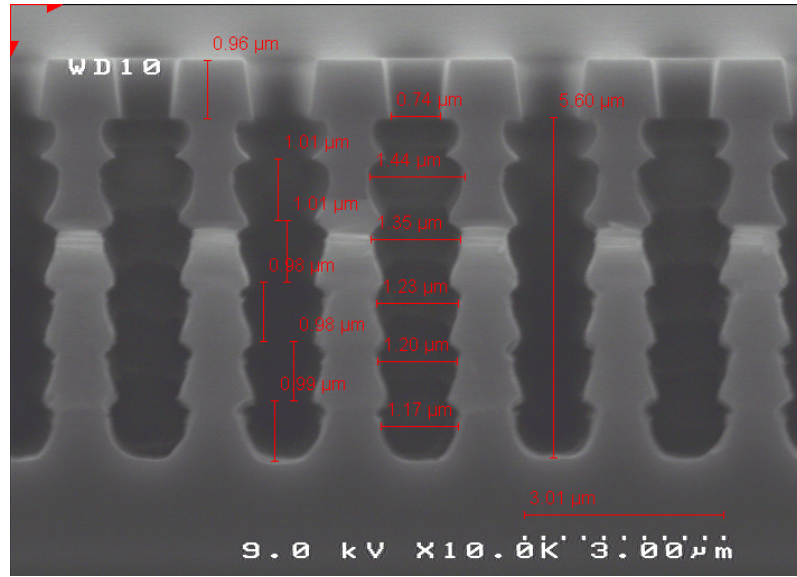


FIGURE V.19 – Photo MEB obtenue pour l’expérience selon les conditions décrites dans le texte

Sur la figure V.19, on peut noter plusieurs informations importantes. D’abord, le premier pas de gravure est nettement moins important que ceux qui suivent. Cela est dû à la présence d’oxyde natif qui a tendance à fortement ralentir la vitesse de gravure lors du premier pulse. Ensuite, les gravures sont de forme identique bien que légèrement moins larges en fonction de la profondeur (ici de $1.44 \mu\text{m}$ pour la deuxième étape à $1.17 \mu\text{m}$ pour la 6^{ème}). On notera également une légère surgravure en haut des scallopings au niveau des flancs.

Dans ces conditions, les résultats donnés par les modèles sont les suivants :

- | | |
|---|---|
| – Plasma de SF_6 | – Plasma de C_4F_8 |
| – $n_e = 4.97 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ | – $n_e = 2.18 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ |
| – $T_e = 2.70 \text{ eV}$ | – $T_e = 2.35 \text{ eV}$ |
| – $\Gamma_F = 1.54 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | – $\Gamma_F = 2.36 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| – $\Gamma_{ions} = 3.17 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | – $\Gamma_C = 7.65 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| – $l_s = 0.63 \text{ cm}$ | – $\Gamma_{CF} = 6.18 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| | – $\Gamma_{CF_2} = 2.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ |

$$- \Gamma_{ions} = 1.33 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \qquad - l_s = 0.10 \text{ cm}$$

Sur la figure V.20 est représenté le profil obtenu par le modèle dans les mêmes conditions. Les probabilités de réflexion sont fixées à 0.9 pour le fluor et 0.7 pour C, CF et CF_2 . Les probabilités de désorption de SiF_4 et CF_4 sont fixées à 1.

Bien entendu, aucun ajustement des paramètres cinétiques de surface n'ayant été effectué, on dénote une très forte disparité entre le profil simulé et celui obtenu par l'expérience. Premièrement, le premier pulse de gravure grave une profondeur d'environ 100 nm contre des profondeurs gravées d'environ 1 μm par pulse pour l'expérience. Le profil simulé ne présente que 5 scalloping pour 6 étapes de gravure mais le pulse numéro 2 semble être plus important. En fait, en regardant l'évolution du profil après les étapes 2 et 3 (figure V.21), on remarque que la passivation est insuffisante avant la troisième gravure entraînant cette singularité de profil.

Il est plus intéressant d'analyser le comportement du modèle par rapport à l'expérience en adaptant les temps de gravure pour correspondre aux profondeurs gravées expérimentalement. Notons qu'il aurait également été possible d'adapter les flux et non le temps de gravure, car il s'agit ici d'analyser le comportement du modèle de surface en comparaison avec l'expérience. Ainsi, une nouvelle simulation a été effectuée avec des pulses de gravures de 48 secondes permettant des scalloping d'environ 500 nm de profondeur, se rapprochant mieux de l'expérience. Le profil obtenu est représenté sur la figure V.22. On remarque que la profondeur et la largeur des gravures après chaque étape est nettement diminuée. La gravure du polymère semble entrainer un plus fort ralentissement dans le modèle qu'expérimentalement. De plus, la forme du scalloping est nette dans le cas de la simulation alors que des défauts morphologiques apparaissent expérimentalement en haut de chaque scalloping. Cependant, le modèle montre également une légère surgravure des flancs en haut de chaque ondulation pouvant correspondre aux défaut observés expérimentalement.

Les résultats observés jusqu'à présent nous font remettre en cause la méthode utilisée pour la gestion de la gravure du polymère, bien que celle-ci soit fonctionnelle. Une expérience intéressante a été réalisée à Tours où le temps de gravure n'est pas suffisant par rapport à l'épaisseur du dépôt pour créer une gravure de même largeur

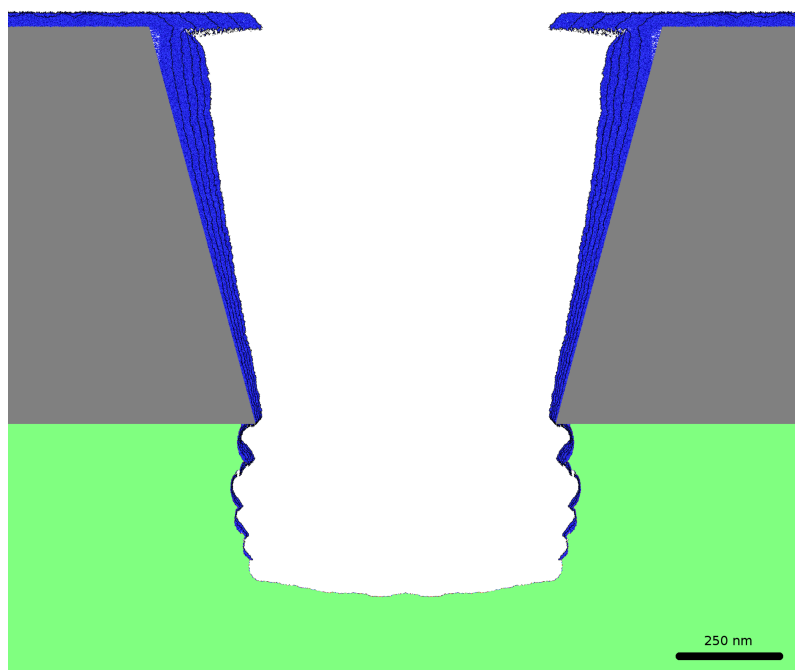


FIGURE V.20 – Simulation selon les conditions expérimentales sans paramétrage

pour la première et deuxième étape. Le profil obtenu est à gauche sur la figure V.23. Une simulation a été effectuée afin de regarder comment se forme la gravure après le retrait du dépôt, elle est représentée à droite sur la même figure.

On dénote une certaine différence de forme. Dans le modèle, la frontière entre les zones avec et sans gravure chimique du polymère est définie de manière stricte. De ce fait, la gravure se fait de manière identique sur toute la largeur de la zone en fond de tranchée. En revanche, il semblerait qu'expérimentalement la gravure du polymère soit progressive en commençant par le centre du profil, la gravure sur l'image MEB étant aussi profonde que large. Cette différence cause sans doute en partie le problème de concordance expérience/simulation observé dans cette section.

4.4 Perspectives du modèle de surface

Cette première version du modèle de surface permet l'obtention de profil Bosch caractérisés par le scalloping au niveau des flancs. L'alternance gravure/dépôt est bien gérée et la base du modèle est faite pour la création du simulateur de gravure. Outre les premières tentatives d'ajustement des paramètres cinétiques de surface

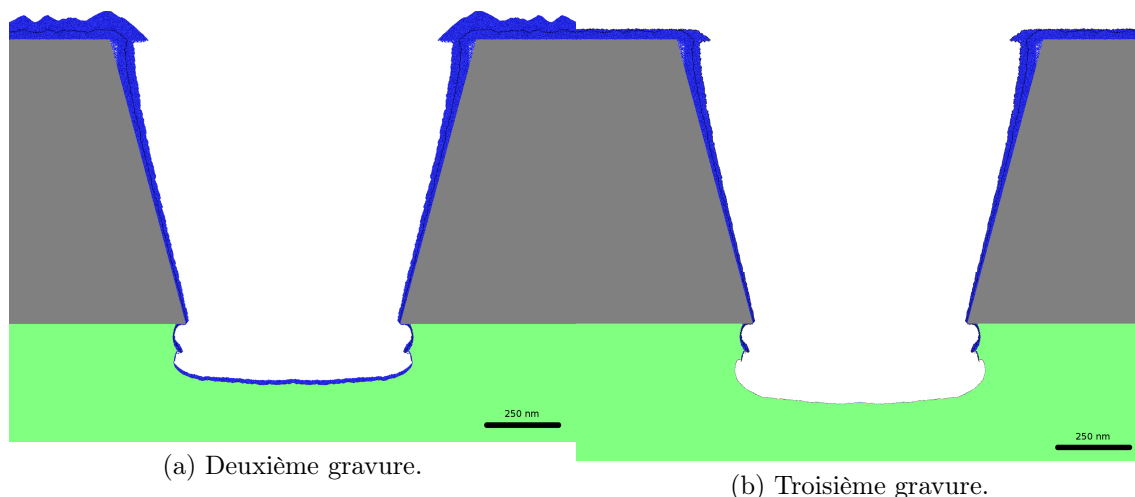


FIGURE V.21 – Simulation selon les conditions expérimentales sans paramétrage. Profils après les deuxième et troisième pulses de gravure.

présentées plus haut, le comportement du modèle de gravure comparé aux analyses expérimentales tend à prouver que les techniques utilisées actuellement, bien que fonctionnelles, ne sont pas les plus abouties pour la simulation du procédé Bosch. Plusieurs solutions sont possibles pour l'optimisation future du modèle de gravure.

Premièrement, la technique de différentiation des zones soumises au flux ionique présentée section 3.3 permet l'obtention du scalloping typique d'une gravure Bosch mais peut être améliorée. Une meilleure solution serait d'implémenter un vrai calcul du pourcentage du flux ionique reçu par la zone en fonction de l'angle d'ouverture, avec un maximum de flux au centre du profil. Il serait alors possible d'implémenter une probabilité de gravure chimique maximum au niveau du centre du profil, puis qui décroîtrait progressivement en allant vers les flancs, suivant ainsi l'exposition du fond de la tranchée au flux ionique. Cette méthode est plus complexe que la définition actuelle de la frontière fixe entre les zones avec et sans gravure, mais sans doute plus proche de la réalité.

Ensuite, il est probable que les mécanismes de dépôt du polymère soient plus complexes que ceux implémentés dans le modèle. Malheureusement, aucune étude expérimentale précise de ces mécanismes n'est disponible à ce jour. Aussi, une étude expérimentale poussée permettrait de mieux appréhender de tels procédés et ainsi de les prendre en compte dans le modèle.

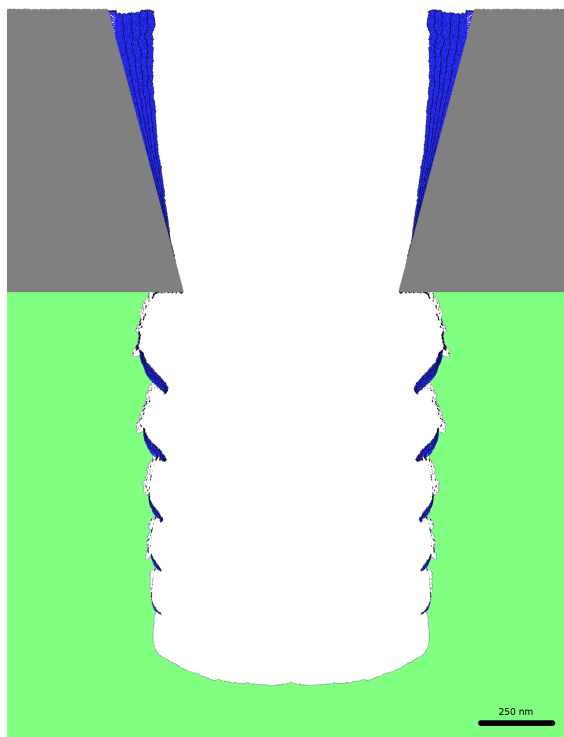


FIGURE V.22 – Simulation selon les conditions expérimentales adaptées pour des profondeurs gravées d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$ par pulse

Enfin, le sous-programme de diffusion est à revoir également, notamment pour corriger l'apparition des “casquettes” au niveau des angles du masque lorsque le dépôt est trop important.

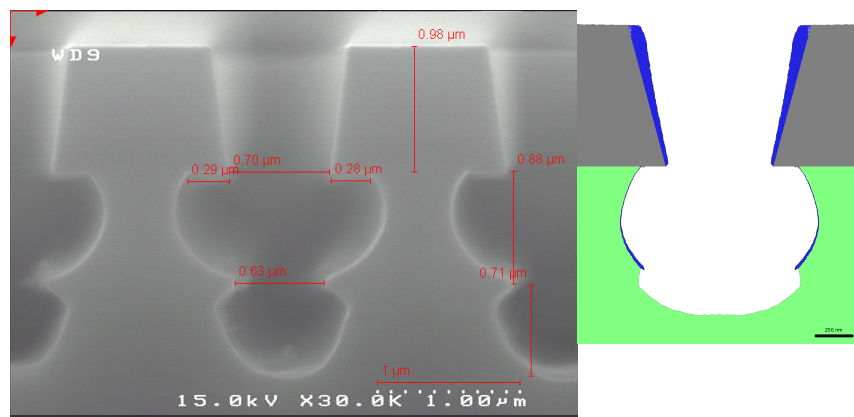


FIGURE V.23 – Comparaison d'un pulse de gravure insuffisant expérimentalement et par la simulation

Conclusion

Ce chapitre est dédié au modèle de surface du simulateur de gravure du silicium par procédé Bosch. Ce modèle est une optimisation des modèles de gravure précédemment développés [1, 3] auxquels ont été ajoutée la gestion de l'étape de dépôt. L'alternance gravure/dépôt a été implémentée et les profils simulés laissent apparaître le scalloping typique d'une gravure obtenue par procédé Bosch. Le principe de fonctionnement du modèle a d'abord été présenté ainsi que les approximations et techniques utilisées. Une étude de certains paramètres cinétiques de surface et "machine" a ensuite été effectuée. Enfin, une première tentative de comparaison des résultats du modèle avec l'expérience a été effectuée, puis des perspectives d'évolution du modèle présentées.

Le modèle de surface est un modèle de type Monte-Carlo cellulaire. Le profil à deux dimensions est discrétisé sous forme de cellules (ou super-sites) contenant chacune un nombre réel fixe d'atomes. L'évolution du profil est ensuite gérée de manière statistique à l'aide de tirages aléatoires et des probabilités associées aux différents événements.

Les probabilités de réflexion des différentes espèces permettent un certain contrôle de l'évolution du profil et de la vitesse de gravure. La couverture des flancs par le polymère est également dépendante de la probabilité de réflexion des espèces CF_x . L'impact des paramètres "machine" (pression et puissance) sur les profils découle directement des résultats observés aux chapitres précédents. La vitesse de gravure est d'autant plus élevée que le flux entrant de fluor est grand, et il en va de même pour le dépôt en fonction des flux entrant de CF_2 et CF . Les quantités d'ions et la pulvérisation sont, de manière générale, négligeables.

Enfin, des simulations ont été réalisées puis comparées à des profils obtenus expérimentalement. On note des problèmes de concordance entre les résultats. Ils proviennent probablement de la technique utilisée pour la gravure du polymère, en plus de la non calibration du modèle. Ces points devront faire l'objet de la suite du travail.

Bibliographie

- [1] G. Marcos, *Simulation numérique par méthode Monte Carlo de la gravure du silicium en plasma fluoré. Etude du rôle de l'oxygène dans la passivation. Comparaison avec des résultats expérimentaux.*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (2002).
- [2] G. Marcos, A. Rhallabi, and P. Ranson, J. Vac. Sci. Technol. A **21**(1), 87 (2003).
- [3] L. Lallement, *Gravure en plasmas denses fluorés de verres de silice pour l'élaboration de dispositifs microfluidiques. Etude expérimentale et modélisation.*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (2009).
- [4] L. Lallement, A. Rhallabi, C. Cardinaud, and M. Fernandez, J. Vac. Sci. Technol. A **29**, 051304 (2011).
- [5] R. Chanson, *Gravure de l'InP par plasma ICP chloré et HBr/Ar : Modélisation multiéchelle et analyse XPS*, Ph.D. thesis, Université de Nantes (2012).
- [6] R. Chanson, A. Rhallabi, M. C. Fernandez, C. Cardinaud, S. Bouchoule, L. Gatilova, and A. Talneau, IEEE Trans. Plasma Sci. **40**, 959 (2012).
- [7] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, and R. Shimizu, Radiation Effects **57**(1-2), 15 (1981).
- [8] L. Houlet, A. Rhallabi, and G. Turban, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **6**, 273 (1999).
- [9] G. Marcos, A. Rhallabi, and P. Ranson, Appl. Sur. Sci. **254**, 3576 (2008).
- [10] W.-J. Lee, H.-S. Kim, G.-Y. Yeom, and J.-T. Baek, Thin Solid Films **341**, 184 (1999).
- [11] M. J. Sowa, M. E. Littau, V. Pohray, and J. L. Cecchi, J. Vac. Sci. Technol. A **18**(5), 2122 (2000).
- [12] K. Takahashi, A. Itoh, T. Nakamura, and K. Tachibana, Thin Solid Films **374**, 303 (2000).
- [13] C. B. Labelle, V. M. Donnelly, G. R. Bogart, R. L. Opila, and A. Kornblit, J. Vac. Sci. Technol. A **22**(6), 2500 (2004).

Conclusion

Dans cette étude, nous avons développé une approche multi-échelle pour simuler la gravure profonde du silicium par procédé Bosch. Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat CIFRE entre l'Institut des Matériaux Jean Rouxel et STMicroelectronics Tours. Une telle approche a permis d'étudier l'évolution spatio-temporelle des profils de gravure en fonction des paramètres "machine" déployés dans un procédé Bosch.

Le modèle cinétique de la décharge plasma ICP a été développé. Il est basé sur la résolution des équations du bilan de masse couplées aux équations du bilan de puissance et de neutralité. Cette résolution est effectuée de l'instant initial jusqu'à l'atteinte de l'état stationnaire, caractérisé par des densités constantes d'espèces prises en compte dans les schémas réactionnels. Le modèle cinétique a été appliqué au plasma $SF_6/O_2/Ar$ intervenant dans la phase de gravure puis au C_4F_8 intervenant dans la phase de passivation. Les deux modèles sont développés séparément en supposant que les phases transitoires des deux pulses de gaz n'influencent pas les processus de gravure et dépôt. Des analyses de l'effet de certains paramètres "machine" comme la puissance, la pression et les débits des mélanges sur le comportement cinétique des plasmas $SF_6/O_2/Ar$ et C_4F_8 ont été effectuées. Notre approche, non auto-cohérente, prévoit un couplage ascendant allant des modèles cinétiques jusqu'au modèle de surface en passant par les modèles de gaine. En effet, les résultats des modèles cinétiques des décharges plasmas en termes de flux d'espèces, densité électronique et température électronique sont introduits dans les modèles de gaine et de surface comme paramètres d'entrée.

L'impact de la pression et de la puissance est d'abord étudié pour le modèle cinétique de SF_6 . Le fluor atomique est l'espèce dominante du plasma. Sa densité augmente avec la puissance grâce aux processus de dissociation mais diminue

avec la pression à cause des processus d'attachement et de recombinaison. L'apport d'oxygène dans le plasma entraîne une augmentation de la quantité de fluor jusqu'à environ 40% grâce à l'augmentation de la densité électronique. Quand le pourcentage d'oxygène est supérieur à 40%, les quantités de F et O diminuent à cause de la diminution de la quantité de SF_6 injectée d'une part et de l'augmentation du taux de perte d'autre part. Ces tendances sont bien confirmées par les résultats expérimentaux issus de la littérature. Dans le cas du plasma de C_4F_8 , les résultats de simulation montrent que l'espèce dominante est bien le CF_2 , et l'apport en puissance favorise la création des espèces fragmentée de type CF_x . Ces espèces fluoro-carbonées jouent un rôle important dans les processus de passivation des flancs pendant l'alternance dépôt.

Le rôle du bombardement ionique dans les processus de gravure et de dépôt par plasma est souvent primordial. Il était donc nécessaire d'étudier le transport des ions positifs accélérés dans la gaine. Cette étude est assurée par le développement d'un modèle Monte-Carlo permettant d'étudier le mouvement d'un nombre important d'ions, issus du plasma, qui traversent la gaine sous l'action du champ électrique. Les dynamiques de gaine des deux plasmas sont étudiées en prenant comme paramètres d'entrée les fractions des flux générés dans le plasma ainsi que les densités et températures électroniques. Ces dernières permettent d'évaluer l'épaisseur moyenne de la gaine qui est un paramètre clef dans le modèle de gaine.

Les distributions obtenues sont bimodales en énergie et centrées autour de l'énergie correspondant à qV_c , où V_c est la différence de potentiel entre le plasma et le porte substrat. La largeur de la distribution dépend principalement de la masse de l'ion, les ions légers étant plus sensibles aux modulations du champ ont des distributions plus larges. On observe également que lorsque la gaine est plus épaisse, les distributions sont plus étroites et ont une meilleure symétrie. Les ions ayant un temps de transit plus élevé dans les gaines plus épaisses, Ils ont donc plus de temps pour acquérir l'énergie moyenne qV_c . Le plasma de C_4F_8 étant moins électronégatif que celui de SF_6 , la gaine y est moins épaisse et donc les distributions plus larges. La dépendance des distributions à l'énergie initiale des ions est ensuite démontrée.

Une énergie initiale plus élevée entraîne des distributions plus anisotropes, car les ions sont moins susceptibles de s'aligner avec le champ électrique.

Le modèle de gravure déjà existant a été optimisé et l'étape de dépôt intégrée pour l'adapter au procédé Bosch. Certains paramètres cinétiques de surface sont étudiés. Les probabilités de réflexion des espèces neutres participant à la gravure et au dépôt permettent le contrôle de la forme des profils tandis que les probabilités de désorption des espèces volatiles contrôlent la vitesse de gravure. Des simulations multi-échelles sur l'ensemble du simulateur sont analysées. Les vitesses de gravure et dépôt sont d'autant plus grandes que les flux de fluor atomique et CF_2 sont élevés. La pulvérisation ionique est d'une manière générale de faible importance dans le cas d'une gravure Bosch. Les premiers résultats de simulation issus du modèle de gravure Bosch sont analysés. Ils ont bien mis en évidence le développement de "scalopping" caractérisé par la formation d'ondulation le long des surfaces latérales. Les effets de certains paramètres de surface (probabilités de réflexion et de désorption) ont été montrés.

En conclusion, nous avons bien réussi l'achèvement du simulateur de gravure du silicium par procédé Bosch. Un tel travail représente un défi majeur. En effet, la grande difficulté du modèle de gravure Bosch réside dans la gestion en terme algorithmique de l'alternance gravure/dépôt.

Le simulateur Bosch étant développé, il reste plusieurs perspectives à envisager. Pour les modèles cinétiques, un premier point pouvant participer à l'amélioration des résultats serait la prise en compte de la dépendance en température des constantes de vitesses des réactions en volume. Il serait également intéressant d'étudier expérimentalement les fonctions de distribution des électrons dans les différents plasmas, afin de valider ou mettre en défaut l'hypothèse d'une distribution Maxwellienne. Enfin, le développement du modèle cinétique pour le mélange $C_4F_8/O_2/Ar$ permettrait d'étudier le rôle de l'oxygène dans le renforcement des processus de passivation, aussi bien dans la phase de dépôt que de gravure. Pour chaque modèle, une fois ceux-ci calibrés, la dernière étape pourrait alors être la réalisation de modèles plus simple prenant en compte un schéma réactionnel réduit permettant d'obtenir de bons ré-

sultats en un temps minimum.

En ce qui concerne le modèle de gaine, l'ajout des processus de collision ions/neutres pour les différents plasmas permettrait la simulation de gaines collisionnelles. Le modèle pourrait ainsi être utilisé de manière plus large, notamment dans des conditions d'épaisseur de gaine plus grande que celles présentées dans ce travail.

Les perspectives autour du modèle de surface sont assez nombreuses, tant ce modèle est un défi à réaliser. En premier lieu, des études expérimentales poussées, notamment autour de l'étape de dépôt, permettraient une meilleure compréhension de la cinétique de surface, et ainsi de prendre en considération des phénomènes qui sont négligés jusqu'à présent. Une meilleure gestion des points de choc qui représentent la frontière entre le fond et les flancs de la tranchée est également un axe d'amélioration important du modèle. Enfin, il serait intéressant de rajouter la cinétique de l'oxygène à la surface, pour ainsi adapter le simulateur à des mélanges gazeux plus complexes, dans le cadre de gravures Bosch en plasmas $SF_6/O_2/C_4F_8$ par exemple.

Un des points les plus critiques lors de la réalisation du modèle de surface est le manque de données cinétiques, notamment les probabilités de désorption et réflexion. L'ajout d'un modèle Ab-initio pouvant calculer au préalable de tels paramètres est un axe de développement du simulateur très intéressant. De tels travaux sont déjà en cours de réalisation dans le cadre d'une thèse qui a démarrée l'année dernière.

De manière plus générale, les temps de calcul pourront être réduits avec l'implémentation de méthodes algorithmiques plus complexes, en particulier dans le modèle de dépôt/gravure. De plus, le développement d'une interface graphique conviviale rendant plus souple l'usage du simulateur par les technologues est en cours. Ceci permettra par la suite d'utiliser le simulateur comme outil prédictif des profils de gravure en fonction des paramètres "machine".

Enfin, à termes, il serait intéressant d'améliorer l'auto-cohérence des modèles. Par exemple, une prise en compte dans les modèles cinétiques des espèces rejetées par la surface en cours de gravure (SiF_4 , CF_4 ...) permettrait sans doute de mettre en exergue des phénomènes localisés liés à ce processus.

Résumé en français :

Cette étude porte sur le développement d'une approche multi-échelle pour la simulation de la gravure profonde du silicium par procédé Bosch. Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat CIFRE entre l'Institut des Matériaux Jean Rouxel et STMicroelectronics Tours.

Cette approche multi-échelle est composée de trois modules permettant d'étudier l'évolution spatio-temporelle du profil gravé. Le premier module comporte le modèle cinétique de la décharge plasma. Il permet le calcul des densités et flux d'espèces prises en compte dans le schéma réactionnel. Ce modèle a été appliqué séparément aux mélanges SF₆/O₂/Ar et C₄F₈. Le deuxième module basé sur la technique Monte-Carlo permet le calcul des fonctions de distribution angulaires et énergétiques des ions traversant la gaine. Les différents flux d'espèces chimiquement actives et les fonctions de distribution calculés par ces deux modules sont ensuite injectés, comme paramètres d'entrée, dans le module de gravure. Ce dernier est basé sur une approche Monte-Carlo cellulaire qui permet de décrire l'évolution spatio-temporelle des profils gravés, leur composition chimique à la surface ainsi que la vitesse de gravure. Une telle approche est bien adaptée à la prédiction des profils de gravure profonde du silicium sous un procédé Bosch en fonction des paramètres " machine ".

L'influence des paramètres " machine " sur le comportement cinétique du plasma, la dynamique de la gaine et l'évolution des profils a été étudiée. Les comparaisons des résultats issus du modèle cinétique et ceux de l'expérience montrent un accord satisfaisant. D'autre part, les profils simulés sont prometteurs avant la calibration du modèle de gravure.

Titre et résumé en anglais :

Multi-scale simulation of deep silicon etching under Bosch process

This thesis is dedicated to the development of a multi-scale approach for the simulation of the deep silicon etching under Bosch process. The project has been done under CIFRE contract between the Institut des Matériaux Jean Rouxel and STMicroelectronics Tours.

This multi-scale approach is composed of three modules allowing the study of the time and space evolution of the etched silicon profile. The first module is a plasma kinetic model. It calculates the densities and fluxes of the species taken into account in the reaction scheme. This model is applied to the SF₆/O₂/Ar and C₄F₈ plasma mixtures. The second module is based on the Monte-Carlo technique and allows the calculation of the energy and angular distribution functions of positive ions through the sheath. The fluxes of the chemically reactive species and the ion distributions calculated by those two modules are then injected as input parameters in the etching module. The latter is based on a cellular Monte-Carlo approach allowing the description of the time and space evolution of the etched profiles, their chemical composition along the surface and the etching rate. Such techniques are used to predict the etched profile evolution under Bosch process as a function of machine parameters.

The influence of the machine parameters on the plasma kinetic, sheath dynamic and profile evolution has been studied. Good agreements between the simulations from the kinetic model and the experiment have been shown. On the other side, The simulated profiles are promising before the model calibration.

Mots clé : silicium, gravure profonde, procédé Bosch, plasmas froids, simulation