

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
MOLÉCULES MATIÈRE ET MATÉRIAUX
EN PAYS DE LOIRE

Année :2012

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

**Gravure de l'InP par plasma ICP chloré et
HBr/Ar : Modélisation multiéchelle et analyse XPS**

THÈSE DE DOCTORAT
discipline : Génie des procédés, plasmas froids
spécialité : Plasmas froids

Présentée et soutenue publiquement par

Romain Chanson

Le 17 décembre 2012, devant le jury suivant

Président : M. Antoine GOULLET

Rapporteurs : M. Rémi DUSSART

M. Olivier EICHWALD

Examineurs : Mme. Sophie BOUCHOULE

Mme. Erwin PARGON

M. Ahmed RHALLABI

M. Christophe CARDINAUD

Mme. Marie Claude FERNANDEZ

Directeur de thèse : M. Ahmed RHALLABI

Remerciements

Dans un premier temps, je remercie mes directeurs de thèse M Ahmed Rhallabi et M Christophe Cardinaud de m'avoir fait partager, au cours de ces trois années, leur connaissance et leur expérience dans les domaines respectifs de la simulation et des caractérisations de surface par spectroscopie XPS. L'intérêt qu'ils ont porté à ce sujet m'a permis de poursuivre ces recherches avec de plus en plus d'entrains. Je les remercie aussi pour les nombreux conseils dont ils m'ont fait part lors de la préparation des communications orales et pour la présentation des communications écrites.

Je remercie aussi l'ensemble des membres permanents de l'IMN pour leur accueil chaleureux. En particulier, je remercie l'équipe PCM et sa directrice, Mme Agnès Granier, ainsi que son successeur M Pierre Yves Tessier de m'avoir inclus dans l'équipe.

Comme un travail de recherche ne peut se réaliser seul, aussi bien à cause de la nécessité indubitable du partage de différents points de vue incontournable pour obtenir une analyse claire et complète des phénomènes, ainsi qu'à leur description la plus proche possible de la réalité physique, mais aussi à cause de la non-compressibilité du temps faisant que les journées ne durent que 24 heures. Je remercie Mme Michèle Carette d'avoir effectué les caractérisations AFM présentées dans le présent manuscrit. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers Mme Sophie Bouchoule du laboratoire LPN pour la collaboration enrichissante que nous avons eu et pour l'ensemble des expériences de gravure et de caractérisation du plasma qu'elle a réalisées au cours de ces trois années. Sans cette collaboration, aucune des analyses XPS effectuées au cours de ces travaux n'aurait été possible.

Remerciements

Je remercie M Antoine Goulet qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également M Rémi Dussart et M Olivier Eichwald qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Je remercie aussi tous les non permanents que j'ai rencontrés au cours de ces trois ans, ainsi que tous mes amis qui se reconnaîtront de leur soutien moral.

Aux membres du personnel administratif, informatique et d'entretien, merci de votre travail quotidien qui nous rend de nombreux services.

Bien sûr, rien de tout ceci n'aurait été possible sans le soutien de ma famille. Sa patience lors des moments difficiles a été précieuse. Donc, que mes parents Charles et Nicole, ma soeur Carole et son mari Mickaël, mon frère Sébastien et son amie Estelle, ainsi que les nouveaux arrivés Gwenaelle et Florient reçoivent mes plus affectueuses pensées.

Enfin, je dédie ces travaux à la mémoire de mon oncle Guy (Guytou) et de ma mamie Gisèle qui sont partis récemment.

Table des matières

Introduction	3
1 Etat de l'art	9
1.1 Gravure sèche ICP	10
1.2 Gravure de l' <i>InP</i> par plasma	14
1.2.1 Les défauts locaux	14
1.2.2 Les défauts structurels	15
1.2.3 Passivation chimique des flancs	16
1.2.4 Résultats complémentaires	17
1.2.5 Conclusion	18
1.3 Les méthodes de modélisation	19
1.3.1 Les modèles de décharges plasmas	19
1.3.2 Modélisation de l'évolution de surface	29
1.4 Conclusion	40
2 Modèle cinétique du plasma	43
2.1 Equations cinétiques	43
2.1.1 Équation du bilan de masse	43
2.1.2 Équation du bilan de puissance	45
2.1.3 Calcul des constantes cinétiques de réaction	46
2.1.4 Constantes de réaction à la surface	47
2.2 Plasma $Cl_2/Ar/N_2$: schéma réactionnel et étude	50
2.2.1 Effet de la température du gaz	50
2.2.2 Coefficient de disparition	51

2.2.3	Schéma réactionnel du plasma $Cl_2/Ar/N_2$	52
2.2.4	Résultats et étude paramétrique	57
2.2.5	conclusion	70
2.3	Plasma HBr/Ar	71
2.3.1	Interactions plasma-surface	71
2.3.2	Schéma réactionnel	72
2.3.3	Résultats et discussions	75
2.3.4	conclusion	84
2.4	Conclusion	85
3	Modèle de gaine	87
3.1	Description du modèle	87
3.2	Etude du transport des ions positifs dans la gaine	90
3.3	Conclusion	97
4	Modèle de gravure de l'<i>InP</i> par plasma $Cl_2/Ar/N_2$ et HBr/Ar	99
4.1	Formulation générale	99
4.1.1	Hypothèses et schéma réactionnel	99
4.2	Gravure de l' <i>InP</i> par plasma Cl_2/Ar et $Cl_2/Ar/N_2$	105
4.2.1	phase de calibration des paramètres de surface pour une gravure par plasma Cl_2/Ar	106
4.2.2	Gravure de l' <i>InP</i> par plasma Cl_2/Ar	106
4.2.3	Effet de l'ajout de N_2 dans le mélange de gaz Cl_2/Ar	112
4.2.4	Effet de l'adsorption chimique des ions	119
4.2.5	Conclusion	121
4.3	Gravure de l' <i>InP</i> par plasma HBr/Ar	121
4.3.1	Hypothèses et schéma réactionnel	121
4.3.2	Probabilité de redépôt des espèces pulvérisées	122
4.3.3	Paramétrage et comparaison avec l'expérience	124
4.3.4	Etude de l'ouverture du masque	127
4.3.5	Conclusion	127
4.4	Conclusion	127

5	Caractérisation XPS	131
5.1	Dispositifs expérimentaux	132
5.1.1	appareillages XPS	132
5.2	Interactions plasma surface en plein champ	134
5.2.1	Conditions de gravure et de transport des échantillons	134
5.2.2	Analyse préliminaire	135
5.2.3	Effet du temps de gravure	141
5.2.4	Effet de la conservation dans l'eau	143
5.2.5	Effet de la conservation dans l'alcool	143
5.2.6	Effet du vieillissement des échantillons	144
5.2.7	Étude en température	147
5.2.8	Effet de l'hydrogène	151
5.2.9	Effet de la tension d'accélération	153
5.2.10	Estimation de l'épaisseur de phosphore élémentaire à la surface de l'échantillon	154
5.2.11	Conclusion	154
5.3	Étude des structures ruban	156
5.3.1	Définition des échantillons	156
5.3.2	Évaluation des différentes contributions	160
5.3.3	Résultats	163
5.4	Conclusion de l'étude	174
6	Conclusion et perspectives	177

Résumé

Dans le cadre de l'ANR Blanc INCLINE (Inductively Coupled Plasmas for CMOS compatible etching of high performance III-V integrated laser sources), nous avons développé un simulateur de gravure de l'*InP* par plasmas ICP $Cl_2/Ar/N_2$ et HBr/Ar . Ce simulateur est basé sur une approche multiéchelle composée de trois modules, un modèle cinétique de la décharge plasma, un modèle de gaine et un modèle de gravure. Le modèle cinétique global permet de déterminer les densités et les flux d'espèces neutres et chargées ainsi que la température électronique en fonction des paramètres machine. Dans le cas du plasma $Cl_2/Ar/N_2$, notre étude s'est focalisée sur l'évolution des paramètres plasma en fonction du pourcentage de N_2 . C'est ainsi que les résultats de simulation révèlent que la densité électronique diminue alors que la température électronique augmente en fonction de $\%N_2$. Ceci est en bon accord avec les mesures expérimentales. D'autre part, nous avons mis en évidence la corrélation entre l'évolution des pourcentages de dissociation de Cl_2 et N_2 et celle de leurs fréquences associées, en fonction de $\%N_2$. Une étude a aussi été effectuée avec le plasma HBr/Ar . Elle révèle l'augmentation de la couverture des parois du réacteur par le brome lorsque la pression augmente. Les paramètres issus des modèles cinétiques, comme la densité et la température électroniques, ainsi que, les flux des espèces ioniques positives sont introduits, comme des paramètres d'entrée dans le modèle de gaine. Ce dernier est basé sur la méthode d'échantillonnage Monte-Carlo, permettant d'étudier le transport des ions traversant la gaine. Cette dernière est caractérisée par la présence du champ électrique intense dû à la polarisation du porte-substrat. Les fonctions de distributions énergétique et angulaire des ions à la surface de substrat sont déterminées. Les résultats de simulation mettent en évidence l'effet de la masse de l'ion sur l'élargissement de la selle de cheval qui caractérise bien ce type de fonctions de distribution énergétique. Cette forme est attribuée à la composante sinusoïdale de la tension

au bord du porte-substrat. Les fonctions de distributions sont ensuite injectées, comme des données d'entrée, dans le modèle de gravure. Ce dernier est basé sur une approche cellulaire Monte-Carlo, permettant de suivre l'évolution temporelle des profils de gravure à travers le masque, ainsi que la vitesse de gravure. Les résultats de simulation ont mis en évidence le rôle de la désorption chimique lors de la formation du bowing. D'autre part, un mécanisme de passivation des flancs par l'azote a été proposé. Les comparaisons, entre les résultats de simulation et ceux obtenus expérimentalement, sont satisfaisantes. Cela illustre l'intérêt du simulateur en tant qu'outil de prédiction des profils d'*InP* gravés. De plus, les informations supplémentaires, apportées par les modèles, présentent un atout majeur pour l'optimisation des processus de gravure.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires pouvant nous permettre d'améliorer les modèles, une étude par spectroscopie d'émission à rayon X (XPS) a été menée. La première partie de l'étude est effectuée sur des échantillons gravés en plein champ. Elle montre que la température de surface est un paramètre prépondérant lors de la gravure. L'asservissement en température permet de passer d'une surface riche en indium à une surface riche en phosphore. Ceci est relié à la température minimale nécessaire pour la sublimation rapide des espèces *InCl₃*. Une fois cette température atteinte, la surface s'appauvrit en *In*. De plus, la présence de phosphore élémentaire est mise en évidence sur tous les échantillons, indépendamment des conditions de gravure. L'effet de l'hydrogène et de la tension d'accélération des ions vers la surface sont aussi explorés. L'hydrogène ne semble pas être un agent chimique majeur lors des gravures en plein champ. Inversement, la tension d'accélération joue un rôle important sur la température de surface. Cette étude nous permet d'estimer l'épaisseur de la couche de phosphore élémentaire à environ 2 nm . La seconde partie de l'étude XPS traite de motifs rubans gravés par plasma. Après avoir montré la possibilité de caractériser le fond et le flanc des motifs séparément, les premiers résultats montrent, en gravure *Cl₂/Ar* et *Cl₂/H₂*, que le fond et les flancs des structures sont riches en phosphore, quelle que soit la chimie de gravure utilisée.

Introduction

Le développement récent de la photonique intégrée et embarquée dans la filière CMOS entraîne l'avènement d'un nouvel âge pour l'optoélectronique à base de matériaux III-V. La mise en place de procédés de fabrication de composants optoélectroniques de grande fiabilité, et à faible coût, permettant un débit d'informations important, offrirait d'importants avantages dans de nombreux domaines. Par exemple, le développement de la technologie internet tout optique connue sous le nom "Fiber-To-The-Home"¹ (FTTH) est actuellement une réalité. Ceci, couplé à de nouvelles infrastructures, permet à la fibre d'être emmenée aux portes des utilisateurs, leur offrant une plus grande bande passante. Cela entraîne la fabrication d'émetteurs-récepteurs de hautes performances, avec un débit de 100 Gb/s. Les sources laser III-V (à base de *InP*) émettant entre une longueur d'onde de 1.3 μm et 1.55 μm existent déjà. Cependant, leur fabrication à bas prix et en grande quantité deviendrait un avantage clef pour une production à grande échelle des composants optoélectroniques. Dans ce contexte, la maîtrise de l'étape de gravure par plasma, est un avantage crucial. De plus, la réalisation de dispositifs par gravure de motifs peut permettre de réduire le coût de l'ajout de composants. Par exemple, l'intégration hétérogène d'un autre matériau sur une plaque de silicium peut réduire significativement les coûts de fabrication et d'assemblage. Plus généralement, la réalisation d'une cavité laser par gravure sèche est nécessaire pour le développement de circuits photoniques actifs comprenant plus de fonctionnalités qu'un simple émetteur.

Plusieurs groupes ont montré (au Japon, USA, et Europe (IMEC-Ghent CEA-LETI)), que la plupart des éléments clefs d'une couche optique interconnectée, peuvent être fabriqués sur de grandes surfaces en utilisant des procédés de fabrication industriels compatibles CMOS. Par exemple, des circuits photoniques complexes passifs avec un bon

1. en français : fibre (optique) à la maison

rendement optique (peu de perte), des guides d'ondes *Si* fortement confinés [1, 2], des modulateurs de grande rapidité à base de *Si* (20 GHz de bande passante par Intel Corp [3]) et des guides d'onde de grande vitesse à base de *Si/Ge* pour la photodétection (environ 10 GHz de bande passante réalisés au MIT [4]). L'intégration à grande échelle de sources laser composées de ces couches photoniques reste un défi. Cependant, des résultats récents provenant des États-Unis (UCSB avec Intel [5, 6]) et d'Europe (PICMOS consortium of the 6th PCRD, [7]) ont montré que l'intégration de sources micro laser III-V composées de couches photoniques est possible. Récemment, de grands programmes de recherches ont été lancés en Europe² et aux États-unis³. Ils ont pour vocation de financer des projets qui travaillent autour de la question du développement des interconnexions optiques, en incluant les sources optiques, sur une plateforme de *Si* ou sur un film CMOS. Cependant, de nombreuses possibilités existent - optimisation des couches photoniques, couplage des sources laser III-V avec les guides d'ondes en silicium, interconnexion électrique 3D des modulateurs ou des photodétecteurs avec des transistors CMOS,

Une approche prometteuse consiste à fabriquer des lasers III-V directement sur le dispositif de silicium en utilisant les appareils de productions de la technologie CMOS. Par exemple, il est proposé d'intégrer des dés de semi-conducteurs III-V de taille modérée, ayant des propriétés photoniques, au-dessus de la couche mince de silicium. Cette dernière se situe au-dessus du dispositif CMOS [8] (voir Fig. 1 où les dispositifs à base de semi-conducteur III-V sont posés sur du silicium). Ces dés peuvent être utilisés ensuite comme laser. Ce schéma d'intégration comporte de nombreuses zones d'ombre. En effet, l'ensemble des procédés doit utiliser une technologie compatible CMOS, cela sans dégrader les performances des composés III-V. Par exemple, les dispositifs émetteurs-récepteurs FTTH de 10 Gb/s nécessitent une gravure profonde, anisotrope et reproductible, ayant une chimie compatible avec la technologie CMOS. La qualité de gravure détermine les pertes dans le dispositif et conditionne les performances du laser (courant de seuil, ...). Par

2. En Europe, le EC a récemment lancé le projet "Helios". Un projet de 4 ans ayant un coût de 8.5 millions euro (voir : http://cordis.europa.eu/fp7/ict/projects/home_en.html). Le développement de lasers III-V intégrés sur *Si* est aussi identifié par le EC comme une application clef dans le "European Roadmap for Photonics and Nanotechnologies", voir <http://www.ist-mona.org>

3. Aux États Unis d'Amérique, un effort significatif est aussi dédié à l'intégration photonique-*Si* pour le "on-wafer/chip photonic communications networks" par NSF et DARPA (voir par exemple le projet DARPA récemment mis sur pied UNIC - 44.29 millions \$ pour 5.5 années- impliquant INTEL, IBM, MIT, Cornell University, ...).

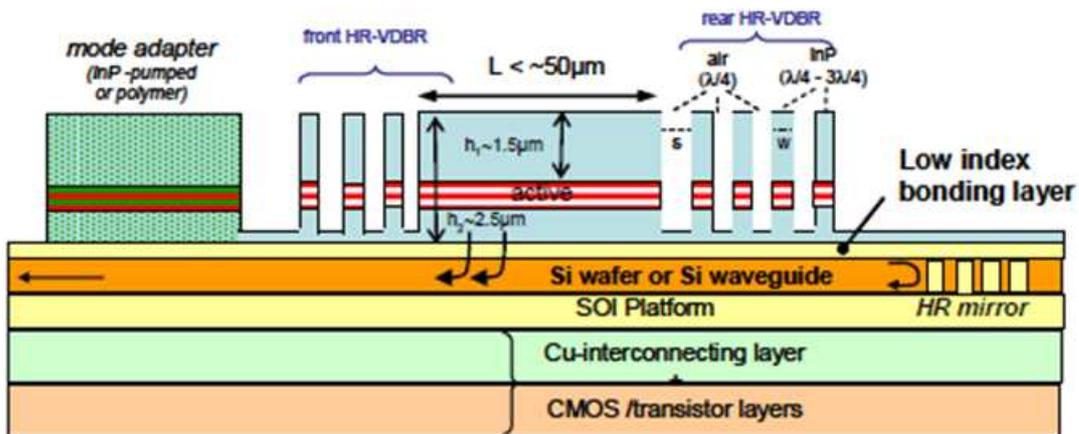
exemple, la maîtrise fine du résultat final est cruciale, car une pente de seulement 8° sur les flancs du dispositif de la figure 1b entraîne une chute du facteur de qualité de 25000 à 5000 [8]. De plus, le coût de fabrication ne doit pas augmenter - aujourd'hui les interconnexions photoniques sont trop chers pour un déploiement à grande échelle - il doit même diminuer [9]. L'industrie optoélectronique III-V n'est actuellement pas concernée par le problème de fabrication de composants à grande échelle (i.e $> 100\text{ mm}$). De plus, la recherche et développement concernant les technologies CMOS a développé une grande expertise pour les procédés de fabrication à forte intégration à base de silicium. Cependant, aucune expertise dans des matériaux III-V n'existe. Les plus récents démonstrateurs de laser III-V sur du silicium sont réalisés par Fang et *al* [5] et Campenhout et *al* [7]. Ces démonstrateurs peuvent être inclus dans les futurs objectifs des projets récemment démarrés sur ces thèmes. Finalement, à cause de la complexité des procédés de gravure, la recherche fondamentale, concernant les technologies de plasma compatibles CMOS, n'a pas été considérée.

Dans ce contexte, l'objectif du projet ANR INCLINE est spécifiquement dédié à la gravure de l'InP. C'est un projet concentrant les efforts de quatre laboratoires de recherche académique (le LPN, l'INL, le LPP et l'IMN). Les trois objectifs du projet INCLINE seront :

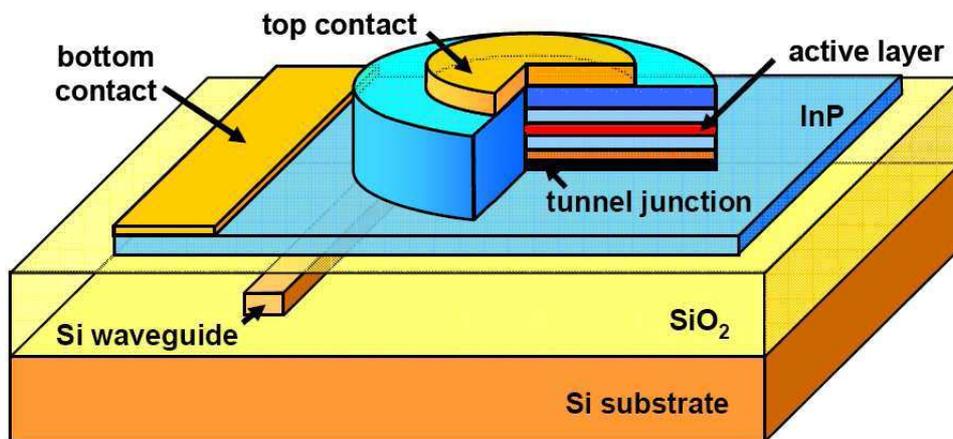
i) De mettre en place l'expertise fondamentale nécessaire sur la cinétique du plasma et des interactions plasma-surface dans un réacteur plasma ICP (*Inductively Coupled Plasma*) en utilisant une chimie compatible CMOS.

ii) D'exploiter cette nouvelle expertise afin de développer un procédé compatible CMOS pour la fabrication de microsources laser intégrées avec des miroirs de Bragg profondément gravés, compatibles avec des enceintes de gravure de substrats de 200 mm ou 300 mm (exemple de dispositif figure.1a).

iii) De développer une technique de contrôle contribuant à améliorer la fiabilité du procédé de gravure III-V.



(a)



(b) [8]

Figure 1 – Exemples de composés opto-électroniques intégrés sur *Si*

Mon travail, effectué au sein de l'IMN porte sur le développement d'un simulateur de gravure de l'*InP* par plasma ICP (Inductively Coupled Plasma) comportant des chimies compatibles avec les procédés de gravure utilisés dans la filière CMOS. À savoir, des chimies chlorées ou à base de brome. La seconde partie de cette thèse est expérimentale. Elle porte sur la caractérisation XPS de surfaces gravées d'*InP*.

Le premier chapitre commence par une présentation de l'état de l'art sur les mécanismes fondamentaux de gravure des matériaux par plasma. Ensuite, les principales méthodes de modélisation des phénomènes électromagnétiques et de transports dans les plasmas froids sont présentées et commentées. Enfin, quelques approches de modélisation de profils de gravure sont présentées et commentées. Ce chapitre se termine par la présentation de notre approche de modélisation multiéchelle de gravure de l'*InP*.

Le chapitre 2 présente les modèles cinétiques de plasma développés durant ces travaux. Tout d'abord, le modèle $Cl_2/Ar/N_2$, puis le modèle HBr/Ar , sont présentés. Les résultats des modèles sont comparés avec des résultats expérimentaux afin de valider notre approche. Ensuite, diverses études paramétriques sont réalisées avec les modèles.

Le chapitre 3 présente les modèles de gaine $Cl_2/Ar/N_2$ et HBr/Ar . Nous analysons, en fonction des paramètres machine (par exemple le pourcentage d'azote dans le plasma $Cl_2/Ar/N_2$) et des paramètres plasma, les différentes données calculées par le modèle.

Dans le chapitre 4, les modèles de gravures par plasmas $Cl_2/Ar/N_2$ et HBr/Ar sont présentés puis validés après des séries de comparaisons avec l'expérience. Par le biais de ces modèles, nous menons des études en fonction des paramètres géométriques (ouverture des motifs, épaisseur du masque, ...) et des paramètres machine. Le dernier chapitre traite des analyses XPS réalisées sur des échantillons gravés par plasma. Les analyses XPS n'ayant pu être réalisées qu'à la fin de la thèse, elles n'ont pas pu être exploitées pour enrichir les modèles de gravure. Cependant, des résultats confortant les modèles déjà développés sont dégagés. Après une étude paramétrique des gravures plein champ, le chapitre inclut la présentation d'un modèle analytique permettant d'approfondir les analyses des structures. Enfin, une étude de motifs gravés par plasma est effectuée. Pour terminer, une conclusion générale résume les principaux résultats de nos études. Elle nous apporte des perspectives aussi bien pour les simulateurs de gravure que pour les analyses XPS.

Chapitre 1

Etat de l'art

Le procédé de gravure sèche par plasma est considéré comme une étape clef dans la miniaturisation des circuits intégrés. En effet, la nécessité d'augmenter la densité d'intégration des circuits électroniques exige des gravures parfaitement anisotropes et dépourvues de défauts locaux comme l'undercut, le bowing, le trenching et l'apparition d'une pente sur les flancs des structures gravées (fig. 1.1). Dans ce contexte, la mise en place d'étapes de gravure industriellement viables est tributaire d'une bonne compréhension des phénomènes d'interactions plasma-surface. À savoir, les phénomènes physico-chimiques qui interviennent dans les plasmas froids et les phénomènes d'interactions physico-chimiques entre le plasma et le matériau gravé. Ainsi, la modélisation du procédé de gravure contribue à comprendre ces mécanismes complexes et aide à optimiser les procédés de gravure.

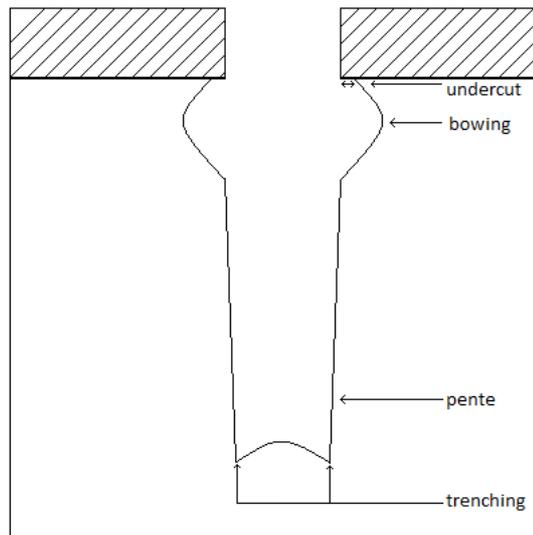


Figure 1.1 – Schéma de principe des défauts morphologiques pouvant être obtenus après gravure.

1.1 Gravure sèche ICP

Un réacteur de gravure ICP est composé, comme présenté dans la figure 1.2, d'une antenne reliée à une alimentation radiofréquence de 13.5 MHz . Le rayonnement électromagnétique généré par l'antenne induit une force sur les particules chargées. Dans le cas d'un plasma à basse pression, l'essentiel de l'énergie émise par l'antenne se fait absorber par les électrons. Ces derniers acquièrent de l'énergie cinétique dont la moyenne est de l'ordre de quelques électrons volts ($1\text{ eV} \simeq 11529\text{ K}$). Ces électrons énergétiques entrent en collision avec des molécules du gaz provoquent des processus d'excitation, d'ionisation et de dissociation. Le couplage inductif caractérisant les réacteurs ICP entraîne la formation d'un plasma plus dense. Ceci engendre une plus grande efficacité pour ioniser et dissocier les espèces gazeuses introduites dans le réacteur pour la gravure. Une ionisation conséquente des espèces est cruciale pour obtenir une gravure efficace (rapide et anisotrope). L'autre avantage du réacteur ICP destiné à la gravure est l'application d'une puissance RF au porte-substrat engendrant une tension d'autopolarisation ayant pour rôle de contrôler l'énergie des ions impactant la surface. Ceci se fait, indépendamment de la source radiofréquence liée à l'antenne [10–13].

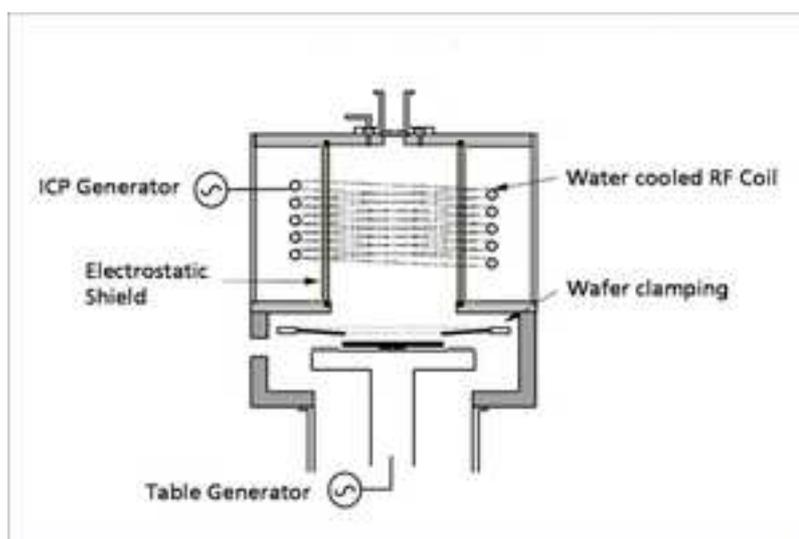


Figure 1.2 – Schéma de principe d'un réacteur de gravure ICP

Dans ce système de gravure, deux zones distinctes se forment (le plasma et la gaine). La figure 1.3 présente une vue schématique du réacteur dans son ensemble. Comme le présente cette figure, le plasma est un milieu globalement neutre formant des gaines avec les limites du milieu que sont ici les parois du réacteur et la surface de l'échantillon. La gaine est une zone de charge d'espace. Elle est déficitaire en charges négatives (électrons et ions négatifs). Les ions sont accélérés par la différence de potentiel entre le plasma et ladite paroi. Pour être le plus stable possible, le système plasma-parois voit un état stationnaire se former. Il se traduit par une accumulation d'ions positifs (donc de charges positives) à l'entrée de la gaine et une accumulation de charges négatives sur les parois du réacteur. Les électrons sont repoussés, donc confinés dans le plasma, par la différence de potentiel ainsi créée que l'on appelle potentiel plasma. Ce potentiel, dans nos conditions expérimentales de gravure ICP, est proche de 5 V. Les ions sont soumis à cette différence de potentiel et accélérés dans la gaine. On applique à l'électrode sur laquelle est placé l'échantillon une différence de potentiel pour donner de l'énergie supplémentaire à chaque ion traversant la gaine. Dans le cas où l'ion ne subit pas de collision dans la gaine, cette énergie se transforme, lors du transport à travers la gaine, en énergie cinétique pour induire un bombardement énergétique du matériau à graver.

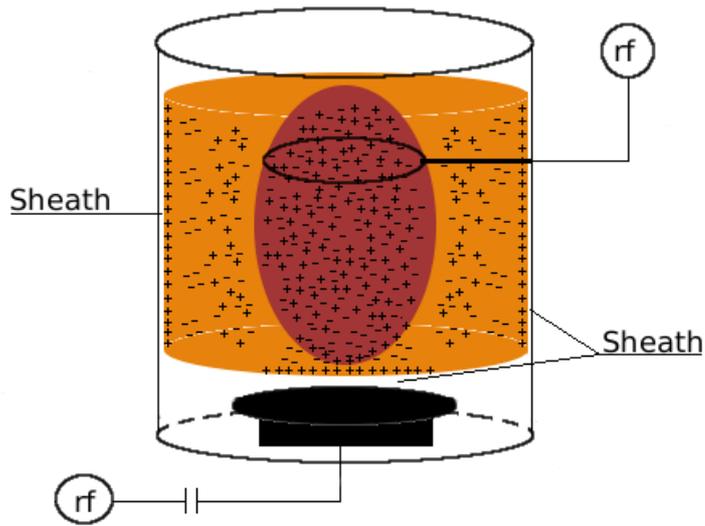


Figure 1.3 – Description d'un réacteur ICP

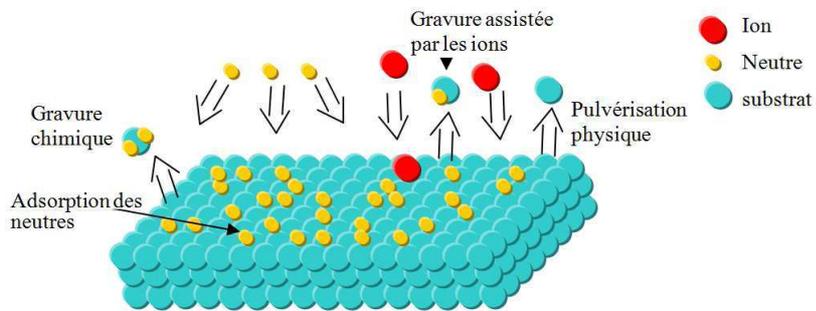


Figure 1.4 – Description des interactions plasmas surface.

La figure 1.4 présente une vue schématique des interactions plasma-surface. Nous observons deux types d'espèces, les neutres et les ions, provenant du plasma. Les neutres approchent la surface avec un angle aléatoire. Lors du contact avec la surface, les neutres peuvent soit s'adsorber sur un atome en surface, soit repartir dans une direction aléatoire. Lorsque les neutres sont adsorbés à la surface du matériau, ils peuvent induire de la gravure chimique. Elle se traduit par la désorption chimique de l'atome. Les ions sont beaucoup plus directionnels que les neutres à cause de l'application d'une tension négative sous le porte-substrat. Cette différence de potentiel leur procure une énergie cinétique les rendant capable de pulvériser les atomes du matériau à graver. Lorsque l'ion entre en contact avec la surface, il peut soit rebondir en effectuant une réflexion spéculaire, soit entrer dans la matrice du matériau, ou bien pulvériser un atome du substrat. Ce processus de pulvérisation est d'autant plus efficace lorsque la surface à graver a absorbé un ou plusieurs neutres. Ceci est illustré par la figure 1.5. Cette expérience, réalisée par Coburn, met en évidence l'effet de synergie ions-neutres lors de la gravure du silicium. En effet, lorsque l'espèce XeF_2 est seule, la vitesse de gravure est de $5 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$, tandis qu'elle monte à environ $60 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ lorsque le matériau est gravé par l'espèce XeF_2 et les ions Ar^+ . Enfin, la vitesse de gravure chute à environ $5 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ lorsque les ions Ar^+ seuls pulvérisent le matériau.

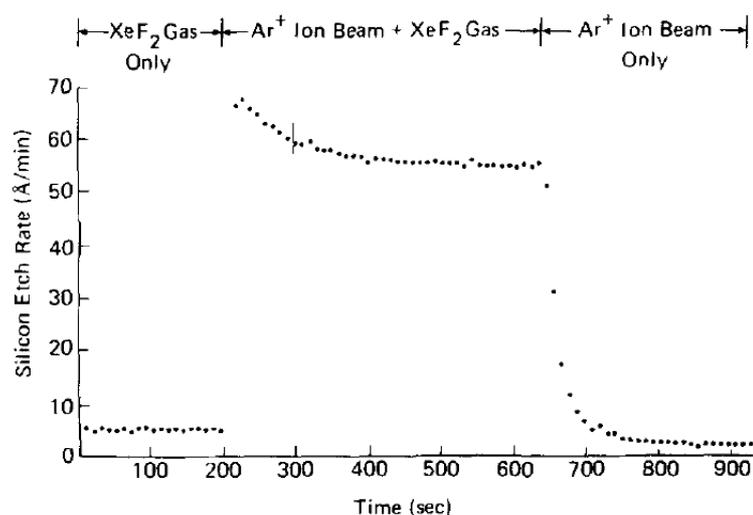


Figure 1.5 – Synergie ions neutres pour la gravure du Si [14]

Les gravures par plasma de matériaux tels que le *Si* sont bien connues et maîtrisées pour la technologie C-MOS. En revanche, les composés III-V, ayant eux aussi une structure zinc blend, voient leurs procédés de gravure moins bien compris et maîtrisés. Ceci est lié à la présence de deux éléments chimiques distincts dans la matrice des composés III-V. Cela pose des problèmes lors de l'interaction chimique entre les éléments du plasma et les constituants du matériau. La littérature sur le sujet reste souvent peu précise concernant les descriptions phénoménologiques. Pour illustrer cela, nous présentons quelques résultats importants de la littérature concernant la gravure des semi-conducteurs III-V, dans la partie suivante.

1.2 Gravure de l'*InP* par plasma

1.2.1 Les défauts locaux

Les principaux défauts géométriques, à la suite d'une gravure de l'*InP* par plasma chloré, sont le bowing, l'undercut, le trenching et le défaut de pente. Le bowing est caractérisé par une sur gravure latérale de forme arrondie. L'undercut est caractérisé par une sur gravure latérale localisée sous le masque. Le trenching est caractérisé par une gravure plus profonde au pied de la structure qu'en son centre. Enfin, la pente est caractérisée par un affinement du motif lorsque la profondeur de gravure augmente. Pour un dispositif comme celui de la figure 1 (présenté dans l'introduction), le bombage des flancs ou une surgravure sous le masque sont des défauts rédhibitoires à son bon fonctionnement. D'aucuns proposent que le bombardement ionique, après réflexions des ions sur le masque, est responsable de cette surgravure [15]. Inversement, une étude portant sur la gravure de tranchées en *InP* suggère que la gravure latérale conduisant au bowing ou à l'undercut est provoquée par de la gravure chimique [16]. Une explication, allant dans ce sens, est apportée dans le chapitre 4.

Un autre point majeur, à maîtriser lors de la gravure, est la rugosité de surface. En plasma chloré, nous pouvons diminuer la rugosité de surface en augmentant la température de l'échantillon. Ainsi, l'augmentation de la température du porte substrat permet de diminuer la rugosité des surfaces, du matériau *InP*, gravées [17]. Une tentative pour maî-

triser la température de surface a été réalisée par Sabin et *al* [18]. L'expérience montre que la température en surface de l'échantillon est d'au moins 75°C supérieure à la température imposée sous l'échantillon.

La rugosité de surface est aussi liée aux paramètres machine (pression, débit des gaz, puissance dans le réacteur, tension d'autopolarisation, ...). Par exemple, l'expérience de Thomas et *al* [19] a montré - dans un réacteur type *Electron Cyclotron Resonance* (ECR), lors d'une gravure par plasma Cl_2/Ar - que la pression dans le réacteur et la proportion de Cl_2 dans le mélange de gaz, sont fondamentales pour le contrôle de la vitesse de gravure et de la rugosité de surface.

1.2.2 Les défauts structurels

Les défauts structurels peuvent apparaître sous forme de rugosités de surface. Ces dernières entraînent des problèmes physiques d'interactions entre la matière et les ondes. Comme il a été montré par Liu et *al* [20], ces rugosités peuvent détériorer le facteur de qualité des dispositifs.

Certains défauts découlent du caractère biatomique du cristal. Les deux types d'atomes de la structure réagissent différemment avec les espèces provenant du plasma et impactant la surface. L'un des deux éléments du matériau est donc plus volatile, ou alors, il diffuse dans la matrice plus facilement que l'autre. Ceci entraîne parfois des déficits locaux de stœchiométrie. Ils induisent non seulement des modifications dans la structure de bande du matériau, mais aussi, des contraintes autour de la zone où ils sont présents, ceci particulièrement lorsque la distance interatomique autour des défauts s'éloigne du paramètre de mail du cristal. Par exemple, Avella et *al* [21] montrent l'existence d'un déficit local en phosphore au sommet d'un ruban en *InP* après gravure. Cela provoque un déplacement du gap de 1.35 eV à 1.27 eV . Le déficit local serait issu de la diffusion d'atomes migrants vers les lacunes du masque. Cependant, les auteurs, ne connaissant pas la température en surface de l'échantillon, la considèrent comme étant la même que la température du porte-substrat. Ainsi, l'hypothèse, de diffusion des phosphores dans la matrice du masque, est rejetée par les auteurs, car la faible température du porte-substrat (20°C), ne permet pas d'expliquer ce phénomène. Cela dit, comme nous le verrons par la suite, la température

de surface est bien différente de la température sous l'échantillon. D'autres auteurs ont présenté l'existence de défauts stœchiométriques. Ainsi, Hung et *al* et Liu et *al* [22, 23] ont montré une surface riche en *In*, d'autres comme Roijen et *al* et Liu et *al* [20, 24] soulignent une surface plus riche en *P*. Ces résultats sont controversés, cependant, nous proposons une explication dans le chapitre 5.

À l'intérieur du matériau, on peut observer des contraintes, comme il a été montré par Chanson et *al* dans [25]. Ces défauts sont présents sous le masque, sur les flancs des rubans et aussi sur la surface non masquée. Ceci pourrait être lié à des défauts stœchiométriques en surface au voisinage de l'extrême surface.

1.2.3 Passivation chimique des flancs

Afin d'éviter l'effet bowing, des mélanges de gaz plus complexes que Cl_2 ou Cl_2/Ar sont utilisés pour graver les semi-conducteurs III-V. Dans la référence [26], lors de la gravure de l'*InP* sur substrat *Si*, l'étude détermine que la chimie Cl_2/N_2 ne permet pas la formation d'une couche de passivation chimique non poreuse. En effet, la formation d'une couche de passivation poreuse de *SiOP* a été caractérisée par XPS en *ex-situ*. Ainsi, les auteurs ont mis en évidence, dans leurs conditions opératoires, que cette couche de passivation poreuse n'empêche pas la gravure chimique latérale. Ceci entre en controverse avec les études de Lee et *al* et Dylewicz et *al* ([27, 28]). Ces derniers auteurs montrent l'efficacité de l'azote pour la formation d'une couche de passivation chimique. Ainsi, l'azote semble pouvoir passiver les flancs dans certaines conditions, cependant, il a pour effet néfaste de ralentir la vitesse de gravure.

D'autres espèces, tel l'hydrogène favorisant la passivation, ont été testées avec un plasma Cl_2 ou Cl_2/Ar pour la gravure de l'*InP* [26, 29–31]. Ces études montrent un mécanisme de passivation de la gravure chimique des flancs suite à l'ajout d'une quantité suffisante d'hydrogène dans le milieu. Dans la référence [31], le même type de gravure est effectué. Dans ce cas, seul le processus de passivation est mis en évidence sans être décrit. De plus, les gravures de l'*InP* effectuées par plasma $Cl_2/Ar/H_2$ sur support de *Si* dans les références [26, 29, 30], montrent un mécanisme de passivation des flancs par l'hydrogène, suite au processus de dépôt d'une couche de SiH_x sur les flancs du matériau *InP*.

La comparaison entre les chimies Cl_2/H_2 , et HBr a été effectuée dans la référence [26]. La formation d'une fine couche non poreuse, de $SiOCl$ ou $SiOBr$, est mise en évidence lors de mesures *ex situ*. Cette dernière protège les flancs des structures InP gravées d'une quelconque gravure chimique latérale. Elle est favorisée par la présence d'hydrogène, les auteurs réussissent à graver des structures à fort rapport d'aspect (rapport de la profondeur sur la largeur du motif).

Le CH_4 est aussi utilisé pour la gravure de l' InP [32]. La gravure est plus lente qu'avec des plasmas chlorés et un redépôt de polymères passive les parois. L'addition de H_2 permet d'améliorer l'état de surface de l'échantillon et donne de bons résultats pour la fabrication de guides d'ondes à base d' InP . Cependant, une optimisation est nécessaire sur le temps de gravure.

D'autres travaux sur le plasma HBr [33] ont montré une augmentation de la vitesse de gravure avec l'augmentation de la température du substrat. Ils ont aussi montré que le procédé de gravure permet une gravure rapide avec un fort rapport d'aspect à $165^\circ C$.

1.2.4 Résultats complémentaires

D'autres gaz comme CH_3I ou IBr_3 ont été testés en procédés de gravure ionique chimiquement assistés (chemically assisted ion beam etching (CAIBE)) [34]. Les auteurs concluent qu'une faible température ($0-10^\circ C$) et qu'une inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau d'ions sont nécessaires à l'obtention des structures désirées (surfaces lisses et flancs bien droits). Un meilleur résultat en termes de qualité de composant est obtenu avec le gaz IBr_3 plutôt qu'avec le Cl_2 . Cependant, la vitesse de gravure par un plasma Cl_2 est plus rapide. De plus, s'il est nécessaire d'effectuer une rotation de l'échantillon pour graver ses motifs, atteindre une profondeur importante devient compromis.

Certaines études ont montré qu'il est possible de graver profondément le matériau InP avec un mélange Cl_2/Ar en évitant l'effet bowing. Tout d'abord, l'étude suivante concernant la gravure de cristaux photoniques à base d' InP [35] montre la possibilité d'obtenir des dispositifs de qualité correcte avec une faible vitesse de gravure $\simeq 200 \text{ nm.min}^{-1}$. Berrier et al [36] ont utilisé le procédé CAIBE par plasma Cl_2/Ar de cristaux photoniques (photonic cristal (PhC)). Ils ont obtenu des structures de plus de $3 \mu m$ de profondeur pour

un temps de gravure de 60 *min*. On ne note pas d'effet bowing après gravure dans leur expérience. Après avoir testé les propriétés optiques des dispositifs réalisés, les auteurs concluent que le facteur de qualité des dispositifs se trouve accru lorsque la profondeur de gravure augmente.

1.2.5 Conclusion

Cette partie évoque, tout d'abord, les défauts structurels rencontrés sur les dispositifs après gravure. Quatre défauts géométriques importants sont décrits. Le problème de la rugosité de surface est aussi évoqué.

Les défauts, particulièrement les défauts stœchiométriques ont été abordés. Ces défauts sont à l'origine de contraintes dans le matériaux. Ces dernières peuvent modifier la structure de bande du matériau. Dans le cas d'une détérioration trop importante de la structure de bande, les performances optiques des dispositifs optoélectroniques peuvent être amoindries, voire annihilées. Les expérimentateurs ont testé l'impact de plusieurs paramètres machine comme la température du porte-substrat. Cette dernière est essentielle au contrôle de la rugosité de surface et de la vitesse de gravure. La proportion de Cl_2 dans un mélange Cl_2/Ar a aussi été étudiée. Ce paramètre est aussi essentiel pour contrôler la rugosité de surface. La formation de couches de passivation est ensuite étudiée. Pour améliorer l'anisotropie de gravure, de nombreux gaz ont été testés. Nous nous sommes focalisés sur l'azote, l'hydrogène et le méthane dans cet état de l'art. Le mélange $Cl_2/Ar/N_2$ permet, dans certaines conditions, de passiver les flancs des structures *InP* gravées. Il a le désavantage de ralentir la gravure. Le mélange $Cl_2/Ar/H_2$ semble être efficace pour la formation d'une couche de passivation de type *SiOCl* ou *SiOBr*. La gravure avec le CH_4 est plus lente qu'avec des plasmas chlorés. Cependant, les surfaces sont facilement passivées par un redépôt de polymères. Ainsi, on obtient facilement des gravures anisotropes. Enfin, les gravures par *HBr* semblent donner de bons résultats. Les motifs gravés présentent un fort rapport d'aspect. Aucun défaut de type bowing ou undercut n'est observé. De plus, une gravure rapide et profonde est obtenue pour une température de porte-substrat de 165°C.

Finalement, ces résultats ne nous apportent que peu d'informations sur les mécanismes

d'interactions plasma-surface. L'utilisation de modèles devient un atout pour une étude aussi complexe. Nous allons donc décrire des méthodes permettant de modéliser ces expériences. Ces représentations nous apportent des données supplémentaires utiles à l'optimisation des procédés de gravure.

1.3 Les méthodes de modélisation

L'amélioration des procédés de gravure, par des investigations empiriques de type essai-erreur, devient de moins en moins satisfaisante. En effet, ces procédures sont de plus en plus longues et coûteuses. Il devient donc nécessaire de développer des modèles de gravure prédictifs. D'une part, ceci permet de mieux comprendre les processus d'interaction plasma-surface. D'autre part, ces modèles contribuent à l'optimisation des procédés de gravure, dont le développement devient de plus en plus fastidieux, ceci, à cause de la nécessité de miniaturiser les dispositifs électroniques et optoélectroniques.

1.3.1 Les modèles de décharges plasmas

Le développement d'un modèle complet - capable de décrire les phénomènes électromagnétiques de transports des espèces neutres et ioniques, ainsi que le transport des électrons - reste une tâche difficile. Ces approches complètes nécessitent le couplage entre les équations électromagnétiques de Maxwell et les équations cinétiques de transport. La résolution de ces équations dans un espace à 2 voire 3 dimensions reste difficile à mettre en œuvre. Pour ce faire, des simplifications de l'ensemble du système d'équations s'imposent. Ceci revient à effectuer des simplifications sur le comportement électromagnétique de la décharge plasma ou sur le transport des espèces neutres et chargées. À titre d'exemple, une description rigoureuse des équations de Maxwell décrivant les phénomènes électromagnétiques est souvent faite au détriment d'un schéma réactionnel simplifié pour quantifier les phénomènes de transports.

Equation de Boltzmann

La résolution de l'équation de Boltzmann est réalisée dans le but de calculer les fonctions de distribution à partir de la connaissance des sections efficaces de collisions. Le milieu considéré est constitué de plusieurs espèces pouvant être neutres ou chargées. Sous l'action de forces extérieures d'accélération, ces espèces se déplacent et effectuent des collisions entre elles. Nombre de ces particules peuvent réagir et se transformer. À l'instant t donné, le nombre probable d'une espèce chargée $dn(s, v, t)$ se trouvant dans l'élément de volume dr situé autour du point r et animé d'une vitesse v variant dans l'élément de vitesse dv est défini par :

$$dn(r, v, t) = f(r, v, t) dr dv \quad (1.1)$$

avec, en coordonnées cartésiennes, $dr = dx dy dz$, $dv = dv_x dv_y dv_z$ et $f(r, v, t)$ la fonction de distribution de l'espèce chargée dans l'espace des phases. L'intégrale dans l'espace des vitesses de la fonction $f(r, v, t)$ en un point de la décharge à un instant donné permet de calculer la densité de l'espèce n .

$$n(r, t) = \int f(r, v, t) dv \quad (1.2)$$

La définition de la fonction de distribution $f(r, v, t)$ repose sur des notions de probabilité. À chaque instant, cette fonction dépend du vecteur vitesse \vec{v} et du vecteur position \vec{r} qui sont des variables indépendantes de l'espace des phases. Cette fonction obéit à l'équation de Boltzmann :

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f \quad (1.3)$$

avec

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial v} \Big|_{coll} \quad (1.4)$$

L'équation indique que la variation élémentaire df de la fonction $f(r, v, t)$ dans l'intervalle de t à $t + dt$ se fait de manière continue dans l'espace des phases. Les collisions représentées par $\frac{\partial f}{\partial t}$ sont donc à l'origine de la modification du nombre de particules dans

le volume élémentaire $dvdr$ 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 (r, v) , la variation spatiale due à la diffusion $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} f$ et la variation sous l'effet des forces extérieures $\frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f$.

La difficulté de résolution de l'équation de Boltzman dépend de l'écriture plus au moins complexe du terme de collisions ainsi que le nombre de variables à considérer.

Modèle Fluide

Le modèle fluide permet d'étudier le transport des particules chargées dans une décharge en considérant le plasma comme étant un ensemble de particules indiscernables [37, 38] où les propriétés des particules chargées sont caractérisées par des grandeurs moyennes. Le modèle est fondé sur la résolution des équations de continuité, du transfert de la quantité de mouvement et de l'énergie couplés à l'équation de Poisson. Dans certains cas plus complexes, la résolution du champ électromagnétique de manière auto-cohérente nécessite le couplage des équations de transport avec les équations de Maxwell. Il existe de nombreuses façons d'écrire ce système et de le résoudre. De plus, la solution est grandement dépendante des conditions aux limites du système, ainsi que des coefficients gouvernant les équations tels que les taux d'ionisation, les énergies seuils, les taux de collisions.

Modèle 2D En 1994, Stewart et *al* [38] ont développé un modèle fluide 2D pour un réacteur ICP. La chambre est cylindrique et les parois sont considérées conductrices et reliées à la masse. Ses dimensions sont $R = 15 \text{ cm}$ et $L = 6 \text{ cm}$. Les équations qui suivent décrivent la décharge plasma. Seuls les électrons et un type d'ions sont considérés. Ce formalisme néglige les états métastables et seule l'ionisation des atomes non excités est prise en compte. La résolution du système dans les zones constituant la gaine peut se faire en utilisant un espacement de grille non uniforme et plus réduit. Les ions sont considérés comme des isothermes et proches de la température des neutres. Leur mouvement est alors gouverné par les équations de continuité et de conservation de la vitesse :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla(n_i v_i) + R_{iz} \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial n_i v_i}{\partial t} = -\nabla(n_i v_i^2) + \frac{qEn_i}{m_i} - \frac{kT_i}{m_i} \nabla n_i - n_i v_{iN} v_i \quad (1.6)$$

où n_i est la densité des ions, v_i est la vitesse des ions, T_i est la température des ions, m_i est la masse des ions, v_{iN} est le taux de collision ion-neutre, E est le champ électrique, et R_{iz} est le taux d'ionisation en volume, dont le calcul est décrit plus bas. Les électrons sont considérés sans inertie, avec une vitesse nette résultant des mouvements de diffusion et de dérive. La répartition de la puissance ICP 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 :

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = -\nabla(\Gamma_e) + R_{iz} \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial (3n_e k \frac{T_e}{2})}{\partial t} = -\nabla Q_e - q\Gamma_e E + P_{ext} - P_{coll} \quad (1.8)$$

avec Γ_e le flux d'électrons et Q_e le flux d'énergie des électrons :

$$\Gamma_e = -n_e \mu_e E_e - \frac{1}{m_e v_{eN}} \nabla(n_e k T_e) \quad (1.9)$$

$$Q_e = \frac{5}{2} \Gamma_e k T_e - \frac{5}{2} \frac{n_e - e k T_e}{m_e v_{eN}} \nabla(k T_e) \quad (1.10)$$

n_e est la densité électronique, m_e est la masse de l'électron, μ_e est la mobilité, v_{eN} est la fréquence de collision électron/neutre, P_{ext} est la puissance externe appliquée, et P_{coll} est la perte de puissance en volume due aux collisions. Le taux d'ionisation R_{iz} est exprimé comme une fonction de la température électronique :

$$R_{iz} = n_e n_n \sigma_{iz} v_e \exp\left(\frac{\varepsilon_{iz}}{k T_e}\right) \text{ avec } v_e = \sqrt{\frac{8k T_e}{\pi m_e}} \quad (1.11)$$

v_e est la vitesse thermique moyenne et ε_{iz} est l'énergie seuil d'ionisation. La perte d'énergie des électrons due aux collisions en volume est supposée venir des processus d'ionisation, d'excitation aux niveaux résonnants et métastables, 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 nécessairement suivis par la suite. On peut alors exprimer les pertes collisionnelles en volume :

$$P_{coll} = n_e n_N \sum_j K_j \varepsilon_j \quad (1.12)$$

où ε_j est l'énergie perdue pour une collision de type j et $K_j = \frac{R_{iz}}{n_e n_n}$, à l'exception des collisions élastiques pour lesquelles :

$$K_{elas}(T_e) = \sigma_{elas} v_e \text{ et } \sigma_{elas} = \frac{2m_e}{m_n} kT_e \quad (1.13)$$

avec σ_{elas} la section efficace de collisions élastiques. Ces équations sont couplées à l'équation de Poisson liant la densité de charges au champ électrostatique :

$$\varepsilon_0 \nabla \phi = q(n_e - n_i) \quad (1.14)$$

La figure 1.6 présente les variations spatiales de la température et de la densité électronique, ainsi que des grandeurs R_{iz} et du potentiel plasma lors d'une décharge d'Ar. On observe que le maximum de température électronique correspond au maximum de taux d'ionisation et donc au maximum de densité électronique. Le potentiel plasma est un peu plus important à cet endroit.

La figure 1.7 présente les profils spatiaux obtenus par Bukowski et al [39] lors de la simulation d'un plasma de chlore pure dans les conditions suivantes $p = 20 \text{ mTorr}$ et 185 W . L'accord entre le modèle et l'expérience est très bon, aussi bien concernant le profil que l'aspect quantitatif.

Le maximum de densité électronique se situe à l'endroit du maximum du taux d'ionisation. La température électronique correspondante est presque maximum dans la zone centrale. Elle trouve un maximum situé entre le centre et les parois du réacteur. Nous pouvons interpréter que les électrons participant au processus d'ionisation ont moins d'énergie que les électrons ayant dérivé au-delà de la zone principale d'ionisation. En effet, les électrons, hors de la zone d'ionisation, ont absorbé de l'énergie sans la restituer par des processus d'ionisation. Enfin, le potentiel plasma est maximum à l'endroit correspondant

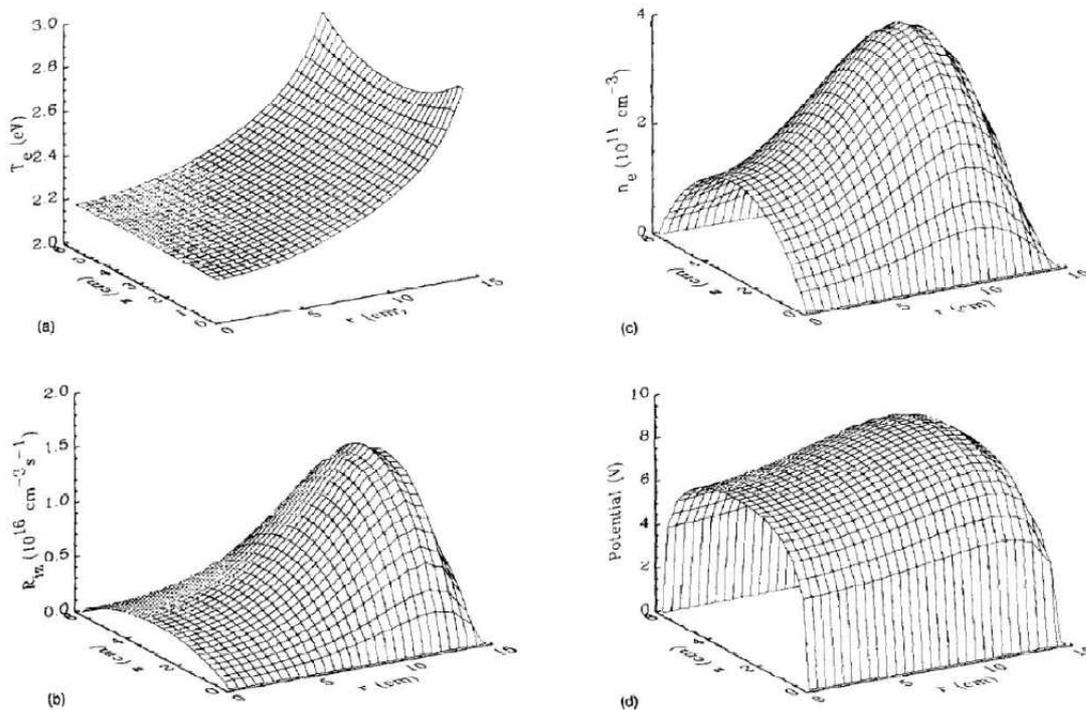


Figure 1.6 – Profils spatiaux simulés dans un réacteur ICP à 20 *mTorr* et 500 *W* en *Ar* pure, (a) température électronique, (b) densité électronique, (c) taux d’ionisation, (d) potentiel plasma [38]

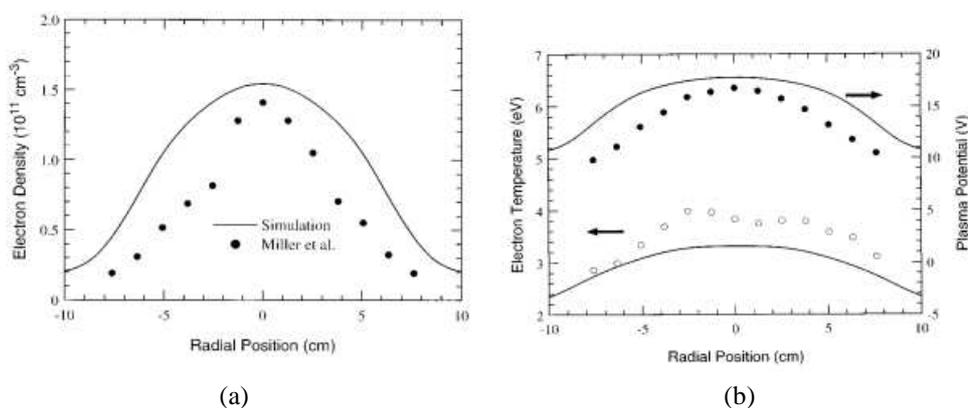


Figure 1.7 – (a) Profil radiale de la densité électronique radiale, (b) profil radiale de la température électronique et du potentiel plasma, avec $p = 20$ *mTorr* de chlore à 185 *W*, les symboles sont des mesures expérimentales faites par Miller et *al* [40] et les traits les profils donnés par la simulation [39].

au maximum d'ionisation et diminue progressivement ensuite, finissant par chuter aux abords des parois.

Conclusion

Les modèles fluides permettent une description 1D ou 2D (voire 3D) des phénomènes de transports lors d'une décharge plasma. Ces modèles sont basés sur une résolution numérique des équations de transports 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. Des modèles fluides couplés à des modèles cinétiques ont été développés. Le couplage n'est pas très fort ; 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 comme des données d'entrée¹. Les modèles fluides sont adaptés à la description de plasma à hautes pressions voire à pression atmosphérique. Leur précision et le temps de calcul sont dépendants de la finesse du maillage et de la méthode mathématique utilisée pour converger vers un résultat. Actuellement, les temps de calcul sont de quelques heures voire quelques jours selon la méthode de calcul utilisée.

Modèle PIC-MCC

La description du modèle PIC-MCC qui suit est tirée des recherches de Vahedi et *al* [41–44] de Surendra et *al* [45, 46] et de Birsall [47]. La méthode PIC (Particule In Cell) consiste à discrétiser l'espace en cellules appelées grilles. Le nombre de particules à modéliser pour représenter le plasma est donc grandement réduit. On résout l'équation de Poisson pour calculer la distribution spatiale du champ électrique. On intègre ensuite les équations de mouvement entre deux chocs (pas d'intégration Δt), et on résout ainsi le déplacement de chaque superparticule individuellement. 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 :

1. permettant de calculer localement la densité moyenne des espèces en présence dans le milieu (ions, neutres, électrons, ...)

$$\nabla\Psi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \Rightarrow \frac{\Psi_{i-1} - 2\Psi_i + \Psi_{i+1}}{\Delta x^2} = \frac{\rho_i}{\varepsilon} \quad (1.15)$$

$$m \frac{\vec{v}_{t+1} - \vec{v}_t}{\Delta t} = q\vec{E}_t \quad (1.16)$$

Ψ_i est le potentiel plasma, ρ_i la densité de charge au point i , E_t est le champ électrique, v_t la vitesse de la superparticule à l'instant t , et m la masse de la particule. Pour un modèle PIC à plus d'une dimension, l'équation du mouvement s'écrit :

$$m \frac{\vec{v}_{t+1} - \vec{v}_t}{\Delta t} = q(\vec{E}_t + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (1.17)$$

Les collisions sont traitées par la méthode Monte-Carlo en réalisant un tirage aléatoire dont les densités de probabilité dépendent des sections efficaces. Ce couplage est connu sous le nom de modèle PIC-MCC.

La méthode est relativement précise et permet de discriminer des paramètres physiques liés entre eux, et pour lesquels les autres modèles ont des difficultés à respecter l'indépendance. Contrairement aux autres modèles électriques présentés précédemment, le modèle PIC peut être utilisé pour toutes les gammes de paramètres physiques. Toutefois, la méthode reste très coûteuse en temps de calcul. De plus, les méthodes particulières nécessitent la connaissance de nombreuses données de base, en particulier les sections efficaces de collision, qui pour certains gaz sont méconnues. La figure 1.8 présente la séquence de résolution d'un modèle PIC.

Le modèle PIC-MCC du plasma d'Ar de Vahedi et al [41–43] a été comparé aux mesures effectuées par Godyak et al [48]. Les résultats de simulation sont donnés pour un plasma d'Ar créé entre deux électrodes planes séparées de 2 cm à 13.56 MHz, 100 mtorr et avec un courant de décharge de 2.56 mA/cm². De bons accords expérience/simulation ont été trouvés. Sur la figure 1.9, on peut voir la fonction de probabilité de l'énergie (EEPF) des électrons mesurée et celles calculées avec deux maxwelliennes différentes. On peut en déduire la forme bimaxwellienne de la distribution des vitesses dans le plasma d'Ar. La figure 1.10 a été obtenue par le modèle PIC-MCC de Takao et al [49] en argon pure, en simulant un réacteur ICP, dans les conditions suivantes $p = 500 \text{ mTorr}$, $f = 450 \text{ MHz}$,

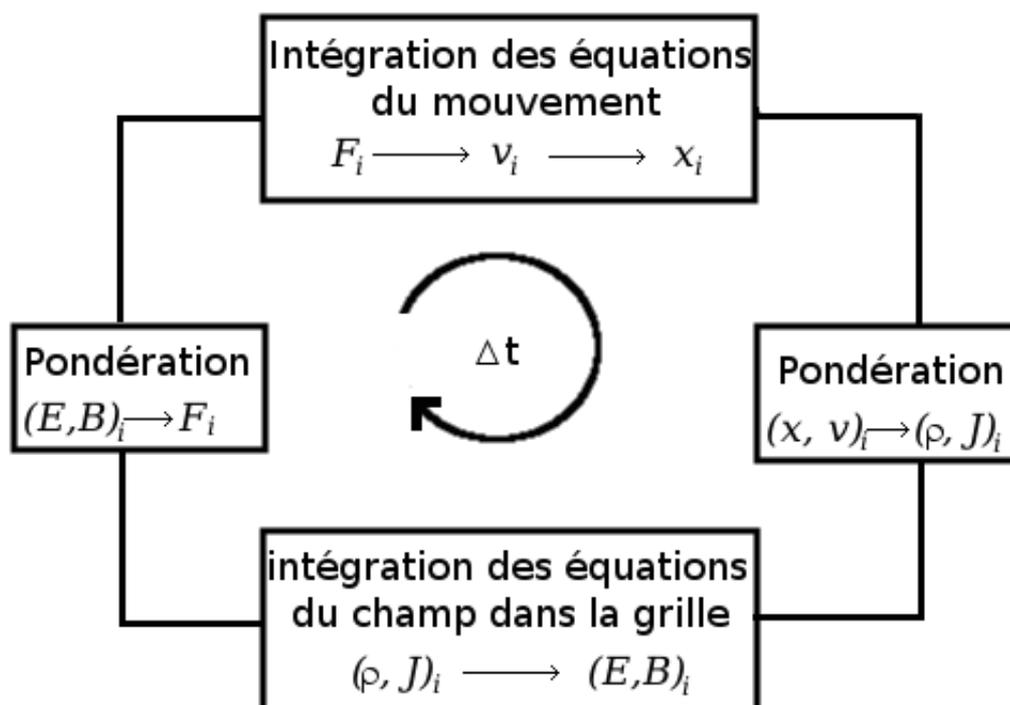


Figure 1.8 – Séquence de la résolution d'un modèle PIC [47].

$P_{rf} = 1.3 \text{ W}$. Le modèle représente bien la gaine qui se forme aux limites du réacteur plasma. En effet, on observe une baisse plus importante de la densité électronique que de la densité ionique aux abords des limites de l'espace de calcul.

Conclusion

Les modèles PIC-MCC permettent de simuler les phénomènes de transport des espèces chargées. Leur précision est dépendante de la taille du maillage ainsi que des schémas réactionnels pris en compte. L'approche PIC-MCC se prête bien aux conditions de basse pression. Cependant, malgré des astuces pour réduire les temps de calcul, la résolution des différentes collisions à chaque pas de temps reste très lente. 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.

Les données générées par les modèles de plasma peuvent être utilisées comme paramètres d'entrée pour les modèles de gravure. En effet, comme nous l'observons dans la

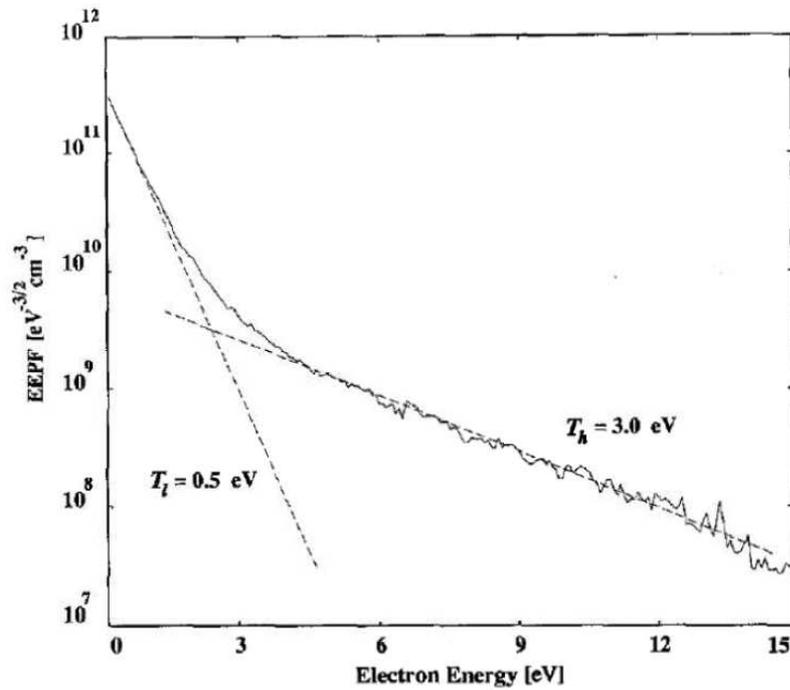


Figure 1.9 – EPPF simulée et mesurée pour une plasma d'Ar [43]

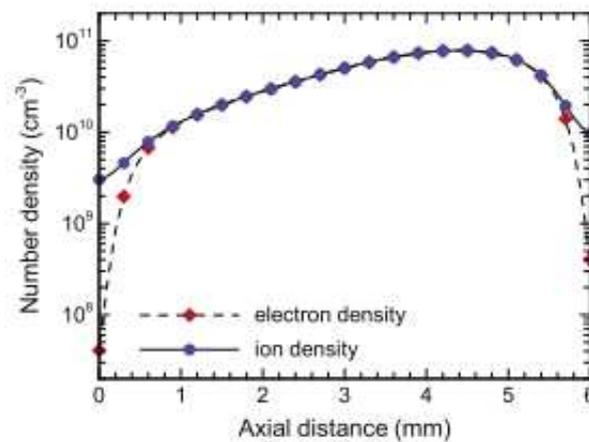


Figure 1.10 – Distribution axiale des densités électronique et ionique calculées par le modèle PIC-MCC dans le réacteur simulé par Takao et *al* [49].

suite, les paramètres plasma comme les flux d'espèces sont d'une importance capitale pour simuler les profils de gravure.

1.3.2 Modélisation de l'évolution de surface

La course à la miniaturisation des dispositifs électroniques, imposée par la feuille de route ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors), a fait émerger une nouvelle démarche d'optimisation des procédés de gravure. Il convient d'associer aux processus de type essai-erreur - qui reste très coûteux en temps et pécuniairement - des outils de modélisations et de simulations numériques. En effet, ces deux dernières décennies ont connu un progrès remarquable dans le développement de modèles de gravure par plasma.

Les premiers modèles de gravure développés par Mayer et Barker [50] et Zawaideh et Kim [51, 52] sont phénoménologiques. Ils ont permis de quantifier le phénomène de synergie ions-neutres mis en évidence par Coburn et *al*[14].

La présence du masque fait apparaître d'autres effets qui sont absents lors de la gravure en plein champ (effets d'ombrage des neutres et des ions, phénomènes de réflexion des ions et des neutres, redépôt des produits de gravure sur les flancs, passivation des flancs par différents processus chimiques, dépendance angulaire des processus de pulvérisation par des ions). La prédiction de la morphologie des motifs gravés à travers des masques nécessite de considérer l'ensemble de ces phénomènes. Ces dernières années, plusieurs algorithmes destinés au suivi de l'évolution spatio-temporelle des profils de gravure ont été développés.

Méthode Level-set

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

$$\frac{d\Phi}{dt} + \vec{\nabla} \Phi(\vec{r}, t) \cdot \vec{r} = 0 \quad (1.18)$$

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

$$\frac{d\Phi}{dt} + S(\vec{r}, t) |\vec{\nabla} \Phi(\vec{r}, t)| = 0 \quad (1.19)$$

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, 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 le matériau sous l'influence de la gravure.

La partie la plus complexe de cette méthode réside dans l'écriture de la fonction $S(\vec{r}, t)$ qui représente la vitesse de gravure locale. Cette fonction est paramétrée en fonction des flux d'espèces, et des conditions expérimentales. 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. La forme des flux de neutres et d'ions peut être déterminée à partir d'un modèle de gaine ou empiriquement. On calcule alors le flux arrivant à chaque point en fonction du flux direct des différentes espèces (dépendant de l'ombrage des zones). Dans le modèle utilisé par Ertl et al [53] le flux s'écrit de la manière suivante :

$$F_n(\vec{x}) = \int_P \Gamma_n^{src}(\vec{t}) \frac{vis(\vec{x}, \vec{x}') (-\vec{t} \cdot \vec{n})}{\|\vec{x} - \vec{x}'\|^2} dA' + \frac{1}{\pi} \int_S F_n(\vec{x}') (\vec{t} \cdot \vec{n}) (1 - \theta(\vec{x}')) \times \frac{vis(\vec{x}, \vec{x}') (-\vec{t} \cdot \vec{n})}{\|\vec{x} - \vec{x}'\|^2} dA' \quad (1.20)$$

Le flux de neutres arrivant $F_n(\vec{x})$ est égal au flux direct en fonction de la visibilité de ladite surface par rapport au flux de neutres (première intégrale) plus le flux réémis vers cette surface (deuxième intégrale). La fonction $vis(\vec{x}, \vec{x}')$ renvoie 0 ou 1 en fonction de la ligne de vue, θ est le coefficient de collage. Leur flux d'ions s'écrit plus simplement, car le coefficient de collage est considéré comme maximal ($\theta = 1$) :

$$F_i(\vec{x}) = \int_P \Gamma_i^{src}(\vec{t}) \frac{vis(\vec{x}, \vec{x}') (-\vec{t} \cdot \vec{n})}{\|\vec{x} - \vec{x}'\|^2} dA' \quad (1.21)$$

Les taux de gravure ou de dépôt sont de simples combinaisons linéaires des flux d'ions et de neutres :

$$R(\vec{x}) = \alpha F_i(\vec{x}) + \beta F_n(\vec{x}) \quad (1.22)$$

Les coefficients α et β dépendant du matériau impacté sont les paramètres principaux du simulateur. Il existe différentes techniques algorithmiques pour optimiser les temps de calcul des flux comme le ray-tracing utilisé dans [53]. Pour plus d'informations sur cette méthode de modélisation, une revue assez complète de la méthode level-set est effectuée par Adalsteinsson et al [54]. De nombreux modèles de gravure et de dépôt d'espèces ont été réalisés avec la méthode level-set. Pour illustrer cela, la figure 1.11 présente un résultat de Im et al [55]. Ce résultat montre l'effet de l'ouverture du motif sur la profondeur de gravure et la forme du profil. Il montre que plus l'ouverture du masque est importante, plus la profondeur atteinte est importante. De plus, plus l'ouverture est étroite, plus le fond du profil s'affine, créant, ainsi, une pente sur le flanc du matériau gravé. Cette pente est l'un des défauts indésirables présentés au début de l'état de l'art. Ceci illustre l'un des effets de la miniaturisation et la difficulté de diminuer les échelles de gravure.

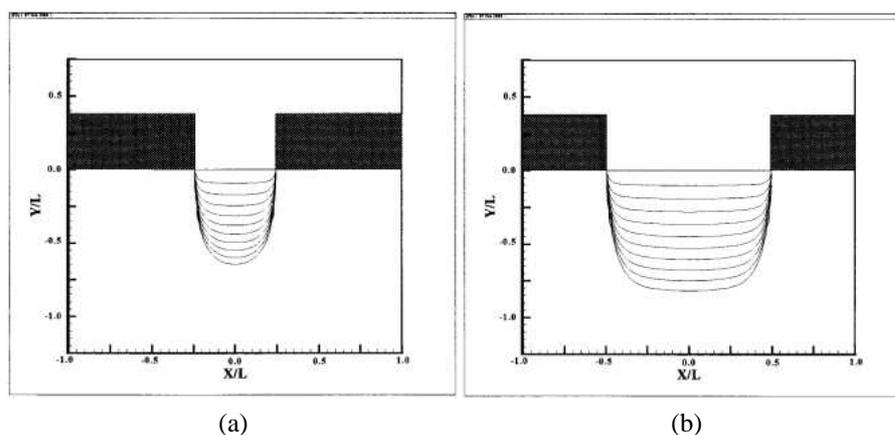


Figure 1.11 – Effet de l'ouverture du masque sur la profondeur de gravure et la forme du profil [55].

Conclusion

La méthode Level-set permet une mise en place rapide d'un simulateur de gravure 2D ou 3D nécessitant de faibles temps de calculs. Ceci en fait 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, d'interaction plasma-surface, importants pour 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 de développer un modèle prédictif précis à l'aide de cette méthode.

Méthode hydrodynamique

Cette méthode est décrite en détail dans la référence [56]. Elle s'inscrit dans le cadre de la gravure Ion Beam Etching (IBE). L'approche hydrodynamique est basée sur l'analogie entre l'évolution des surfaces hydrodynamiques et des interfaces gaz-solides [57, 58]. Cette méthode a été utilisée pour simuler les profils de gravure des matériaux III-V par procédé IBE [56]. Les motifs sont supposés infinis suivant l'axe y (Fig. 1.12). Suivant le milieu du motif, on a une symétrie du flux d'ions et du motif par rapport à z . Les calculs peuvent donc être réalisés uniquement sur la moitié de l'interface. Le modèle décrit le déplacement de l'interface gaz-solide. L'interface est décrite dans le temps par l'équation :

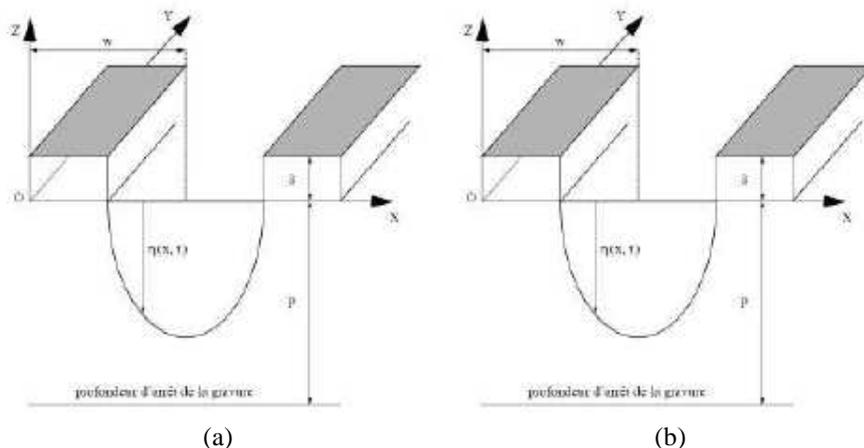


Figure 1.12 – Système de coordonnées et géométrie des motifs gravés [59].

$$F(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.23)$$

Où \vec{r} est le vecteur position d'un point de l'interface. Connaissant la fonction $F(\vec{r}, t)$ à l'instant t , l'équation de la surface devient à $t + \delta t$:

$$F(\vec{r} + \vec{V} \delta t, t + \delta t) = 0 \quad (1.24)$$

Le vecteur \vec{V} représente la vitesse de gravure locale qui dépend de la position de l'élément de surface. Un développement limité à l'ordre 1 de cette équation donne :

$$F(\vec{r} + t) + \frac{\partial F}{\partial t} dt + \vec{V} F \cdot d\vec{r} = 0 \quad (1.25)$$

La définition de l'interface permet de réduire cette dernière équation comme suit :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \vec{V} F \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \vec{V} F \cdot \vec{V} = \frac{\partial F}{\partial t} \|\vec{V} F\| \vec{n} \cdot \vec{V} = 0 \quad (1.26)$$

Le vecteur \vec{n} est le vecteur unitaire, normal à l'élément de surface. Au premier ordre, la fonction F suit une loi de conservation hyperbolique dans l'espace et le temps à l'instar des ondes de choc en hydrodynamique. Le modèle postule une vitesse de gravure proportionnelle au flux énergétique $\vec{\Gamma}_E$ des ions :

$$\vec{V} = k(\psi) \vec{\Gamma}_E = k(\psi) E \vec{\Gamma} \quad (1.27)$$

Comme les ions sont supposés monoénergétiques, leur énergie cinétique, notée E , peut être isolée et le flux énergétique se ramène au produit du flux d'ions $\vec{\Gamma}$ par l'énergie. Le facteur de proportionnalité k dépend du coefficient de pulvérisation et permet donc d'inclure dans le modèle l'influence de l'inclinaison locale ψ de la surface, du type d'ion et du type de substrat gravé. Le facteur k peut être ajusté en s'appuyant sur des données expérimentales sur les vitesses de gravure ou par des données de simulation du coefficient de pulvérisation issues du code TRIM [60].

La grille spatiale naturellement adaptée à la méthode des caractéristiques est une grille lagrangienne² qui suit l'interface dans son mouvement. Une grille fixe, dite eulérienne,

2. La grille spatiale est ici approchée par un polynôme d'ordre p passant par les n points définissant la surface. Cette interpolation peut être risquée et diverger comme le décrit le phénomène de Runge. Il faut prendre garde au lieu commun visant à penser qu'en augmentant le nombre de points n , le résultat sera plus proche de la réalité. En effet, le mathématicien Carle David Tolmé Runge montra qu'il existe des configurations où l'écart maximal entre la fonction et son interpolation augmente indéfiniment avec n .

conduirait à l'écriture d'un code plus complexe, car cela nécessiterait de chercher pour chaque point de l'interface, le point le plus proche appartenant à la grille et de forcer l'interface à passer par ce point de grille. Il faudrait aussi assurer la précision du déplacement en raffinant la grille localement. Le choix se porte donc sur une grille de type lagrangienne. La définition du maillage n'intervient donc qu'au départ, avant que l'interface ne commence à évoluer.

Le maillage est ensuite raffiné en fonction de l'écartement des points. Le maillage consiste à segmenter l'interface gaz/solide par des points, sur le masque et le substrat (fenêtre de gravure). Le motif est découpé en trois morceaux : le dessus du masque, sa tranche et la partie visible du substrat au fond de la fenêtre de gravure. Sur chaque morceau est défini un maillage avec un pas variable permettant un raffinement au niveau des endroits de forte variation du gradient de surface, par exemple, dans les bords à angle droit d'un masque idéal. Le maillage est construit à l'aide d'une suite géométrique qui assure une variation quasi exponentielle du pas selon l'indice des points. La raison de la suite est la même pour chaque morceau du motif, mais comme le nombre de points peut changer d'un morceau à un autre, le maillage est donc différent selon les morceaux.

L'approche hydrodynamique a été utilisée par L. Houlet dans le cadre de sa thèse [59]. Cette méthode fut utilisée pour la modélisation de la gravure IBE (Ion Beam Etching).

Sur la figure 1.13 sont superposés l'image MEB et le profil simulé. On peut observer un bon accord entre le modèle et l'expérience démontrant une bonne prédiction du modèle³. D'autre part, le modèle a permis de mettre en évidence le rôle de la dépendance angulaire du coefficient de pulvérisation sur l'apparition du trenching caractérisé par une sur gravure vers les coins de la structure.

Conclusion

La méthode hydrodynamique est un bon outil pour la prédiction de profil de gravure dans le cadre de gravures purement énergétiques telles que l'IBE. En effet ce modèle est basé uniquement sur l'apport énergétique des ions sur la surface. Il ne considère pas la chimie en présence. Cependant, il reste paramétrable en fonction des matériaux.

3. ou un bon paramétrage

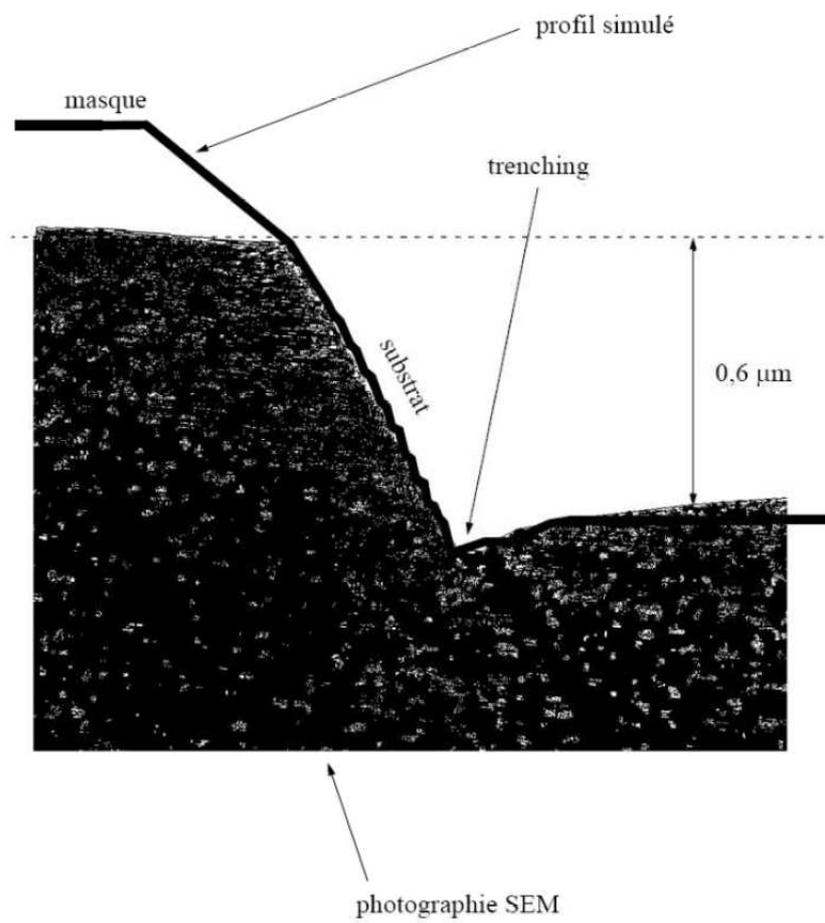


Figure 1.13 – Expérience et simulation d'une gravure IBE [59]

Algorithme de chaine (String algorithm)

L'algorithme de chaîne est une méthode géométrique qui permet de suivre, d'une façon phénoménologique, l'évolution spatio-temporelle du profil à graver. 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, ...). À 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. Dans cette approche, la direction selon y est aussi supposée infinie. Le modèle de gravure basé sur le concept de surface de Langmuir peut être étendu, cette fois-ci, 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 vus par dS_i . Le flux direct d'une espèce k est donné par [61] :

$$\Gamma_{i,dir}^k = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_{\Phi_a(\theta)}^{\Phi_b(\theta)} N^k v \cdot f^k(v, \theta) [\sin(\Psi_i) \sin(\theta \cos(\phi)) + \cos(\Psi_i) \cos(\theta)] v^2 \sin(\theta) dv \cdot d\theta \cdot d\phi \quad (1.28)$$

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 θ (f est indépendante de θ) et monoénergétique en vitesse. Les fonctions de distribution angulaire des ions sont la plupart du temps estimées à l'aide de modèle de gaine dans le cas de modèle de gravure par plasma. Cependant, dans le cas

des gravures IBE ou CAIBE, les fonctions de distribution angulaire et énergétique des ions peuvent être approchées par une loi gaussienne [61] :

$$f^{ion}(v, \theta) = \delta(v - v_{ion}) \cdot g(\theta) = \delta(v - v_{ion}) \cdot \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.29)$$

Où $\delta(v - v_{ion})$ est la distribution de dirac appliquée sur la vitesse des ions.

À l'intérieur de la structure gravée, le flux total 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 dans un modèle de gravure par plasma du mécanisme de réémission, nous devons réaliser en chaque point du profil de gravure, un bilan sur les flux de neutres. Le bilan sur les flux de neutres permet de déterminer le flux total de neutres sur chaque élément de surface. Le flux total de neutres s'exprime comme suit :

$$\Gamma_{i,total}^n = \Gamma_{i,direct}^n + \sum_{j \neq i} \int_{axe\ y} \int_{segment\ j} \Omega_{ij} P(P_j \bar{P}_i, \bar{n}_i) \Gamma_{j,total}^n R_j \frac{P_j \dot{P}_j \cdot \dot{n}_j}{r_{ij}} \frac{dl_j}{r_{ij}^2} dy \quad (1.30)$$

Le paramètre $\Omega_{ij} = \Omega_{ji}$ est le facteur de visibilité entre les éléments de surface i et j , distants de r_{ij} et situé aux points P_i et P_j respectivement. Le produit $\Gamma_{j,total}^n \cdot R_j$, 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 . $P(P_j \bar{P}_i, \bar{n}_i)$ 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 :

$$P(P_j \bar{P}_i, \bar{n}_i) = \frac{P_j \dot{P}_j \cdot \dot{n}_j}{\pi r_{ij}} = \frac{\cos(\alpha_i)}{\pi} \quad (1.31)$$

Si les cavités gravées sont des tranchées infinies le long de l'axe y , de plus, si toutes les propriétés du motif sont invariantes dans la direction de cet axe, alors, l'intégration est analytique le long de l'axe y . De plus, si la variation du flux total de neutres est négligeable le long d'un segment, le bilan des flux des neutres devient :

$$\Gamma_{i,direct}^n = \Gamma_{i,total}^n - \sum_{j \neq i} \Omega_{ij} \Gamma_{j,total}^n R_j \frac{\cos(\alpha_i) \cos(\alpha_j)}{2r_{ij}} \Delta l_j \quad (1.32)$$

La détermination du flux total de neutres à chaque point de l'interface pour chaque instant t_m revient à résoudre un système de N équations linéaires à N inconnues $\Gamma_{i,total}$, où N est le nombre total de points nodaux. L'expression de ce système est la suivante :

$$\begin{aligned} \Gamma_{i,direct}^n &= \sum_{j, \text{visibles}} A_{ij} \cdot \Gamma_{i,total}^n \\ A_{ij} &= 1 \text{ si } i = j \\ A_{ij} &= -R_j \frac{\cos(\alpha_i) \cos(\alpha_j)}{2r_{ij}} \cdot \Delta l_j \cdot \Omega_{ij} \text{ si } i \neq j \end{aligned} \quad (1.33)$$

Ce système peut être résolu par une méthode directe. Dans le cas d'une matrice diagonale dominante, on peut choisir la méthode de Crout avec une décomposition dite de LU ⁴. Les flux d'ions et de neutres étant calculés sur chaque élément de surface i , les vitesses de gravure locales sont déterminées en fonction de ces flux et en choisissant un modèle de physique de surface approprié (modèle de Langmuire, ...).

La figure 1.14 présente quelques comparaisons, entre simulations et expériences de gravure du $GaAs$ par procédé CAIBE en plasma Cl_2/Ar , obtenues par L. Elmonser [61]. On notera l'effet du Cl_2 et de la température du substrat sur l'évolution de la pente des flancs. L'augmentation du débit de Cl_2 et de la température de substrat permet d'améliorer l'anisotropie des structures de type ruban.

4. En algèbre linéaire, la décomposition LU est une méthode de décomposition d'une matrice comme produit d'une matrice triangulaire inférieure L et une matrice triangulaire supérieure U . Cette décomposition est utilisée en analyse numérique pour résoudre des systèmes d'équations linéaires.

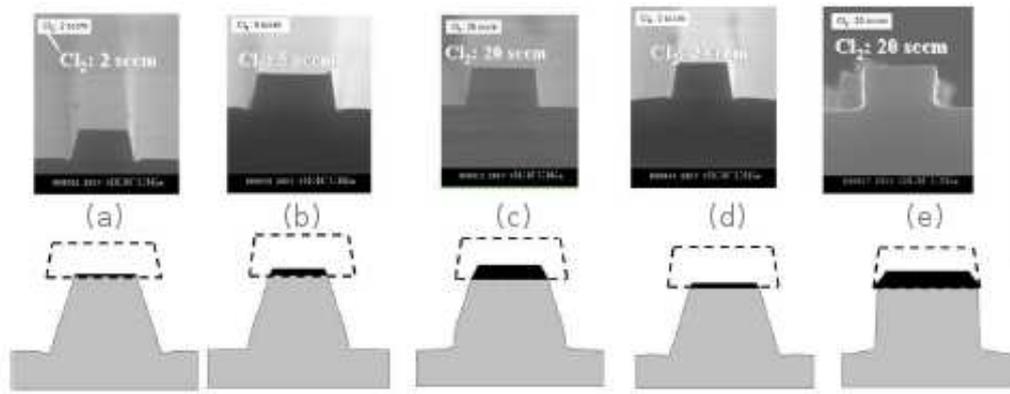


Figure 1.14 – Comparaison entre la simulation et l'expérience concernant la gravure du *GaAs* par plasma Cl_2/Ar [61]. $\Gamma_{ion} = 0.7 \text{ mA/cm}^2$, (a) $Q_{Cl_2} = 2 \text{ sccm}$, (b) 5 sccm , (c) 20 sccm pour $T_c = 43^\circ\text{C}$, (d) 2 sccm et (e) 20 sccm pour $T_c = 80^\circ\text{C}$. Les pointillés représentent les profils initiaux des masques.

Conclusion

L'algorithme de chaîne est un bon outil de simulation de l'évolution d'une surface. Cette méthode a été bien développée et peut être appliquée à tous les procédés de gravure. Le calcul de la vitesse de gravure locale en fonction des différents paramètres physiques et chimiques reste cependant un défi majeur pour la réalisation de modèles complexes.

Le simulateur de gravure de l'*InP*

Le simulateur de gravure de l'*InP*, développé dans le cadre de cette thèse, est composé de trois modules comme le montre la figure 1.15. En amont, le modèle de plasma calcule la densité électronique (n_e), la température électronique (T_e) et les flux des espèces neutres (Γ_n) et ionique (Γ_{ion+}). n_e et T_e sont les paramètres d'entrée pour le modèle de gaine. Γ_n et Γ_{ion+} sont les paramètres d'entrée pour le modèle de gravure. La valeur de ces paramètres est conditionnée par les paramètres machine comme la puissance source (P_{rf}), la pression dans le réacteur (p), le débit des espèces composants le gaz ($Q(gaz)$). Le modèle de gaine génère les fonctions de distribution en énergie (IEDF) et angulaire (IADF) des ions traversant la gaine et impactant la surface. Ces deux dernières sont combinées en une fonction, dépendant de l'énergie et de l'angle d'incidence des ions, qui est transmise au modèle de gravure. Enfin, le modèle de gravure nous apporte des informations sur l'évolution dans le temps du profil et de la vitesse de gravure, ainsi que de la compo-

sition chimique de la surface gravée. Ainsi, en reliant les trois modèles, nous construisons un simulateur de gravure. Cette approche qualifiée de multiéchelle permet de prédire les propriétés morphologiques et physiques des structures gravées en fonction des paramètres machine.

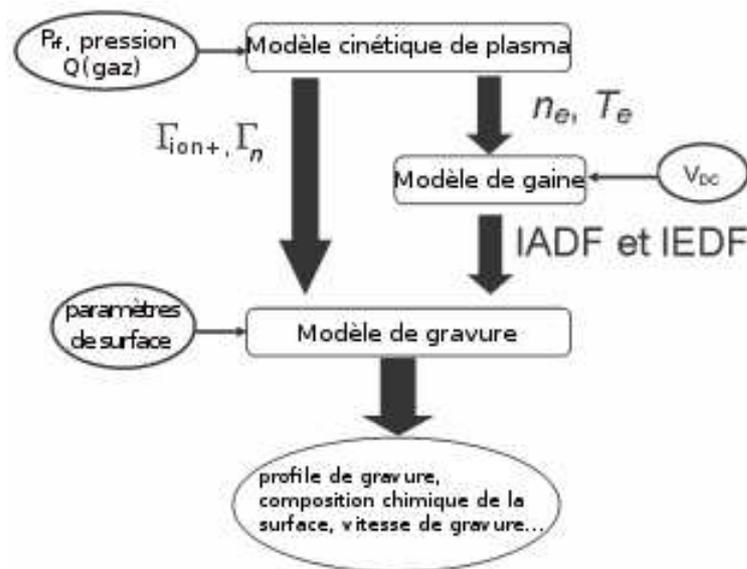


Figure 1.15 – Principe du simulateur de gravure développé durant ces travaux

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord décrit les principaux mécanismes d'interaction plasma-surface intervenant pendant les processus de gravure. Ceci afin d'introduire les notions fondamentales nécessaires à la compréhension de l'étude. Ensuite, nous avons décrit l'état de l'art portant sur le procédé de gravure de l'*InP* par plasma. Souvent, les études montrent l'impact de l'étape de gravure sur le fonctionnement des dispositifs. Cependant, elles n'expliquent pas toujours les phénomènes d'interactions prenant place lors du procédé de gravure. Afin de pallier ce déficit d'explication, nous avons évoqué la nécessité de modéliser les phénomènes physico-chimique dans le plasma et à l'interface entre le plasma et le matériau gravé.

Pour simuler le plasma, deux approches ont été présentées. La première approche consiste à considérer le plasma comme un fluide. Elle permet, en résolvant les équations de transport, de représenter le milieu en 1D, 2D voire 3D. Ces modèles se contentent souvent de

n'étudier que le transport des espèces chargées. Ils sont plus adaptés à la modélisation de plasma à haute pression. De plus, le temps de calcul pour converger vers une solution est long. Les modèles PIC-MCC permettent de simuler le transport des espèces chargées. Ils sont de type particulaire. Cette approche se prête bien aux décharges basse pression. Cependant, la méthode PIC-MCC reste très coûteuse en temps de calcul. Pour aboutir à un résultat plus rapidement, il est nécessaire de développer des modèles de décharge présentant un compromis entre temps de calcul et précision du schéma réactionnel et de la résolution spatiale.

Dans un second temps, nous avons présenté les principales approches développées ces dernières années concernant le déplacement des surfaces gravées. La première méthode présentée est la méthode Level-set. Cette méthode permet une mise en place rapide d'un simulateur de gravure 2D ou 3D. Malgré des temps de calcul courts, cette méthode ne permet pas une étude phénoménologique approfondie des interactions plasma-surface. Nous avons ensuite présenté la méthode hydrodynamique. Elle est adaptée à l'étude prédictive des profils de gravure sous faisceau d'ions (IBE). Les interactions chimiques sont difficiles à prendre en considération avec cette méthode. Le dernier algorithme présenté est l'algorithme de chaîne. Il peut considérer un nombre non négligeable de processus physico-chimiques de gravure. Cependant, la réalisation d'un modèle de gravure complexe reste difficile.

Enfin, l'approche multiéchelle, développée dans le cadre de cette thèse, est décrite. Elle est composée de trois modèles qui sont présentés dans les chapitres suivants. Les modélisations utilisées permettent une description physico-chimique assez complète de la gravure.

Chapitre 2

Modèle cinétique du plasma

Le modèle cinétique, que nous avons développé, est basé sur une approche globale (0D) qui consiste à calculer, à partir des équations de bilan de masse couplées à l'équation de bilan de puissance, des grandeurs moyennées dans l'espace. Ainsi, grâce à cette méthode, les densités et les flux des espèces neutres et chargées sont calculés en fonction des paramètres machine et de la géométrie du réacteur. Le calcul est effectué dans un temps très court, il prend en compte un schéma réactionnel très complet, comme nous pouvons l'observer dans le cas des deux mélanges de gaz étudiés $Cl_2/Ar/N_2$ et HBr/Ar .

2.1 Equations cinétiques

Le calcul des densités d'espèces neutres et ioniques s'appuie sur l'établissement des équations de bilan de masse. Ce bilan traduit que la variation temporelle de la densité d'une espèce dans le plasma est égale à la différence entre le taux d'apparition et de disparition de cette espèce.

2.1.1 Équation du bilan de masse

Cas des molécules mères

Les molécules mères sont celles qui sont injectées initialement dans le plasma. Ce sont par exemple Cl_2 , Ar et N_2 dans le cas d'un plasma $Cl_2/Ar/N_2$. Dans ce cas les équations cinétiques sont données par [62, 63] :

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} = & x_i \frac{Q}{V} - \sum_l k_{el}(T_e) n_i n_e + \sum_n k_{en}(T_e) n_m n_e \\ & - \sum_m k_{mi}(T) n_i n_m + \sum_{lm} k_{ml}(T) n_l n_m + \sum_l k_{sl} n_l - \frac{n_i}{\tau_R} \end{aligned} \quad (2.1)$$

où n_i est la densité d'espèce i . Le premier terme représente le terme source avec Q le débit total, V le volume et x_i la fraction de l'espèce i . Le second terme représente la somme des taux de disparition de l'espèce i par impact électronique où $k_l(T_e)$ est la constante cinétique associée à la réaction l qui dépend de la température électronique et n_e est la densité électronique. Le troisième terme représente la somme des termes de production de l'espèce i par impact électronique avec les espèces m où $k_n(T_e)$ est la constante cinétique associée à la réaction n . Le quatrième terme définit la somme des taux de perte en volume par réaction entre l'espèce i et l'espèce m . Le cinquième terme représente la somme des taux de production de l'espèce i par réaction entre les espèces l et les espèces m . Le sixième terme définit la somme des taux de production de l'espèce i à la surface du réacteur, k_{sl} étant la constante cinétique de surface qui dépend du coefficient de diffusion de l'espèce l vers les parois. Le dernier terme représente le terme de pompage avec τ_R le temps de résidence de l'espèce dans le réacteur.

Cas des molécules secondaires

Les équations cinétiques associées aux espèces secondaires sont obtenues de la même façon que dans l'équation 2.1, seul le terme source est absent de ce bilan :

$$\begin{aligned} \frac{dn_j}{dt} = & - \sum_l k_{el}(T_e) n_j n_e + \sum_n k_{en}(T_e) n_n n_e - \sum_m k_{mj}(T) n_j n_m \\ & + \sum_{lm} k_{ml}(T) n_l n_m + \sum_l k_{sl} n_l - \sum_j k_{sj} n_j - \frac{n_j}{\tau_R} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Équation de neutralité de charges

Cette équation supplémentaire est ajoutée aux équations cinétiques afin de déduire d'une manière auto-cohérente la densité électronique dans le plasma :

$$n_e + \sum n_{-,j} = \sum n_{+,j} \quad (2.3)$$

où $n_{-,j}$ et $n_{+,j}$ sont respectivement des densités d'ions négatifs et positifs.

2.1.2 Équation du bilan de puissance

La résolution, du système d'équations cinétiques, couplée à l'équation de neutralité de charges, nécessite la détermination des constantes cinétiques de réactions par impact électronique. Ces dernières dépendent de la température électronique. L'équation de bilan de puissance a donc pour rôle de clôturer numériquement le système d'équations et par conséquent de déduire, de manière auto-cohérente, la température électronique [64]) :

$$\frac{d\left(\frac{3}{2}qT_e n_e\right)}{dt} = \frac{\eta P_{rf}}{V} - (P_{ev} + P_{ew} + P_{iw}) \quad (2.4)$$

où q est la charge de l'électron, P_{rf} est la puissance rf couplée au réacteur, $\eta = 0.75$ est la proportion effective estimée de puissance absorbée par les électrons [65], P_{ev} représente la puissance perdue lors des processus de collision électrons-neutres, P_{ew} et P_{iw} sont respectivement les puissances perdues sur les parois par les électrons et les ions. P_{ev} est déterminée en considérant les différents processus de collision par impact électronique tandis que $P_{eiw} = P_{ew} + P_{iw}$ est calculé en considérant l'énergie moyenne perdue par ion et par électron impactant les parois du réacteur. Les équations suivantes présentent les expressions de P_{ev} et P_{eiw} :

$$P_{ev} = n_e \left(\sum_{j,i} \varepsilon_{j,(+,i)} k_{j,(+,i)} n_j + \sum_{j,l} \varepsilon_{jl} k_{jl} n_j \right) + \sum_j \frac{3kT_e m_e}{M_j} k_{j,el} n_j \quad (2.5)$$

$$P_{eiw} = \sum_j k s_j n_{+,j} (\varepsilon_{iw,j} + \varepsilon_{ew}) \quad (2.6)$$

les termes $\varepsilon_{j,(+,i)}$ et ε_{jl} sont respectivement les énergies de seuil d'ionisation et d'excitation des espèces j en espèces i ou l . M_j est la masse de l'espèce neutre j et m_e celle de l'électron. $\varepsilon_{iw,j}$ et ε_{ew} sont les énergies moyennes perdues respectivement par les ions et les électrons sur les parois du réacteur. Dans le modèle, on utilise les valeurs approchées $\varepsilon_{ew} = 2qT_e$ et $\varepsilon_{iw,j} = 6qT_e$. Pour résoudre les équations précédentes, il est nécessaire de pouvoir définir les constantes cinétiques de réaction. La partie suivante présente le formalisme utilisé dans notre modèle.

2.1.3 Calcul des constantes cinétiques de réaction

Le calcul des constantes cinétiques de réaction par impacte électronique nécessite la connaissance de la fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF) ainsi que de la section efficace de réaction. Les plasmas que nous avons étudiés sont des milieux hors équilibre thermodynamique où l'énergie moyenne des électrons est différente de celle des autres espèces. Dans cette étude, nous avons supposé que l'EEDF est maxwellienne. Dans ces conditions, les constantes de réaction, par impact électronique, sont déterminées à partir de l'équation suivante :

$$k(T_e) = \langle \sigma(\varepsilon) v \rangle = \int_0^\infty \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} \sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.7)$$

où $\sigma(\varepsilon)$ représente la section efficace qui est fonction de l'énergie cinétique des électrons ε , $f(\varepsilon)$ est l'EEDF considérée. Dans notre modèle, nous considérons une fonction maxwellienne définie comme suit :

$$f(\varepsilon) = \sqrt{\frac{8}{\pi m_e}} (qT_e)^{-3/2} \left(\varepsilon \times \exp\left(-\frac{\varepsilon}{qT_e}\right) \right) \quad (2.8)$$

Stricto sensu T_e est la température électronique moyenne exprimée en eV et ε une énergie cinétique supérieure ou égale à 0. Ainsi, pour chaque valeur de ε correspond un $f(\varepsilon)$ représentant la population d'électrons à cette énergie pour une valeur de T_e .

2.1.4 Constantes de réaction à la surface

Dans les plasmas froids destinés à la gravure des matériaux, les réactions des espèces ioniques et des espèces neutres à la surface du réacteur sont très importantes et ceci est d'autant plus vrai que la pression est faible. Ainsi, la fiabilité des résultats du modèle cinétique à basse pression, en termes de densité d'espèces, est conditionnée par une bonne description des réactions à la surface.

Taux de perte des ions sur les parois

La constante cinétique de perte des ions j sur les parois est définie par [66] :

$$ks_j = \mu_{B+,j} \frac{A_{eff}}{V} \quad (2.9)$$

où $\mu_{B+,j}$ est la vitesse de Bohm, A_{eff} la surface effective du réacteur qui est estimée comme suit [66] :

$$A_{eff} = 2\pi (R^2 h_{L,j} + RL h_{R,j}) \quad (2.10)$$

avec R le rayon du réacteur et L la longueur du réacteur ICP considéré, $h_{L,j}$ et $h_{R,j}$ étant respectivement le rapport longitudinal et radial de la densité des ions positifs au bord de la gaine sur la densité des ions dans le coeur du plasma. Conformément aux travaux précédents [64, 66–68], les rapports radiaux et longitudinaux sont définis de la façon suivante :

$$h_{L,j} = \frac{1 + 3\alpha/\gamma}{1 + \alpha} \frac{0.86}{\sqrt{\left(3 + \frac{L}{2\lambda} + \left(\frac{0.86L\mu_{B+,j}}{\pi D_a}\right)^2\right)}} \quad (2.11)$$

$$h_{R,j} = \frac{1 + 3\alpha/\gamma}{1 + \alpha} \frac{0.8}{\sqrt{\left(4 + \frac{R}{\lambda} + \left(\frac{0.8R\mu_{B+,j}}{\chi_{01} J_1(\chi_{01}) D_a}\right)^2\right)}} \quad (2.12)$$

Dans ces équations, α est le rapport moyen de la densité d'ions négatifs sur la densité d'électrons dans le plasma, γ est le rapport T_e sur la température ionique (T_i), D_a est le

coefficient de diffusion ambipolaire des ions, $J_1(\chi_{01})$ est la fonction de Bessel de premier ordre, $\chi_{01} = 2.405$, λ est le libre parcours moyen des ions. D'après la référence [69], on peut considérer que les ions quittent le plasma avec une vitesse proche de la vitesse de Bohm, les dimensions de notre réacteur étant grandes devant la longueur de Deby (λ_D). De plus, en considérant que les électrons et les ions négatifs sont en équilibre de Boltzmann, et en considérant la condition de neutralité, nous estimons la vitesse de Bohm modifiée en présence d'ions négatifs à l'entrée de la gaine [70] :

$$\mu_{B+,j} = \sqrt{\frac{qT_e(1 + \alpha_s)}{m_{j+}(1 + \alpha_s\gamma)}} \quad (2.13)$$

où m_{j+} est la masse de l'ion considéré, $\alpha_s = n_{is}/n_{es}$ est l'électronégativité au bord de la gaine. Si γ est assez important, alors $\alpha_s = 0.5 \times \alpha_b$, avec α_b l'électronégativité de la pré-gaine [65]. À basse pression, α_b est proche de α , donc, $\alpha_s \simeq 0.5 \times \alpha$. Nous admettons que tous les ions possèdent la même température, et ce, indépendamment de leur masse ou de leur charge. Efremov a proposé une formule pour estimer T_i [71]. Cette dernière a été utilisée dans une première étude [63]. Cependant, l'étude [72] montre que l'estimation est plus complexe et assujettie à de nombreux paramètres (masse de la particule, charge, ...). Il est donc difficile de spéculer sur le bien fondé d'une formule permettant d'estimer la température ionique. La dernière version du modèle ne comporte donc pas de variations de T_i dorénavant fixé à $T_i = 0,3 \text{ eV}$. Finalement, la dernière hypothèse consiste à considérer que tous les ions diffusant vers les parois du réacteur perdront leur charge. Nous décrivons le formalisme de diffusion vers les parois de ces derniers ci-après.

Taux de perte des neutres sur les parois

Le formalisme de diffusion décrit par la suite est une estimation étudiée par Chantry [73]. Cette formulation semi-empirique donne une estimation de la longueur de diffusion se rapprochant des valeurs réelles. Ceci, particulièrement lorsque l'un des deux termes au dénominateur de l'équation 2.14 est négligeable devant l'autre. Lorsque les deux termes sont comparables, une erreur allant de 4% à 8% au maximum dans un réacteur cylindrique est observée [73]. La constante cinétique de réaction des neutres à la surface se présente sous cette forme :

$$ks_I = \frac{D_{ia}}{\Lambda_0^2 + \frac{l_0 2D_{ia}}{v_{th}} \frac{2-\beta_i}{\beta_i}} \quad (2.14)$$

avec D_{ia} le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le gaz a . v_{th} est la vitesse thermique de l'espèce i , $l_0 = \frac{V}{S}$ est le rapport du volume sur la surface du réacteur et β_i est le coefficient de disparition de l'espèce considérée sur les parois du réacteur. Λ_0 , pour un réacteur cylindrique, est calculée par l'équation [74] :

$$\frac{1}{\Lambda_0} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2.405}{R}\right)^2 \quad (2.15)$$

La vitesse thermique des neutres est définie avec l'équation suivante :

$$v_{th} = \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi m_i}} \quad (2.16)$$

où m_i est la masse de l'espèce considérée, T la température des neutres et k_b la constante de Boltzmann. D_{ab} est définie en utilisant le formalisme de Chapman-Enskog [75] p526 :

$$D_{ab} = 0.018583 \times \frac{\sqrt{T^3/Mr}}{p\sigma_{ab}^2\Omega_{AB}} \quad (2.17)$$

où p est la pression, Mr la masse molaire réduite du système exprimée en $g.mol^{-1}$, σ_{ab} le paramètre de Léonard John's moyen du système qui est la somme des paramètres de Léonard John's de chaque espèce pondéré par le pourcentage de ces dernières dans le milieu et Ω_{AB} une fonction sans dimension de la température et du champ de potentiel intermoléculaire entre les particules dans le milieu [75]. Mr est calculée simplement comme suit :

$$Mr = \left(\sum_{i=1}^n m_i^{-1/2} z_i \right)^{-2} \quad (2.18)$$

où n est le nombre total d'espèces dans le plasma, et z_i la fraction de l'espèce calculée par rapport aux espèces neutres dans le plasma. Nous allons maintenant pouvoir nous concentrer sur les spécificités liées à chaque chimie.

2.2 Plasma $Cl_2/Ar/N_2$: schéma réactionnel et étude

Le premier plasma étudié sera le plasma $Cl_2/Ar/N_2$. Avant de présenter le schéma réactionnel, deux points sur le formalisme doivent être abordés. L'effet de la température des neutres et la valeur du coefficient de collage n'ont pas été traités pour ces espèces dans les généralités. Nous commencerons par traiter l'effet de la température des neutres. Ensuite, nous traiterons le problème du coefficient de collage. Nous présenterons ensuite le schéma réactionnel. Enfin, une comparaison des résultats du modèle avec ceux des expériences suivie d'une étude sur l'effet des paramètres machine sera effectuée.

2.2.1 Effet de la température du gaz

Lors d'une première étude, la température avait été fixée à 600K [63]. Au vu des conditions expérimentales de l'étude, nous n'étions pas loin de la valeur calculée par le formalisme décrit ci-après. Cependant, afin d'avoir un modèle plus précis, nous avons pu adapter la formule présentée dans la référence [65]. L'équation 2.19 est une version modifiée sous le logarithme par le rapport des volumes $\frac{V_D}{V}$, avec V_D le volume du réacteur de Donnelly dans la référence [76], et V le volume de notre réacteur. *In fine*, l'équation 2.19 permet, en prenant en compte la puissance injectée par unité de volume et non la puissance totale indépendamment du volume, d'estimer la température dans le réacteur de gravure pour le plasma $Cl_2/Ar/N_2$. Il serait hasardeux de l'utiliser pour d'autres gaz, car cette variation est dépendante des processus d'excitations et des quanta d'énergie propres à chaque espèce. Ainsi, avec des chimies différentes, nous pourrions observer une évolution différente en température. La température du gaz, dans le modèle $Cl_2/Ar/N_2$ est donc calculée comme suit :

$$T(p, P_{rf}) = 300 + s(p) \times \frac{\ln\left(\frac{\eta P_{rf} V_D}{P_{rf0} V}\right)}{\ln(40)} \quad (2.19)$$

où $P_{rf0} = 40 W$, et $s(p)$ une fonction empirique dépendante de la pression. Elle est définie comme suit :

$$s(p) = 1250(1 - \exp(-0.091 \times p)) + 400 \exp(-0.337 \times p) \quad (2.20)$$

avec p toujours exprimé en $mTorr$. Si la température calculée est inférieure à $300 K$, on la considère être égale à $300 K$ (qui est environ égale à une température extérieure de $20^\circ C$ soit $298,15 K$). Une connaissance plus précise de la température est ici nécessaire. En effet, les sections efficaces d'attachements dissociatifs du Cl_2 nous indiquent une réactivité plus importante aux niveaux vibrationnels supérieurs à $v = 0$ ($v = 1 - 3$) [77]. Comme il est bien connu que la température du gaz a une influence non négligeable sur la population des niveaux vibrationnels, on peut calculer la fraction du Cl_2 aux différents états excités en utilisant la statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$x(v = m) = x(v = 0) \exp\left(-\frac{q\Delta\epsilon}{kT}\right) \quad (2.21)$$

où $x(v = m)$ est la fraction du niveau vibrationnel du Cl_2 à l'état vibrationnel m dans la fraction du Cl_2 ($x(Cl_2)$) dans le gaz entrant dans le réacteur, ainsi avec $\sum_{m=0}^3 x(v = m) = x(Cl_2)$ la fraction totale du Cl_2 dans le plasma et $\Delta\epsilon$ la différence d'énergie entre le niveau $v = 0$ et le niveau $v = m$. L'intervalle d'énergie entre deux niveaux vibrationnels consécutifs est toujours constant et égal à $0.07 eV$ dans le cas du Cl_2 [78]. Ainsi, à $T = 600 K$, $x(v = 0) = 0.745$, $x(v = 1) = 0.192$, $x(v = 2) = 0.050$, $x(v = 3) = 0.013$. Conformément aux résultats de la référence [77], pour estimer les constantes cinétiques d'attachements dissociatifs du Cl_2 pour les niveaux vibrationnels $v = 1 - 3$, on multiplie la constante cinétique d'attachement dissociatif du $Cl_2(v = 0)$ respectivement par 4.1, 8.8 et 13.5 pour $v = 1, 2$ et 3.

2.2.2 Coefficient de disparition

Le second élément important qui influe sur le transport des espèces et sur la densité électronique est le coefficient de disparition de l'espèce à la surface du réacteur. Il est connu que le Cl réagit en deux étapes avant de se recombiner en Cl_2 [79]. Il réagit d'abord avec la surface, puis avec un autre atome de Cl , avant de désorber sous la forme du Cl_2 . On considère le même type de réaction entre les atomes d'azote et la surface. On admet aussi que les parois du réacteur, même après dépôt, se comportent comme des surfaces de Langmuir. Ainsi, lorsqu'un Cl ou un N s'adsorbe à la surface, il se recombine soit en Cl_2 ou en N_2 . L'élément est réémis dans le plasma. Les neutres excités ont un coefficient de

disparition égale à 1 qui correspond à un taux de désexcitation de 100%.

Dans notre première étude [63], le coefficient de disparition du chlore à la surface (β_{Cl}) avait été fixé à 0.04 après estimation dans la référence [80]. Plus récemment, pour améliorer le modèle, l'équation. 2.22 a été ajoutée permettant d'estimer ce coefficient et de le calculer de façon autocohérente [79, 81]. La composante (β_{T_w}) tient compte de la température des parois (T_w). Elle est déterminée pour l'aluminium anodisé (Eq. 2.23) [81]. Cependant, il a été montré que cette température varie peu lors d'une décharge ICP [79]. Ainsi, T_w est actuellement fixée à 300K dans le modèle. Si dans certaines conditions, la température est différente, cet effet peut désormais être considéré.

$$\beta_{Cl} = \beta_{T_w} \times 10^{-1.59 \times \exp(-1.81 \times n_{Cl}/n_{Cl_2})} \quad (2.22)$$

$$\beta_{T_w} = \frac{0.90}{1 + 5.4 \times 10^3 \exp(-(0.175q)/(T_w kb))} \quad (2.23)$$

Inversement, très peu de littérature existe sur le coefficient de disparition de l'azote sur l'aluminium anodisé. Comme l'azote est connu pour son faible taux de dissociation. Le coefficient β_N a été estimé afin de conserver un faible taux de dissociation de l'azote. Finalement, il est supposé constant et considéré égal à $\beta_N = 0.06$ après une phase de paramétrage.

2.2.3 Schéma réactionnel du plasma $Cl_2/Ar/N_2$

L'un des avantages des modèles globaux est la possibilité de prendre en compte un grand nombre d'espèces et de réactions. Dans cette optique, notre modèle prend en compte vingt-six espèces, dont cinq neutres, six ions et quinze métastables comme le montre le tableau 2.1.

Molécules neutres	Espèces excités	Ions
Cl_2, Cl, Ar, N_2, N	$M^*(a), Ar_m, Ar_r, Ar(4p), Cl_2(v=0-3),$ $Cl_2(1\Sigma u), Cl(3d), Cl(4p), Cl(4s), N_2(A),$ $N_2(a'), N_2(B), N_2(C), N(2P), N(2D), N(4S)$	$Cl_2^+, Cl^+, Ar^+, N_2^+, N^+, Cl^-$

(a) M^* est la notation générique des espèces excitées issu de l'espèce M à l'état fondamentale

Tableau 2.1 – Espèces considérées dans le modèle de plasma $Cl_2/Ar/N_2$ en plus des électrons

Les tableaux 2.2 à 2.4 décrivent les réactions par impact électronique et en volume des espèces Cl_2 , Ar et N_2 . Par exemple, le tableau 2.2 présente le schéma réactionnel du chlore. Les réactions par impact électronique sont les réactions R1 à R30. Les réactions R31 à R33 sont des réactions entre espèces chlorées. Il est à noter que les réactions R8 à R10 et R12, R13 ne rentrent en compte que dans le bilan énergétique. Les espèces ainsi formées ne sont pas considérées dans le modèle, leurs vitesses de désexcitation radiative étant inconnues.

le tableau 2.5 décrit le schéma réactionnel en volume entre les dérivés ioniques et neutres des différentes espèces. Le tableau 2.6 présente le schéma réactionnel des désexcitations radiatives des différentes espèces.

Le tableau 2.7 présente le schéma réactionnel de diffusion des espèces ioniques et neutres vers les parois. Pour les réactions R98, R100 et R103, les β_{M^*} correspondant sont égaux à 1. Il est aussi important d'explicitier les coefficients $(1 - \beta_M)$ associés aux espèces monoatomiques M^* dans les équations R101 et R102. Ils sont les complémentaires des coefficients de disparition de l'espèce neutre associée. En fait, nous considérons que le coefficient de disparition, des espèces monoatomiques M^* , correspondant à une réaction d'adsorption (physisorption puis chimisorption) sur les parois est le même que son homologue à l'état fondamental. Ainsi, les coefficients $1 - \beta_M$ des réactions R100 à R103 décrivent la désexcitation, de l'atome correspondant, sur les parois du réacteur. Ce dernier retourne dans le plasma à l'état désexcité sans s'adsorber sur la surface.

Réactions	seuils énergétique de réactions (eV)	coefficients de vitesse ($cm^3.s^{-1}$)	Références
R1 : $e + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow Cl_2^+ + 2e$	11.5	$2.96 \times 10^{-8} T_e^{-1.50} \exp(-\frac{35.81}{T_e} + \frac{47.4}{T_e^2} - \frac{43.9}{T_e^3})$	[82]p494
R2 : $e + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow Cl^+ + Cl + 2e$	12	$1.79 \times 10^{-7} \exp(-\frac{24.88}{T_e})$	[82]p503
R3 : $e + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow Cl^+ + Cl^- + e$	12	$3.45 \times 10^{-10} T_e^{0.13} \exp(-\frac{24.88}{T_e})$	[65]
R4 : $e + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow 2Cl + e$	3.4	$6.67 \times 10^{-8} T_e^{0.10} \exp(-\frac{8.67}{T_e})$	[82]p480
R5 : $e + Cl_{2(v=0)} \rightarrow Cl + Cl^-$	0	$7.96 \times 10^{-10} T_e^{-0.347} \exp(-\frac{2.802}{T_e} + \frac{0.769}{T_e^2} + \frac{0.083}{T_e^3})$	[77](a)
R6 : $e + Cl \rightarrow Cl^+ + 2e$	13.5	$(\frac{T_e}{12.96})^{1/2} \exp(-\frac{12.96}{T_e}) \times (1.419 \times 10^{-7} - 1.864 \times 10^{-8} \log(\frac{T_e}{12.96}) - 5.439 \times 10^{-8} \log(\frac{T_e}{12.96})^2 + 3.306 \times 10^{-8} \log(\frac{T_e}{12.96})^3 - 3.54 \times 10^{-9} \log(\frac{T_e}{12.96})^4 - 2.915 \times 10^{-8} \log(\frac{T_e}{12.96})^5)$	[66]
R7 : $e + Cl^- \rightarrow Cl + 2e$	3.4	$2.63 \times 10^{-8} \exp(-\frac{3.4}{T_e})$	[65]
R8 : $e + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow Cl_2(b3\Pi u) + e$	3.4	$6.13 \times 10^{-10} \exp(\frac{2.74}{T_e} - \frac{6.8}{T_e^2} + \frac{3.7}{T_e^3} - \frac{0.8}{T_e^4} + \frac{0.07}{T_e^5})$	[82]p475
R9 : $e + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow Cl_2(1\Pi u) + e$	5.25	$7.053 \times 10^{-9} \exp(-\frac{4.73}{T_e})$	[82]p475
R10 : $e + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow Cl_2(1\Pi g) + e$	6.86	$3.08 \times 10^{-9} \exp(-\frac{6.86}{T_e})$	[83]
R11 : $e + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow Cl_2(1\Sigma u) + e$	8.25	$2.12 \times 10^{-9} \exp(-\frac{11.16}{T_e})$	[83]
R12 : $e + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow Cl_2(3\Sigma u) + e$	6.8	$4.47 \times 10^{-7} \exp(-\frac{2.17}{T_e} + \frac{0.362}{T_e^2} - \frac{0.0196}{T_e^3})$	[83]
R13 : $e + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow Cl_2(3\Pi g) + e$	6.2	$1.99 \times 10^{-8} \exp(-\frac{10.06}{T_e})$	[83]
R14 : $e + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow Cl_{2(v=0-3)} + e$	elastic	$9.24 \times 10^{-9} \exp(-\frac{11.13}{T_e})$	[82]p498
R15 : $e + Cl \rightarrow Cl(3d) + e$	10.9	$1.6 \times 10^{-8} \exp(-\frac{10.29}{T_e})$	[82]p503
R16 : $e + Cl \rightarrow Cl(4d) + e$	12.41	$1.27 \times 10^{-8} \exp(-\frac{10.97}{T_e})$	[82]p503
R17 : $e + Cl \rightarrow Cl(4p) + e$	8.82	$5.22 \times 10^{-9} \exp(-\frac{11.12}{T_e})$	[82]p503
R18 : $e + Cl \rightarrow Cl(4s) + e$	8.82	$2.79 \times 10^{-9} \exp(-\frac{11.06}{T_e})$	[82]p503
R19 : $e + Cl \rightarrow Cl(5d) + e$	12.56	$5.84 \times 10^{-9} \exp(-\frac{5.10}{T_e})$	[82]p503
R20 : $e + Cl \rightarrow Cl(5p) + e$	12.56	$6.81 \times 10^{-9} \exp(-\frac{4.71}{T_e})$	[82]p503
R21 : $e + Cl_{2(v=1)} \rightarrow Cl + Cl^-$	0	$3.26 \times 10^{-9} T_e^{-0.374} \exp(-\frac{2.802}{T_e} + \frac{0.769}{T_e^2} + \frac{0.083}{T_e^3})$	[77](a)
R22 : $e + Cl_{2(v=2)} \rightarrow Cl + Cl^-$	0	$7.05 \times 10^{-9} T_e^{-0.374} \exp(-\frac{2.802}{T_e} + \frac{0.769}{T_e^2} + \frac{0.083}{T_e^3})$	[77](a)
R23 : $e + Cl_{2(v=3)} \rightarrow Cl + Cl^-$	0	$1.07 \times 10^{-8} T_e^{-0.374} \exp(-\frac{2.802}{T_e} + \frac{0.769}{T_e^2} + \frac{0.083}{T_e^3})$	[77](a)
R24 : $e + Cl_{2(v=1)} \rightarrow Cl_{2(v=2)} + e$	0.07	$1.04 \times 10^{-9} T_e^{-1.48} \exp(-\frac{0.73}{T_e})$	[65]
R25 : $e + Cl_{2(v=1)} \rightarrow Cl_{2(v=3)} + e$	0.14	$2.98 \times 10^{-10} T_e^{-1.48} \exp(-\frac{0.67}{T_e})$	[65]
R26 : $e + Cl_{2(v=2)} \rightarrow Cl_{2(v=3)} + e$	0.07	$1.04 \times 10^{-9} T_e^{-1.48} \exp(-\frac{0.73}{T_e})$	[65]
R27 : $e + Cl_{2(v=0)} \rightarrow Cl_{2(v=1)} + e$	0.07	$9 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[65]
R28 : $e + Cl_{2(v=0)} \rightarrow Cl_{2(v=2)} + e$	0.14	$4.35 \times 10^{-10} T_e^{-1.48} \exp(-\frac{0.76}{T_e})$	[65]
R29 : $e + Cl_{2(v=0)} \rightarrow Cl_{2(v=3)} + e$	0.21	$8.10 \times 10^{-11} T_e^{-1.48} \exp(-\frac{0.68}{T_e})$	[65]
R30 : $e + Cl_2^+ \rightarrow 2Cl$	0	$2.39 \times 10^{-11} T_e^{-1.49} \exp(-\frac{0.64}{T_e})$	[65]
R31 : $Cl^- + Cl_2^+ \rightarrow Cl + Cl_2$		$5 \times 10^{-8} (\frac{300}{T_e})^{0.5}$	[65]
R32 : $Cl^- + Cl^+ \rightarrow 2Cl$		$5 \times 10^{-8} (\frac{300}{T_e})^{0.5}$	[65]
R33 : $Cl_2 + Cl^+ \rightarrow Cl_2^+ + Cl$		5.4×10^{-10}	[65]

(a) Les constantes de vitesse d'attachement dissociatif, pour les produits $Cl_{2(v=1-3)}$, ont été obtenues en multipliant la constante de vitesse d'attachement dissociatif du $Cl_{2(v=0)}$ respectivement par 4.1, 8.8 et 13.5 [77].

Tableau 2.2 – Schéma réactionnel du chlore

Réactions	seuils énergétique de réactions (eV)	coefficients de vitesse ($cm^3.s^{-1}$)	Références
R34 : $e + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e$	15.8	$1.23 \times 10^{-7} \exp(-\frac{18.68}{T_e})$	[66]
R35 : $e + Ar \rightarrow Ar(4p) + e$	13.3	$8.91 \times 10^{-9} T_e^{-0.04} \exp(-\frac{14.18}{T_e})$	[84]
R36 : $e + Ar(4p) \rightarrow Ar^+ + 2e$	2.5	$1.09 \times 10^{-6} T_e^{0.29} \exp(-\frac{3.42}{T_e})$	[84]
R37 : $e_{cold} + Ar^* \rightarrow Ar + e_{hot}$	-11.7, -11.8 -13.3 (a)	2.0×10^{-9}	[66]
R38 : $e + Ar_r \rightarrow Ar_m + e$	-0.1	9.10×10^{-7}	[84]
R39 : $e + Ar_m \rightarrow Ar_r + e$	0.1	3.70×10^{-7}	[84]
R40 : $e + Ar_m \rightarrow Ar(4p) + e$	1.6	$2.39 \times 10^{-6} T_e^{-0.15} \exp(-\frac{1.82}{T_e})$	[84]
R41 : $e + Ar \rightarrow Ar_r + e$	11.8	$3.93 \times 10^{-9} T_e^{0.46} \exp(-\frac{12.09}{T_e})$	[84]
R42 : $e + Ar \rightarrow Ar_m + e$	11.7	$9.73 \times 10^{-10} T_e^{-0.07} \exp(-\frac{11.69}{T_e})$	[84]
R43 : $e + Ar_m \rightarrow Ar^+ + 2e$	4.1	$2.71 \times 10^{-7} T_e^{0.26} \exp(-\frac{4.59}{T_e})$	[84]
R44 : $e + Ar_r \rightarrow Ar^+ + 2e$	4.0	$2.7 \times 10^{-7} T_e^{0.29} \exp(-\frac{4.24}{T_e})$	[84]
R45 : $e + Ar \rightarrow Ar + e$	elastic	$2.5 \times 10^{-7} \exp(\frac{0.0607}{T_e} - \frac{12.30}{T_e^2} + \frac{14.2}{T_e^3} - \frac{4.26}{T_e^4})$	[66]
R46 : $2Ar_m \rightarrow 2Ar$		2.00×10^{-7}	[84]
R47 : $Ar_m + Ar \rightarrow 2Ar$		2.10×10^{-15}	[84]
R48 : $Ar_r + Ar_m \rightarrow Ar^+ + Ar + e$		2.10×10^{-9}	[84]
R49 : $2Ar(4p) \rightarrow Ar^+ + Ar + e$		5.00×10^{-10}	[84]
R50 : $2Ar_m \rightarrow Ar^+ + Ar + e$		6.40×10^{-10}	[84]

(a) Ces énergies correspondent aux énergies de relaxation à l'état fondamental des espèces Ar_m , Ar_r et $Ar(4p)$ respectivement, l'énergie étant transférée à l'électron lors du processus.

Tableau 2.3 – Schéma réactionnel de l'Argon

Réactions	seuils énergétique de réactions (eV)	coefficients de vitesse ($cm^3.s^{-1}$)	Références
R51 : $N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e$	15.6	$2.8 \times 10^{-8} \exp(-\frac{18.56}{T_e})$	[68]
R52 : $N_2 + e \rightarrow N(S) + N(D) + e$	9.76	$6.53 \times 10^{-8} \exp(-\frac{14.2}{T_e})$	[68]
R53 : $N_2 + e \rightarrow N^+ + N(S) + 2e$	18	$1.17 \times 10^{-8} \exp(-\frac{27.5}{T_e})$	[68]
R54 : $N_2^+ + e \rightarrow N(S) + N(D)$	0	$4.8 \times 10^{-7} \times (\frac{0.026}{T_e})^{0.5}$	[68]
R55 : $N(S) + e \rightarrow N^+ + 2e$	12.92	$5.6 \times 10^{-9} T_e^{0.77} \exp(-\frac{15.24}{T_e})$	[68]
R56 : $N(D) + e \rightarrow N^+ + 2e$	10.53	$1.7 \times 10^{-8} T_e^{0.5} \exp(-\frac{13.07}{T_e})$	[68]
R57 : $N(P) + e \rightarrow N^+ + 2e$	9.36	$9.4 \times 10^{-9} T_e^{0.67} \exp(-\frac{11.25}{T_e})$	[68]
R58 : $N(S) + e \rightarrow N(D) + e$	2.39	$2.74 \times 10^{-8} T_e^{-0.4} \exp(-\frac{3.35}{T_e})$	[68]
R59 : $N(S) + e \rightarrow N(P) + e$	3.56	$9.11 \times 10^{-8} T_e^{-0.45} \exp(-\frac{4.80}{T_e})$	[68]
R60 : $N(P) + e \rightarrow N(D) + e$	-1.17	$1.63 \times 10^{-8} T_e^{-0.17} \exp(-\frac{2.69}{T_e})$	[68]
R61 : $N(D) + e \rightarrow N(S) + e$	-2.39	$1.00 \times 10^{-8} T_e^{-0.36} \exp(-\frac{0.83}{T_e})$	[68]
R62 : $N(P) + e \rightarrow N(S) + e$	-3.56	$5.45 \times 10^{-9} T_e^{-0.41} \exp(-\frac{1.05}{T_e})$	[68]
R63 : $N_2 + e \rightarrow N_2(A) + e$	6.17	$1.22 \times 10^{-8} \exp(-\frac{7.34}{T_e})$	[68]
R64 : $N_2 + e \rightarrow N_2(B) + e$	7	$5.58 \times 10^{-9} \exp(-\frac{6.81}{T_e})$	[68]
R65 : $N_2 + e \rightarrow N_2(C) + e$	11	$6.42 \times 10^{-9} \exp(-\frac{9.87}{T_e})$	[68]
R66 : $N_2 + e \rightarrow N_2(a') + e$	6	$5.10 \times 10^{-9} \exp(-\frac{11.69}{T_e})$	[68]
R67 : $N_2(A) + e \rightarrow N_2^+ + 2e$	9.43	$8.30 \times 10^{-9} \exp(-\frac{12.84}{T_e})$	[68]
R68 : $N_2(B) + e \rightarrow N_2^+ + 2e$	8.6	$2.10 \times 10^{-8} \exp(-\frac{11.00}{T_e})$	[68]
R69 : $N_2(C) + e \rightarrow N_2^+ + 2e$	4.6	$9.17 \times 10^{-8} \exp(-\frac{6.67}{T_e})$	[68]
R70 : $N_2(a') + e \rightarrow N_2^+ + 2e$	9.6	$4.30 \times 10^{-8} \exp(-\frac{10.32}{T_e})$	[68]
R71 : $e + N_2 \rightarrow N_2 + e$	elastic	$1.22 \times 10^{-7} T_e^{0.29} \exp(-\frac{0.60}{T_e} + \frac{0.29}{T_e^2} - \frac{0.12}{T_e^3})$	[85]
R72 : $N(P) + N(D) \rightarrow N_2^+ + e$		3.0×10^{-12}	[68]

Tableau 2.4 – Schéma réactionnel de l'azote

Réactions	coefficients de vitesse ($cm^3.s^{-1}$)	Références
R87 : $Ar^+ + Cl^- \rightarrow Ar + Cl$	$5.00 \times 10^{-8} \times (\frac{300}{T})^{0.5}$	[84]
R88 : $Ar^+ + Cl \rightarrow Ar + Cl^+$	2.00×10^{-10}	[84]
R89 : $Ar^+ + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow Ar + Cl_2^+$	1.90×10^{-10}	[84]
R90 : $Ar^+ + Cl_{2(v=0-3)} \rightarrow Ar + Cl^+ + Cl$	5.7×10^{-10}	[84]
R91 : $Ar^+ + N_2 \rightarrow Ar + N_2^+$	$5.023 \times 10^{-10} T_i - 5.016^{-12}$	[86]
R92 : $Ar + N_2^+ \rightarrow Ar^+ + N_2$	$1.61 \times 10^{-9} T_i + 2.45^{-10}$	[86]
R93 : $N_2^+ + Cl_2 \rightarrow Cl_2^+ + N_2$	8×10^{-10}	[86]
R94 : $Ar_m + N_2 \rightarrow Ar + 2N(S)$	1.6×10^{-11}	[68]
R95 : $Ar_r + N_2 \rightarrow Ar + 2N(S)$	1.6×10^{-11}	[68]
R96 : $Cl_{2(v=0-3)} + Ar^* \rightarrow Ar + Cl_2^+ + e$	7.10×10^{-10}	[84]

Tableau 2.5 – schéma réactionnel inter-espèces, neutre-neutre, ion-neutre et ion-ion

Réactions	coefficients de vitesse (s^{-1})	Références
R73 : $Cl(4s) \rightarrow Cl + hv$	2.03×10^6	[87]
R74 : $Cl(4p) \rightarrow Cl + hv$	3.3×10^7	[87]
R75 : $Cl(3d) \rightarrow Cl + hv$	1.83×10^6	[87]
R76 : $Cl_2(1\Sigma u) \rightarrow Cl_2 + hv$	4.74×10^8	[88]
R77 : $Ar_r \rightarrow Ar + hv$	10^5	[84]
R78 : $Ar(4p) \rightarrow Ar + hv$	3.20×10^7	[84]
R79 : $Ar(4p) \rightarrow Ar_m + hv$	3.00×10^7	[84]
R80 : $N(P) \rightarrow N(D) + hv$	2.30×10^8	[89]
R81 : $N(P) \rightarrow N(S) + hv$	2.30×10^8	[89]
R82 : $N(D) \rightarrow N(S) + hv$	2.51×10^7	[89]
R83 : $N_2(B) \rightarrow N_2(A) + hv$	2.00×10^5	[64]
R84 : $N_2(C) \rightarrow N_2(B) + hv$	2.74×10^7	[64]
R85 : $N_2(a') \rightarrow N_2 + hv$	58	[90]
R86 : $N_2(A) \rightarrow N_2 + hv$	0.303	[91]

Tableau 2.6 – Schéma réactionnel des désexcitations radiatives

	Réactions	coefficients de vitesse (s^{-1})
R97 :	$(Cl \text{ or } Cl^*) + wall \rightarrow 1/2Cl_2$	$\frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab} (2-\beta_{Cl})}{v_{th}}}$
R98 :	$Ar^* + wall \rightarrow Ar$	$\frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab}}{v_{th}}}$
R99 :	$(N \text{ or } N^*) + wall \rightarrow 1/2N_2$	$\frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab} (2-\beta_N)}{v_{th}}}$
R100 :	$N_2^* + wall \rightarrow N_2$	$\frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab}}{v_{th}}}$
R101 :	$N^* + wall \rightarrow N$	$\frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab} (2-(1-\beta_N))}{(1-\beta_N) v_{th}}}$
R102 :	$Cl^* + wall \rightarrow Cl$	$\frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab} (2-(1-\beta_{Cl}))}{(1-\beta_{Cl}) v_{th}}}$
R103 :	$Cl_2^* + wall \rightarrow Cl_2$	$\frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab}}{v_{th}}}$
R104 :	$N^+ + wall \rightarrow N$	$2\mu_{(b+,j)} \left(\frac{hl}{L} + \frac{hr}{R} \right)$
R105 :	$N_2^+ + wall \rightarrow N_2$	$2\mu_{(b+,j)} \left(\frac{hl}{L} + \frac{hr}{R} \right)$
R106 :	$Ar^+ + wall \rightarrow Ar$	$2\mu_{(b+,j)} \left(\frac{hl}{L} + \frac{hr}{R} \right)$
R107 :	$Cl^+ + wall \rightarrow Cl$	$2\mu_{(b+,j)} \left(\frac{hl}{L} + \frac{hr}{R} \right)$
R108 :	$Cl_2^+ + wall \rightarrow Cl_2$	$2\mu_{(b+,j)} \left(\frac{hl}{L} + \frac{hr}{R} \right)$

Tableau 2.7 – Schéma réactionnel de diffusion des espèces vers la surface

2.2.4 Résultats et étude paramétrique

Dans la partie suivante nous comparons les résultats de la dernière version du modèle avec les mesures effectuées au sein du LPN dans le cadre du projet INCLINE et d'autres résultats de la littérature. Ensuite, une étude plus complète portant sur l'impact de l'ajout d'azote dans le mélange Cl_2/Ar est effectuée.

Comparaison des résultats du modèle avec l'expérience

La figure 2.1 compare les évolutions de n_e et T_e prédites par le modèle et mesurées. Les conditions expérimentales sont $Q(Cl_2/Ar/N_2) = (20/0/0) \text{ sccm}$, $P_{rf} = 400 \text{ W}$, $R = 16 \text{ cm}$ et $L = 12 \text{ cm}$. En ce qui concerne n_e , en deçà de 2 mTorr , l'évolution prévue par le modèle est différente de celle observée lors des mesures. Au-delà de 2 mTorr , on observe une tendance comparable entre le modèle et l'expérience. Un écart maximum inférieur à $9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ est observé à 2 mTorr pour la densité électronique. L'augmentation de n_e , déterminée par le modèle, pour une pression inférieure à 2 mTorr , s'explique par une forte dissociation du Cl_2 (voir Fig. 2.2). Sa densité dans le plasma étant faible vis-à-vis des autres espèces, cela défavorise la formation d'ions Cl^- , le nombre d'électrons en

mouvement dans le plasma devient donc plus important pour compenser la forte population d'ions positifs. Au-delà de 2 mTorr , la diminution de dissociation du Cl_2 , reliée à la baisse de T_e (réaction R4), favorise la réaction R5, donc la formation d'ions Cl^- . Finalement, la quantité d'ions Cl^- augmente rapidement à des pressions supérieures à 2 mTorr . Ainsi, pour compenser la neutralité du plasma, la densité d'électrons diminue dans le réacteur. La tendance observée pour T_e est comparable sur toute la gamme de pression. Une différence inférieure à 1 eV est observée. Cette diminution de T_e s'explique par le plus grand nombre de collisions subies par les électrons lors de l'augmentation de la pression. Ainsi, en moyenne, une plus grande quantité d'énergie est dissipée par les réactions de dissociation et d'ionisation. Donc, la température électronique moyenne diminue.

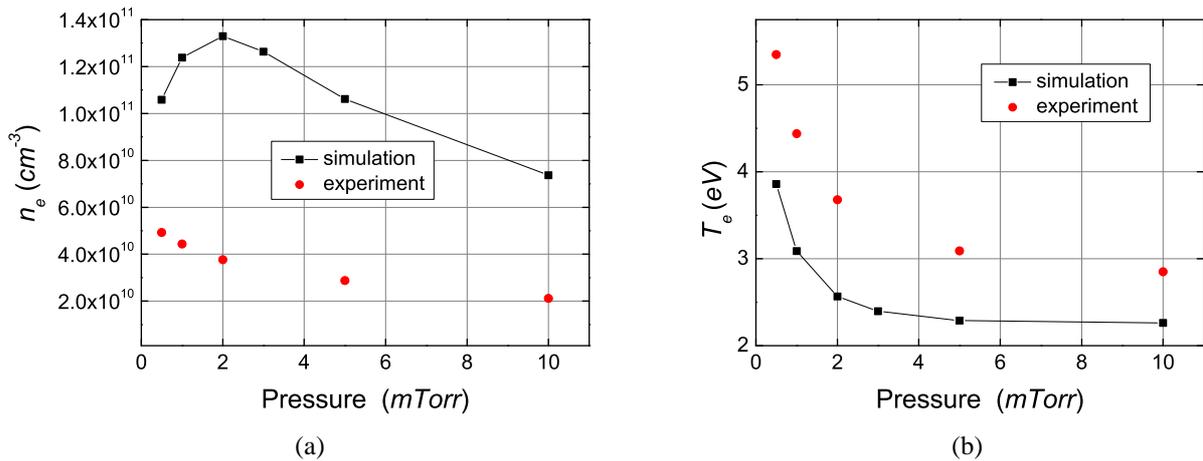


Figure 2.1 – Comparaison modèle-expérience en fonction de la pression avec $Q(\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{N}_2) = (20/0/0) \text{ sccm}$, $P_{rf} = 400 \text{ W}$, $R = 16 \text{ cm}$ et $L = 12 \text{ cm}$ (a) variation de n_e , (b) variation de T_e .

Les figures. 2.3 et 2.4 comparent les résultats de simulations à ceux de l'expérience concernant les évolutions de n_e et T_e en fonction de la puissance injectée dans le réacteur. Les conditions expérimentales sont $Q(\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{N}_2) = (16/4/0) \text{ sccm}$, $p = 1 \text{ mTorr}$ pour la figure 2.3 et $p = 5 \text{ mTorr}$ pour la figure 2.4. Les évolutions de n_e issues du modèle et des mesures sont proches. À 1 ou 5 mTorr , les valeurs de T_e données par le modèle ont environ 1 eV d'écart par rapport aux valeurs de T_e mesurées. À 1 mTorr , les évolutions de T_e simulées et mesurées sont comparables. Tandis qu'à 5 mTorr , T_e mesurée augmente légèrement, alors que celle issue du modèle reste constante. L'augmentation globale de n_e

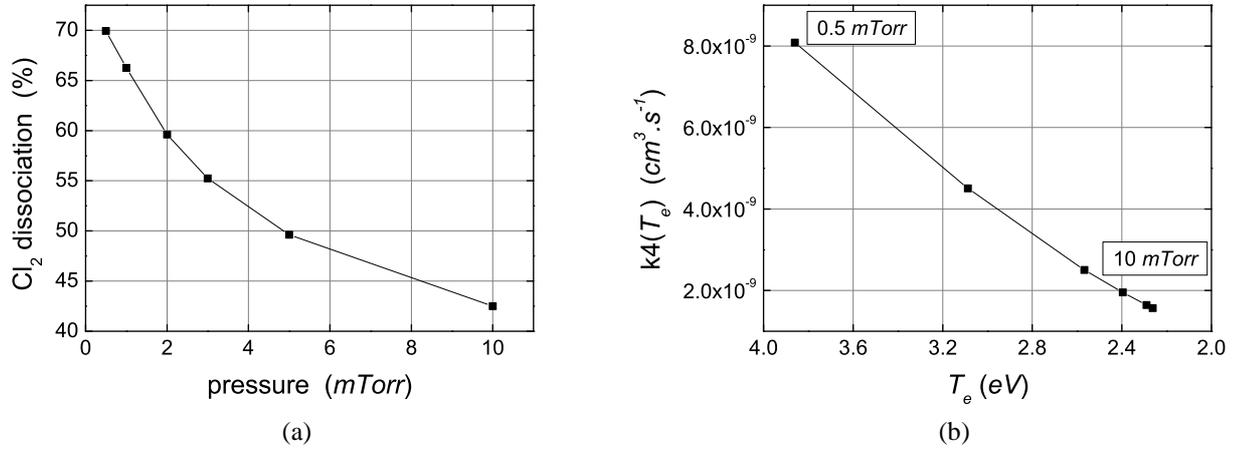


Figure 2.2 – Évolution du taux de dissociation du Cl_2 et de $k_4(T_e)$ en fonction respectivement de la pression et de T_e associée, (a) évolution de la dissociation du Cl_2 , (b) évolution du taux de $k_4(T_e)$.

est due à l'augmentation du taux d'ionisation avec l'augmentation de la puissance. Malgré l'augmentation de P_{rf} , la température électronique augmente peu ou pas. Ceci est lié à l'augmentation de la densité électronique. Cette augmentation implique un plus grand taux d'ionisations. Les réactions d'ionisation ont d'importantes énergies de seuil. De plus, la densité électronique augmentant, la quantité d'énergie supplémentaire apportée au plasma est répartie sur un nombre plus important d'électrons. Donc, d'une part, l'énergie est consommée par les réactions d'ionisations et d'autre part, elle est répartie entre un plus grand nombre d'électrons.

La figure 2.5 présente une comparaison entre notre modèle, le modèle de Thorsteinsson et *al* [65] et les mesures de Efremov et *al* [92]. Les valeurs des densités de chlore sont obtenues pour $Q(Cl_2/Ar) = 10/0$ sccm, $R = 10$ cm et $L = 8.5$ cm, et les valeurs de densités électroniques sont obtenues pour $Q(Cl_2/Ar) = 20/0$ sccm, $R = 15$ cm et $L = 14$ cm avec dans les deux cas $P_{rf} = 400$ W. Nous observons de très bons accords entre les trois jeux de données.

Nous avons donc observé que notre modèle surestime généralement la densité électronique et sous-estime la température électronique. Cependant, les comparaisons effectuées en plasma Cl_2 et Cl_2/Ar , entre notre modèle et les résultats expérimentaux, montrent des résultats satisfaisants. De plus, l'ultime comparaison en plasma Cl_2 entre notre modèle, le

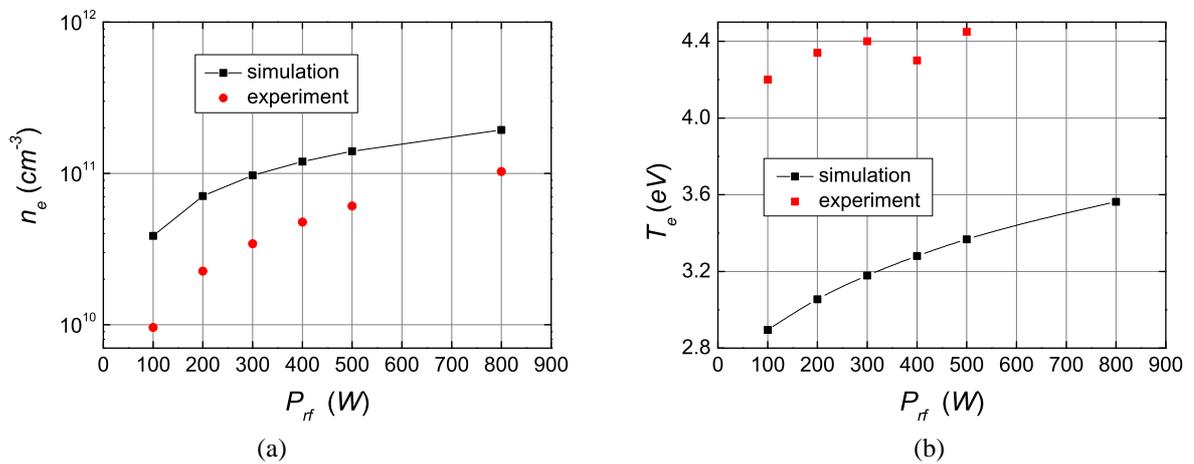


Figure 2.3 – (a) Évolution de n_e et (b) évolution de T_e en fonction de la puissance pour $p = 1 \text{ mTorr}$

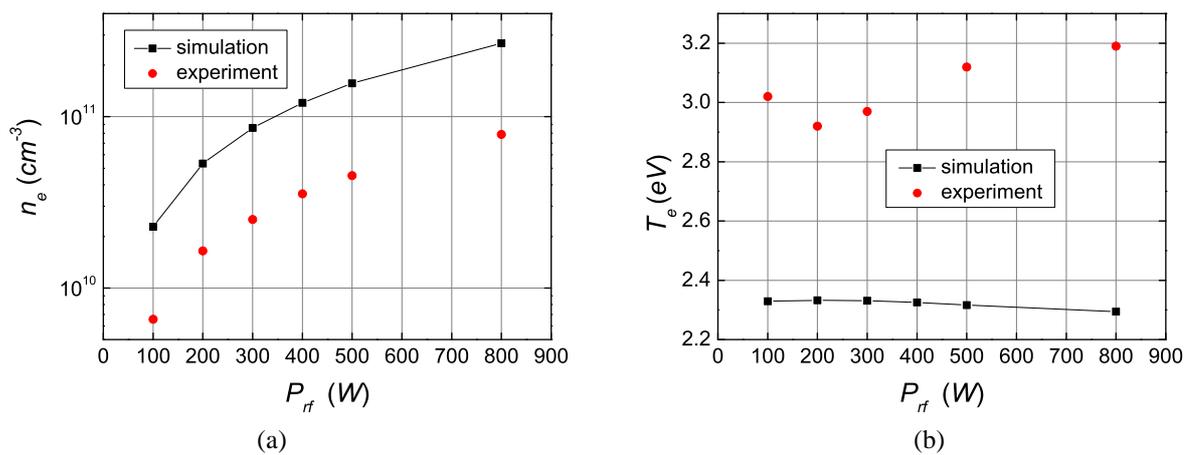


Figure 2.4 – (a) Évolution de n_e et (b) évolution de T_e en fonction de la puissance pour $p = 5 \text{ mTorr}$

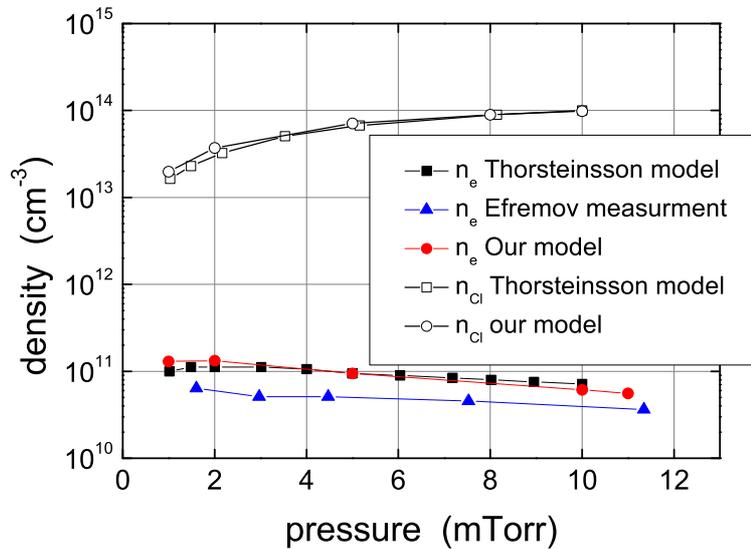


Figure 2.5 – Comparaison entre notre modèle de plasma et le modèle de Thorsteinsson et *al* [65] et les mesures de Efremov et *al* [92].

modèle de Thorsteinsson et *al* [65] et les mesures de Efremov et *al* [92], présente un bon accord entre les trois séries de données. Donc, en plasma Cl_2 et Cl_2/Ar , le modèle donne des résultats satisfaisants et utilisables comme paramètres d'entrées pour les modèles de gaine et de gravure.

Afin de tester le schéma réactionnel de l'azote, la figure 2.6 présente des comparaisons entre notre modèle de plasma et la littérature. Les conditions expérimentales de la figure 2.6a sont : $P_{rf} = 800 \text{ W}$, $Q(Cl_2) + Q(N_2) = 40 \text{ sccm}$ et $p = 15 \text{ mTorr}$ dans un réacteur de 15 cm de rayon et 14 cm de hauteur. Pour la figure 2.6b les conditions expérimentales sont : $P_{rf} = 600 \text{ W}$, $Q(Cl_2) + Q(N_2) = 40 \text{ sccm}$ et $p = 6 \text{ mTorr}$ dans un réacteur de 16 cm de rayon et 12.8 cm de hauteur. De $\%N_2 = 0\%$ jusqu'à 40% , une chute de la densité électronique est observée. Ensuite, pour $N_2 \geq 40\%$, n_e devient moins sensible aux variations de N_2 . De plus, des variations presque linéaires de T_e mesurée et simulée en fonction de $\%N_2$ sont observées. Donc, on peut noter le bon accord entre la simulation et l'expérience, les valeurs de n_e et T_e étant proches et ayant les mêmes évolutions que les valeurs mesurées.

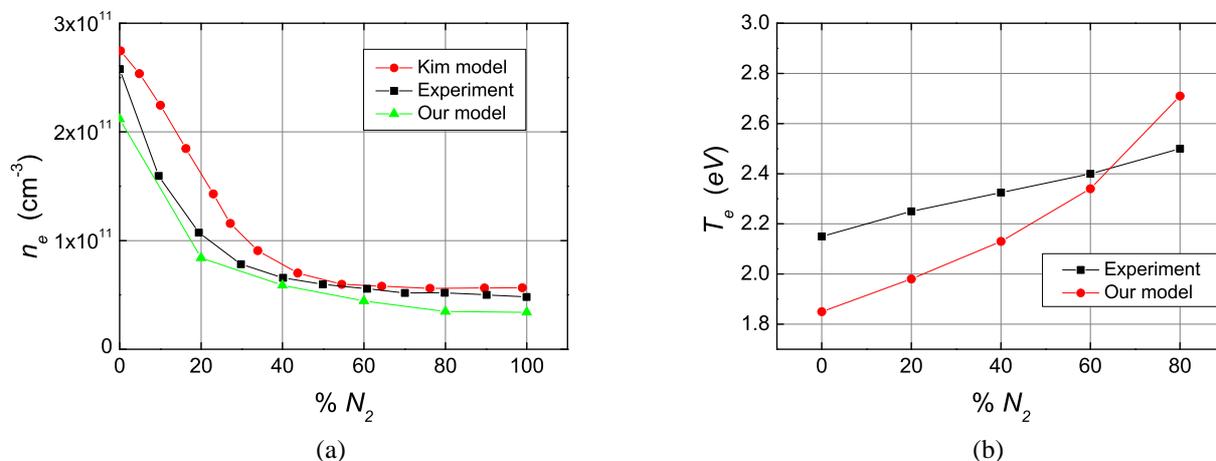


Figure 2.6 – (a) Variation de n_e et (b) variation de T_e en fonction de $\% N_2$ dans un plasma Cl_2/N_2 [93].

Effet de N_2 dans le plasma Cl_2/Ar

Nous allons maintenant pouvoir observer l'effet produit par l'ajout de N_2 dans un plasma Cl_2/Ar . Dans l'étude qui suit, les conditions expérimentales sont les suivantes, $p = 0.5 - 5$ mTorr, $Q(Ar) = 10$ sccm et $P_{rf} = 150$ W, les dimensions du réacteur étant $R = 16$ cm et $L = 12$ cm. La variation de N_2 sera faite au détriment du Cl_2 en maintenant $Q(Cl_2) + Q(N_2) = 10$ sccm. Donc, le pourcentage d'azote est exprimé par rapport à la quantité de Cl_2 restante comme suit $\% N_2 = 100 \times \frac{Q(N_2)}{Q(Cl_2) + Q(N_2)}$. La figure 2.7 présente l'évolution de n_e et T_e , prédite par le modèle, en fonction de l'augmentation de la proportion de N_2 pour des pressions allant de 0.5-5 mTorr. une décroissance de n_e est observée quand le pourcentage de N_2 augmente dans le mélange gazeux. Inversement, T_e augmente avec le pourcentage de N_2 . Ces évolutions s'expliquent par les valeurs des constantes d'ionisation par impact électronique (R1-3, R6 pour Cl_2 et R51, R53, R55-57, R67-70 pour N_2). Ces dernières sont plus élevées pour le Cl_2 que pour le N_2 , ce qui s'explique physiquement par la faible valeur des énergies de seuil pour les éléments appartenant à la chimie du chlore comparé à ceux de la chimie de l'azote, particulièrement, les constantes R1 à R3 pour le chlore et R51 et R53 pour l'azote. Cet effet contribue à la baisse de n_e et donc à l'augmentation de T_e comme l'a montré l'expérience (Fig. 2.6). De plus, pour une valeur donnée de la proportion de N_2 , la diminution de n_e avec la pression est observée pour $N_2 \geq 40\%$. En dessous de cette valeur, n_e atteint un maximum puis diminue avec la pression. Il est aussi

très intéressant d'étudier l'évolution de l'électronégativité en fonction de l'augmentation de $\%N_2$.

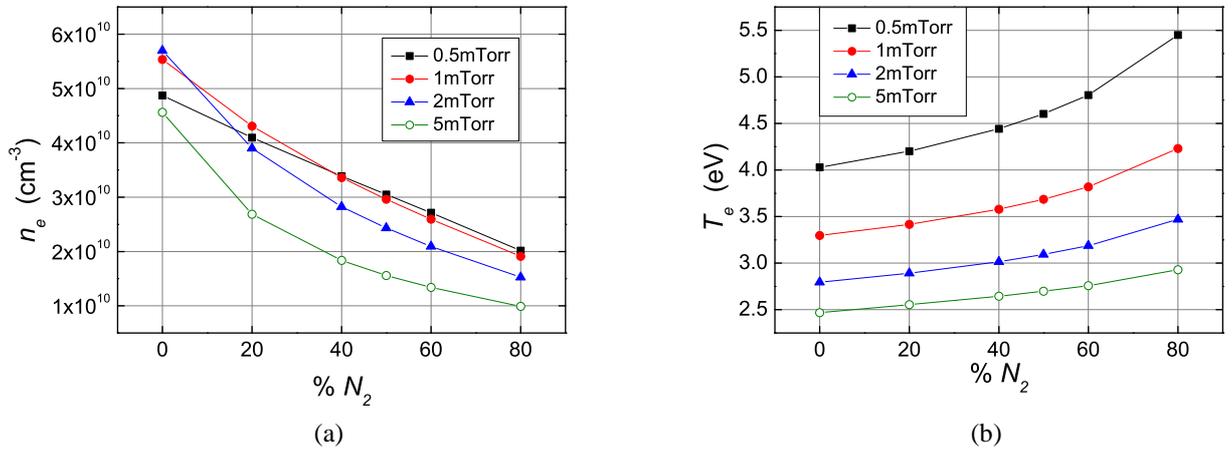


Figure 2.7 – Evolution des paramètres n_e et T_e avec le pourcentage de N_2 , (a) n_e , (b) T_e

L'un des critères pour suivre l'électronégativité est de suivre le rapport $\alpha = \frac{n_{Cl^-}}{n_e}$. Il est important de rappeler que seul Cl^- est considéré comme ion négatif dans notre modèle (voir Tab. 2.1). La figure 2.8 montre l'évolution de l'électronégativité en fonction de la proportion de N_2 pour différentes valeurs de pressions. Pour les pressions considérées, α atteint une valeur maximum pour $\%N_2 \simeq 50\%$. Les variations sont plus marquées quand la pression augmente. Afin d'analyser le phénomène plus en détail, la figure 2.9 présente l'évolution des espèces chargées en fonction de $\%N_2$ pour une pression de 5 mTorr. Les densités d'ions positifs et négatifs diminuent tout comme la densité électronique quand le pourcentage de N_2 augmente. La diminution de n_{Cl^-} est liée exclusivement à la diminution, dans le milieu, des densités d'espèces participant à la réaction d'attachement dissociatif (R5) à savoir n_{Cl_2} et n_e . En effet, le processus d'attachement dissociatif (k_5), augmente quand T_e augmente, donc, quand le $\%N_2$ augmente (Fig. 2.10). Donc, pour $\%N_2 \leq 50\%$, l'importante réduction de n_e relativement à n_{Cl^-} conduit à l'augmentation de α . Pour $\%N_2 \geq 50\%$, une diminution plus importante de n_{Cl^-} comparée à celle de n_e est observée, conduisant à une diminution de α .

La figure 2.11 présente l'évolution de la dissociation des espèces Cl_2 et N_2 en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma (voir Eq. 2.24). Les pourcentages sont calculés comme suit :

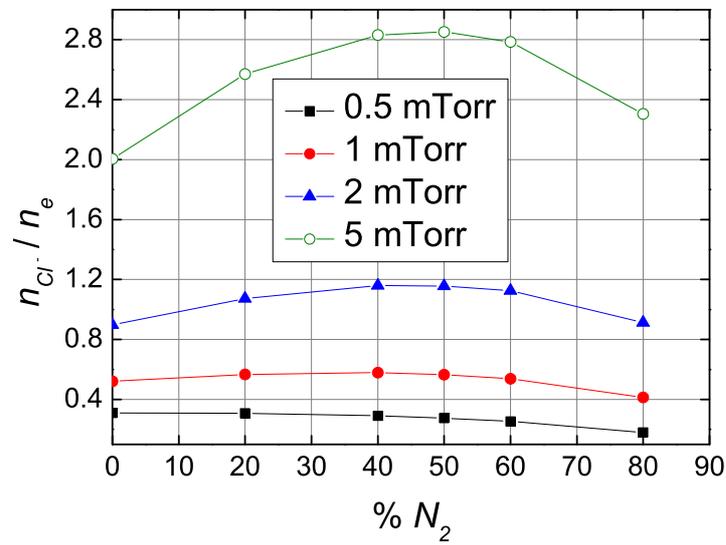


Figure 2.8 – Electronégativité α en fonction de % N_2 pour $p = 0.5 - 5$ mTorr

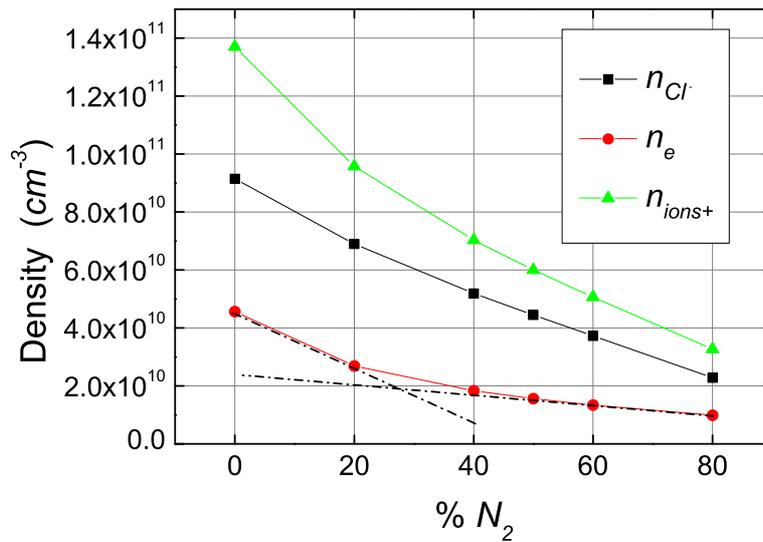


Figure 2.9 – Évolution des espèces chargées en fonction de % N_2 à 1 mTorr

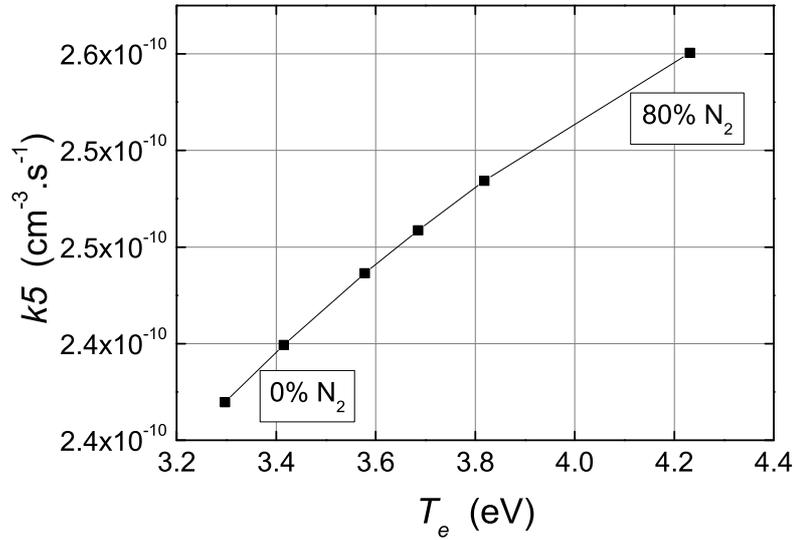


Figure 2.10 – Evolution de l'attachement dissociatif k_5 en fonction de T_e à $p = 1 \text{ mTorr}$

$$\%disso(j) = 100 \times \left(1 - \frac{n_j}{x_j n_0} \right) \quad (2.24)$$

où x_j est la fraction de l'espèce j dans la phase de gaz précurseurs ($j = Cl_2$ ou N_2) et n_0 est la densité initiale totale de particules calculée en fonction de p et de T en utilisant la loi des gaz parfaits : $n_0 = \frac{p}{kT}$, où k est la constante de Boltzman, $n_0 = 9.531 \times 10^{18} \frac{p}{T}$ avec p en $mTorr$. La figure 2.11 montre que la dissociation du Cl_2 est plus prononcée que celle de N_2 . Le pourcentage de dissociation du Cl_2 diminue de 53% à 43% quand % N_2 varie de 0 à 80%, tandis que, le pourcentage de dissociation de N_2 présente un minimum à 50%. Afin d'analyser en détail ces tendances, la figure 2.12 présente les produits $kdiss(Cl_2) \times n_e$ et $kdiss(N_2) \times n_e$ en fonction de T_e . Ils représentent les fréquences de dissociation. $kdiss(Cl_2)$ est la somme des constantes cinétiques de dissociation du Cl_2 par impact électronique et est décrite par :

$$kdiss(Cl_2) = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 \quad (2.25)$$

Sur la figure 2.12a, le terme $kdiss(Cl_2) \times n_e$ décroît en continu pour les différentes températures électroniques associés aux valeurs de % N_2 de 0% à 80%. Ainsi, cette diminution est bien corrélée avec la diminution de % $disso(Cl_2)$ observée lors de l'augmentation de la

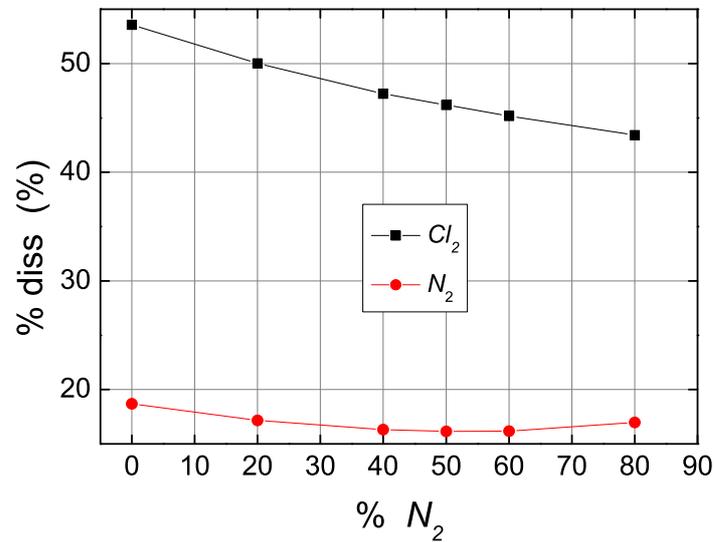


Figure 2.11 – Pourcentage de dissociation du Cl_2 et N_2 en fonction de $\%N_2$

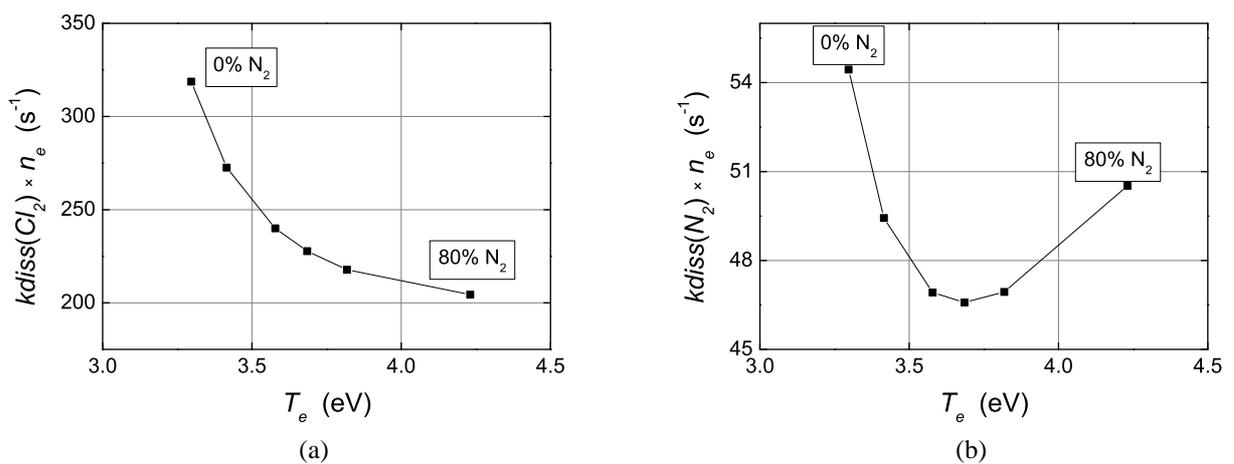


Figure 2.12 – Fréquences de dissociation du Cl_2 et de N_2 , (a) $k_{diss}(Cl_2) \times n_e$ et (b) $k_{diss}(N_2) \times n_e$

fraction de N_2 . $kdiss(N_2)$, représenté par la somme de trois constantes prépondérantes pour la dissociation de l'azote, est défini par :

$$kdiss(N_2) = k51 + k52 + k53 \quad (2.26)$$

Sur la figure 2.12b le produit $kdiss(N_2) \times n_e$ passe par un minimum à $T_e = 3.69 \text{ eV}$ correspondant à $\%N_2 \simeq 50\%$. La diminution du produit $kdiss(N_2) \times n_e$ pour une variation de $\%N_2$ allant de 0 à 50% est due à la chute de n_e . Tandis que, l'augmentation de ce produit au-delà de 50% de N_2 est liée à une augmentation du terme $kdiss(N_2)$, cette dernière compense la diminution de n_e sur cet intervalle. Les constantes cinétiques de dissociation associées sont sensibles aux variations de T_e sur l'intervalle $3.68 \leq T_e \leq 4.25 \text{ eV}$. Finalement, les variations du taux de dissociations de N_2 (Fig. 2.11) sont congrûment corrélés aux variations du produit $kdiss(N_2) \times n_e$ (Fig. 2.12b).

La figure 2.13 présente les variations des densités d'espèces à l'état métastable en fonction du pourcentage de N_2 .

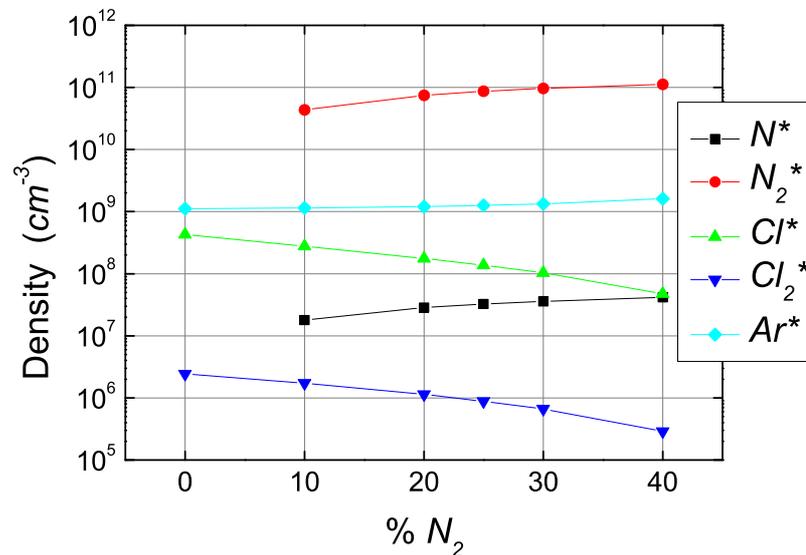


Figure 2.13 – Variation de la densité des neutres métastables quand $\%N_2$ varie à $p = 1 \text{ mTorr}$

On observe une plus grande valeur de la densité des espèces N_2^* représentant la somme de tous les états métastables de l'azote. Cela est relié à la faible vitesse de désexcitation des espèces $N_2(A)$ et $N_2(a')$, ce qui implique une plus grande population de ces espèces com-

parée à $N_2(B)$ et $N_2(C)$ (Fig. 2.14). La figure 2.15 montre la comparaison entre la densité de N_2^* et la densité des neutres à l'état fondamental présents dans le plasma. Les résultats des simulations montrent que les espèces métastables de N_2 ne sont pas négligeables. En effet, la somme de leurs densités est dans certaines conditions moins d'un facteur dix en dessous la densité des espèces à l'état fondamental. Par exemple, quand $\%N_2 = 80\%$, $n_{N_2^*} = 1.12 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $n_{Cl_2} = 9.90 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ et $n_{Cl} = 1.64 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

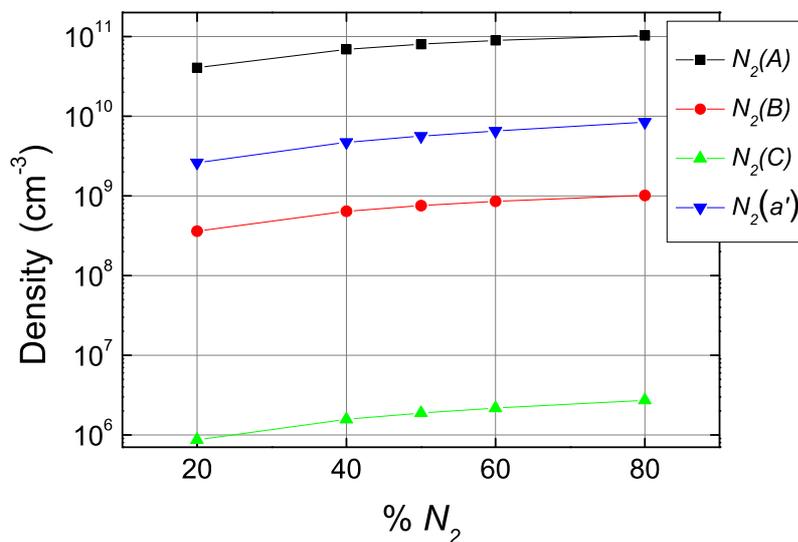


Figure 2.14 – Variation des densités des métastables de l'azote considérés dans le modèle en fonction de $\%N_2$ à $p = 1 \text{ mTorr}$ et $P_{rf} = 150 \text{ W}$.

Ar_m , Ar_r et $Ar(4p)$ sont les métastables de l'argon considérés dans notre modèle. La figure 2.16 montre l'évolution des densités des métastables de l'argon en fonction de $\%N_2$. Les variations des densités des espèces Ar_m et Ar_r sont très proches lors de l'augmentation de la proportion de N_2 . Cependant, lorsque $\%N_2$ est en plus grande proportion, la densité de Ar_m est légèrement plus grande que celle de Ar_r . Les coefficients de consommation de Ar_r (k_{95}) et Ar_m (k_{94}) avec N_2 sont égaux. Cependant, même si les constantes cinétiques associées à la production de Ar_m avec R41 et Ar_r avec R42 sont proches. Les constantes cinétiques k_{38} et k_{39} associées respectivement à la formation de Ar_m à partir de Ar_r et à la formation de Ar_r à partir de Ar_m par impact électronique, sont bien différentes. Ainsi, la combinaison des réactions R38 et R39 favorise la formation de Ar_m plutôt que celle de Ar_r . De nombreuses autres réactions mènent à la consommation de Ar_m (R43, R46-R48 et R50, R94). Cependant, leurs constantes cinétiques sont relativement faibles comparées à la

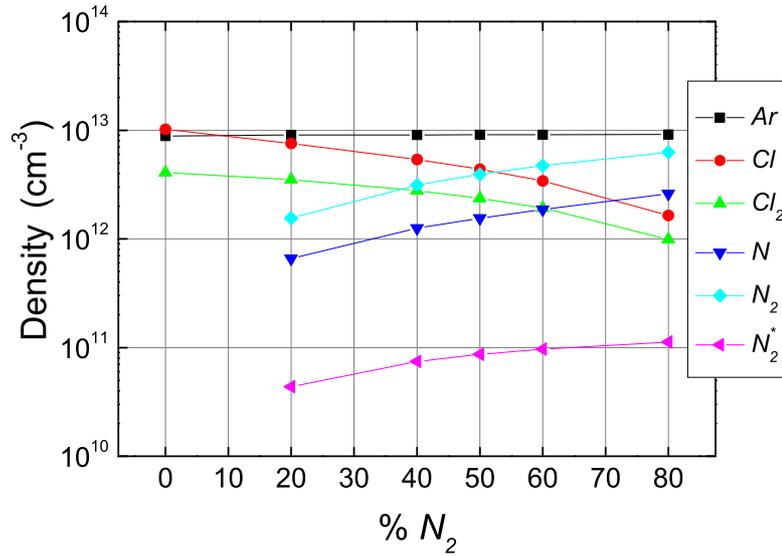


Figure 2.15 – Densité des neutres en fonction de %N₂ à $p = 1 \text{ mTorr}$ et $P_{rf} = 150 \text{ W}$.

désexcitation radiative de Ar_r par R77. Cette réaction est l'une des principales sources de consommation de Ar_r , ce qui met en avant la faible variation de densité de Ar_r comparée à celle de Ar_m . Cette dernière variation est principalement due à l'augmentation de N_2 , induisant une variation importante de k_{42} avec l'augmentation de T_e . L'augmentation de k_{41} est amortie par la désexcitation radiative de Ar_r . De plus, la faible population de $Ar(4p)$ est due à sa consommation effrénée par les réactions de désexcitation radiative R78 et R79 ($k_{78} = 3.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ et $k_{79} = 3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$).

Afin d'obtenir des informations concernant l'impact de l'azote sur les interactions plasma-surface. La prédiction, à travers le modèle des flux d'ions et de neutres traversant la gaine pour interagir avec la surface, est cruciale. La détermination du rapport $\frac{\Gamma_{ion+}}{\Gamma_{Cl,N}}$, représentant le rapport du flux des ions positifs sur le flux des neutres considérés comme chimiquement actifs. Ce rapport permet de mieux anticiper la compétition entre les processus de gravure chimique, de passivation par l'azote [28, 94] et de pulvérisation physique. Sur la figure 2.17, $\frac{\Gamma_{ion}}{\Gamma_{Cl,N}}$ sont tracés en fonction de %N₂. La figure 2.17a montre que l'addition d'azote dans le milieu induit un accroissement du rapport $\frac{\Gamma_{ion}}{\Gamma_{Cl}}$ car Γ_{ion} décroît plus vite que Γ_{Cl} quand le pourcentage de N_2 augmente. A contrario, l'ajout de N_2 entraînant l'augmentation de Γ_N , le rapport $\frac{\Gamma_{ion}}{\Gamma_N}$ décroît quand la proportion de N_2 dans le mélange

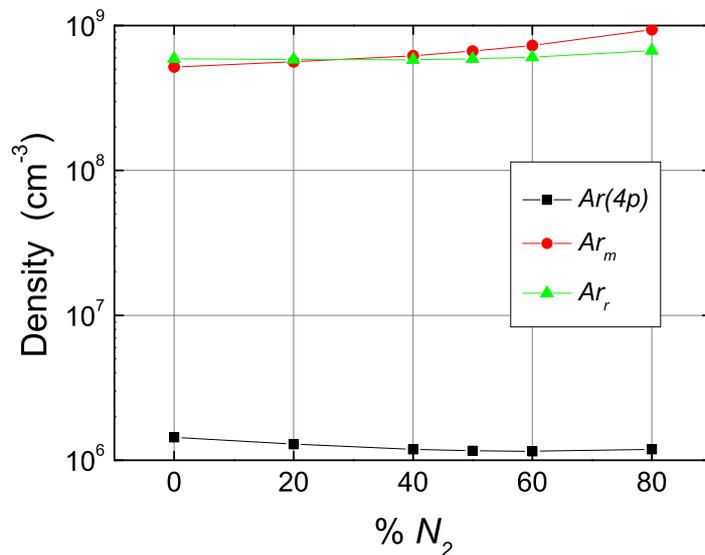


Figure 2.16 – Densité des métastables de l’argon considérés dans le modèle en fonction de %N₂ a $p = 1 \text{ mTorr}$ et $P_{rf} = 150 \text{ W}$.

gazeux initiale augmente (2.17b). L’augmentation du flux d’azote vers la surface implique que le phénomène de passivation va être exalté.

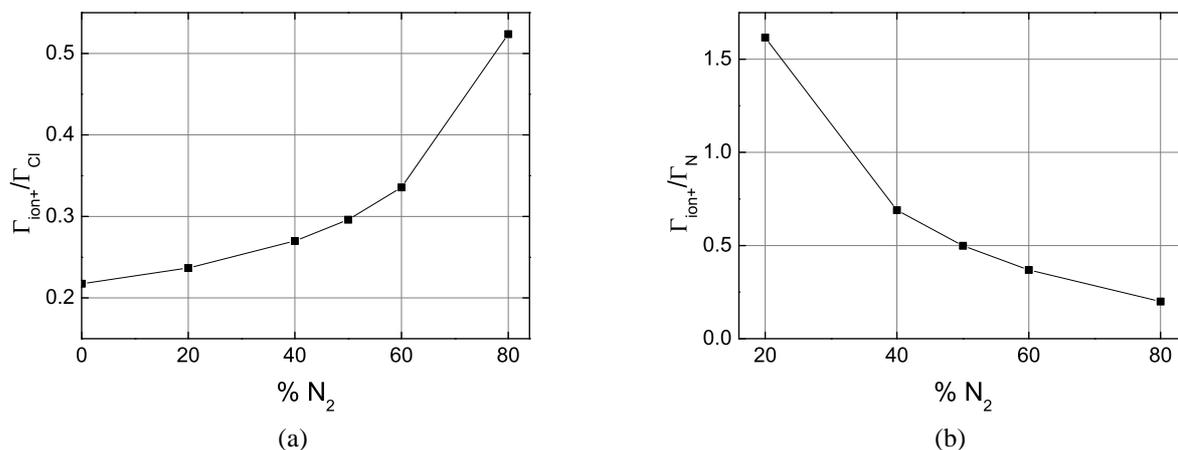


Figure 2.17 – Evolution de $\frac{\Gamma_{ion+}}{\Gamma_{N,Cl}}$ en fonction de %N₂

2.2.5 conclusion

Un modèle de plasma $Cl_2/Ar/N_2$ a été affiné au cours de cette thèse. Les résultats issus du modèle de plasma $Cl_2/Ar/N_2$ sont satisfaisants. L’utilisation de ces données comme

paramètres d'entrée dans les modèles de gaine et de gravure est maintenant envisageable. Ces modèles seront présentés après le modèle de plasma HBr/Ar décrit et analysé ci-après.

2.3 Plasma HBr/Ar

Le modèle cinétique du plasma HBr/Ar a été entièrement développé pendant cette thèse. La finalité visant à construire une chimie de plasma $Cl_2/HBr/O_2$ était un peu ambitieuse au vu du manque de données concernant les espèces pouvant se trouver dans ce type de plasma. Nous nous sommes donc cantonnés au développement d'une chimie plus simple afin de poser les premières briques d'un modèle future plus complexe. Les détails de formalisme concernant ce modèle de plasma vont être abordés dans la partie suivante juste avant le schéma réactionnel. Enfin, des comparaisons des résultats de simulation avec l'expérience et une étude sur les effets des paramètres d'entrée sur les phénomènes de transports des espèces sera effectuée.

2.3.1 Interactions plasma-surface

Le calcul des sites couverts par l'hydrogène et le brome en surface est important pour définir une probabilité de réaction sur les parois du réacteur. Par exemple, l'hydrogène atomique gazeux peut réagir avec le brome ou l'hydrogène adsorbé en surface. Ainsi, pour pouvoir estimer ce taux de couverture, on fait l'hypothèse qu'à l'état stationnaire, quand un atome (H ou Br) s'adsorbe à la surface, une molécule (H_2 , Br_2 ou HBr) s'évapore. Ainsi, le taux de couverture de l'hydrogène (θ_H) se calcule comme suit :

$$\theta_H = \frac{k_{sH} n_H}{k_{sH} n_H + k_{sBr} n_{Br}} \quad (2.27)$$

Le taux de couverture de la surface par le brome (θ_{Br}) est calculé comme étant le complémentaire de celui de l'hydrogène, ainsi, $\theta_{Br} = 1 - \theta_H$. Cela permet comme nous le verrons dans la suite (Tab. 2.12), de différencier avec quelle particule réagit l'atome qui s'adsorbe sur les parois du réacteur.

En ce qui concerne les coefficients de disparition, nous avons pris $\beta_H = 0.06$. Ceci

concorde avec la valeur estimée par Sophie Bouchoule et le coefficient utilisé par Efremov dans son modèle HBr/Ar pour l'hydrogène [71]. Nous avons aussi fixé $\beta_{Br} = 0.20$ comme dans la référence [71].

2.3.2 Schéma réactionnel

Comme nous avons observé précédemment que les atomes métastables constituent souvent une population négligeable, ils ne sont pas pris en compte dans le schéma réactionnel de HBr (Tab. 2.9). De plus, le schéma de l'argon est simplifié, comme nous le constatons dans le tableau 2.11. Ainsi, les espèces métastables de l'argon sont regroupées sous le terme Ar^* . Les tableaux 2.9 à 2.11 présentent les réactions considérées dans le modèle. La réaction R39 est la seule réaction faisant intervenir un élément du schéma réactionnel de Ar avec un élément de celui de HBr . De plus, quelques hypothèses sont faites sur le bilan énergétique lié à HBr du fait du manque de données. Ainsi, pour que les espèces Br_2 et Br n'aient pas un effet seulement lié à leurs ionisations sur le bilan énergétique, nous avons associé les constantes de vitesses et les seuils d'excitations, R8-R11 du Cl_2 au Br_2 , et R15-R18 du Cl au Br . Cela nous donne un ordre de grandeur qui sera, à notre sens, meilleur qu'une valeur nulle. Enfin, le tableau 2.12 décrit les réactions à la surface du réacteur. Les termes θ_H et θ_{Br} ont été rajoutés et définissent donc la probabilité pour qu'un hydrogène ou un brome réagisse avec respectivement un hydrogène ou un brome à la surface du réacteur.

Molécules neutres	$HBr, H, H_2, Br, Br_2, Ar$
Ions	$HBr^+, H^+, H_2^+, Br^+, Br_2^+, Ar^+, Br^-$
espèce excité	Ar^*

Tableau 2.8 – Espèces considérées dans le modèle de plasma HBr/Ar en plus des électrons

Réactions	seuils énergétique de réactions (eV)	coefficients de vitesse ($cm^3.s^{-1}$)	Références
R1 : $e + HBr \rightarrow H + Br + e$	6.8	$1.53 \times 10^{-8} \exp(-\frac{7.07}{T_e} + \frac{0.0045}{T_e^2} + \frac{0.055}{T_e^3} + \frac{0.362}{T_e^4})$	[71]
R2 : $e + HBr \rightarrow H + Br^-$	0	$1.79 \times 10^{-9} T_e^{-1.50} \exp(-\frac{0.39}{T_e} + \frac{0.009}{T_e^2} + \frac{0.0001976}{T_e^3})$	[71]
R3 : $e + HBr \rightarrow HBr^+ + 2e$	10.5	$1.5788 \times 10^{-7} \exp(-\frac{11.5}{T_e})$	[95]
R4 : $Br_2 + e \rightarrow Br + Br + e$	3.6	$2.973 \times 10^{-8} \exp(-\frac{1.81}{T_e} - \frac{5.87}{T_e^2} + \frac{6.62}{T_e^3} - \frac{1.94}{T_e^4})$	[71]
R5 : $Br_2 + e \rightarrow Br^- + Br$	0	$1.797 \times 10^{-9} T_e^{-1.27627} \exp(-\frac{2.67}{T_e} + \frac{0.5}{T_e^2} - \frac{0.03}{T_e^3})$	[71]
R6 : $Br_2 + e \rightarrow Br_2^+ + 2e$	10.6	$3.5197 \times 10^{-7} \exp(-\frac{15.67}{T_e})$	[71]
R7 : $e + H_2 \rightarrow 2H + e$	10	$2.5002 \times 10^{-8} \exp(-\frac{13.54}{T_e} + \frac{14.19}{T_e^2} - \frac{20.58}{T_e^3} + \frac{15.30}{T_e^4} - \frac{3.80}{T_e^5})$	[71]
R8 : $e + H_2 \rightarrow H_2^+ + 2e$	15.4	$9.1 \times 10^{-9} T_e^{0.5} \exp(-\frac{15.4}{T_e})$	[96]
R9 : $Br + e \rightarrow Br^+ + 2e$	11.8	$2.01 \times 10^{-7} \exp(-\frac{16.42}{T_e})$	[97]
R10 : $H + e \rightarrow H^+ + 2e$	13.6	$8.1 \times 10^{-9} T_e^{0.5} \exp(-\frac{13.6}{T_e})$	
bilan de puissance			
R11 : $e + Br_2 \rightarrow Br_2^* + e$	3.4	$6.13 \times 10^{-10} \exp(\frac{2.74}{T_e} - \frac{6.85}{T_e^2} + \frac{3.69}{T_e^3} - \frac{0.856}{T_e^4} + \frac{0.0711}{T_e^5})$	(a*)
R12 : $e + Br_2 \rightarrow Br_2^* + e$	5.25	$7.053 \times 10^{-9} \exp(-\frac{4.73}{T_e})$	(a*)
R13 : $e + Br_2 \rightarrow Br_2^* + e$	8.85	$3.08 \times 10^{-9} \exp(-\frac{8.118}{T_e})$	(a*)
R14 : $e + Br_2 \rightarrow Br_2^* + e$	8.25	$2.12 \times 10^{-9} \exp(-\frac{11.16}{T_e})$	(a*)
R15 : $Br + e \rightarrow Br^*$	11.9	$5.22 \times 10^{-9} \exp(-\frac{11.12}{T_e})$	(a*)
R16 : $Br + e \rightarrow Br^*$	12.4	$2.79 \times 10^{-9} \exp(-\frac{11.06}{T_e})$	(a*)
R17 : $Br + e \rightarrow Br^*$	9.8	$1.60 \times 10^{-8} \exp(-\frac{10.29}{T_e})$	(a*)
R18 : $Br + e \rightarrow Br^*$	9.8	$1.27 \times 10^{-8} \exp(-\frac{10.97}{T_e})$	(a*)
R19 : $HBr_{v=0} + e \rightarrow HBr_{v=1}$	0.4	$7.779 \times 10^{-8} T_e^{-1.495} \exp(-\frac{1.96}{T_e} + \frac{0.40}{T_e^2} + \frac{0.05}{T_e^3})$	[95, 98]
R20 : $HBr_{v=0} + e \rightarrow HBr_{v=2}$	0.8	$1.629 \times 10^{-8} T_e^{-1.5} \exp(-\frac{2.07}{T_e} + \frac{0.33}{T_e^2} - \frac{0.04}{T_e^3})$	[95, 98]
R21 : $HBr_{v=0} + e \rightarrow HBr_{v=3}$	1.2	$8.2 \times 10^{-9} T_e^{-1.5} \exp(-\frac{2.24}{T_e} + \frac{0.18}{T_e^2} - \frac{0.013}{T_e^3})$	[95, 98]
R22 : $HBr_{v=0} + e \rightarrow HBr_{v=4}$	1.6	$9.86 \times 10^{-10} T_e^{-1.5} \exp(-\frac{2.27}{T_e} + \frac{0.37}{T_e^2} - \frac{0.062}{T_e^3})$	[95, 98]
R23 : $HBr + e \rightarrow HBr^*$ (total)	10.0	$9.1314 \times 10^{-8} \exp(-\frac{11.147}{T_e})$	[95, 98]
R24 : $H_2 + e \rightarrow H_2^*$ (total)	9.6	$1.2484 \times 10^{-8} \exp(-\frac{7.9454}{T_e})$	
R25 : $H + e \rightarrow H^*$ (total)	10.0	5×10^{-8}	
R26 : $HBr + e \rightarrow HBr + e$	élastique	$4.47 \times 10^{-7} \exp(-\frac{2.17}{T_e} + \frac{0.362}{T_e^2} - \frac{0.0196}{T_e^3})$	(a*)
R27 : $H_2 + e \rightarrow H_2 + e$	élastique	$1.5556 \times 10^{-7} \exp(-\frac{0.53805}{T_e} + \frac{0.0044}{T_e^2})$	
R28 : Br ou $Br_2 + e \rightarrow Br$ ou $Br_2 + e$	élastique	$4.47 \times 10^{-7} \exp(-\frac{2.17}{T_e} + \frac{0.362}{T_e^2} - \frac{0.0196}{T_e^3})$	(a*)
R29 : $H + e \rightarrow H + e$	élastique	10^{-13}	

(a*) Les expressions considérées sont des estimations. Elles ont les mêmes constantes de réaction que les réactions d'excitation du Cl_2 (tableau 2.2, réactions R8 à R11 de ce dernier pour Br_2 et R15 à R18 pour Br).

Tableau 2.9 – schéma réactionnel du HBr : réactions par impacte électronique

Réactions	coefficients de vitesse ($cm^3.s^{-1}$)	Références
R30 : $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$	6.5×10^{-12}	[71]
R31 : $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$	6.0×10^{-11}	[71]
R32 : $Br + HBr \rightarrow Br_2 + H$	1.2×10^{-33}	[71]
R33 : $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	1.0×10^{-20}	[71]
R34 : $Br^- + HBr^+ \rightarrow Br + HBr$	5×10^{-8}	[71]
R35 : $Br^- + H^+ \rightarrow Br + H$	5×10^{-8}	[71]
R36 : $Br^- + Br^+ \rightarrow Br + Br$	5×10^{-8}	[71]
R37 : $Br^- + H_2^+ \rightarrow Br + H_2$	5×10^{-8}	[71]
R38 : $Br^- + Br_2^+ \rightarrow Br + Br_2$	5×10^{-8}	[71]
R39 : $Br^- + Ar^+ \rightarrow Br + Ar$	5×10^{-8}	[71]

Tableau 2.10 – schéma réactionnel du HBr : réaction ions-ions et neutres-neutres

Réactions	coefficients de vitesse ($cm^3.s^{-1}$)	Références
R40 : $e + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e$	$1.23 \times 10^{-7} \exp(-\frac{18.68}{T_e})$	[66]
R41 : $e + Ar \rightarrow Ar^* + e$	$3.71 \times 10^{-8} \exp(-\frac{15.06}{T_e})$	[66]
R42 : $e + Ar^* \rightarrow Ar^+ + 2e$	$2.05 \times 10^{-7} \exp(-\frac{4.95}{T_e})$	[66]
R43 : $e_{col} + Ar^* \rightarrow Ar + e_{hot} (a^*)$	2.0×10^{-9}	[66]
R44 : $Ar^* + Ar^* \rightarrow Ar + Ar^+ + e$	6.2×10^{-10}	[66]
R45 : $e + Ar \rightarrow Ar + e$	$2,5 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{6.07 \times 10^{-2}}{T_e} - \frac{12.30}{T_e^2} + \frac{14.20}{T_e^3} - \frac{4.2589}{T_e^4}\right)$	[66]

(a^*) e_{col} et e_{hot} désignent respectivement un électron de faible énergie et un électron de plus haute énergie. La réaction décrite est donc un transfert d'énergie vers l'électron lors du retour de l' Ar^* à l'état fondamentale.

Tableau 2.11 – schéma réactionnel de Ar dans le plasma HBr/Ar

Réactions	coefficients de vitesse (s^{-1})
R46 : $H(g) + wall \rightarrow H(s)$	$\frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab} (2-\beta_H)}{v_{th} \beta_H}} (a^*)$
R47 : $Br(g) + wall \rightarrow Br(s)$	$\frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab} (2-\beta_{Br})}{v_{th} \beta_{Br}}} (a^*)$
R48 : $Ar^* + wall \rightarrow Ar$	$\frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab}}{v_{th}}}$
R49 : $Br(g) + Br(s) \rightarrow Br_2(g)$	$\theta_{Br} \times \frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab} (2-\beta_{Br})}{v_{th} \beta_{Br}}}$
R50 : $Br(g) + H(s) \rightarrow HBr(g)$	$\theta_H \times \frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab} (2-\beta_{Br})}{v_{th} \beta_{Br}}}$
R51 : $H(g) + H(s) \rightarrow H_2(g)$	$\theta_H \times \frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab} (2-\beta_H)}{v_{th} \beta_H}}$
R52 : $H(g) + Br(s) \rightarrow HBr(g)$	$\theta_{Br} \times \frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab} (2-\beta_H)}{v_{th} \beta_H}}$
R53 : $HBr^+ + wall \rightarrow HBr$	$2\mu_{(b+,j)} \left(\frac{hl}{L} + \frac{hr}{R}\right)$
R54 : $H^+ + wall \rightarrow H$	$2\mu_{(b+,j)} \left(\frac{hl}{L} + \frac{hr}{R}\right)$
R55 : $Ar^+ + wall \rightarrow Ar$	$2\mu_{(b+,j)} \left(\frac{hl}{L} + \frac{hr}{R}\right)$
R56 : $Br^+ + wall \rightarrow Br$	$2\mu_{(b+,j)} \left(\frac{hl}{L} + \frac{hr}{R}\right)$
R57 : $H_2^+ + wall \rightarrow H_2$	$2\mu_{(b+,j)} \left(\frac{hl}{L} + \frac{hr}{R}\right)$
R58 : $Br_2^+ + wall \rightarrow Br_2$	$2\mu_{(b+,j)} \left(\frac{hl}{L} + \frac{hr}{R}\right)$

(a^*) Ces équations de diffusion sont utilisées pour calculer θ_H et θ_{Br} .

Tableau 2.12 – Schéma de diffusion des espèces vers la surface

2.3.3 Résultats et discussions

Comme pour tout modèle, il est indispensable de le comparer avec des données expérimentales. Pour cela, des mesures ont été effectuées au sein du LPN dans le cadre de l'ANR INCLINE. Elles seront comparées aux résultats du modèle dans la partie suivante. Les conditions expérimentales sont $P_{rf} = 400 \text{ W}$, $Q(\text{HBr}/\text{Ar}) = (40/0) \text{ sccm}$ pour l'étude en pression, $p = 1$ ou 5 mTorr , $Q(\text{HBr}/\text{Ar}) = (32/8) \text{ sccm}$ pour les études en puissance, et $p = 5 \text{ mTorr}$, $P_{rf} = 400 \text{ W}$ pour l'étude en proportion de *HBr*. Ces comparaisons permettront de donner au modèle une fenêtre de validité. Ensuite, nous analyserons plus finement les résultats du modèle.

Comparaison

Les figures 2.18 à 2.21 présentent l'évolution de quelques paramètres électriques calculés par le modèle cinétique, en fonction des paramètres machine. Nous observons une diminution de n_e et T_e aussi bien avec les prédictions du modèle que lors des mesures expérimentales. La diminution de n_e avec la pression est attribuée à l'aspect électronégatif du plasma *HBr*. Les processus d'attachement sont d'autant plus efficaces que la pression est élevée. Notons le bon accord entre le modèle et l'expérience en ce qui concerne l'évolution de n_e pour des pressions inférieures à 5 mTorr . Au-delà de cette valeur, une divergence entre le modèle et l'expérience est observée. D'autre part, l'augmentation des processus de collision avec la pression engendre une diminution de T_e avec la pression (fig. 2.18b). Cependant, pour des pressions inférieures à 5 mTorr , les variations de T_e calculées et mesurées suivent les mêmes tendances avec un écart qui reste inférieur à 1.6 eV . Au-delà de 5 mTorr , la température électronique calculée se stabilise aux alentours de 2 eV alors qu'une diminution continue de T_e est observée lors des mesures.

La figure 2.19 présente les variations de n_e et T_e par rapport à la puissance injectée dans les conditions suivantes $P_{rf} = 100 - 800 \text{ W}$, $Q(\text{HBr}/\text{Ar}) = 16/4$, $p = 5 \text{ mTorr}$. La densité électronique augmente moins vite dans le modèle que dans l'expérience. D'autre part, l'écart entre n_e mesurée et calculée se réduit lorsque P_{rf} augmente. Quand à la température électronique, les résultats du modèle montrent que cette dernière est presque constante dans l'intervalle $100-800 \text{ W}$. Ce résultat est déjà constaté dans le cas de plasmas ICP

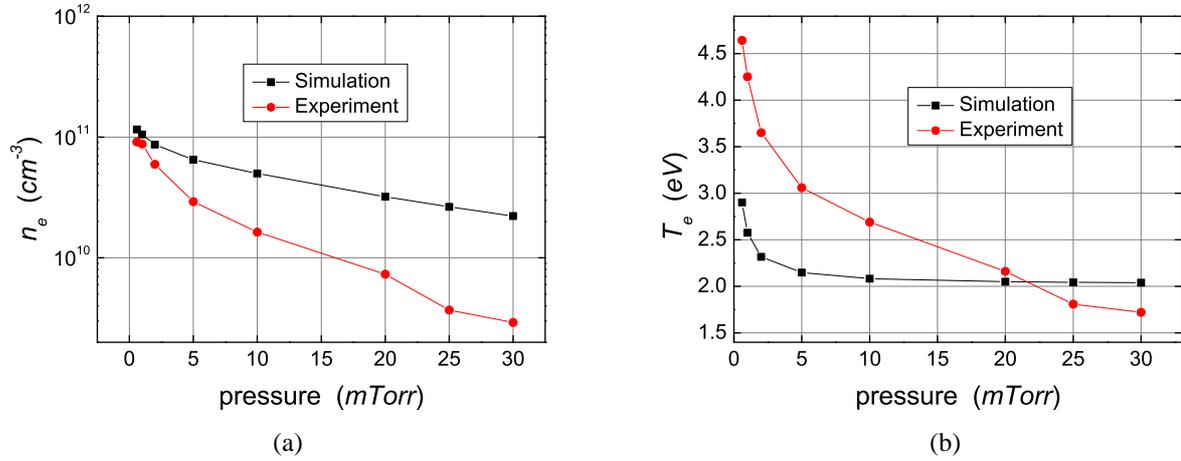


Figure 2.18 – Evolution de (a) n_e et (b) T_e en fonction de la pression. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation.

comme SF_6 [62]. Ici, la température électronique mesurée augmente continuellement avec la puissance. Une autre étude en puissance est effectuée dans les conditions suivantes $P_{rf} = 100 - 800 \text{ W}$, $Q(HBr/Ar) = 16/4 \text{ sccm}$, $p = 1 \text{ mTorr}$ (fig. 2.20). Comme dans le cas de $p = 5 \text{ mTorr}$, n_e augmente avec la puissance. Notons une légère différence entre n_e calculée et n_e obtenue expérimentalement. Quant à T_e , les résultats de simulation et ceux obtenus expérimentalement montrent une augmentation de T_e avec la puissance. Cependant, l'écart entre les valeurs mesurées et simulées est d'autant plus important que la puissance est élevée.

La figure 2.21 présente la variation de n_e et T_e dans les conditions suivantes $P_{rf} = 400 \text{ W}$, $Q(HBr/Ar) = 0 - 20/20 - 0 \text{ sccm}$, $p = 5 \text{ mTorr}$. Les tendances de variations sont correctes. La diminution de n_e observée aussi bien expérimentalement qu'en simulation, en fonction du $\%HBr$, est attribuée à l'augmentation des processus d'attachement dissociatif qui ont tendance à réduire la population électronique. D'autre part, qu'il s'agisse de l'expérience ou de simulation, la décroissance rapide de T_e avec le pourcentage de HBr est observée pour $\%HBr \leq 60$. Au-delà de cette valeur, la décroissance de T_e est plus lente.

Globalement, le modèle donne des résultats acceptables pour utiliser ses prédictions comme paramètres d'entrée pour le modèle de gravure. Les divergences apparaissent aux hautes pressions ($p \geq 5 \text{ mTorr}$ - $p \geq 10 \text{ mTorr}$), aux trop hautes puissances (à $p = 5 \text{ mTorr}$ et $P_{rf} \geq 500 \text{ W}$ ΔT_e est grand) et aux trop faibles puissances ($P_{rf} \leq 150 \text{ W}$). Afin d'étu-

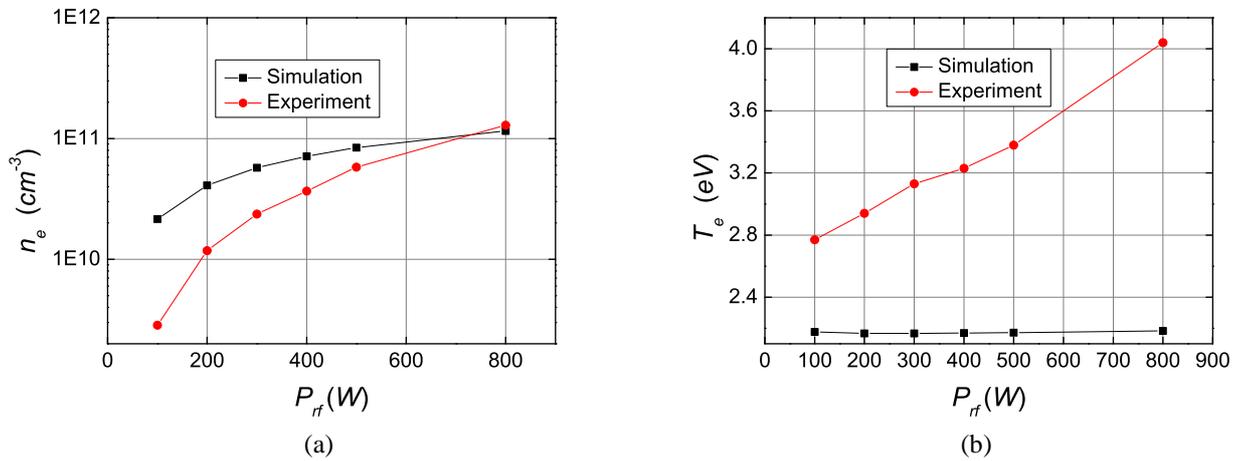


Figure 2.19 – Evolution de (a) n_e et (b) T_e en fonction de la puissance à 5 mTorr. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation.

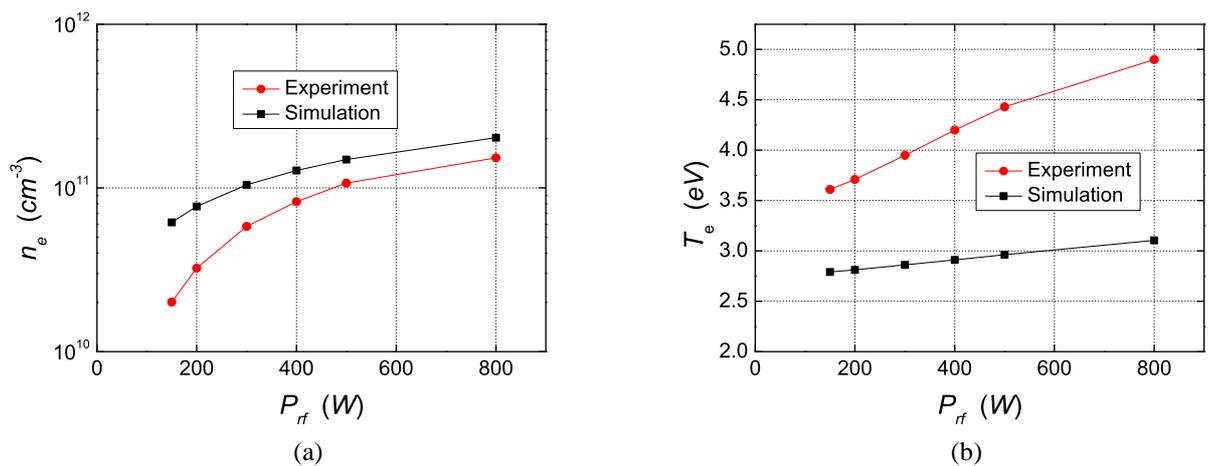


Figure 2.20 – Evolution de (a) n_e et (b) T_e en fonction de la puissance à 1 mTorr. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation.

dier plus en profondeur les propriétés de ce plasma, la partie suivante traite une étude plus approfondie, décrivant plus en détail les paramètres de sortie du modèle de plasma.

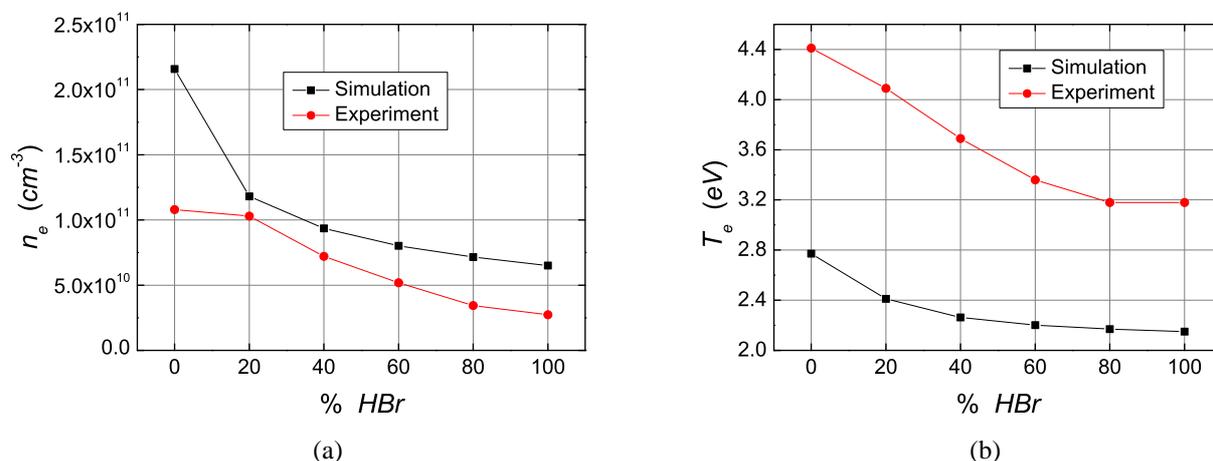


Figure 2.21 – Evolution en % HBr : comparaison entre modèle et expérience, (a) par rapport à n_e , (b) par rapport à T_e .

Etude du taux de couverture et des densités d'espèces

La figure 2.22a présente les valeurs des coefficients de couverture θ_H et θ_{Br} en fonction de la pression. On observe que le pourcentage de sites peuplés par le Br augmente avec la pression. De plus, la proportion de sites peuplés par Br est supérieure à celle des sites peuplés par H . Ceci est inattendu si l'on se réfère uniquement aux coefficients de diffusion des espèces neutres vers les parois. En effet, la faible masse de l'hydrogène en comparaison de celle du brome, amène un coefficient de vitesse ks_H plus important que le coefficient ks_{Br} . Ainsi, la quantité d'hydrogène sur les parois devrait être plus importante que celle du brome. Pour expliquer ceci, la figure 2.22b présente les densités des espèces H , H_2 , Br et Br_2 en fonction de la pression. La faible densité de l'hydrogène explique son faible taux de couverture. La plus faible densité de H par rapport au Br est expliquée en comparant les constantes cinétiques R30 et R31 avec celles des réactions R32 et R33. Ces réactions en volumes consomment de l'hydrogène pour donner du brome (R30 et R31) ou consomment du brome pour donner de l'hydrogène (R32 et R33). Les réactions consommant l'hydrogène (R30 et R31) sont beaucoup plus rapides que celles consommant le brome (R32 et R33). Ainsi, la densité de H étant très faible, le taux de couverture pour

le Br atteint presque 100% à 30 $mTorr$. Les réactions R30-R34 indiquent donc la faible réactivité du Br par rapport au H avec les autres espèces dans le milieu.

L'importante proportion de Br sur les parois, et la plus faible densité de H favorise la formation d'espèce Br_2 en surface du réacteur. Cela implique l'augmentation de la densité de Br_2 avec la pression. Un deuxième point intéressant est de comparer la densité des espèces secondaires comme le Br , Br_2 , H et H_2 par rapport aux espèces mère comme HBr et Ar . La figure 2.23a compare les densités des espèces neutres dans le plasma dans les conditions de l'étude en puissance à 1 $mTorr$. Vers les basses puissances (100 - 200 W), les densités des espèces mères (Ar et HBr) sont les plus importantes. Les espèces Br et H_2 ont des densités d'une demi décade inférieure aux espèces mères. Tandis que les espèces H et Br_2 ont des densités d'une décade inférieure aux espèces mères, l'espèce Ar^* a une densité négligeable par rapport aux autres neutres. Pour des puissances élevées (400 - 800 W), mis à part la densité de Br_2 , les densités des différentes espèces se rapprochent. Ainsi, à 800 W , les espèces HBr , Ar , Br , H et H_2 ont des densités très proches. Inversement, l'espèce Br_2 se retrouve avec une densité proche d'un facteur dix en dessous des espèces précédemment citées. Enfin, la densité de Ar^* se rapproche de celle de Br_2 étant, environ, d'un facteur dix inférieure à 800 W . Donc, la densité de Ar^* tend à ne plus être négligeable relativement à celle de Br_2 . L'espèce HBr est plus dissociée quand la puissance augmente. Ainsi, les densités des espèces secondaires comme H_2 , H et Br augmentent. Il est à noter que les évolutions des espèces H et Br sont sensiblement les mêmes.

La diminution de n_{Br_2} par rapport à n_{H_2} peut être liée à la plus forte dissociation de Br_2 par rapport à celle de H_2 . Leurs constantes de dissociation peuvent être définies respectivement par $\sum kdisso(Br_2)$ et $\sum kdisso(H_2)$:

$$\sum kdisso(Br_2) = k4(T_e) + k5(T_e) + k6(T_e) \quad (2.28)$$

$$\sum kdisso(H_2) = k7(T_e) + k8(T_e) \quad (2.29)$$

Les valeurs de ces taux de dissociations sont présentées sur la figure 2.24 pour les différentes valeurs de T_e estimées par le modèle en fonction de P_{rf} . On observe que, la

dissociation de H_2 est très faible, comparée à celle de Br_2 , ceci explique aussi la plus faible densité de H par rapport à celle de Br . Cependant, l'évolution des deux taux de dissociation est similaire. Donc ceci n'explique pas la différence d'évolution de densité des espèces Br_2 et H_2 lorsque la puissance augmente. En revanche, les réactions R31 et R33 fournissent une meilleure explication. Ces réactions, respectivement entre H et Br_2 et entre Br et H_2 , montrent une plus importante consommation du Br_2 par H que de H_2 par Br . Donc, l'augmentation de la densité de H dans le milieu a pour effet de faire chuter la densité de Br_2 .

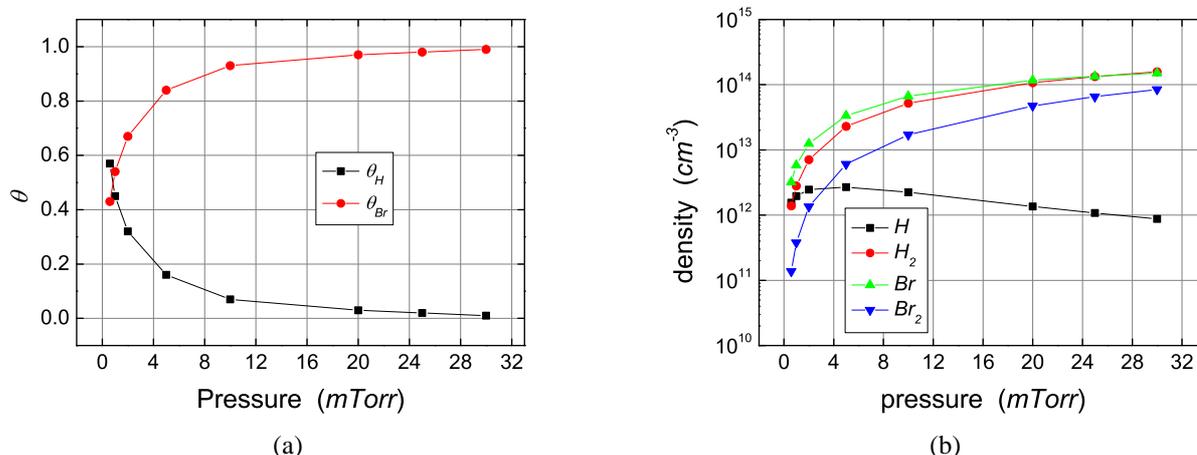


Figure 2.22 – Evolution en pression, (a) des coefficients de couverture, (b) des densités des espèces Br , Br_2 , H , H_2

La figure 2.23b montre que l'ion majoritaire est l'ion HBr^+ , vient ensuite l'ion Br^- . Ceci montre la forte électronégativité de ce plasma. Les densités des ions Br^+ , Br_2^+ et Ar^+ sont du même ordre de grandeur. Enfin, les ions H^+ et H_2^+ sont en très faible quantité. Ceci s'explique en partie par la plus faible valeur du coefficient d'ionisation de H_2 comparé à celui de Br_2 et celui de H par rapport à celui de Br . Les plus faibles valeurs de ces constantes de vitesse sont dues aux fortes valeurs des énergies d'ionisation associées aux espèces hydrogènes, comparée à celles des espèces brome. De plus, la faible masse des espèces hydrogène, induit une diffusion rapide des ions hydrogène vers les parois. Ainsi, ils se neutralisent plus rapidement que les ions bromes.

L'augmentation globale des densités d'espèces ioniques est liée à l'augmentation de la puissance source. Ainsi, la diminution des ions Br^- est liée aux réactions d'échanges de

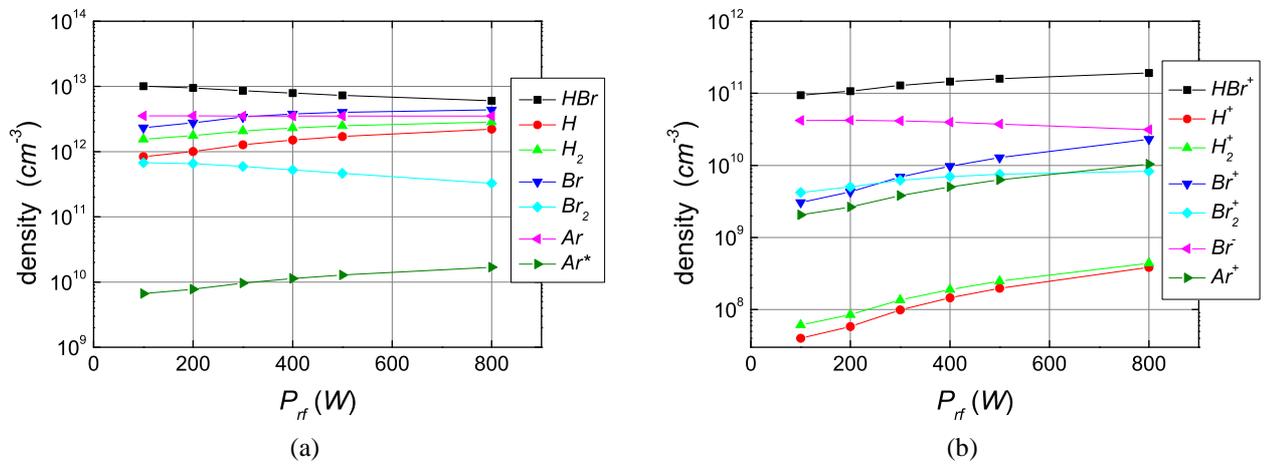


Figure 2.23 – Evolution avec la puissance sources à 1 *mTorr*, (a) des densité des espèces neutres et (b) des densités des espèces chargées.

charges. En effet, le nombre d'ions augmentant, la consommation des ions Br^- par les réactions R34-R39 devient plus importante. La figure 2.23a montre que les densités de H et de Br évoluent de la même façon avec la puissance. Ainsi, l'augmentation en puissance ne doit pas trop influencer les variations des coefficients θ_{H} et θ_{Br} .

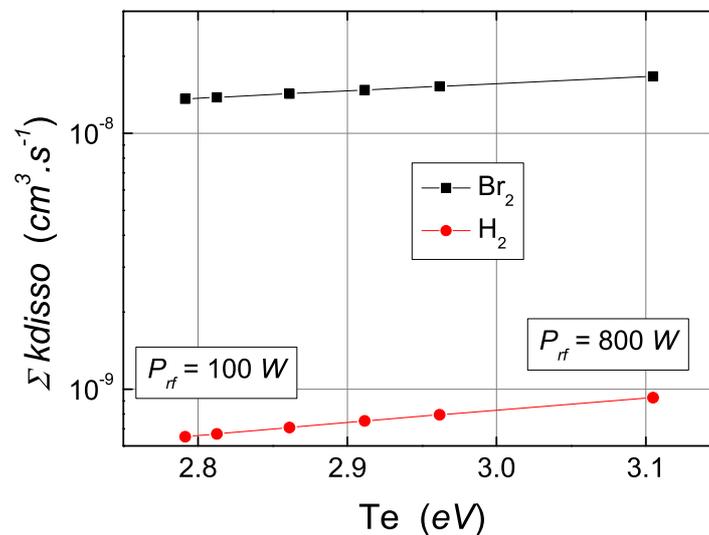


Figure 2.24 – Évolution des dissociations de Br_2 et H_2 avec la puissance source

Etude des flux d'ions et de neutres

La figure 2.25 présente le rapport $\frac{\Gamma_{ion+}}{\Gamma_{total}}$ pour différentes pressions (Γ_{total} étant le flux des espèces ioniques plus les espèces neutres). On observe que ce rapport diminue avec la pression. En fait, cette évolution est due à l'évolution du flux de neutres. En effet, le flux d'ions est presque constant passant de $\Gamma_{ion+} = 4.71 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 0.5 *mTorr* à $\Gamma_{ion+} = 5.58 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 30 *mTorr*. Le flux de neutres évolue beaucoup plus, passant de $\Gamma_n = 1.35 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 0.5 *mTorr* à $\Gamma_n = 1.95 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 30 *mTorr*. L'augmentation de la pression entraîne une augmentation de la densité de *HBr*. Ainsi, un plus grand nombre de molécules de *HBr* sont dissociées. Cela entraîne une forte augmentation de l'élément *Br* comme observé sur la figure 2.22b. Donc, lorsque la pression augmente, la gravure est de plus en plus contrôlée par les neutres.

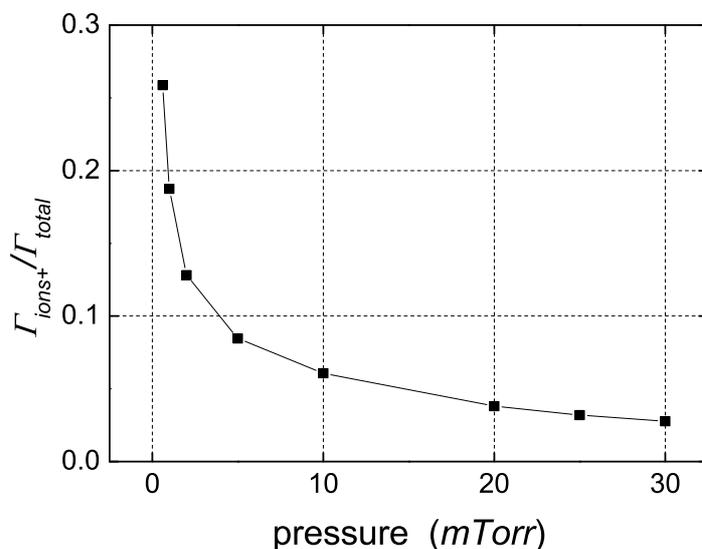


Figure 2.25 – Évolution du rapport $\frac{\Gamma_{ion+}}{\Gamma_{total}}$ en fonction de la pression pour $P_{rf} = 400 \text{ W}$, $Q(\text{HBr}/\text{Ar}) = 20/0 \text{ sccm}$.

La figure 2.26 présente le rapport $\frac{\Gamma_{ion+}}{\Gamma_{total}}$ à différentes puissances. À 1 *mTorr*, le rapport $\frac{\Gamma_{ion+}}{\Gamma_{total}}$ diminue entre $P_{rf} = 100 \text{ W}$ et $P_{rf} = 400 \text{ W}$ puis remonte ensuite. Les variations sont très faibles. Ainsi, à cette pression, le rapport $\frac{\Gamma_{ion+}}{\Gamma_{total}}$ dépend peu de la puissance source. Cependant, comme le flux d'ions total augmente à l'instar du flux de neutre, la vitesse de

gravure devrait augmenter. En effet, le flux d'ions évolue de $\Gamma_{ion+} = 2.67 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 100 W à $\Gamma_{ion+} = 6.55 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 800 W. Le flux de neutres présente une évolution similaire passant de $\Gamma_n = 9.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 100 W à $\Gamma_n = 2.39 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 800 W. Les flux d'ions et de neutres augmentant de façon presque similaire avec P_{rf} , la gravure devrait être plus rapide à $P_{rf} = 800 \text{ W}$ qu'à $P_{rf} = 100 \text{ W}$.

Pour une pression de 5 mTorr, le rapport $\frac{\Gamma_{ion+}}{\Gamma_{total}}$ diminue avec la puissance. En fait, à cette pression, le flux d'ions évolue de $\Gamma_{ion+} = 2.68 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 100 W à $\Gamma_{ion+} = 5.72 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 800 W. Le flux de neutres présente une croissance plus importante passant de $\Gamma_n = 1.94 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 100 W à $\Gamma_n = 6.65 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 800 W. Donc à 5 mTorr, lorsque P_{rf} augmente, la densité d'ions augmente moins rapidement que les densités de H et de Br. Les flux d'ions et de neutres augmentent avec P_{rf} , la gravure devrait être plus rapide et de plus en plus contrôlée par les neutres.

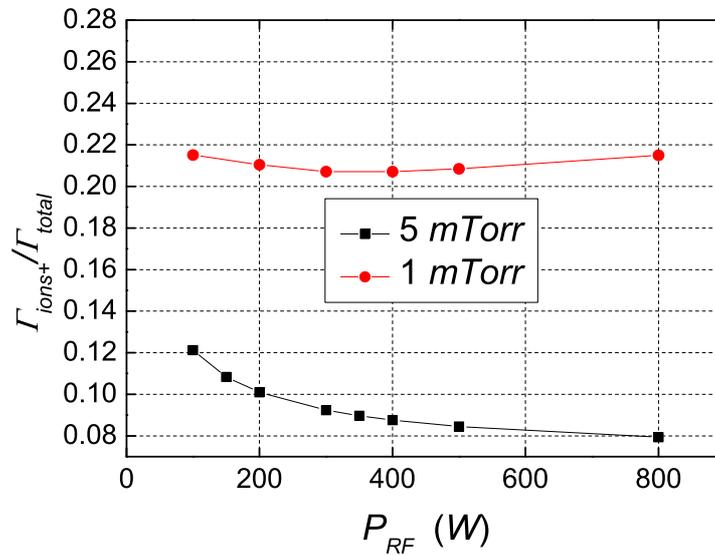


Figure 2.26 – Évolution du rapport $\frac{\Gamma_{ion+}}{\Gamma_{total}}$ en fonction de P_{rf} pour $p = 1$ et 5 mTorr, $Q(\text{HBr}/\text{Ar}) = 16/4 \text{ sccm}$.

La figure 2.27 présente la variation du rapport $\frac{\Gamma_{ion+}}{\Gamma_{total}}$ en fonction de %HBr. Le flux d'ions passe de 13.5 % pour %HBr = 20 à 8.4 % pour %HBr = 100. Cela est lié à l'augmentation du flux de neutres qui évolue de $\Gamma_n = 2.74 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour %HBr = 20 à $\Gamma_n = 5.08 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour %HBr = 100. Inversement, le flux d'ions reste presque

constant passant de $\Gamma_{ion+} = 4.30 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\%HBr = 20$ à $\Gamma_{ion+} = 4.69 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\%HBr = 100$. Donc, l'augmentation de $\%HBr$ a pour effet d'augmenter la quantité de neutres. La gravure devient de plus en plus contrôlée par les neutres lorsque $\%HBr$ augmente.

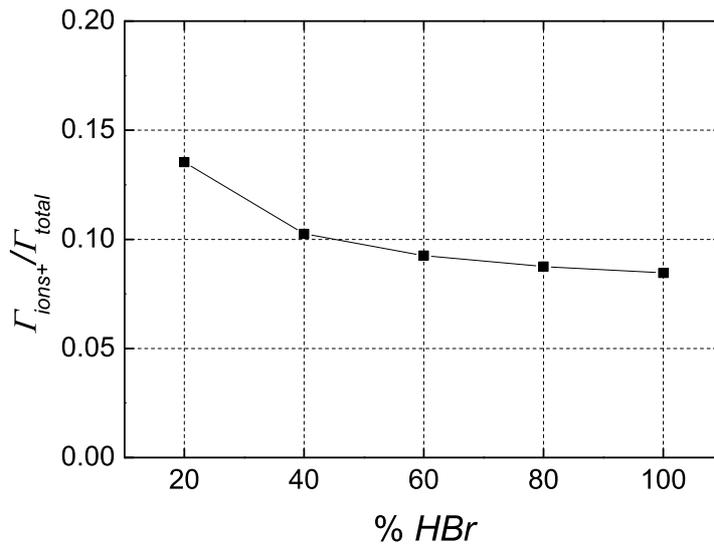


Figure 2.27 – Évolution du rapport $\frac{\Gamma_{ion+}}{\Gamma_{total}}$ en fonction de $\%HBr$ pour $p = 5 \text{ mTorr}$, $P_{rf} = 400 \text{ W}$.

2.3.4 conclusion

Un modèle cinétique de plasma HBr/Ar a été développé au cours de cette thèse. Les résultats obtenus par le modèle en termes de densité électronique et de température électronique sont acceptables à basse pression ($p \leq 10 \text{ mTorr}$) et à puissance source intermédiaire ($150 \text{ W} \leq P_{rf} \leq 500 \text{ W}$) injectée dans le réacteur considéré. Ces valeurs de pression et de puissance correspondent aux conditions généralement utilisées lors de la gravure des semi-conducteurs. Ainsi, le modèle dans la forme présentée peut être utilisé pour estimer les valeurs des paramètres d'entrée que nous utiliserons dans les modèles de gaine et de gravure. Comme nous avons pu le constater dans l'étude précédente, le meilleur moyen de gérer, le rapport des flux des espèces H et Br est la pression. Ces flux seront évidemment d'une grande influence dans le résultat du procédé de gravure.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les modèles cinétiques globaux de $Cl_2/Ar/N_2$ et HBr/Ar ont été présentés. Tout d'abord, le formalisme commun aux modèles développés a été décrit. Ensuite, le modèle de plasma $Cl_2/Ar/N_2$ a été présenté avec sa part de formalisme particulier et son schéma réactionnel. Ce dernier est assez complet et comporte de nombreux éléments à l'état métastable.

Les comparaisons avec des mesures expérimentales ont montré un bon accord entre les résultats du modèle et les paramètres plasma mesurés. La fenêtre de validité observée en plasma Cl_2/Ar va de $0.5 \text{ mTorr} \leq p \leq 10 \text{ mTorr}$ et $100 \text{ W} \leq P_{rf} \leq 800 \text{ W}$. Les résultats issus du mélange Cl_2/N_2 sont en bon accord avec l'expérience pour les différentes proportions de N_2 , les valeurs de n_e et T_e étant très proches des valeurs expérimentales. Une étude plus complète sur l'effet de l'ajout de N_2 dans un plasma Cl_2/Ar a ensuite été effectuée. Cette étude décrit l'impact de l'ajout de N_2 , dans un plasma Cl_2/Ar , sur l'évolution des paramètres du plasma, particulièrement les rapports $\frac{\Gamma_{ion}}{\Gamma_{Cl,N}}$ qui sont des paramètres d'entrée importants pour le modèle de gravure. L'étude conclut ainsi sur l'impact de l'ajout de N_2 sur la gravure. Ce problème sera abordé plus en détail dans le chapitre 4.

Le plasma HBr/Ar a ensuite été présenté. Tout comme pour le plasma $Cl_2/Ar/N_2$, des points de formalisme supplémentaires ont été décrits. Ensuite, son schéma réactionnel, simple en comparaison avec celui de $Cl_2/Ar/N_2$ a été présenté. L'étude sur le plasma $Cl_2/Ar/N_2$ ayant montré que de nombreuses espèces métastables sont en quantité négligeable par rapport aux autres neutres, seule l'espèce métastable Ar^* est considérée dans le présent modèle de plasma HBr/Ar . De plus, des hypothèses concernant le bilan énergétique ont été soulignées. Elles permettent d'estimer l'énergie absorbée par les espèces Br et Br_2 durant les chocs entre les électrons et ces espèces. Ensuite, les comparaisons avec les données expérimentales ont montré des accords satisfaisants pour $0.5 \text{ mTorr} \leq p \leq 5-10 \text{ mTorr}$ et $150 \text{ W} \leq P_{rf} \leq 500 \text{ W}$.

Le modèle montre l'importance des réactions en volume, donc de la pression sur la densité de H . Ainsi, les coefficients θ_H et θ_{Br} sont très sensibles à la pression. L'étude sur l'effet de la puissance à 1 mTorr montre la forte densité d'ions HBr^+ et d'ions Br^- . Cela montre la forte électronégativité du plasma HBr . La plus faible densité du Br_2 par

rapport à H_2 est liée, d'une part, au plus fort taux de dissociation de Br_2 par rapport à celui de H_2 , et d'autre part, à la forte réactivité du Br_2 avec H . Enfin, une étude sur le rapport $\frac{\Gamma_{ions+}}{\Gamma_{total}}$ apporte des indices sur l'évolution des interactions plasma-surface en fonction de la pression, de P_{rf} et de % HBr . Nous allons maintenant aborder le modèle de gaine. Ce dernier permet de décrire le transport des ions dans la gaine et de faire la transition entre le modèle global et le modèle de gravure.

Chapitre 3

Modèle de gaine

Le modèle présenté dans cette étude est un modèle hybride Monte-Carlo. Il permet de générer les fonctions de distribution en énergie (IEDF) et angulaire (IADF) des ions positifs impactant la surface du matériau, tout en prenant en compte les collisions ions-neutres lors du transport des espèces chargées dans la gaine. Les IEDF et IADF sont calculées comme étant le pourcentage de population de l'ion considéré à une énergie ou un angle donné par rapport à la population totale d'ions tirés. La surface représentant la fonction de distribution angulaire et énergétique produit ce que l'on appelle la nappe. Cette dernière est utilisée comme paramètre d'entrée dans le modèle de gravure.

3.1 Description du modèle

Ce modèle permet d'étudier le transport des ions positifs à travers la gaine. Afin de calculer la trajectoire de l'ion entre deux collisions, une formule semi-empirique est utilisée pour estimer le profil spatio-temporel du champ dans la gaine [10, 99, 100] :

$$E(z, t) = V_{cs}(t) \frac{n}{d(t)} \left(\frac{z}{d(t)} \right)^{n-1} \quad (3.1)$$

où $E(z, t)$ est le champ électrique, z et t étant respectivement la coordonnée axiale ($z = 0$ en bordure de gaine) et le temps, $d(t)$ est l'épaisseur de la gaine, n dépend du rapport $d(t)/\lambda_+$ avec λ_+ le libre parcours moyen des ions. Dans le présent modèle, n est calculé en fonction de $d(t)/\lambda_+$ en ajustant par une fonction la courbe donnée par Jurgensen et al

[101]. Ainsi, $n \simeq 4/3$ pour $d(t)/\lambda_+ = 0.355$ et $n \simeq 5/3$ pour $d(t)/\lambda_+ \rightarrow +\infty$. Par exemple, pour $V_{DC} = -130 \text{ V}$, $0.0048 \leq (d/\lambda_+) \leq 0.094$ et $1.335 \leq n \leq 1.341$ à $p = 1 \text{ mTorr}$ tandis que $0.043 \leq d/\lambda_+ \leq 0.94$ et $1.328 \leq n \leq 1.389$ à $p = 10 \text{ mTorr}$. $V_{cs}(t)$ est la tension appliquée au porte substrat, elle est définie comme suit :

$$V_{cs}(t) = V_c (1 + \gamma \sin(2\pi f_{rf} t)) \quad (3.2)$$

avec V_c la valeur moyenne de la différence de potentiel dans la gaine ; $\gamma = \frac{V_a}{V_c}$, où V_a est l'amplitude RF de la tension de la gaine ; et f_{rf} est la fréquence RF fixée à 13.56 MHz . Dans notre simulation, $\gamma = 0.9$ (voir la référence [10]). L'épaisseur moyenne de la gaine \bar{d} est estimée en utilisant l'approximation de la gaine non collisionnelle de Child-Langmuir. Cette épaisseur de gaine dépend des paramètres d'entrée (T_e et n_e) calculés par le modèle cinétique global en fonction des paramètres machine.

$$\bar{d} = \lambda_D \left(\frac{V_c}{T_e} \right)^{(3/4)} \quad (3.3)$$

où $V_c = |V_{DC}| + V_p$, avec λ_D la longueur de Debye dépendant de T_e et n_e :

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 T_e}{qn_e} \right)^{(1/2)} \quad (3.4)$$

Les valeurs n_e et T_e sont fournies par le modèle de plasma. La valeur V_p est considérée comme étant très petite en comparaison à V_{DC} . Ainsi, ses variations étant encore plus minimes, V_p est considérée constante ($V_p \simeq 5 \text{ V}$), cette valeur moyenne étant proche des valeurs observées lors des mesures par sonde LP (Langmuir Probe). Dernièrement, pour plus de précision, nous avons ajouté une modulation de la gaine. L'épaisseur de gaine considérée à l'instant t est estimée avec le formalisme suivant :

$$d(t) = \bar{d} + \bar{d}\xi \cos(2\pi f_{rf} t) \quad (3.5)$$

$\xi = 0.01$ est l'amplitude maximalisée d'oscillation de la gaine. Dans notre modèle l'énergie initiale des ions sélectionnés à l'entrée de la gaine est prise égale à $\frac{3}{2}qT_i$ et exprimée en eV . les simulations sont effectuées en considérant 10^6 particules au mini-

mum. Entre deux collisions, la trajectoire des ions est déterminée en résolvant l'équation de Newton. Cette dernière prend la forme suivante :

$$m_{ion} \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{E} \quad (3.6)$$

avec m_{ion} la masse de l'ion, q la charge et \vec{E} le champ électrique possédant une seule composante selon z (l'axe perpendiculaire au porte substrat). Le champ est exprimé dans l'équation 3.1. Une partie des réactions considérées, dans le schéma réactionnel de la gaine $Cl_2/Ar/N_2$ et présentée dans le tableau 3.1, est connue dans la littérature [86]. Ainsi, on peut calculer en faisant le rapport des sections efficaces, la probabilité associée à chaque réaction.

	Elements en interaction	produits après réaction
R1 :	$Ar + Ar^+$	$Ar^+ + Ar$
R2 :	$Ar^+ + N_2$	$N_2^+ + Ar$
R3 :	$Ar^+ + Cl_2$	$Cl_2^+ + Ar$ (75%) ou $Cl + Cl^+ + Ar$ (25%)
R4 :	$N_2^+ + Ar$	$N_2 + Ar^+$
R5 :	$N_2^+ + N_2$	$N_2 + N_2^+$ ou $N_2 + N + N^+$
R6 :	$N_2^+ + Cl_2$	$N_2 + Cl_2^+$
R7 :	$N^+ + Ar$	$Ar^+ + N$
R8 :	$N^+ + N_2$	$N_2^+ + N$ ou $2N + N^+$
R9 :	$N^+ + Cl_2$	$Cl_2^+ + N$ ou $Cl^+ + Cl + N$

Tableau 3.1 – Schéma réactionnel des ions dans la gaine $Cl_2/Ar/N_2$

	Elements en interaction	produits après réaction
R10 :	$Ar^+ + Ar$	$Ar + Ar^+$
R11 :	$Ar^+ + HBr$	$HBr^+ + Ar$ (50%) ou $H^+ + Br + Ar$ (25%) ou $Br^+ + H + Ar$ (25%)
R12 :	$HBr^+ + Ar$	$HBr + Ar^+$
R13 :	$HBr^+ + HBr$	$HBr^+ + HBr$ (50%) ou $H^+ + Br + HBr$ (25%) ou $Br^+ + H + HBr$ (25%)
R14 :	$Br_2^+ + Ar$	$Br_2 + Ar^+$
R15 :	$Br_2^+ + HBr$	$HBr^+ + Br_2$ (50%) ou $H^+ + Br + Br_2$ (25%) ou $Br^+ + H + Br_2$ (25%)
R16 :	$Br^+ + Ar$	$Br + Ar^+$
R17 :	$Br^+ + HBr$	$HBr^+ + Br$ (50%) ou $H^+ + Br + Br$ (25%) ou $Br^+ + H + Br$ (25%)
R18 :	$H_2^+ + Ar$	$H_2 + Ar^+$
R19 :	$H_2^+ + HBr$	$HBr^+ + H_2$ (50%) ou $H^+ + Br + H_2$ (25%) ou $Br^+ + H + H_2$ (25%)
R20 :	$H^+ + Ar$	$H + Ar^+$
R21 :	$H^+ + HBr$	$HBr^+ + H$ (50%) ou $H^+ + Br + H$ (25%) ou $Br^+ + H + H$ (25%)

Tableau 3.2 – Schéma réactionnel des ions dans la gaine HBr/Ar

3.2 Etude du transport des ions positifs dans la gaine

Le modèle peut apporter de nombreuses informations concernant le transport des ions dans la gaine. Ainsi, en plus des IEDF et IADF, le modèle peut fournir le temps de passage des particules, le nombre de collisions élastiques et inélastiques et la proportion de chaque espèce ionique à l'entrée de gaine et à la sortie. Les simulations effectuées à partir des conditions suivantes $p = 1 \text{ mTorr}$, $P_{rf} = 150 \text{ W}$, $Q(Cl_2/Ar/N_2) = 8/10/2 \text{ sccm}$ et $V_{DC} = -200 \text{ V}$ sont présentées sur la figure 3.1. La forme en selle de cheval est observée comme dans les références [10, 102–104]. La figure 3.1a montre l'IEDF des différents ions présents dans le plasma. Comme il a été montré dans le chapitre 2 sur le modèle global, la dissociation de l'azote est très faible en comparaison de celle des autres espèces. Ainsi, les populations des ions N^+ et N_2^+ sont trop faibles pour être observées.

On montre, comme dans la référence [10], le rétrécissement de la largeur de l'IEDF lorsque la masse de l'ion augmente. La figure 3.1b présente l'IADF, pour $T_i = 0.1, 0.3$ et 0.5 eV , avec les mêmes conditions que précédemment. Cela met en évidence la dépendance de l'IADF par rapport à T_i comme il a été montré dans la référence [105]. Ainsi,

plus l'énergie cinétique de l'ion à l'entrée de la gaine est importante, plus l'angle d'incidence de l'ion avec la normale à la surface est important au moment de l'impact. En fait, plus T_i est importante, plus la vitesse des ions suivant « x » et « y » est importante. De cette façon, plus T_i est élevée, en moyenne, et moins l'IADF est directionnelle.

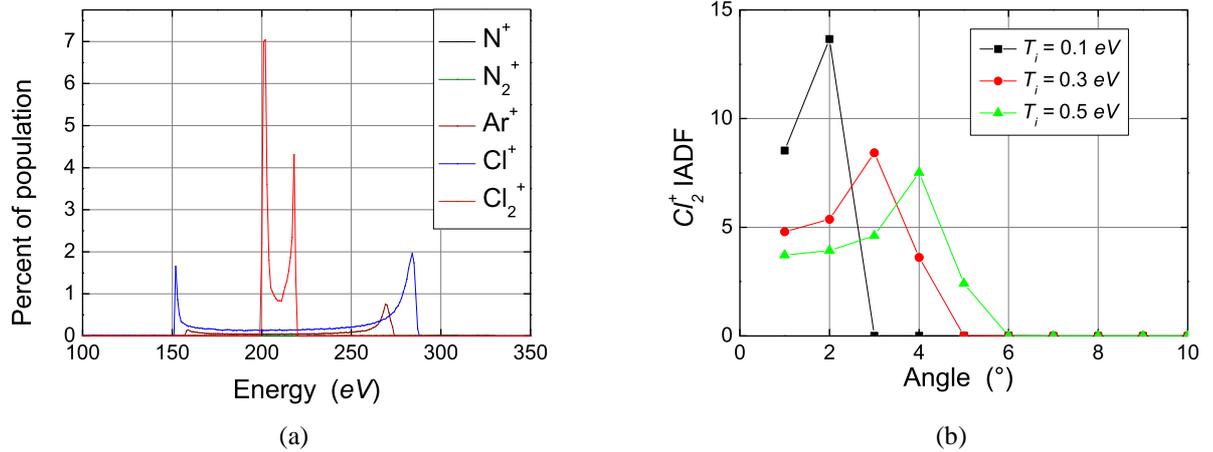


Figure 3.1 – Distributions calculées par le modèle de gaine dans les conditions suivantes $p = 1$ mTorr, $P_{rf} = 150$ W, $Q(Cl_2/Ar/N_2) = 8/10/2$ sccm et $V_{DC} = -200$ V, (a) IEDF et (b) IADF.

La figure 3.2a présente la répartition du temps de passage des 1.75×10^5 premiers ions Cl^+ tirés à l'entrée de la gaine dans les mêmes conditions de la figure 3.1. Une majorité de la population d'ions Cl^+ traversant la gaine a un temps de transit de $+7,08$ ns à $+19,39$ ns par rapport à la période (T) de la tension d'autopolarisation. La proportion de Cl^+ inclus dans l'intervalle $[T + 7.08$ ns; $T + 19.39$ ns] est de 96.4%. À faible pression et à forte valeur de V_{DC} , les particules subissent peu de collisions lors du transport dans la gaine. Ainsi, le modèle recense 13630 collisions élastiques et 25398 collisions inélastiques (avec transfert de charge) pour une population de 10^6 particules. Ce nombre de collisions correspond à 3.9% de la population totale d'ions, ce qui correspond environ à la population de particules ayant un temps de transit au-delà de $T + 19.39$ ns.

La figure 3.2b présente la superposition des temps de transport des ions Cl^+ dans la gaine lors d'une simulation sans collision et lors de la simulation avec collisions. On observe que dans la simulation sans collision la population se situe à 100% dans l'intervalle $[T + 7.08$ ns; $T + 19.39$ ns]. Donc, les ions Cl^+ qui ont un temps de transit au-delà

de l'intervalle sont ceux qui ont subi des collisions durant leur transport. Enfin, en faisant la moyenne des énergies des ions Cl^+ atteignant la surface avec un temps supérieur à $T + 19.39 \text{ ns}$, on obtient 118.82 eV . Cette valeur est bien inférieure à la valeur moyenne de la population incluse dans la selle de cheval. Donc, les valeurs les plus basses de l'IEDF, en dehors de la selle de cheval, peuvent être reliées à la population d'ions ayant subi des collisions. La forme en selle de cheval observée n'est donc pas influencée par les collisions. Elle est donc exclusivement liée à la nature sinusoïdale de la tension d'autopolarisation.

Finalement, dans les conditions de pression utilisées lors des procédés de gravure, le nombre de collisions est de quelques pour cent. De plus, l'IEDF n'est pas affectée par la population d'ions ayant subi une collision. Donc, les processus de collision ion-neutre (Tab. 3.1) peuvent être négligés à basse pression.

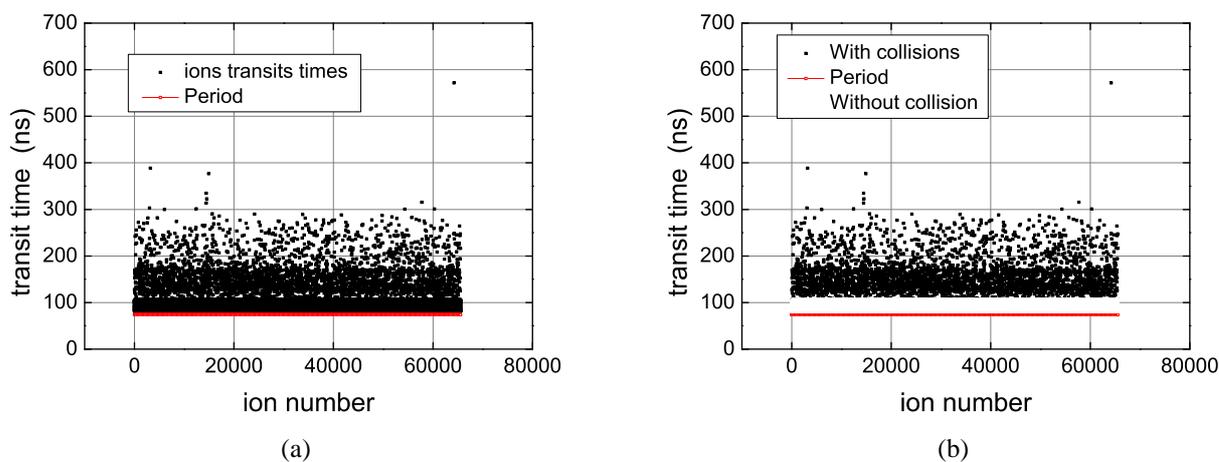


Figure 3.2 – temps de transit dans la gaine des ions Cl^+

La figure 3.3 montre l'effet de V_{DC} sur l'IEDF et sur l'IADF. Les conditions sont les mêmes que précédemment, mis à part $V_{DC} = 100, 200, 300, 400 \text{ V}$ et $Q(Cl_2/Ar/N_2) = 6/10/4 \text{ sccm}$. L'IEDF est centrée autour de la valeur de V_{DC} . Ainsi, elle est décalée vers les plus hautes énergies quand V_{DC} augmente. De plus quand cette dernière augmente, le pic de la selle de cheval situé aux plus basses énergies décroît relativement au pic localisé aux hautes énergies. Ceci indique que la gaine est plus résistive, quand V_{DC} est plus faible, comme stipulé dans la référence [104]. De plus, la largeur de l'IEDF augmente quand la tension d'autopolarisation augmente. La directionnalité de l'IADF augmente avec V_{DC} .

Plus la tension d'autopolarisation est élevée plus le champ électrique associé redirige les ions vers l'axe perpendiculaire à la surface. Ainsi, la direction des ions va se rapprocher de la normale à la surface.

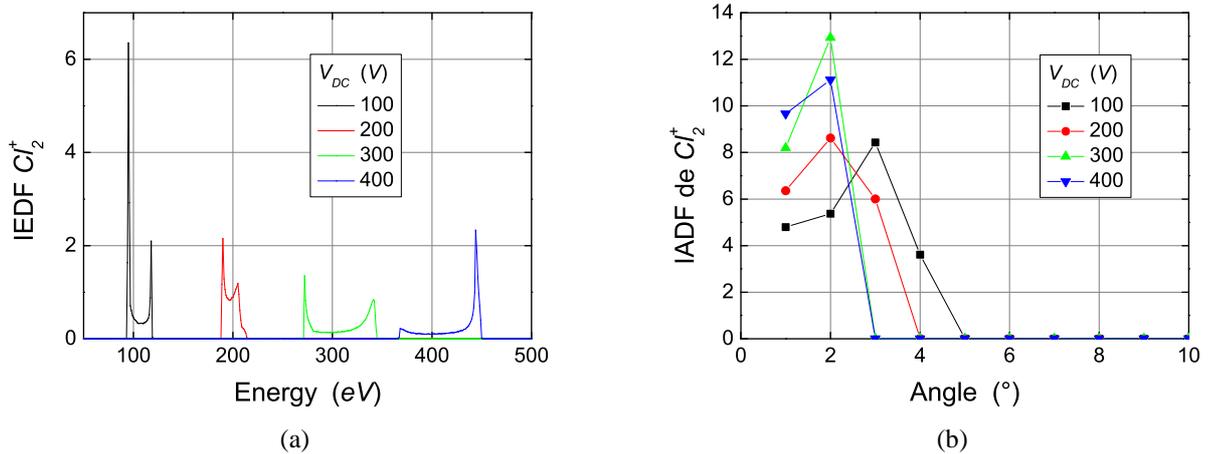


Figure 3.3 – Fonctions de distribution calculées par le modèle à différentes tensions d'autopolarisation (a) IEDF et (b) IADF.

La figure 3.4a présente l'évolution de l'épaisseur de gaine moyenne quand la proportion de N_2 augmente dans le plasma $Cl_2/Ar/N_2$. Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans le chapitre 2 ($p = 1 \text{ mTorr}$, $P_{rf} = 200 \text{ W}$, $Q(Cl_2/Ar/N_2) = 10 - 2/10/0 - 8 \text{ sccm}$ avec $V_{DC} = -200 \text{ V}$). L'augmentation de T_e et la diminution de n_e , quand la proportion de N_2 augmente, impliquent une augmentation de la longueur de Debye. Par conséquent, on observe une augmentation de l'épaisseur de la gaine. En prenant comme référence l'ion Ar^+ , on peut observer l'effet de l'augmentation de l'épaisseur de la gaine sur l'IADF (Fig. 3.4b). On observe tout d'abord que le maximum de population reste à 2° . Cependant, lorsque l'épaisseur de la gaine augmente, la population d'ions Ar^+ se décale progressivement vers des angles supérieurs. Ainsi, quand l'épaisseur de la gaine augmente, les ions sont moins dirigés vers la normale à la surface et l'angle entre leur direction et la normale à la surface tend à augmenter. En effet, $\vec{E} = -\overrightarrow{grad}(V)$, donc, plus l'épaisseur de gaine est importante pour une tension donnée, plus les variations de V par unité de distance dz sont faibles. Donc, le champ perçu par les ions diminue quand \bar{d} augmente pour une tension donnée.

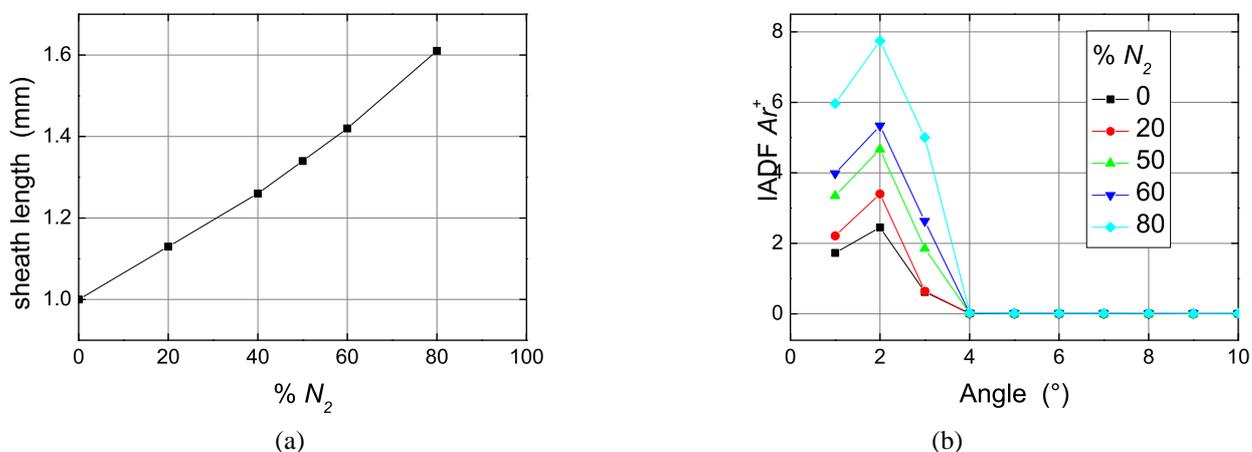


Figure 3.4 – (a) Épaisseur de gaine et (b) IADF en fonction de $\%N_2$ dans les conditions suivantes $p = 1 \text{ mTorr}$, $P_{rf} = 200 \text{ W}$, $Q(Cl_2/Ar/N_2) = 10 - 2/10/0 - 8 \text{ sccm}$ avec $V_{DC} = -200 \text{ V}$.

La figure 3.5 montre l'évolution de l'IEDF de Cl_2^+ en fonction du pourcentage d'azote. On observe que le pic localisé à plus basse énergie augmente, relativement à celui situé à plus haute énergie, quand le pourcentage d'azote augmente. Ceci est relié à l'augmentation de l'épaisseur de la gaine quand la proportion de N_2 augmente. Comme nous l'avons observé précédemment, cette augmentation de l'épaisseur de gaine fait baisser le champ perçu par les ions. Ainsi, la population d'ions se décale vers les plus basses énergies et cela même si l'énergie totale acquise par l'ion est invariante. L'ion subit plus l'influence des modulations de la gaine, car d'une part cette dernière est plus épaisse et d'autre part la force de rappelle instantanée se voit diminuée par l'affaiblissement du champ perçu.

La figure 3.6 montre la variation de l'IEDF et de l'IADF de HBr^+ pour différentes valeurs de pression dans les conditions de l'étude du chapitre précédent ($P_{rf} = 400 \text{ W}$, $Q(HBr/Ar) = 40/0 \text{ sccm}$, $V_{DC} = -200 \text{ V}$). L'IADF trouve toujours son maximum à 2° . Cependant, plus la pression augmente et plus la population à 3° d'angle d'incidence s'accroît. Ceci s'explique comme précédemment par l'augmentation de l'épaisseur de la gaine (Fig. 3.7a) avec la pression. En effet, si le nombre de collisions avait augmenté de façon significative, nous observerions une population non négligeable d'ions à basse énergie sur l'IEDF. Donc, cette perte de directionnalité s'explique par l'augmentation de l'épaisseur de gaine avec la pression (Fig. 3.7a).

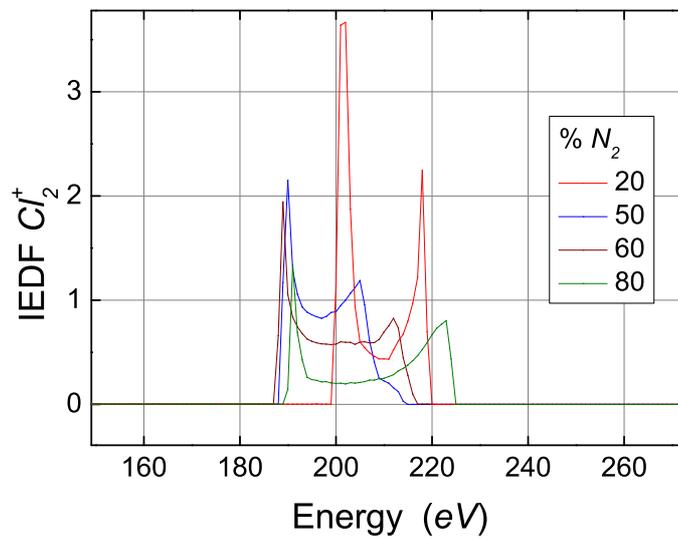


Figure 3.5 – Effet de l’augmentation de la proportion de N_2 sur l’IEDF pour $p = 1 \text{ mTorr}$, $P_{rf} = 200 \text{ W}$, $Q(Cl_2/Ar/N_2) = 10 - 2/10/0 - 8 \text{ sccm}$ avec $V_{DC} = -200 \text{ V}$.

La figure 3.8 montre l’évolution de l’IEDF et de l’IADF en fonction de l’évolution de la puissance source dans le plasma HBr/Ar ($p = 1 \text{ mTorr}$, $Q(HBr/Ar) = 32/8 \text{ sccm}$, $V_{DC} = -200 \text{ V}$). On observe une augmentation de la directivité des ions et une tendance de l’IEDF à être de plus en plus énergétique. Ceci est lié aux résultats de la figure 3.7b qui indique une diminution de l’épaisseur de gaine lorsque P_{rf} augmente. Donc, le champ perçu par les ions s’accroît avec P_{rf} .

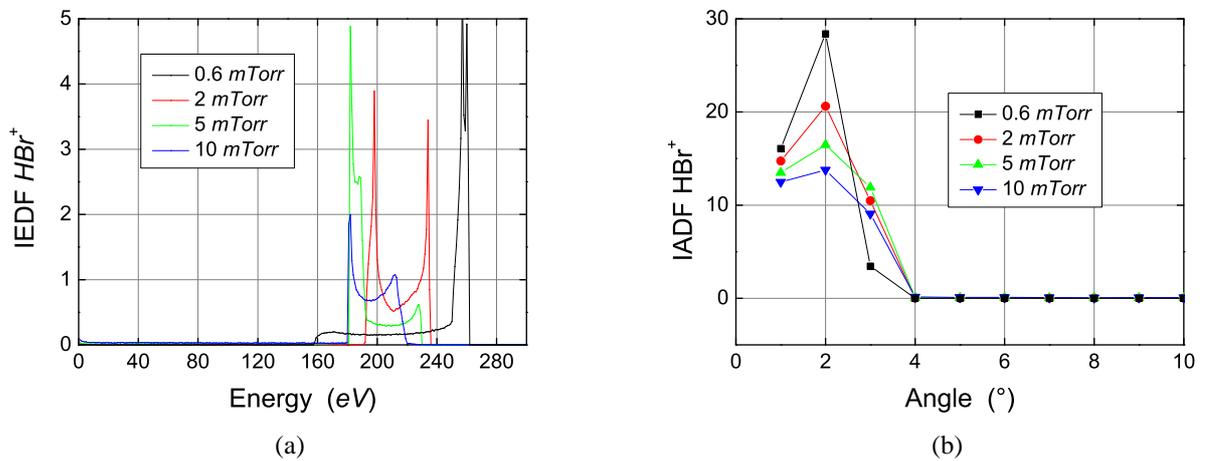


Figure 3.6 – Fonctions de distribution calculées par le modèle de gaine en fonction de la pression (a) IEDF et (b) IADF pour $P_{rf} = 400 \text{ W}$, $Q(HBr/Ar) = 40/0 \text{ sccm}$, $V_{DC} = -200 \text{ V}$.

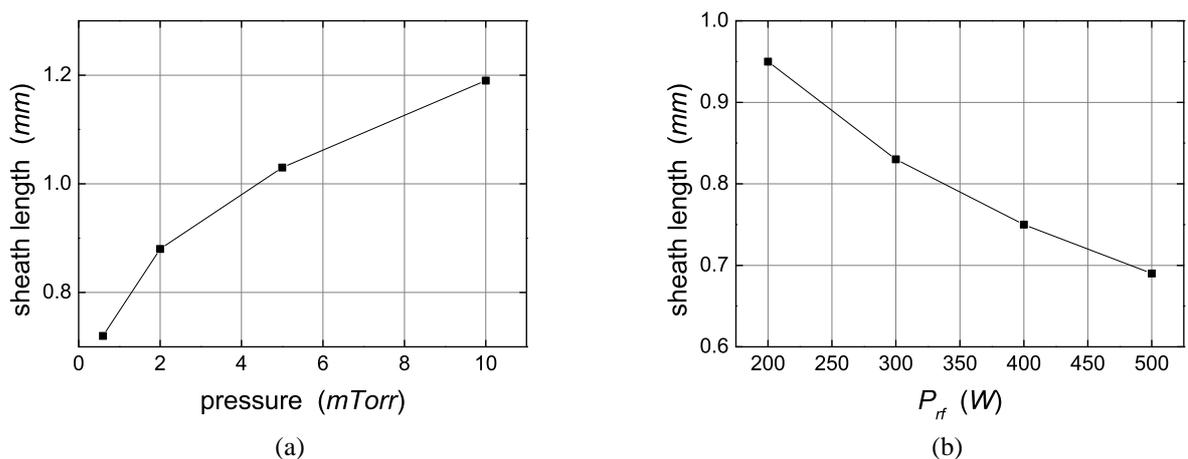


Figure 3.7 – Épaisseur de gaine (a) en fonction de la pression et (b) en fonction de P_{rf} pour $P_{rf} = 400 \text{ W}$, $Q(HBr/Ar) = 40/0 \text{ sccm}$, $V_{DC} = -200 \text{ V}$.

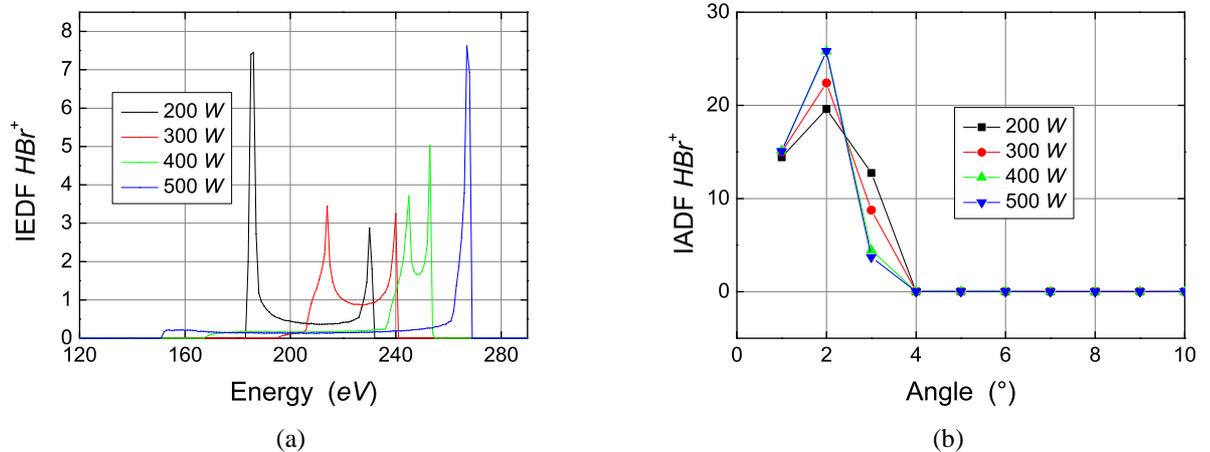


Figure 3.8 – Fonctions de distribution calculées en fonction de P_{rf} (a) IEDF et (b) IADF pour $p = 1 \text{ mTorr}$, $Q(HBr/Ar) = 32/8 \text{ sccm}$, $V_{DC} = -200 \text{ V}$.

3.3 Conclusion

Le modèle de gaine a tout d'abord été présenté dans son formalisme général. Ensuite, une étude, sur l'impact des différents paramètres d'entrée, a été présentée. Tout d'abord, une comparaison avec la littérature a montré que la forme des fonctions IEDF et IADF est comparable avec les expériences. La forme en selle de cheval de l'IEDF ainsi que l'influence de la masse de l'ion sur sa FWHM sont bien observées dans le modèle. De plus, la dépendance de l'IADF par rapport à T_i est, elle aussi, mise en évidence.

Une étude sur l'effet de V_{DC} indique une augmentation de l'aire sous le pic localisé à plus haute énergie de l'IEDF. De plus, une augmentation de la largeur de l'IEDF est observée quand V_{DC} augmente. Enfin, quand V_{DC} augmente les ions sont de plus en plus directionnels.

L'étude sur le temps de transit et le nombre de collisions des ions Cl^+ dans la gaine a montré que le nombre de collisions est négligeable, ainsi le schéma réactionnel importe peu dans ce modèle. De plus, le temps de transit est lié au déphasage initial de l'ion vis-à-vis de la période d'oscillation de la tension. En effet, quand l'ion ne subit pas de collision, son temps de passage est bien borné dans un intervalle. Cette étude a aussi montré que les ions qui sortent de l'intervalle de temps ont nécessairement subi une collision. Cette population minoritaire a une énergie moyenne inférieure aux énergies comprises dans la

selle de cheval. Donc, les ions ayant subi une collision n'influent pas sur la forme de l'IEDF.

Ensuite, une étude sur la variation de différents paramètres d'entrée liés au plasma a été faite. Pour commencer, l'évolution de l'IEDF de Cl_2^+ en fonction du pourcentage d'azote montre une augmentation de l'épaisseur moyenne de la gaine quand la fraction d'azote dans le mélange des gaz précurseurs du plasma augmente. Ainsi, le champ perçu par les ions diminue. En conséquence de quoi, l'aire du pic, localisé à basse énergie, augmente au détriment de l'aire du pic localisé à plus haute énergie. De plus, l'évolution de l'IADF montre une augmentation relative de la population d'ions possédant un angle d'incidence de 3° par rapport à la normale à la surface.

Enfin, une étude sur les paramètres d'entrée du plasma HBr/Ar a été effectuée. Elle montre, d'une part, que l'augmentation de la pression a pour effet une augmentation de l'épaisseur de la gaine, ceci entraîne une diminution du champ perçu par les ions dans la gaine. D'autre part, elle montre que l'augmentation de P_{rf} , faisant diminuer l'épaisseur moyenne de la gaine, induit une augmentation du champ perçu par les ions dans la gaine.

Chapitre 4

Modèle de gravure de l'*InP* par plasma

Cl₂/Ar/N₂ et *HBr/Ar*

4.1 Formulation générale

4.1.1 Hypothèses et schéma réactionnel

Méthode cellulaire

Une description fine des phénomènes d'interactions plasma surface nécessite le suivi, dans le temps, de l'évolution des atomes d'indium et de phosphore. Ceci suppose de travailler avec la structure réelle de l'*InP* (structure zinc blend) et d'utiliser une approche à l'échelle atomique [106]. Une telle approche 3D reste très difficile à mettre en œuvre en présence du masque. Une alternative consiste à développer une approche qualifiée de mésoscopique permettant de développer, en première approximation, une cinétique d'interaction plasma-surface entre le gaz et le substrat *InP* en faisant abstraction de l'identité exacte du site. Ceci est possible compte tenu de la taille des cellules (super sites) qui masquent certaines propriétés microscopiques comme l'appauvrissement des surfaces en indium ou en phosphore ou les effets d'amorphisation de la surface.

Le modèle de gravure de l'*InP* est basé sur l'approche cellulaire pour représenter le matériau gravé à travers un masque. Cette méthode a déjà été développée au sein de l'IMN pour simuler les profils de gravure du silicium par procédé plasma cryogénique *SF₆/O₂*

[107] et ceux du verre par plasma SF_6/Ar [99]. La figure 4.1 schématise la représentation cellulaire du domaine de simulation. Elle montre aussi le caractère isotrope de la direction des neutres contrairement au caractère anisotrope des ions. L'ion ou le neutre est positionné au-dessus de la matrice. La position en « x » est définie aléatoirement et suit une loi uniforme. Le choix du type de particule s'effectue par tirage d'un nombre aléatoire au prorata des flux des neutres et des ions provenant du plasma. Le matériau à graver et le masque sont discrétisés en cellules de taille uniforme, appelées aussi supersites, car chaque cellule représente un nombre réel d'atomes (N_s) plus important. Afin d'obtenir un bon compromis entre temps de calcul et précision, nous divisons la matrice en cellules de $1nm$ sur $1 nm$. Quand une particule neutre ou ionique réagit avec un supersite, cela suppose que N_s particules identiques réagissent avec les N_s atomes réels et produisent N_s événements identiques. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de considérer un maximum d'événements physico-chimiques intervenant pendant la gravure. Cela n'est pas possible avec les autres méthodes comme l'algorithme de chaîne [61] ou la méthode hydrodynamique [58]. En effet, grâce à cette méthode, nous avons pu introduire l'ensemble de ces processus de surface :

- Adsorption des neutres
- Desorption chimique des sites
- Pulvérisation préférentiel des sites
- Réflexion des neutres et des ions à la surface
- Redépôt des produits de gravure
- Passivation des flancs
- Erosion du masque

De plus, le calcul demande un temps d'exécution intermédiaire pouvant aller de seulement 1 h à 8 h maximum.

Interaction neutres-surface

Nous considérons que les neutres ne réagissent pas avec le masque. En revanche, ils réagissent avec le substrat *InP*. Selon la littérature, le chlore s'adsorbe plus facilement sur

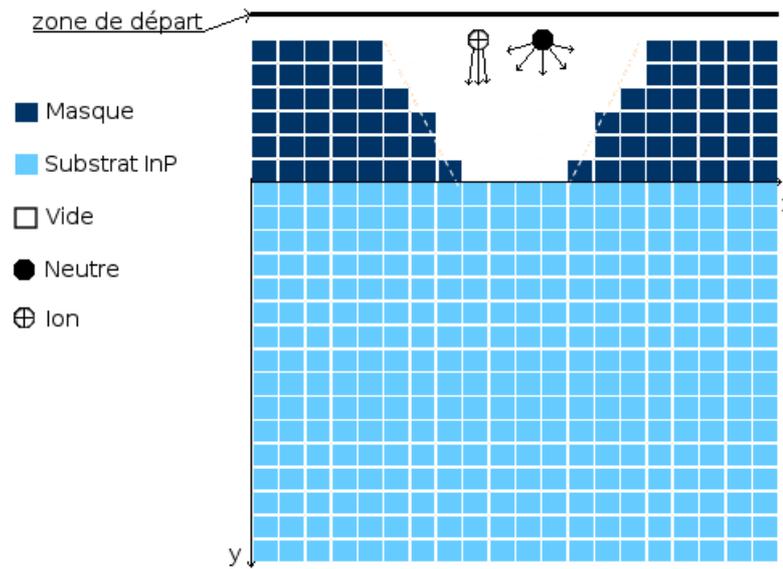


Figure 4.1 – Schéma de la matrice représentant le matériaux avant la gravure

un indium [108, 109]. On ne considère donc, dans notre approche mésoscopique, seulement le suivi des sites In . Par phénomène d'adsorption chimique, il se forme des sites InN_yCl_x ($x + y = 0 - 3$) lors de la gravure par plasma $Cl_2/Ar/N_2$ et des sites InH_yBr_x avec la chimie de gravure HBr/Ar . l'hypothèse admise ici implique qu'au-delà de 3 atomes ayant été adsorbés par un indium, le site est considéré comme saturé. Ainsi, si un neutre, Cl ou N , arrive sur la surface il peut être adsorbé par un site InN_yCl_x si et seulement si $x + y < 3$. Si le processus d'adsorption ne se réalise pas, la particule est réémise par la surface dans une direction aléatoire. Ceci jusqu'à ce que la particule réagisse avec un site InN_yCl_x avec $x + y < 3$ ou retourne dans le plasma. Le schéma réactionnel est présenté dans le tableau 4.1. Les seules espèces neutres considérées comme actives sont actuellement Cl et N . Les probabilités de réactions utilisées pour les espèces Cl et N sont précisées dans le tableau 4.1. Elles sont désignées dans le texte respectivement par $P_{ads,Cl}$ et $P_{ads,N}$. Ils sont invariants suivant le site InN_yCl_x rencontré.

Le phénomène de désorption chimique est pris en compte dans la gravure par plasma $Cl_2/Ar/N_2$. La probabilité de désorption chimique des espèces $InCl_x$ ($1 \leq x \leq 3$) est déduite de [108, 109]. En considérant une loi d'Arrhenius pour la dépendance en température, la probabilité de désorption peut être écrite de la façon suivante $P_{des,x} = A(x) \exp\left(-\frac{E_{des,x}}{k_b T_c}\right)$, où $E_{des,x}$ est l'énergie d'activation de la réaction de désorption associée à l'espèce $InCl_x$,

$A(x)$ est une constante dépendante de la nature du site. Les résultats expérimentaux de Murrell et al [109] montrent un pic de population correspondant à une espèce désorbée à 400 K et à une autre espèce désorbée à 600 K. Le pic à 400 K semble relié à l'espèce $InCl_3$, tandis que celui à 600 K semble relié à l'espèce $InCl$. Ainsi, l'hypothèse suivante est que $P_{des,InCl_3} = 1$ pour $T_c > 400$ K et $P_{des,InCl} = 1$ pour $T_c > 600$ K. Les énergies de désorption de $InCl$ et $InCl_3$ sont définies dans [108] pour une surface riche en indium. Finalement on peut calculer les probabilités de désorption de $InCl$ et de $InCl_3$ en fonction de la température comme suit :

$$P_{des,InCl} = A(InCl) \exp\left(-\frac{14077}{T_c}\right) \quad (4.1)$$

$$P_{des,InCl_3} = A(InCl_3) \exp\left(-\frac{5530}{T_c}\right) \quad (4.2)$$

où T_c est la température du porte-substrat, $A(InCl) = 1.59 \times 10^{10}$ et $A(InCl_3) = 1.01 \times 10^6$. $P_{des,InCl_3}$ et $P_{des,InCl}$ sont tracés en fonction de la température sur la figure 4.2. On observe que la probabilité de désorption de $InCl_3$ est bien plus importante que celle de $InCl$. La probabilité de désorption de $InCl_2$ est nulle, car la structure est plus stable que celle de $InCl$ ou $InCl_3$ [108].

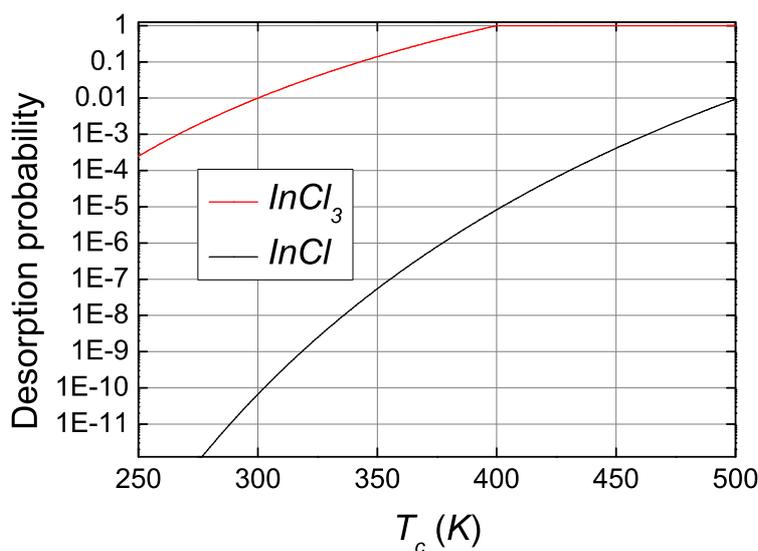


Figure 4.2 – probabilité de désorption des produits $InCl$ et $InCl_3$ (Eq.4.1 et 4.2)

Interaction ions-surface

Si la particule est un ion, un mécanisme de pulvérisation peut se produire. Les différents sites sont éjectés suivant le rendement de pulvérisation Y_s^v qui dépend de l'énergie des ions. Ce dernier est calculé comme suit [107, 110, 111] :

$$Y_s^v = A\alpha(v)\alpha(\theta) \left(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{th}} \right) \quad (4.3)$$

où E_i est l'énergie incidente des ions et E_{th} est l'énergie de seuil. Dans les présents modèles $E_{th} = 0$, cette énergie est difficile à estimer car dépendante de l'environnement chimique. On considère donc $\sqrt{E_i} \gg \sqrt{E_{th}}$. A est estimé en utilisant le code TRIM [112], ici $A = 0.12$ pour tous les ions. $\alpha(v)$ est le coefficient de modulation associé aux sites InN_yCl_x ($0 \leq x + y \leq 3$). Les valeurs utilisées dans le présent modèle sont répertoriées dans le tableau 4.1. Pour le site InP noté In , $\alpha(v)$ a été estimé à partir du rendement de pulvérisation à 0° mesuré dans [56] et l'équation 4.3. Pour les autres espèces, les valeurs sont issues d'un paramétrage. Il est à noter la faible valeur de coefficient $\alpha(v)$ pour les sites In relativement aux autres sites considérés. Ainsi, les sites In sont très difficiles à graver. $\alpha(\theta)$ correspond au terme de dépendance angulaire de Y_s^v . Il dépend de l'angle incident (θ) de l'ion par rapport à la normale de la surface [56]. En prenant des points suffisamment proches, sur la courbe expérimentale, pour approcher localement la courbe par une droite, on détermine $\alpha(\theta)$ par interpolation linéaire. La valeur de $\alpha(\theta)$ est normalisée à 1 pour $\theta = 0$. La comparaison du rendement de pulvérisation avec un nombre aléatoire, permet de savoir si l'ion subit une réflexion ou pulvérise le matériau. S'il y a réflexion, nous la considérons comme spéculaire. Ainsi, l'ion est réfléchi ou retourne dans le plasma ou réagit avec la surface. Lors de la réflexion, il perd de l'énergie. Nous estimons la nouvelle énergie E_{ir} en fonction de l'angle θ et de son énergie E_i comme suit :

$$E_{ir} = E_i (1 - \cos(\theta)) \quad (4.4)$$

La figure 4.3 présente la fonction $1 - \cos(\theta)$ en fonction de l'angle θ . Elle représente donc la proportion d'énergie restante à l'ion après réflexion spéculaire.

Le critère définissant soit la réflexion ou l'adsorption de l'ion par le site est l'énergie de surface du matériau. Cette énergie, dans notre modèle mésoscopique, peut être approxi-

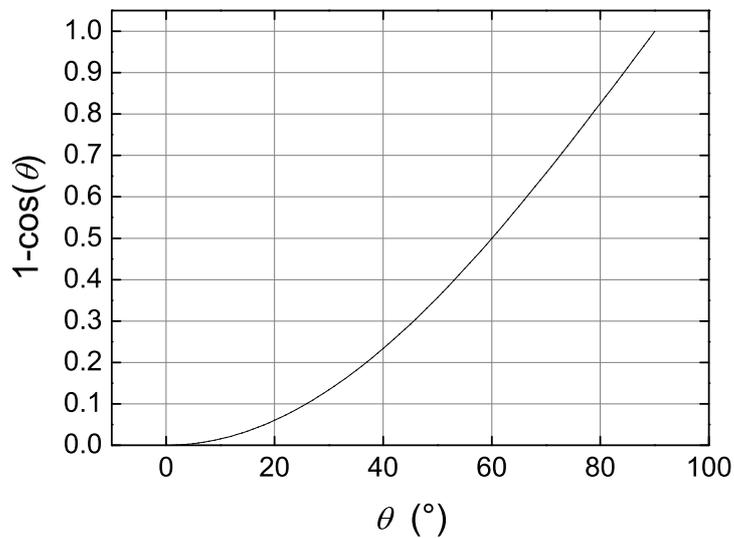


Figure 4.3 – Proportion d'énergie restante à l'ion après réflexion spéculaire (Eq.4.4).

mée par l'enthalpie de formation de la liaison $In - P$. Elle est estimée dans [113] avec une valeur de 87 kJ.mol^{-1} , soit 0.9 eV . Ainsi, si l'ion a une énergie inférieure à 0.9 eV après rebond, il réagit avec la surface. Dans le cas contraire, il repart vers un autre site ou vers le plasma. L'influence de ce phénomène sera étudiée par la suite.

Redépôt des produits de gravure

Le redépôt, des espèces pulvérisées, joue un rôle majeur dans l'affinement des motifs et pour le contrôle de la vitesse de gravure. Sa valeur est ajustée à titre de paramètre dans le présent modèle. Si le site est pulvérisé, il peut se redéposer par un mécanisme d'adsorption sur un autre site. Nous avons fait l'hypothèse d'une trajectoire aléatoire du site pulvérisé. Ceci semble être une approximation acceptable pour la pulvérisation à faible tension d'autopolarisation ($-V_{DC} \leq 300 \text{ V}$) [114]. L'impact de ce phénomène est étudié par la suite.

Érosion du masque

La gravure du masque joue un rôle important dans l'évolution des profils de gravure. En effet, l'érosion du masque peut engendrer le développement de facettes sur les flancs. Ces derniers peuvent se propager vers le substrat provoquant ainsi une dégradation de

Réactions de surface	coefficient de pulvérisation ($\alpha(v)$) du site considéré	$P_{ads}(x)$
<i>In</i>	0.074	
$In_{(s)} + Cl_{(g)} \rightarrow InCl_{(s)}$	0.7	0.40
$InCl_{(s)} + Cl_{(g)} \rightarrow InCl_{2(s)}$	0.5	0.40
$InCl_{2(s)} + Cl_{(g)} \rightarrow InCl_{3(g)}$	1.00	0.40
$In_{(s)} + N_{(g)} \rightarrow InN_{(s)}$	0.3	0.50
$InN_{(s)} + N_{(g)} \rightarrow InN_{2(s)}$	0.2	0.50
$InN_{2(s)} + N_{(g)} \rightarrow InN_{3(s)}$	0.3	0.50
$InN_{(s)} + Cl_{(g)} \rightarrow InNCl_{(s)}$	0.4	0.40
$InN_{2(s)} + Cl_{(g)} \rightarrow InN_2Cl_{(s)}$	0.5	0.40
$InCl_{2(s)} + N_{(g)} \rightarrow InNCl_{2(s)}$	0.5	0.50
Masque	0.030	

Tableau 4.1 – schéma de réaction en surface du matériau *InP*

l'anisotropie. D'autre part, le développement des facettes sur les flancs du masque peut expliquer, dans certaines conditions, l'apparition de défauts géométriques comme le bowing [107] ou le trenching [56]. Dans notre modèle, nous supposons que l'érosion du masque est attribuée uniquement à un processus de pulvérisation par bombardement ionique. Le coefficient de pulvérisation associé au masque est géré par l'équation 4.3 où les paramètres de pulvérisation $\alpha(v)$ et $\alpha(\theta)$ correspondants sont donnés dans le tableau 4.1. Le coefficient de dépendance angulaire $\alpha(\theta)$ est défini comme précédemment pour l'*InP* mais avec la courbe correspondant au masque utilisé par Lionel Houlet [56]. On considère donc que le masque simulé a les mêmes propriétés physiques que celui utilisé dans [56].

4.2 Gravure de l'*InP* par plasma Cl_2/Ar et $Cl_2/Ar/N_2$

Lors de cette étude, les modèles de gravure Cl_2/Ar et $Cl_2/Ar/N_2$ sont paramétrés puis comparés avec l'expérience. Ensuite, une étude paramétrique permet d'observer les évolutions, des profils de gravure, prédites par le modèle. Les modèles permettent d'avoir accès à de nombreuses données sur lesquelles nous pourrions appuyer notre réflexion afin d'approfondir les analyses. Nous commençons par l'étude de la gravure par plasma Cl_2/Ar . Enfin, l'ajout d'azote dans ce mélange nous permet d'étudier la gravure par plasma $Cl_2/Ar/N_2$.

4.2.1 phase de calibration des paramètres de surface pour une gravure par plasma Cl_2/Ar

Les deux paramètres principaux pour gérer la vitesse de gravure sont le coefficient de redépôt des espèces pulvérisées et les coefficients de pulvérisation des différents sites. Pour régler ces paramètres, nous avons utilisé les mêmes conditions que l'expérience réalisée dans [15] ($P_{rf} = 100 W$, $V_{DC} = -100 V$, $p = 1 mTorr$, $T_c = 453 K$ et $Q(Cl_2/Ar) = 2/6 sccm$). Le temps de gravure de l'expérience est de $7.5 min$. Le modèle prévoit le même temps de gravure que dans l'expérience pour $P_{redep} = 0.32$ en attribuant les coefficients de pulvérisation du tableau 4.1. Pour une probabilité de redépôt inférieure, le temps de gravure est plus court. On observe sur la figure 4.4a que sans l'effet de redépôt (donc pour $P_{redep} = 0$), le fond du motif est plus large. De plus, le temps de gravure diminue passant de $7.5 min$ pour $P_{redep} = 0.32$ à $3 min$ pour $P_{redep} = 0$. La diminution du temps de gravure a aussi pour effet de diminuer le bowing. La gravure latérale étant plus lente, la diminution du temps de gravure entraîne la diminution du bowing. La figure 4.4b présente l'effet de la variation de la probabilité d'adsorption du chlore. Plus la probabilité d'adsorption est élevée, plus l'effet bowing est prononcé. En effet, plus le coefficient d'adsorption du Cl est important, plus la formation de sites $InCl_3$ est importante. Ainsi, la gravure chimique augmente en même temps que la probabilité d'adsorption des espèces pulvérisées. Le chlore induit donc une gravure chimique latérale localisée au sommet du motif gravé. Pour une bonne correspondance entre le modèle de gravure et l'expérience, le coefficient d'adsorption du chlore ($P_{ads,Cl}$) prend pour valeur $P_{ads,Cl} = 0.32$ dans le modèle.

4.2.2 Gravure de l'InP par plasma Cl_2/Ar

À la suite de la phase de paramétrage, nous comparons les résultats du modèle avec la littérature [15]. Pour rappel, les conditions de plasma et de gravure sont, $P_{rf} = 100 W$, $V_{DC} = -100 V$, $p = 1 mTorr$, $T_c = 453 K$ et $Q(Cl_2/Ar) = 2/6 sccm$. L'ouverture initiale du masque est de $130 nm$, et la profondeur de gravure est fixée à $1.3 \mu m$. La figure 4.5 montre le bon accord entre le modèle et l'expérience. L'accord est établi aussi bien en terme de profil que de temps de gravure. En effet, le temps de gravure réel et celui calculé par le modèle sont de $7.5 min$.

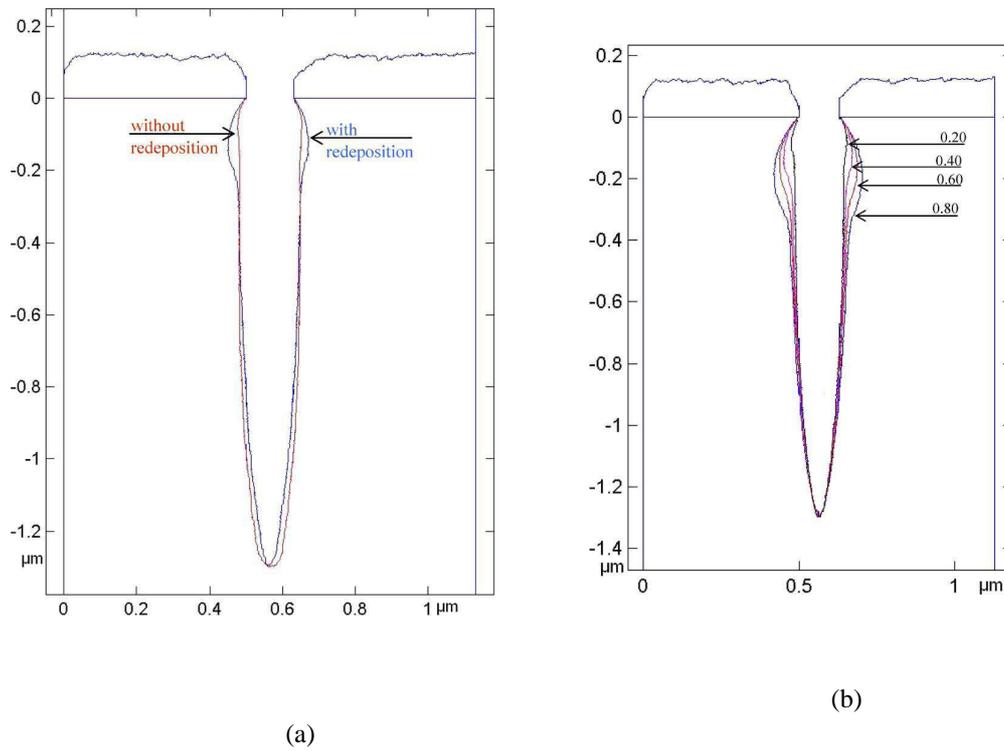


Figure 4.4 – Paramétrage du modèle de gravure

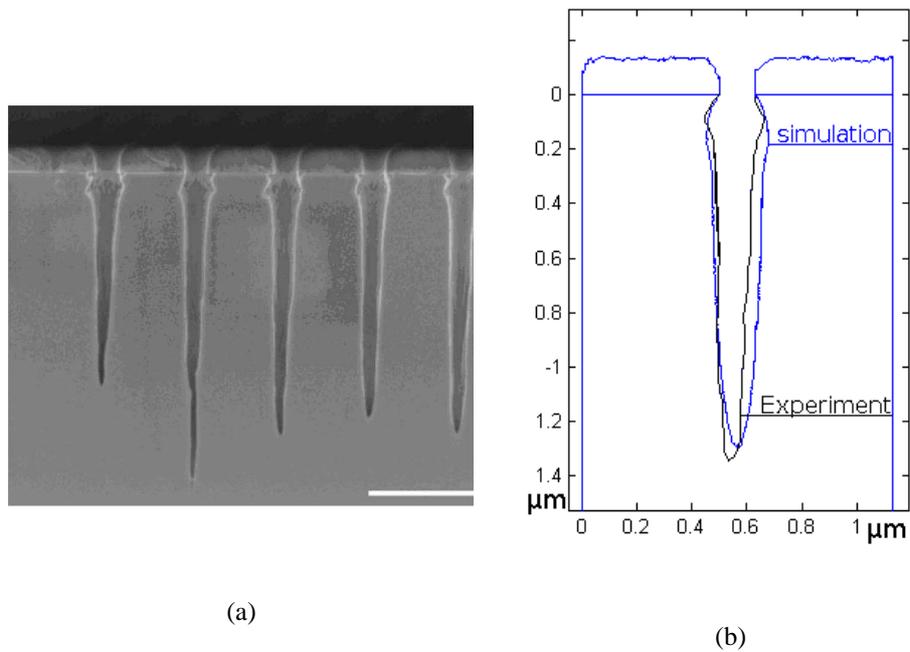


Figure 4.5 – Comparaison entre la simulation et l'expérience, (a) Profil SEM, (b) superposition du profil expérimental et simulé.

Effets des phénomènes de redépôt et de gravure chimique

L'un des intérêts du modèle est de pouvoir isoler les différents phénomènes physico-chimiques. Dans les conditions de gravure suivantes, $P_{rf} = 150 W$, $p = 1 mTorr$, $V_{DC} = -200 V$, $T_c = 453 K$, $Q(Cl_2/Ar) = 10/10 sccm$, une première simulation est effectuée sans le phénomène de gravure chimique et sans le phénomène de redépôt des espèces pulvérisées (fig. 4.6). Ensuite, une seconde simulation est effectuée avec ces effets (fig. 4.7). Dans la première expérience, aucune formation de bowing ou de trenching n'est observée pendant la gravure. En revanche, dans la seconde expérience, on observe la formation progressive du bowing lorsque la profondeur de gravure augmente. La première expérience (fig. 4.6), avec $P_{des,InCl} = P_{des,InCl_3} = 0$ et $P_{redep} = 0$, indique par quel mécanisme le bowing se forme. En effet, l'absence de bowing correspond à l'absence de sublimation (ou désorption chimique) des espèces $InCl$ et $InCl_3$. Donc, l'effet de désorption chimique est seul responsable de la surgravure latérale. De plus, lorsque nous considérons de nouveau la gravure chimique, l'effet bowing réapparaît (fig. 4.7). Le défaut de trenching apparaît lorsque le phénomène de redépôt est restitué ($P_{redep} = 0.32$, Fig. 4.7). Donc, le phénomène de redépôt est responsable du défaut de trenching. Le trenching disparaît progressivement lorsque la profondeur de gravure augmente et que la structure s'affine.

Effet de l'épaisseur du masque sur l'effet bowing en plasma Cl_2/Ar

Ce paramètre est étudié en se plaçant dans les conditions de l'expérience de la figure 4.5. L'épaisseur du masque est un paramètre non négligeable pour les industriels et les expérimentateurs. Comme nous l'observons sur la figure 4.8, il conditionne l'importance de l'effet bowing. En effet, lorsque l'épaisseur du masque augmente, les neutres provenant du plasma ont une plus grande probabilité de rencontrer la surface du masque. Les neutres rebondissent ensuite aléatoirement sur le masque. Ils ont donc plus de chance de retourner dans le plasma avant de s'adsorber sur le matériau InP . Ainsi, la formation de sites $InCl_3$ décroît au même titre que la gravure chimique conditionnant l'effet bowing. Nous observons une augmentation prononcée de l'effet bowing pour une épaisseur de masque initiale de $250 nm$, conduisant *in fine* à découvrir les flancs en fin de gravure. Ainsi, une population abondante de neutres s'adsorbe sur les parois et produit un effet bowing plus

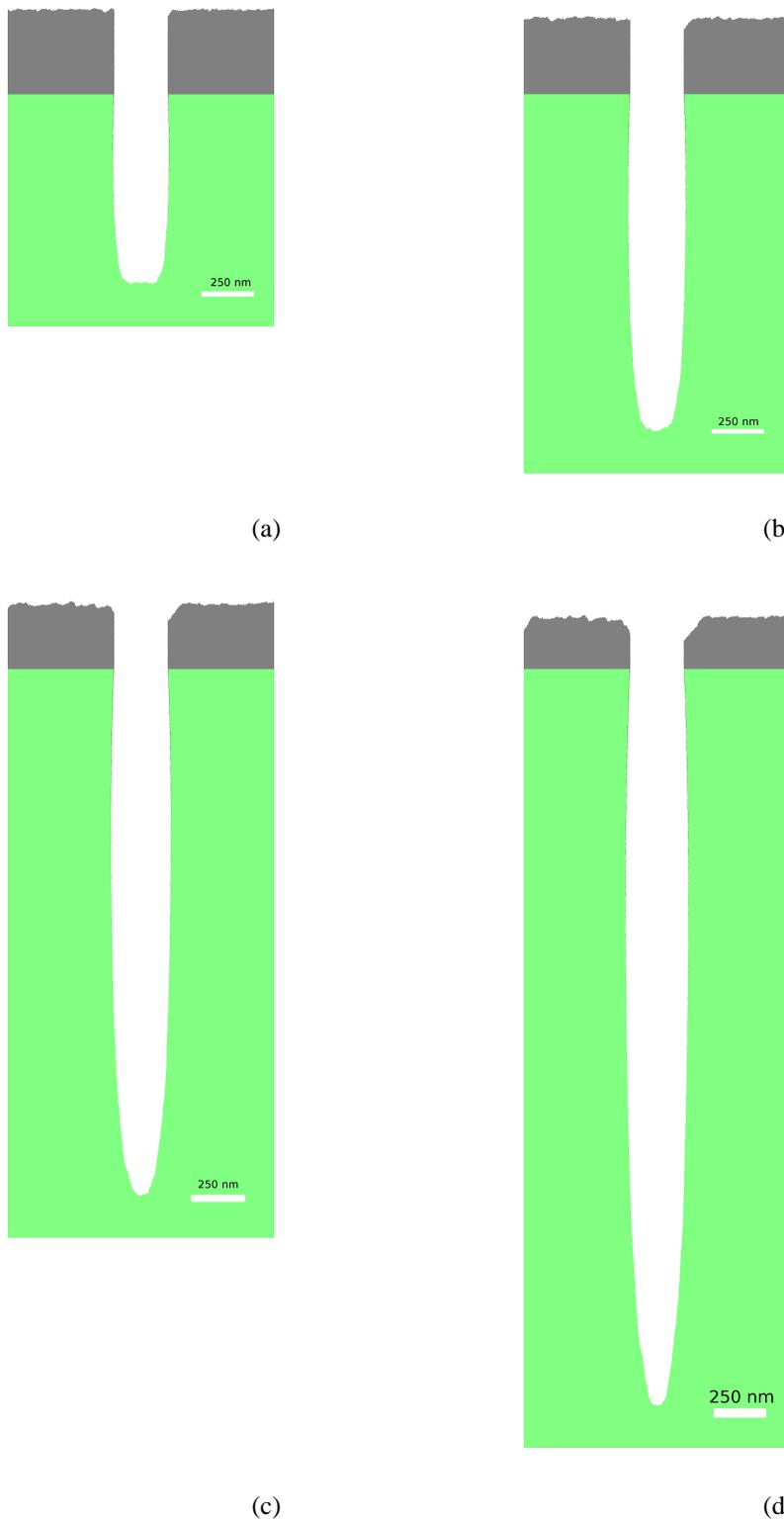


Figure 4.6 – Évolution du profil de gravure prédit par le modèle sans l'effet de redépôt ni gravure chimique en plasma Cl_2/Ar , (a) 1.9 min, (b) 3.4 min, (c) 5.5 min, (d) 8.00 min.

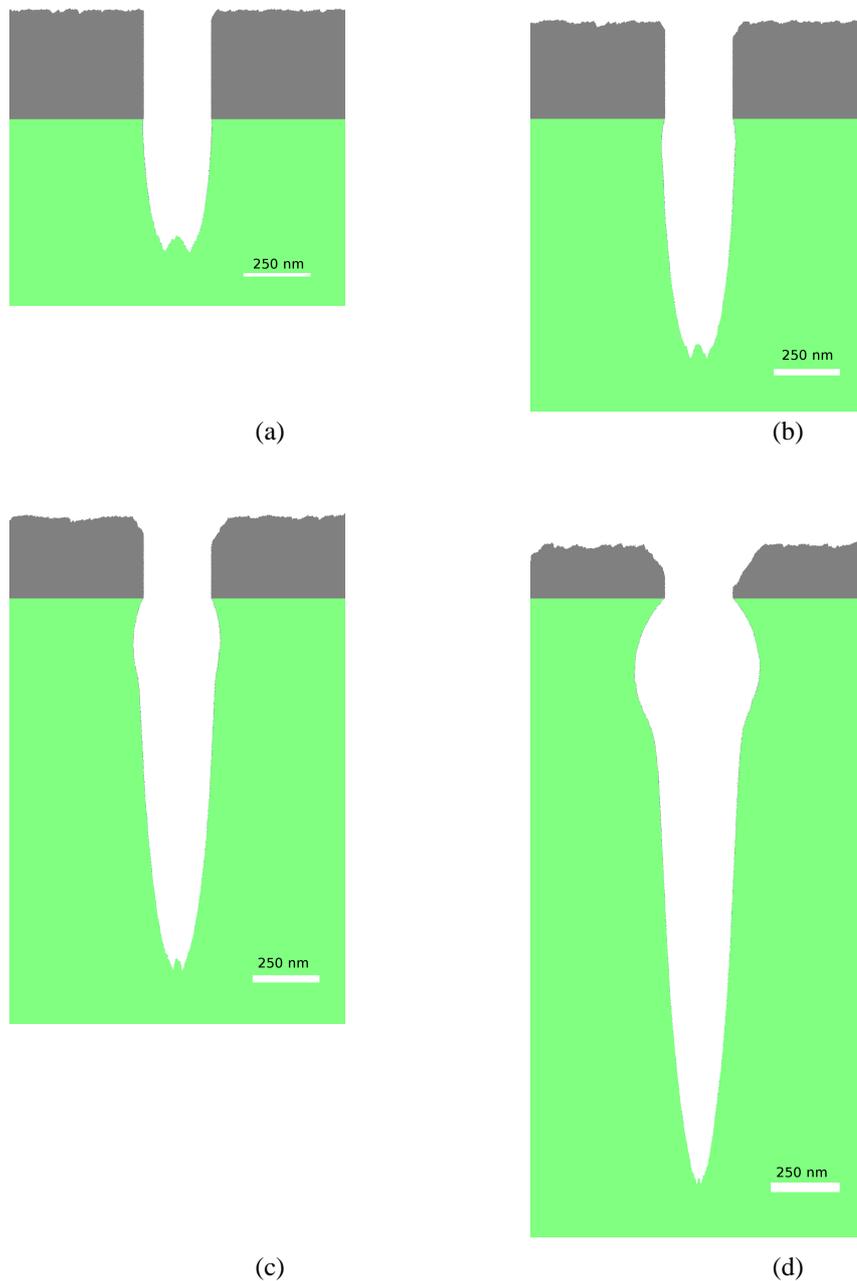


Figure 4.7 – Évolution du profil de gravure prédit par le modèle avec l'effet de redépôt et de gravure chimique en plasma Cl_2/Ar , (a) 1.5 min, (b) 2.4 min, (c) 5.0 min, 10.0 min.

prononcé. Donc, l'effet d'ombrage des neutres par le masque peut permettre de contrôler l'effet bowing.

L'épaisseur du masque conditionne aussi le temps de gravure. Ce dernier est représenté en fonction de l'épaisseur du masque sur la figure 4.8a. Nous observons que plus l'épaisseur du masque augmente, plus le temps de gravure augmente. Lorsque l'épaisseur du masque passe de 250 nm à 500 nm, le temps de gravure évolue de 7.5 min à 8.5 min.

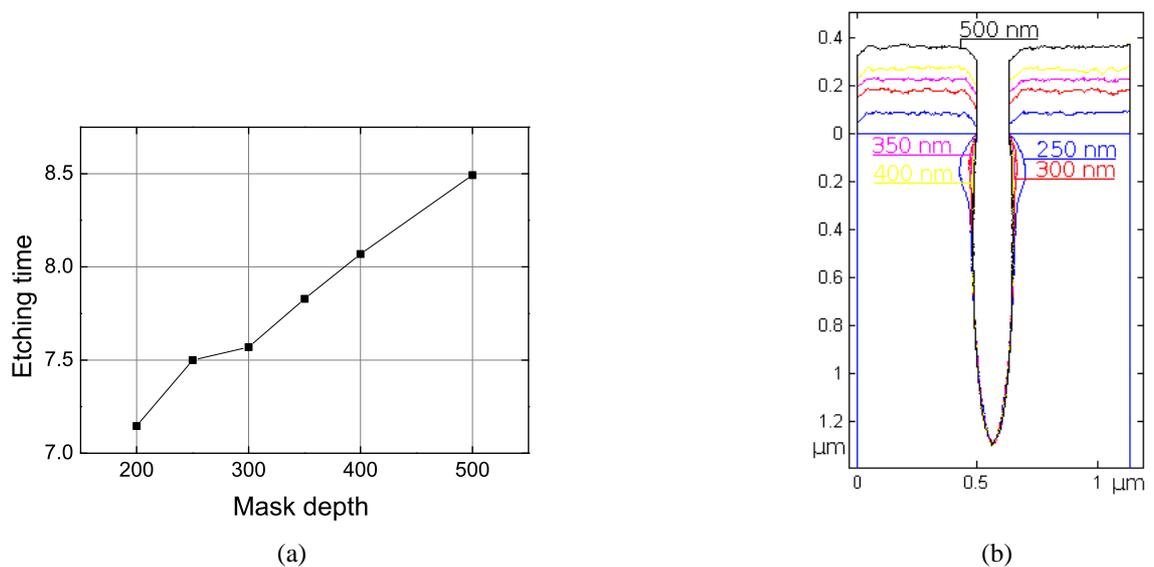


Figure 4.8 – (a) temps de gravure nécessaire pour graver $1.3 \mu m$ en fonction de l'épaisseur du masque, (b) profils obtenus en fonction de l'épaisseur du masque.

Effet de la proportion de chlore

Une étude paramétrique, sur la proportion de chlore dans le plasma, est réalisée dans les conditions suivantes, $p = 1 \text{ mtorr}$, $P_{rf} = 150 \text{ W}$, $Q(Cl_2) + Q(Ar) = 20 \text{ sccm}$, $V_{DC} = 100 \text{ V}$, pour un temps de gravure de 10 min avec 5%, 10%, 25% et 50% de Cl_2 dans le mélange Cl_2/Ar . Les échantillons ont un masque d'une épaisseur de 300 nm et d'une ouverture de 200 nm. Dans ces conditions, les rapports $\frac{\Gamma_{ion}}{\Gamma_{ion} + \Gamma_{Cl}}$ sont respectivement de 0.533, 0.394, 0.246 et 0.169, et les flux d'ions sont respectivement de 1.77×10^{16} , 2.02×10^{16} , 2.43×10^{16} et $2.79 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Donc, la proportion de neutres chimiquement actifs et le flux d'ion augmentent en même temps que la proportion de chlore. La figure 4.9 montre une augmentation de la profondeur de gravure lorsque la quantité de chlore dans

le mélange Cl_2/Ar s'accroît. Ceci est lié à l'augmentation du flux lorsque le pourcentage de chlore est accru. Cependant, à cause de cette augmentation, le masque est plus gravé. Ainsi, l'augmentation de la gravure du masque combinée avec la diminution du rapport $\frac{\Gamma_{ion}}{\Gamma_{ion} + \Gamma_{Cl}}$ favorise la formation d'un effet bowing prononcé.

4.2.3 Effet de l'ajout de N_2 dans le mélange de gaz Cl_2/Ar

Le dernier paramètre à ajuster est le coefficient d'adsorption de l'azote ($P_{ads,N}$) sur le substrat. Peu d'informations expérimentales existent pour déterminer ce coefficient. De plus, l'expérience dont nous disposons est effectuée avec une grande proportion d'azote dans le mélange de gravure. Le coefficient d'adsorption de N est estimé à $P_{ads,N}=0.5$.

Le modèle est comparé à l'expérience dans les conditions suivantes, $P_{rf} = 150 W$, $p = 1 mTorr$, $Q(Cl_2/Ar/N_2) = 2/10/8 sccm$, $V_{DC} = -200 V$, $T_c = 453 K$. Ces conditions entraînent $\Gamma_{ions} + \Gamma_{neutres} = 9.22 \times 10^{16} cm^{-2}.s^{-1}$ et $\Gamma_{ions}/(\Gamma_{ions} + \Gamma_{neutres}) = 0.119$ $\Gamma_{Cl}/\Gamma_{neutres} = 0.274$ comme paramètres d'entrée pour le modèle de gravure. La figure 4.10 présente une comparaison entre le modèle et l'expérience. Nous observons un bon accord entre le modèle et l'expérience.

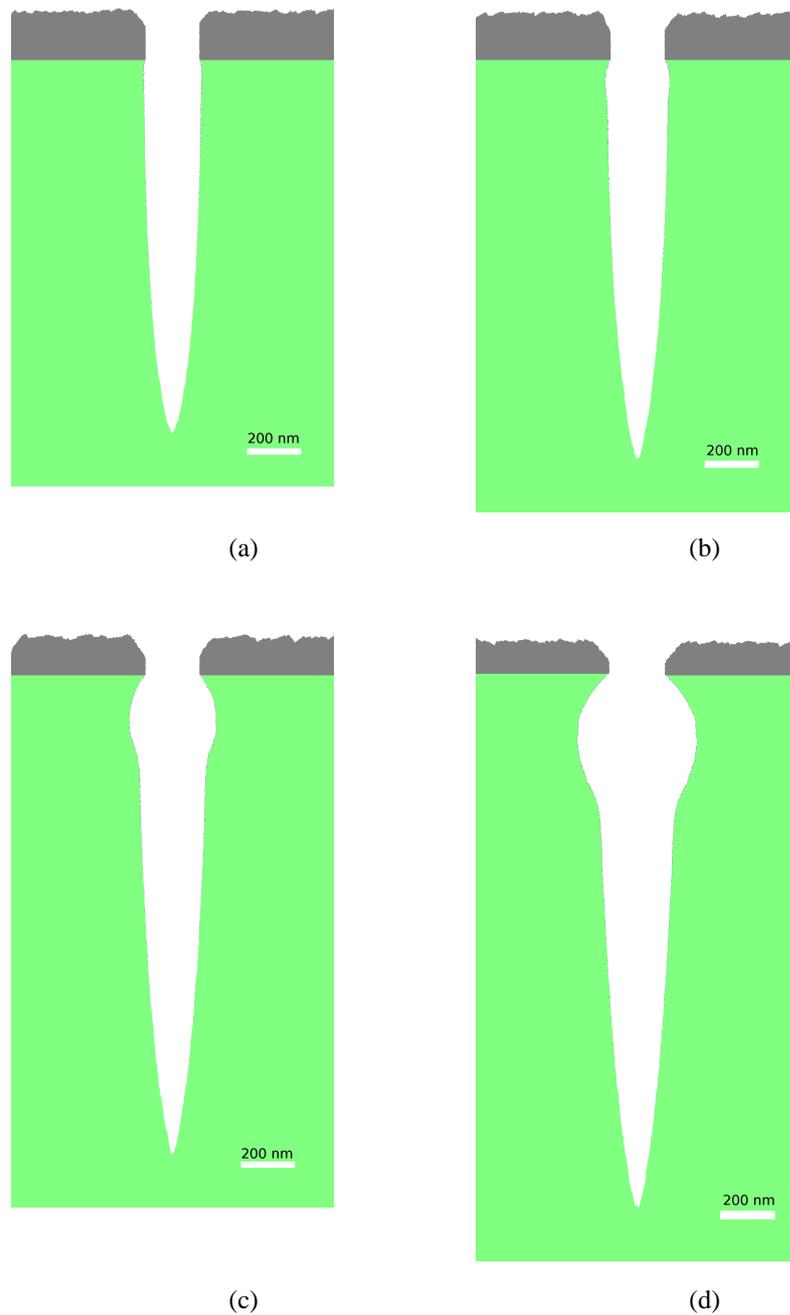


Figure 4.9 – Effet de la proportion de chlore dans le plasma Cl_2/Ar avec $p = 1 \text{ mtorr}$, $P_{rf} = 150 \text{ W}$, $Q(Cl_2) + Q(Ar) = 20 \text{ sccm}$, $V_{DC} = 100 \text{ V}$, temps de gravure = 10 min, (a) 5% de Cl_2 , (b) 10% de Cl_2 , (c) 25% de Cl_2 , (d) 50% de Cl_2 .

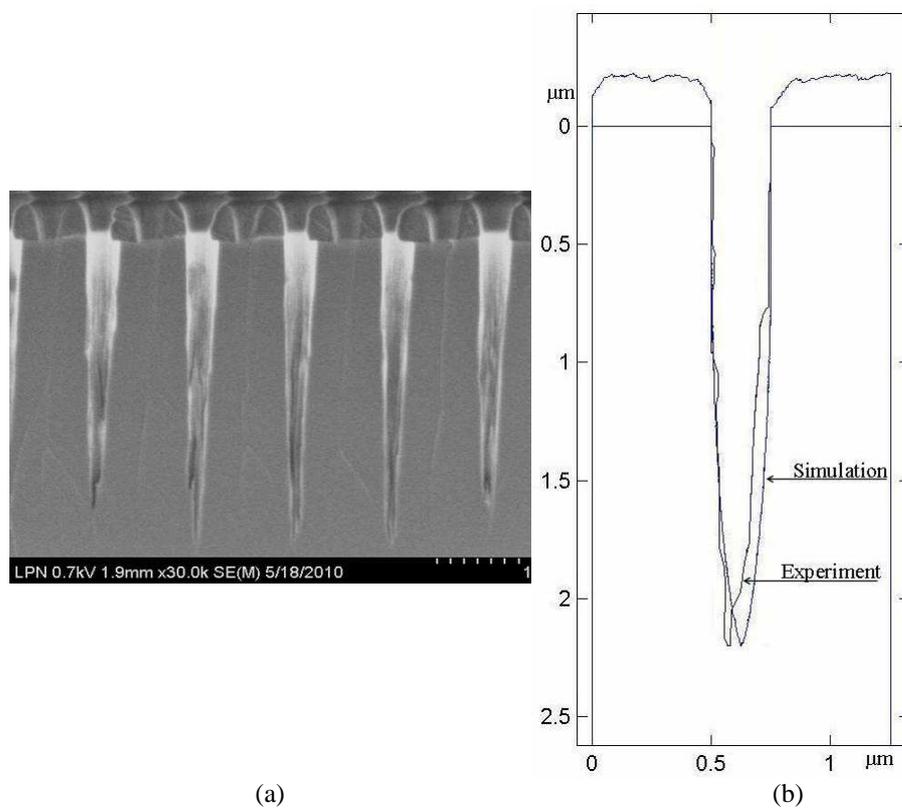


Figure 4.10 – Comparaison entre la simulation et l'expérience, (a) Image SEM de la coupe de l'échantillon obtenu, (b) superposition du profil simulé et expérimental

Afin d'observer l'effet de l'azote sur la gravure, la figure 4.11 montre les profils finaux en faisant varier la proportion de N_2 dans les conditions suivantes $Q(Cl_2/Ar/N_2) = (10 - 2/10/0 - 8) \text{ sccm}$, $P_{rf} = 150 \text{ W}$, $p = 1 \text{ mTorr}$, $V_{DC} = -200 \text{ V}$, $T_c = 453 \text{ K}$. Dans ces conditions, les flux d'ions sont respectivement égaux à 2.80×10^{16} , 1.99×10^{16} , 1.63×10^{16} , $1.10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $Q(N_2)$ égal à 0, 1, 5 et 8 sccm . Ainsi, la proportion de N_2 dans le milieu équivaut respectivement à 0%, 5%, 25% et 40% de la quantité de gaz dans le milieu. On observe une diminution de la profondeur de gravure pour le même temps de gravure. Ceci est dû non seulement aux plus faibles $\alpha(x)$ associés aux sites InN_y mais aussi à la diminution du flux d'ions conduisant à la baisse de la vitesse de gravure. La figure 4.12 présente la quantité et le type de sites de chaque espèce présents en fin de gravure, pour les différentes proportions d'azote. On observe, pour un pourcentage d'azote inférieur à 25 %, une plus grande couverture de la surface par les espèces Cl . Puis, au-delà de 25 % d'azote dans le mélange de gaz, nous observons une plus importante couverture de la surface par les espèces azote. Il faut rappeler que, intrinsèquement au modèle, il n'y a pas plus de trois atomes Cl ou N pouvant s'adsorber sur un site. Donc, lorsqu'un site est peuplé par un N , la génération d'un site $InCl_3$ - désorbant chimiquement avec une probabilité de 1 à la température de travail - devient impossible. Les sites InN_yCl ont une probabilité minime de désorber. Ainsi, la population totale de sites peuplés augmente. La limite du phénomène de passivation est observée après 10 *min* de gravure et 5% d'azote dans le mélange de gaz initial. Dans ces conditions, on observe un début de gravure chimique sous le masque. Le modèle semble indiquer qu'en deçà d'un certain taux d'azote dans le plasma $Cl_2/Ar/N_2$, un effet bowing apparaît. Une étude plus poussée peut permettre de déterminer plus précisément cette limite.

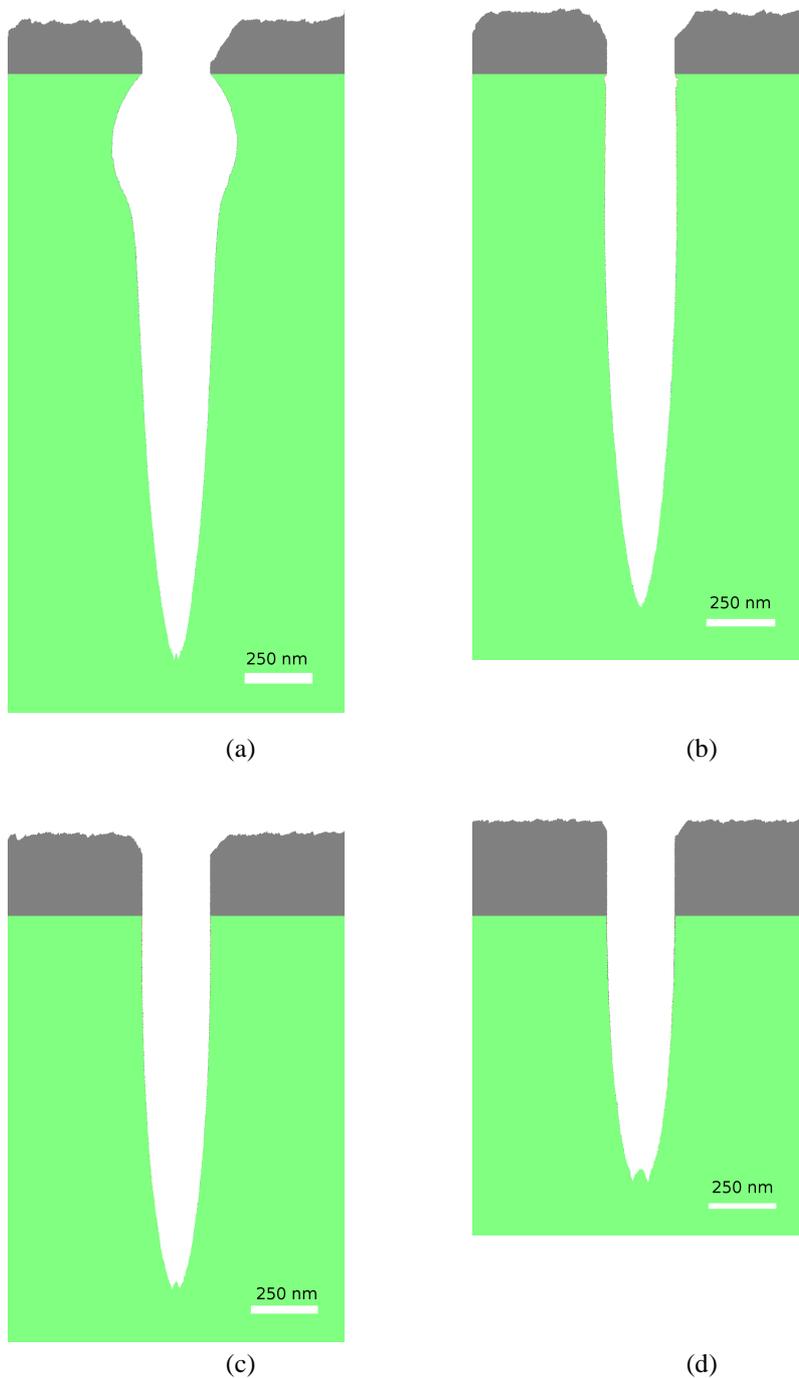


Figure 4.11 – Effet de l'ajout d'azote sur le profil final pour 10 min de gravure en plasma Cl_2/Ar et $Cl_2/Ar/N_2$ (a) 0% N_2 , (b) 5% N_2 , (c) 25% N_2 et (d) 40% N_2

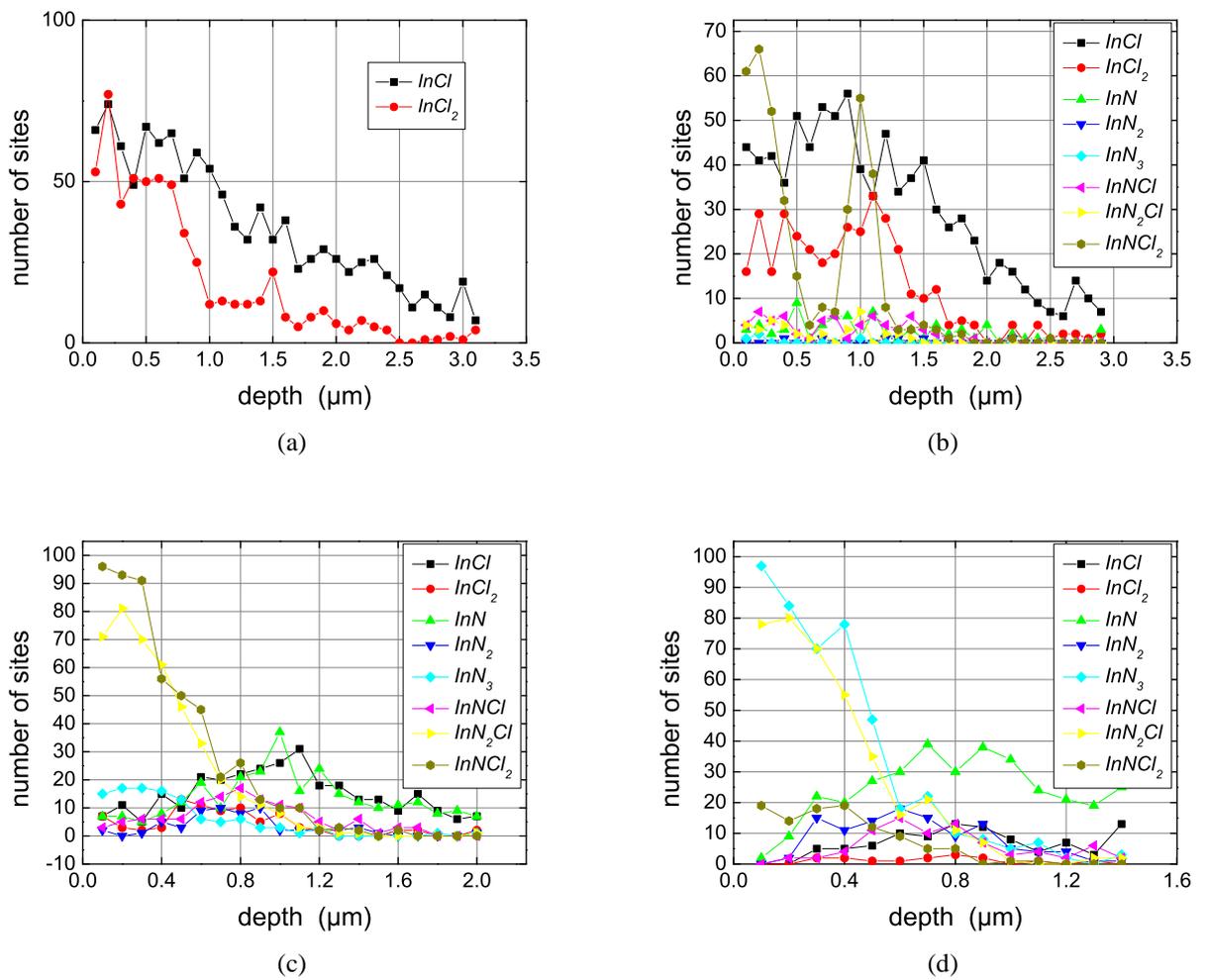


Figure 4.12 – Couverture des sites en surface (a) 0% N_2 , (b) 5% N_2 , (c) 25% N_2 et (d) 40% N_2

Le modèle nous apporte des informations complémentaires qu'il est parfois difficile d'observer lors de l'expérience. Par exemple, la figure 4.13a présente les types de sites ayant adsorbés en fonction de la profondeur. On observe une très faible couverture par les espèces Cl et N au fond du motif gravé. Ceci est dû à l'ombrage que produit la structure sur les surfaces les plus profondes. La figure 4.13b montre l'évolution du nombre de sites pulvérisés en fonction de la profondeur de gravure. L'augmentation du nombre de sites InP pur pulvérisés s'explique par un effet d'ombrage des neutres Cl et N , ces derniers ayant de moins en moins de chance d'atteindre le fond de la tranchée. En conséquence de quoi, les ions - plus directionnels que les neutres - bombardent le fond de la structure. Ainsi, ils pulvérisent majoritairement des sites In n'ayant pas adsorbé de neutre. On sait que, la pulvérisation physique des sites In - dont le coefficient de pulvérisation est beaucoup plus faible par rapport à celui des autres sites $\alpha(In) = 0.074$ - est beaucoup plus lente (Tab. 4.1). De plus, les espèces pulvérisées se déposent plus facilement, au fond des motifs, lorsque le facteur de forme est élevé. Ceci explique que la vitesse de gravure diminue avec la profondeur.

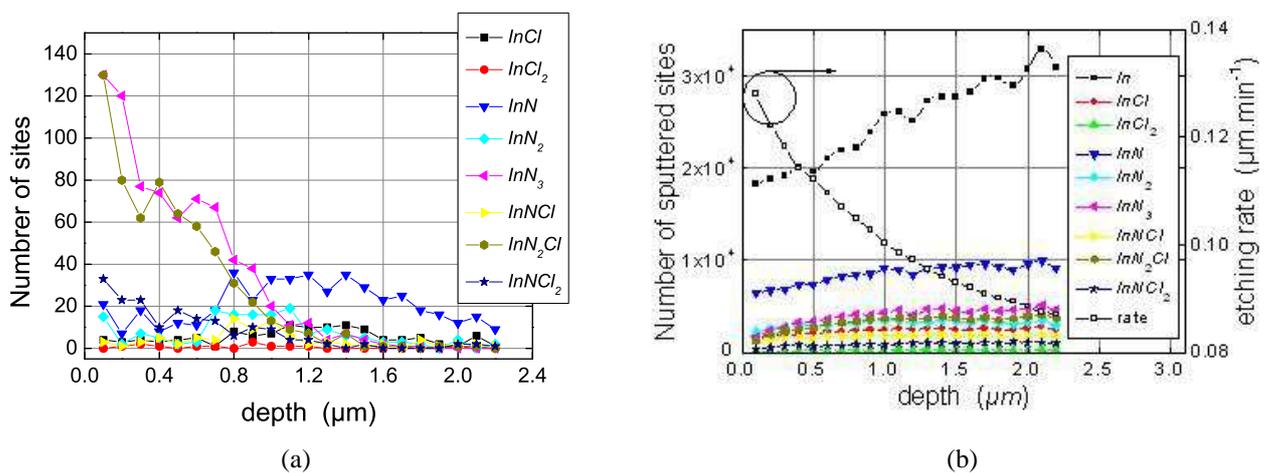


Figure 4.13 – Description de l'état de surface et du mécanisme de gravure

4.2.4 Effet de l'adsorption chimique des ions

Les résultats du modèle avec et sans l'adsorption des ions sont comparés dans les conditions de la figure 4.10. Les profils et les temps de gravure sont identiques. Comme le nombre de sites *In* pulvérisés est largement majoritaire relativement aux autres sites (Fig. 4.14), nous comparons ce nombre dans les deux simulations. Nous attendons que la quantité de sites *In* purs soit beaucoup plus faible lorsque les ions s'adsorbent sur la surface. En comparant le nombre de sites *In* pulvérisés sur la figure 4.15, on s'aperçoit que le nombre de *In* pulvérisés est sensiblement le même avec ou sans l'adsorption des ions sur la surface. Donc, la quantité de sites InN_yCl_x formés par les ions est très faible. Ceci est lié à la faible quantité d'ions (entre 10% et 20%) par rapport aux neutres dans nos conditions de gravure.

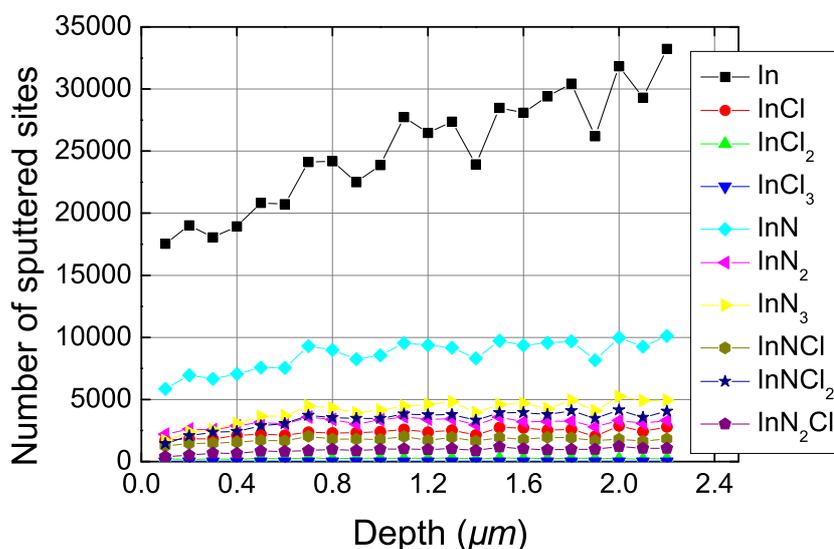


Figure 4.14 – Comparaison du nombre et du type de sites pulvérisés lors d'une gravure.

Comme la tension V_{DC} de -200 V est importante. Elle peut induire un grand nombre de pulvérisations directes du site *In*. Une seconde simulation est donc effectuée dans les mêmes conditions pour une tension d'accélération de -75 V (fig. 4.16). On observe les mêmes conclusions. Donc quelle que soit la tension V_{DC} entre -75 V et -200 V , l'adsorption des ions sur la surface du matériau gravé est négligeable.

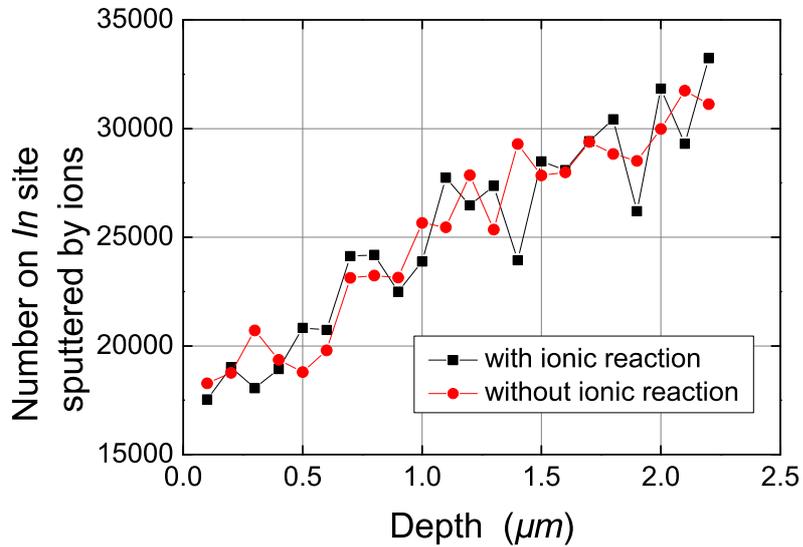


Figure 4.15 – Comparaison du nombre de sites *In* pulvérisés avec et sans la prise en compte de l'adsorption des ions -200V.

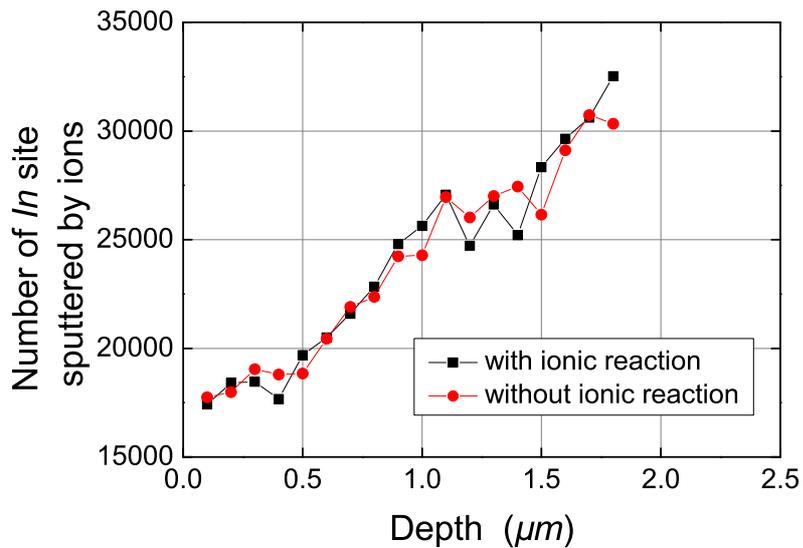


Figure 4.16 – Comparaison du nombre de sites *In* pulvérisés avec et sans la prise en compte de l'adsorption des ions à -75V.

4.2.5 Conclusion

Le modèle de gravure, basé sur une approche cellulaire pour représenter le matériau d'indium et le masque, a été présenté. La cinétique de gravure a été décrite en utilisant la technique de Monte-Carlo, avec laquelle l'ensemble des processus de surface a été décrit d'une manière probabiliste. Le modèle est, dans un premier temps, appliqué à la gravure de l'*InP* par plasma $Cl_2/Ar/N_2$. Après un ajustement des probabilités de redépôt des espèces pulvérisées, de pulvérisation préférentielle et d'adsorption du chlore et de l'azote, nous avons validé les modèles en les confrontant aux résultats expérimentaux. L'effet des différents phénomènes physico-chimiques a ensuite été analysé. Pour cela, nous avons comparé les résultats du modèle de gravure sans les phénomènes de redépôt des espèces pulvérisées et sans la gravure chimique avec les résultats du modèle comprenant ces phénomènes. Nous concluons que la gravure chimique induite par le Cl est responsable de la formation du bowing. De plus, nous observons que le redépôt des espèces pulvérisées est responsable de la formation du trenching. Ensuite, nous montrons que l'augmentation de l'épaisseur du masque entraîne une augmentation du temps de gravure, mais aussi une diminution de l'effet bowing.

L'ajout de l'azote a ensuite pu être étudié plus en détail. Suite à une première comparaison prometteuse avec l'expérience, l'effet de l'azote a été décrit. Le premier effet intéressant est la passivation chimique des flancs par l'azote qui entraîne une disparition de l'effet bowing. Cependant, le modèle montre que l'ajout d'azote entraîne une diminution de la vitesse de gravure. Le modèle montre aussi qu'une quantité minimum d'azote est nécessaire à la disparition de l'effet bowing. Enfin, une étude annexe montre que la réaction des ions avec la surface a peu d'impact sur la gravure. Ceci provient particulièrement de la faible quantité d'ions par rapport au flux total.

4.3 Gravure de l'*InP* par plasma HBr/Ar

4.3.1 Hypothèses et schéma réactionnel

Le modèle de gravure par plasma suppose que les principaux précurseurs participant au processus de gravure sont les atomes de Br et de H en qualité d'espèces neutres. Le

tableau 4.2 présente le schéma réactionnel de surface. Contrairement à la gravure par plasma $Cl_2/Ar/N_2$, la désorption des sites $InBr_xH_y$ a été négligée. Cela se traduit par une probabilité de désorption chimique des sites $InBr_xH_y$ égale à 0. En effet, les résultats expérimentaux montrent l'inexistence du défaut de bowing lors de la gravure par plasma HBr [33], le bowing étant présent lors de la gravure par plasma Cl_2/Ar . Le mécanisme de gravure des sites bromés est attribué uniquement au phénomène de pulvérisation physique préférentiel par les ions. D'autre part, les probabilités d'adsorption du Br et de H sur les sites $InBr_xH_y$ sont estimées à 0.5 en comparant les profils simulés à ceux obtenus expérimentalement.

4.3.2 Probabilité de redépôt des espèces pulvérisées

Ce point important n'a pas été abordé dans les précédentes études. La température du porte-substrat (T_c) étant constante lors de l'étude de la gravure par plasma $Cl_2/Ar/N_2$, cet effet n'a pas à être étudié. Dans la série de profils expérimentaux suivants, les structures *InP* sont gravées en faisant varier la température du porte-substrat. On a pu observer précédemment que le coefficient de redépôt des espèces pulvérisées conditionne la vitesse de gravure. De plus, l'étude sur l'adsorption du chlore sur les parois du réacteur dans la référence [81] nous éclaire sur la dépendance en température de l'adsorption des espèces chimiques sur une surface. Le formalisme général représentant cette dépendance est décrit par l'équation suivante [81] :

$$P_{redep} = \frac{\rho}{1 + A \exp\left(-\frac{E_d - E_c}{k_b T_c}\right)} \quad (4.5)$$

où, la probabilité de redépôt (P_{redep}) dépend de ρ un coefficient associé au matériau allant de 0 à 1. A est une constante définie comme étant le rapport des facteurs pré-exponentiel associés aux processus de désorption et d'adsorption de l'espèce, E_d et E_c sont respectivement les énergies d'activation des réactions de désorption et d'adsorption. Les figures 4.17b et 4.17a présentent l'évolution de la fonction P_{redep} pour respectivement différentes valeurs de A et différentes valeurs de $E_d - E_c$ en fonction de T_c .

On observe que la probabilité d'adsorption diminue avec la température si $E_c < E_d$. Dans le cas contraire la probabilité augmente jusqu'à trouver un maximum comme suit

Réactions de surface	coefficient de pulvérisation ($\alpha(x)$) du site considéré	$P_{ads}(x)$
In	0.074	
$In_{(s)} + Br_{(g)} \rightarrow InBr_{(s)}$	0.7	0.5
$InBr_{(s)} + Br_{(g)} \rightarrow InBr_{2(s)}$	0.5	0.5
$InBr_{2(s)} + Br_{(g)} \rightarrow InBr_{3(g)}$	1.00	0.5
$In_{(s)} + H_{(g)} \rightarrow InH_{(s)}$	0.5	0.5
$InH_{(s)} + H_{(g)} \rightarrow InH_{2(s)}$	0.4	0.5
$InH_{2(s)} + H_{(g)} \rightarrow InH_{3(s)}$	0.8	0.5
$InH_{(s)} + Br_{(g)} \rightarrow InHBr_{(s)}$	0.6	0.5
$InH_{2(s)} + Br_{(g)} \rightarrow InH_2Br_{(s)}$	0.9	0.5
$InBr_{2(s)} + H_{(g)} \rightarrow InHBr_{2(s)}$	1.0	0.5
Masque	0.030	

Tableau 4.2 – schéma de réaction en surface du matériau *InP*

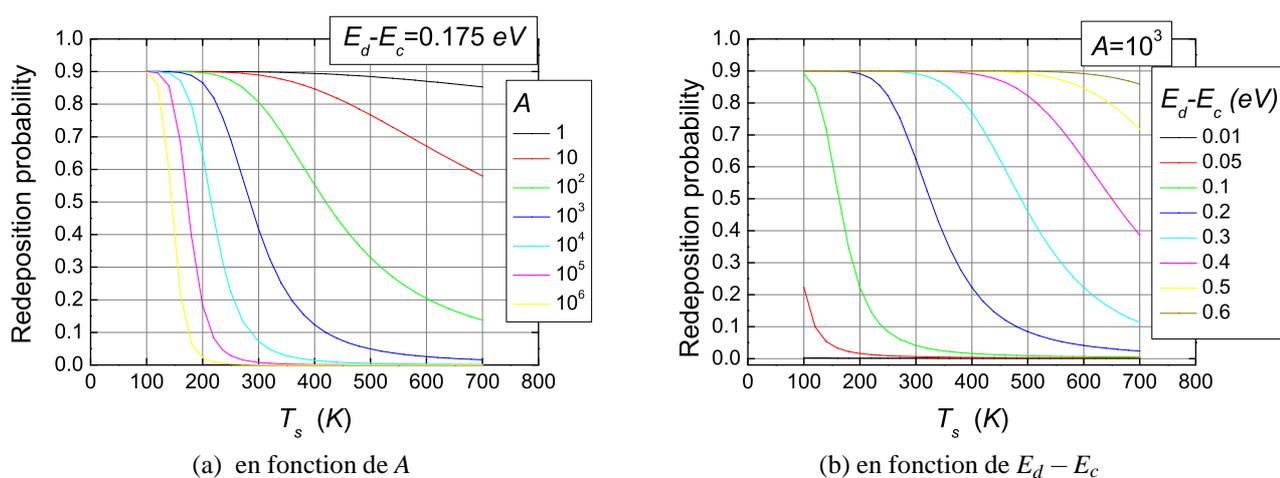


Figure 4.17 – Evolution de la probabilité de redépôt en fonction de T_c

$P_{redep} = \frac{\rho}{1+A}$ (valeur minimale si $E_c < E_d$). De plus, la probabilité d'adsorption peut varier brutalement dans la gamme de 300 K à 500 K pour certaines valeurs de A et de $E_d - E_c$. Il peut donc en être de même pour P_{redep} des espèces pulvérisées. En l'absence d'étude expérimentale sur le sujet, il n'est pas possible de déterminer la valeur de ces probabilités d'adsorption pour notre système de gravure. Néanmoins, en paramétrant le modèle à plusieurs températures, nous pouvons espérer obtenir des valeurs approchées.

4.3.3 Paramétrage et comparaison avec l'expérience

Le manque de données de base dans la littérature nous impose d'adopter une démarche d'ajustement de ces paramètres de surface. Pour cela nous avons utilisé des résultats produits par Sultana et al [33] traitant de l'évolution des profils en fonction de la température du porte substrat. Les figures 4.18 à 4.20 présentent les variations des profils gravés à 293, 358 et 438 K. Les conditions expérimentales sont $P_{rf} = 800 W$, $p = 2 mTorr$, $Q(HBr/Ar) = 10/0 sccm$, $V_{DC} = -75 V$ avec $T_c = 293, 258$ et $338 K$. Dans nos simulations, seule la variation de la probabilité de redépôt, en fonction de la température du substrat, est considérée. Les autres paramètres de surface, comme la probabilité d'adsorption des neutres brome et hydrogène, sont supposés constants vis-à-vis de la température. Nous pouvons constater le bon accord entre les profils de gravure expérimentaux et ceux obtenus par le simulateur sur les figures 4.18 et 4.19, et sur la figure 4.20 pour $P_{redep} = 0.2$ mais pas pour $P_{redep} = 0.0$ où le profil simulé est trop large. Les profils simulés sont obtenus pour des probabilités de redépôt de 1.00 (Fig. 4.18, 293 K), 0.40 (Fig. 4.19, 358 K) et 0.0 (Fig. 4.20, 438 K). Cependant, les temps de gravure sont tantôt inférieurs tantôt supérieurs aux temps de gravure réels. En effet, à $T_c = 293 K$, le temps de gravure réel est de 5 min. Alors que celui de la simulation est de 2.5 min. Cela même lorsque le coefficient d'adsorption des espèces pulvérisées est de 1. Ceci peut s'expliquer par une sur-évaluation du flux d'ions donné par le modèle global. Ce qui entraîne une sur évaluation de la vitesse de gravure. Malgré cela, à $T_c = 438 K$, le temps de gravure estimé par le modèle est de 8.5 min avec $P_{redep} = 0.0$. Ce qui est supérieur au temps de gravure réel. Donc, pour obtenir un modèle plus cohérent avec la physique d'interaction plasma-surface dans le cadre de la simulation de gravure par plasma HBr/Ar , il serait intéressant d'explorer d'autres

pistes. Une étude sur l'ouverture des motifs est tout de même effectuée avec le présent modèle pour $T_c = 358 K$.

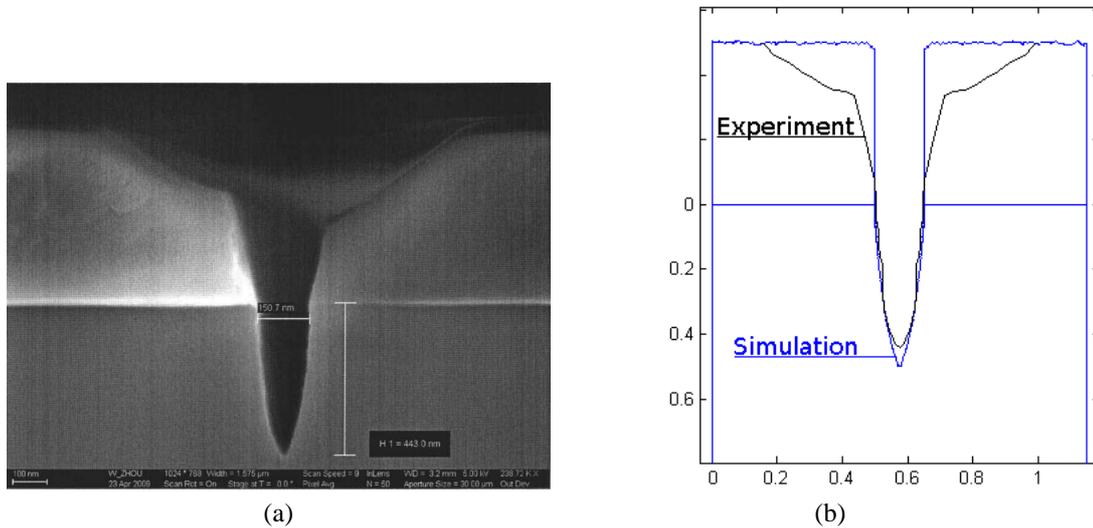


Figure 4.18 – Comparaison entre le modèle et l'expérience du profil gravé par HBr pur à $293 K$, (a) image SEM (voir référence [33]), (b) superposition des profils.

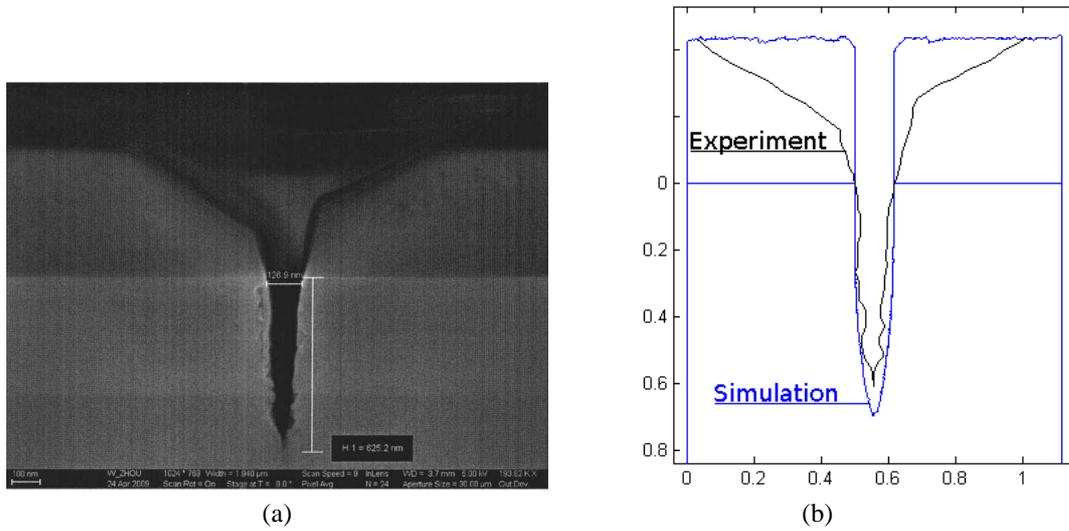


Figure 4.19 – Comparaison entre le modèle et l'expérience du profil gravé par HBr pur à 358 K, (a) image SEM (voir référence [33]), (b) superposition des profils.

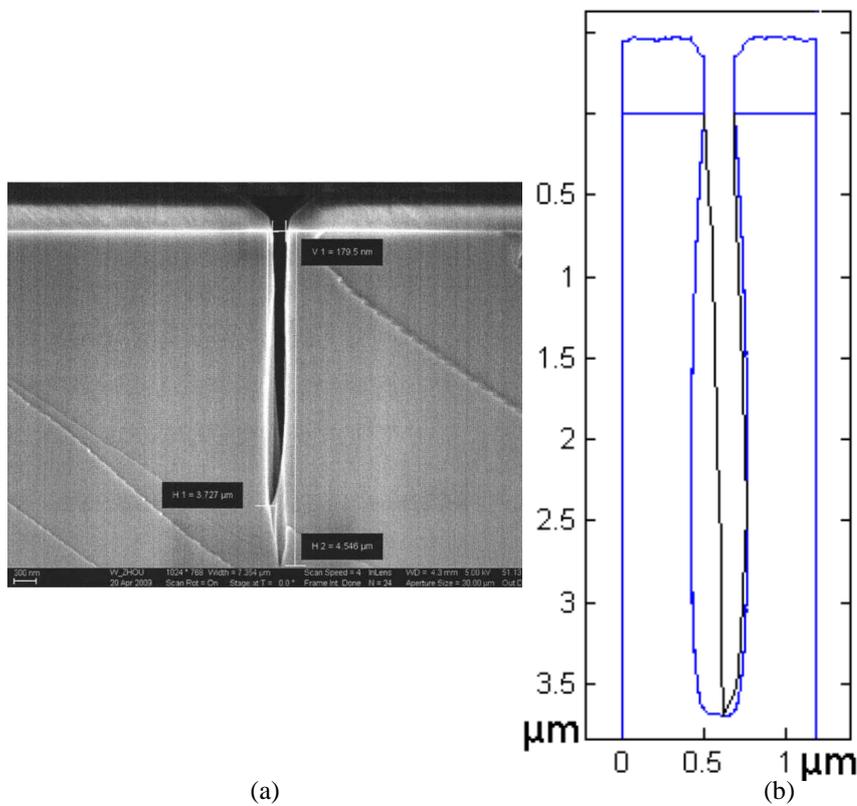


Figure 4.20 – Comparaison entre le modèle et l'expérience du profil gravé par HBr pur à 438 K, (a) image SEM (voir référence [33]), (b) superposition des profils.

4.3.4 Etude de l'ouverture du masque

Cette étude de l'effet de la géométrie de l'échantillon est effectuée pour $P_{rf} = 400 W$, $Q(HBr/Ar) = 10/10 sccm$, $p = 2 mTorr$, $V_{DC} = 200 V$ et $T_c = 358 K$. L'épaisseur du masque est de $500 nm$ et les différentes largeurs d'ouvertures sont de 150, 250, 300 et $500 nm$. Le temps de gravure est fixé à $3 min$. La figure 4.21 montre que pour le même temps de gravure, la profondeur maximale de gravure atteinte augmente quand l'ouverture du masque augmente. En fait, plus l'ouverture du masque est importante, moins le fond des motifs est soumis à l'ombrage du masque. Ainsi, les neutres et surtout les ions accèdent plus facilement, avec une ouverture plus large, au fond des motifs. De plus, les sites pulvérisés s'échappent plus facilement.

4.3.5 Conclusion

Des premiers résultats de simulation de gravure de l'InP par plasma HBr/Ar ont été présentés. Une tentative pour prédire les profils de gravure en fonction de la température du porte-substrat a été effectuée. Le jeu de paramètre de surface concernant les interactions plasma-surface donne des résultats satisfaisants en terme de profils de gravure. Cependant, un écart concernant les temps de gravure simulés et expérimentaux a été observé. Il serait intéressant d'explorer d'autres pistes pour établir un jeu de paramètres de surface plus fiables et cohérents avec la physique d'interaction plasma-surface. Ceci permettra au simulateur de gravure d'InP par plasma HBr/Ar de mieux reproduire l'expérience en termes de profils et de temps de gravure. Enfin, une étude paramétrique sur l'ouverture du masque a été réalisée. Cette étude prédit que plus l'ouverture du masque est importante plus la gravure est rapide.

4.4 Conclusion

Après une présentation et une validation des modèles de gravure Cl_2/Ar et $Cl_2/Ar/N_2$, les effets du redépôt et de la gravure chimique ont été analysés. Lors de la gravure de structures nanométriques, le redépôt est responsable du trenching, tandis que la gravure chimique est responsable du bowing. Pour améliorer la forme de la structure, une étude

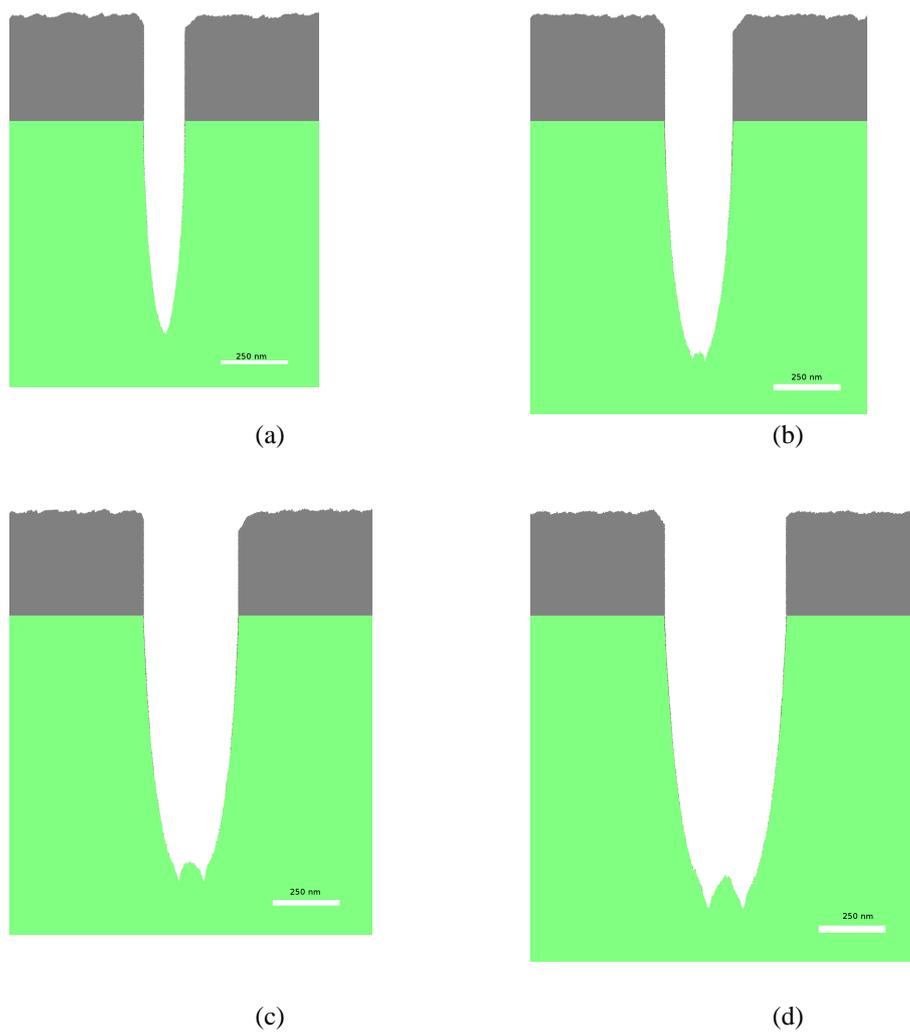


Figure 4.21 – Evolution du profil de gravure pour différentes ouvertures de masque après 3 min de gravure simulée, (a) 150 nm, (b) 250 nm, (c) 350 nm et (d) 500 nm d'ouverture.

sur l'épaisseur du masque a été effectuée. Elle montre que plus le masque est épais, plus l'effet bowing est atténué. Une étude, sur la proportion de chlore dans le mélange de gaz en plasma Cl_2/Ar , montre que le bowing augmente lorsque la proportion de chlore devient plus importante dans la phase plasma. L'étude de l'ajout de N_2 est ensuite effectuée. Le modèle montre le rôle de l'azote pour la passivation chimique des flancs entraînant la disparition du bowing. Il montre aussi la diminution de la vitesse de gravure lors de l'ajout de N_2 . Ce ralentissement de la gravure est lié, d'une part, à la diminution des flux d'ions lors de l'ajout de N_2 dans le plasma Cl_2/Ar . D'autre part, il est lié aux plus faibles coefficients $\alpha(v)$ des sites InN_yCl_x comparés à ceux des sites $InCl_x$. L'adsorption des ions de faible énergie sur la surface a ensuite été analysée. Le modèle montre que cet effet est mineur.

Ensuite, une présentation du modèle de gravure HBr/Ar a été effectuée. Une tentative d'explication de l'augmentation de la vitesse de gravure avec l'augmentation de T_c a été effectuée. Le modèle semble incomplet et un phénomène est manquant pour expliquer la profondeur atteinte en 5 min à 438 K lors de l'expérience. Cependant, une étude de l'ouverture du masque a été effectuée pour $T_c = 358 K$. Cette étude montre que la vitesse de gravure augmente lorsque l'ouverture du motif augmente. Grâce à la plus grande ouverture, les sites pulvérisés ont plus de facilité à sortir des motifs. La proportion de sites redéposés par unité de surface au fond des motifs diminue. Ainsi, la vitesse de gravure augmente.

Plus d'informations sur les interactions plasma-surface sont à dégager afin d'affiner les modèles présentés. Dans cette optique, une partie expérimentale est dédiée à cela dans le chapitre suivant. Elle permet d'éclaircir notre vision des interactions physico-chimique entre le plasma et le matériau *InP*.

Chapitre 5

Caractérisation XPS

Dans ce chapitre, nous étudions, par le biais de caractérisations XPS, les interactions plasma-surface. La nécessité de cette étude est liée à la nature incomplète des résultats recueillis dans la littérature. En effet, lors de gravure plein champ en plasma Ar , puis par traitement de la surface par du chlore, Hung et *al* observent une surface riche en In [22]. Inversement, après gravure par plasma Cl_2/Ar d'autres auteurs observent une surface riche en P [20, 24, 115]. Cette étude se propose d'apporter plus de détails sur les mécanismes physico-chimiques inhérents au processus de gravure par différents plasmas chlorés. De nombreux effets sont explorés, notamment l'effet de la température du porte-substrat. De plus, des analyses de surfaces plein champ suite à des gravures par plasma Cl_2 , Cl_2/Ar et Cl_2/H_2 sont aussi effectuées, afin d'observer des différences éventuelles de chimie de surface après gravure.

La caractérisation, plus complexe, des motifs de type rubans gravés par plasma Cl_2/Ar et $Cl_2/Ar/H_2$ est ensuite effectuée. L'analyse des différentes parties de l'échantillon s'en voit facilitée par les conclusions issues de la caractérisation des surfaces plein champ. L'objectif est d'observer la différence de chimie de surface entre le fond et le flanc des motifs lors d'une gravure par plasma Cl_2/Ar . En effet, comme il est montré dans le chapitre 4, lors de la gravure de motifs, le fond des motifs subit plus l'influence du bombardement ionique, inversement, les flancs subissent plus l'influence des interactions chimiques. Il convient ensuite d'observer l'effet de l'hydrogène. Les échantillons d' InP étant gravés sur substrat de silicium, on s'attend à la formation d'une couche de passivation chimique $SiOCl$ sur la surface des parois après gravure par plasma Cl_2/H_2 et Cl_2/Ar [26]. L'oxy-

gène provient de l'alumine des parois du réacteur. La couche de passivation est d'environ 2-3 nm en haut des motifs après gravure par plasma Cl_2/Ar et de 10 nm en haut des motifs à 3 nm en bas des motifs après gravure par plasma Cl_2/H_2 [26].

5.1 Dispositifs expérimentaux

5.1.1 appareillages XPS

Les expériences ont été réalisées sur le Kratos Axis Ultra (l'Ultra) et plus récemment sur le Kratos Axis Nova (le Nova). On a utilisé le mode hybride/slot avec lequel la surface analysée est de $700 \mu m \times 300 \mu m$. Ce dernier permet de collecter une grande population d'électrons, ceci grâce à l'activation de la lentille magnétique située sous le porte-échantillon. Cela est nécessaire pour observer une statistique suffisante lors des mesures. La figure 5.1 présente le schéma de principe de l'analyse des échantillons rubans. Il est nécessaire que les rubans soient perpendiculaires aux rayons X et de tourner l'échantillon suivant l'angle θ pour pouvoir caractériser les flancs des échantillons. La meilleure configuration pour caractériser le fond des motifs est de tourner l'échantillon suivant l'axe φ de façon à ce que les rubans soient parallèles aux rayons X. Ainsi, pour caractériser les échantillons type ruban, nous devons utiliser un manipulateur 5 axes.

La figure 5.2 présente les différents manipulateurs utilisés lors des mesures. La figure 5.2a est le schéma de principe du manipulateur utilisé dans l'Ultra. Il possède, comme indiqué sur le schéma, l'axe de rotation polaire θ et l'axe de rotation azimutal φ des supports rotatifs, additionné aux trois axes x, y et z, ce dispositif comporte cinq axes de liberté. La figure 5.2b présente le manipulateur du Nova qui ne comporte que quatre axes de liberté, avec l'axe de rotation azimutal φ_2 et les axes de déplacement x, y et z. Le manipulateur de l'Ultra nous permet de réaliser les caractérisations des dispositifs rubans. Inversement, le dispositif du Nova ne permet pas la caractérisation des dispositifs rubans. Cependant, le Nova permet de réaliser les caractérisations des échantillons plein champ étudiés dans la première partie de ce chapitre.

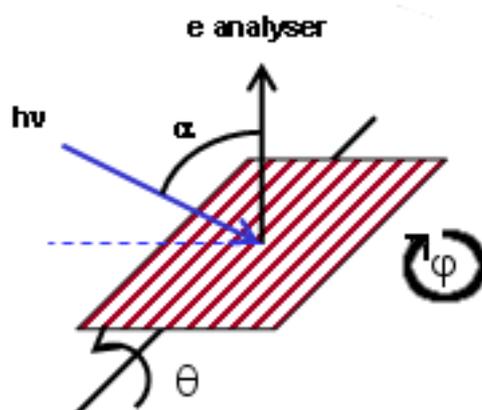


Figure 5.1 – Schémas de principe représentant la position des motifs par rapport aux rayons X.

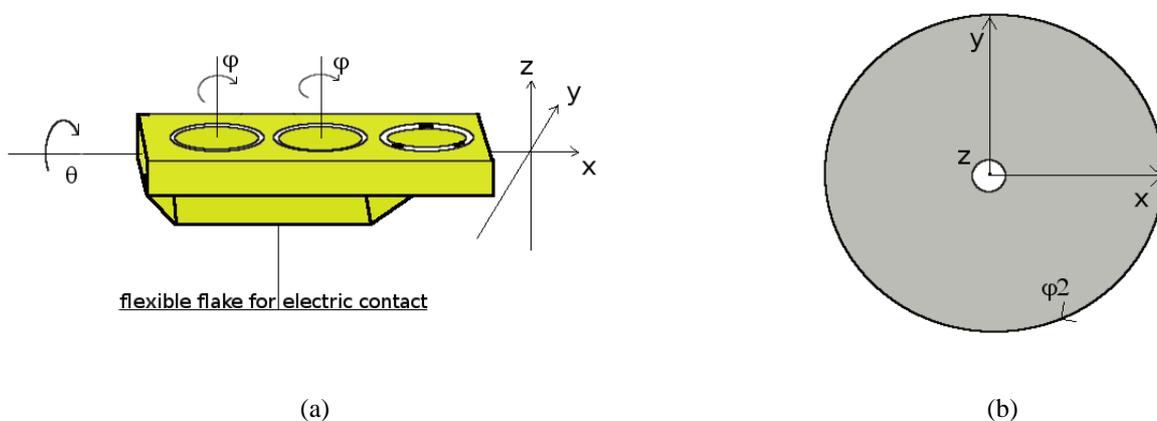


Figure 5.2 – Schémas de principe des manipulateurs utilisés lors des caractérisations XPS

5.2 Interactions plasma surface en plein champ

Cette étude d'échantillons avec des motifs gravés par plasma permet d'observer l'état de surface après gravure sur un échantillon dépourvu de motifs. Elle est utile pour appréhender l'étude de motifs rubans. On commence par décrire les conditions de gravure et de transport des échantillons. Ensuite, on présente les échantillons caractérisés, puis les observations préalables. Enfin, nous mettons en place un modèle représentant l'état de surface après gravure avant de décrire plus en détail les résultats obtenus.

5.2.1 Conditions de gravure et de transport des échantillons

Les échantillons présentés dans cette étude sont posés (échantillons « libre ») ou collés avec de la graisse thermique sur une galette de silicium avant gravure. Ils sont gravés par Sophie Bouchoule dans le réacteur Sentech SI-500 du LPN muni d'une antenne ICP composée de trois spirales. La chambre du réacteur est faite en aluminium anodisé. La source ICP (de 13.56 MHz) est couplée au plasma par l'intermédiaire d'une fenêtre en céramique composée de Al_2O_3 . Les échantillons sont déposés sur un support, d'environ 10 cm, transféré vers la chambre du réacteur par l'intermédiaire d'un sas de chargement. Ils sont fixés mécaniquement avec une bague de serrage céramique en Al_2O_3 au-dessus de l'électrode polarisée. La température de l'électrode est contrôlée pendant la gravure par une combinaison de circulation d'eau refroidie à une température fixe et d'une résistance chauffante.

La série analysée ici est la série d'échantillons plein champ. Les échantillons et leurs conditions de gravure sont rassemblés dans le tableau 5.1. Les flux de chaque gaz utilisé lors de la gravure sont indiqués dans la colonne $Q(Cl_2/Ar/H_2)$. On remarque que les échantillons XPS-06, XPS-07, XPS-11 et XPS-25 sont gravés en Cl_2 pur à différentes pressions. Les échantillons XPS-01 à XPS-05, XPS-08 à XPS-10, XPS-12 à XPS-18, XPS-20 à XPS-23 sont gravés en plasma Cl_2/Ar à 4 mTorr. Les échantillons XPS-19, XPS-26 et XPS-27 sont gravés en Cl_2/H_2 à 0.5 mTorr. Pour chaque étude paramétrique, le paramètre qui change est inscrit en gras. Ainsi, les échantillons, XPS-01 à XPS-05, nous éclairent sur l'impact du temps de gravure sur l'état de surface. Les échantillons, XPS-08 à XPS-14, sont le coeur de l'étude et permettent d'observer l'importance de la

température du porte-substrat sur l'état de surface après gravure. Les échantillons XPS-15 à XPS-18 sont une première série de mesure concernant l'effet de la tension d'accélération sur l'état de surface. Les échantillons XPS-20 à XPS-23 permettent d'observer ce dernier plus précisément. Enfin, les échantillons XPS-25 à XPS-27 permettent d'observer l'effet de l'hydrogène sur l'état de surface. La colonne *milieu* permet de connaître le milieu de transport utilisé pour les échantillons, la mention *a* désigne un transport à l'air et la mention *al* désigne un transport dans l'alcool ou dans l'eau. Lorsque les deux sont indiqués comme suit *a – al*, ceci indique que deux exemplaires de l'échantillon ont été réalisés et que l'un est transporté à l'air et l'autre dans l'eau ou l'alcool. Enfin, un échantillon que nous utilisons dans l'étude n'est pas présenté dans le tableau. Il s'intitule XPS-ref. C'est une surface *InP* de référence non gravée.

5.2.2 Analyse préliminaire

Il est nécessaire de décrire ce que l'on observe classiquement à la surface des échantillons. Cette partie introduit les zones spectrales classiquement analysées. Elle a pour objectif d'introduire les notions de base à la compréhension des spectres observés. Pour ce faire, la figure 5.3 présente les spectres des zones *In 3d* et *P 2p* de la référence. Cet échantillon est conservé à l'air libre. Il présente donc deux composantes dans chaque zone spectrale. Sous les composantes de la zone *In 3d*, nous observons une composante supplémentaire liée à une forme d'oxyde d'indium. Nous la nommerons *In – E* dans cette étude. Dans la zone spectrale *P 2p*, nous observons la composante P_{ox} . Cette dernière apparaît suite à l'oxydation du phosphore. Il y a aussi le signal lié à la composante 4s de l'indium. La figure 5.4 présente la décomposition des zones spectrales *In 3d* et *P 2p* de l'échantillon XPS-03. Nous observons toujours, sous les composantes de *In*, les signaux *In 3d* relatifs aux liaisons *In – P* et des produits supplémentaires (*In – E*). Les signaux relatifs au *P 2p* sont différents après gravure. On observe bien les composantes *P 2p* relatives aux liaisons *P – In* et la composante P_{ox} . Nous observons aussi une composante supplémentaire intitulée *Pe* que nous identifierons par la suite. Enfin, nous devinons un signal lié à la composante 2s de l'aluminium. Ceci est dû à de la pollution provenant des parois du réacteur. Donc notre échantillon, après gravure, présente un doublet supplémentaire sous

nom	Q(Cl ₂ – Ar – H ₂) (sccm)	<i>p</i> (mTorr)	V _{DC} (-V)	T _c (°C) ¹	<i>t</i> (s)	P _{rf} (W)	milieu
XPS-01	17.5 – 70 – 0	4	140	195-libre	25	800	a-al
XPS-02	17.5 – 70 – 0	4	140	195-libre	360	800	a-al
XPS-03	17.5 – 70 – 0	4	140	140-libre	25	800	a-al
XPS-04	17.5 – 70 – 0	4	140	140-libre	360	800	a-al
XPS-05	17.5 – 70 – 0	4	140	140-libre	10	800	a-al
XPS-06	17.5 – 0 – 0	0.8	140	150-libre	180	800	a-al
XPS-07	17.5 – 0 – 0	0.5	140	150-libre	180	800	a-al
XPS-08	17.5 – 70 – 0	4	140	130	180	800	a
XPS-09	17.5 – 70 – 0	4	140	240	180	800	a
XPS-10	17.5 – 70 – 0	4	140	160	180	800	a
XPS-11	17.5 – 0 – 0	0.8	140	150-libre	180	800	a
XPS-12	17.5 – 70 – 0	4	140	190	180	800	a
XPS-13	17.5 – 70 – 0	4	140	140	180	800	a
XPS-14	17.5 – 70 – 0	4	140	150	180	800	a
XPS-15	17.5 – 70 – 0	4	140	240	180	800	a
XPS-16	17.5 – 70 – 0	4	100	240	180	800	a
XPS-17	17.5 – 70 – 0	4	80	240	180	800	a
XPS-18	17.5 – 70 – 0	4	20	240	180	800	a
XPS-19	6 – 0 – 11.5	0.5	140	150-libre	180	800	a
XPS-20	17.5 – 70 – 0	4	140	240	180	800	a
XPS-21	17.5 – 70 – 0	4	20	240	180	800	a
XPS-22	17.5 – 70 – 0	4	140	175	180	800	a
XPS-23	17.5 – 70 – 0	4	20	175	180	800	a
XPS-24	canceled						
XPS-25	17.5 – 0 – 0	0.5	140	190	180	800	a
XPS-26	6 – 0 – 11.5	0.5	140	190	180	800	a
XPS-27	4.5 – 0 – 13	0.5	140	190	300	800	a

Tableau 5.1 – Récapitulatif des échantillons.

1. T_c est la température de consigne du porte-substrat

le pic de phosphore. De plus, le rapport In/P est de 0.57 pour l'échantillon XPS-03 et de 1.12 pour la référence. Ainsi, la surface de l'échantillon XPS-03 est riche en phosphore. Donc, ce doublet supplémentaire sous le pic $P 2p$ est lié à un surplus de phosphore en surface.

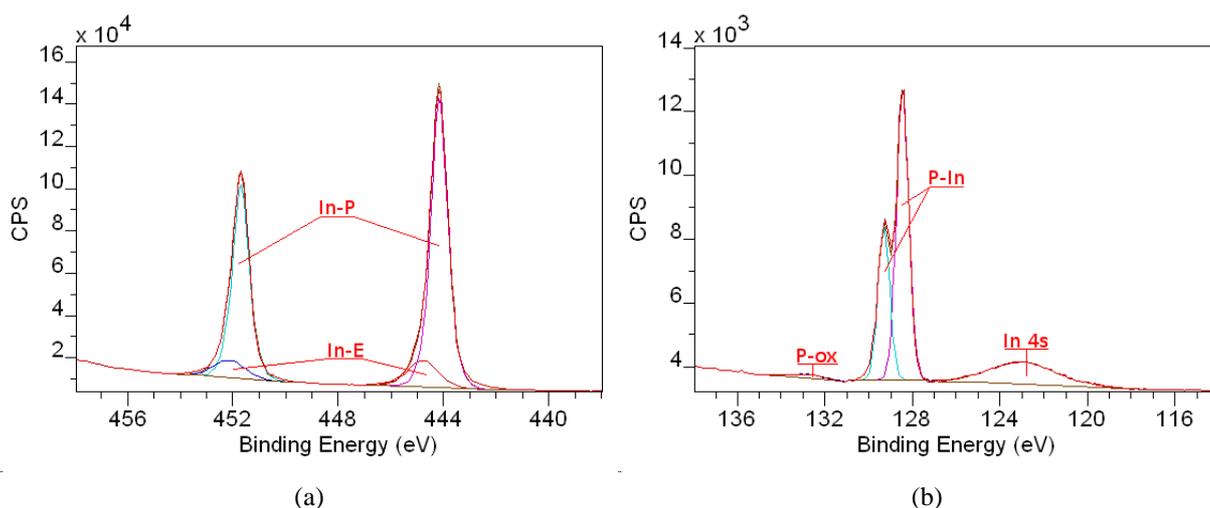


Figure 5.3 – Spectres de zone de la référence InP non gravée, (a) Spectre $In 3d$, (b) Spectre $P 2p$

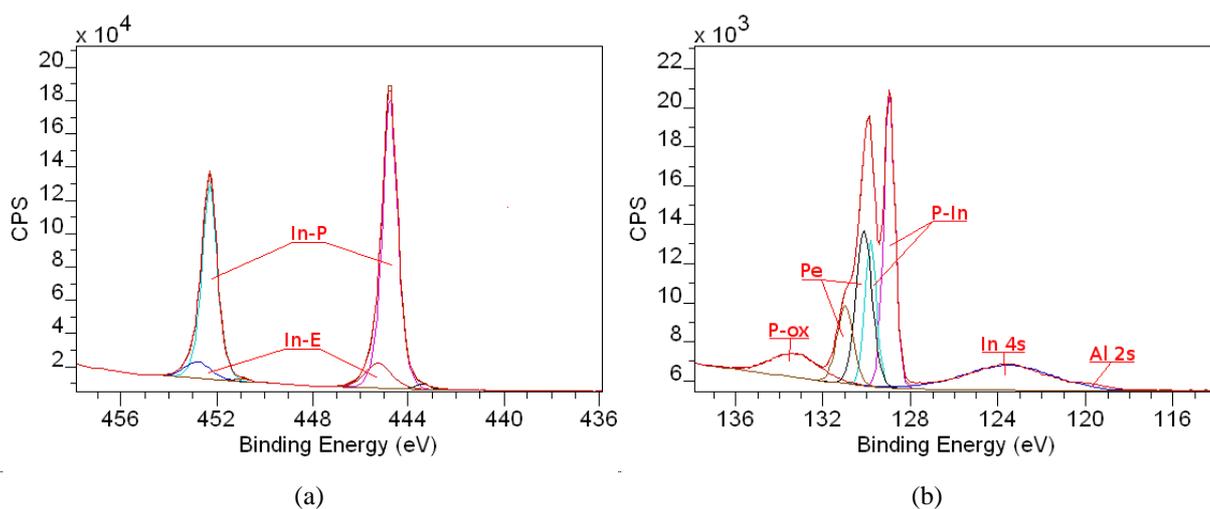


Figure 5.4 – Spectres de zones de l'échantillon XPS-03, (a) $In 3d$, (b) $P 2p$.

La première hypothèse consiste à penser que la surface contient seulement un plan de phosphore supplémentaire. Cette première hypothèse est rapidement éliminée. En effet, on mesure environ une profondeur de 10 nm, le paramètre de maille de l' InP est de 5.8687

Å. On mesure donc environ 17 mailles soit 34 plans atomiques de P et 34 plans atomiques d' In . Ceci ne représenterait que 3% d'écart en terme de signal entre le signal de l'indium et celui du phosphore. En étudiant les rapports, on observe un écart supérieur de 6% à l'unité. Ceci implique que la quantité de phosphore en surface est supérieure à une monocouche. La seconde hypothèse consiste donc à considérer qu'une couche de phosphore élémentaire plus épaisse s'est formée en surface.

La communauté scientifique n'est pas unanime sur la possibilité de trouver du phosphore élémentaire¹ en surface du matériau après gravure. Le phosphore blanc est la forme la plus simple à obtenir. Cependant, la forte réactivité du phosphore blanc avec l'oxygène de l'air en fait un candidat peu probable après remise à l'air de l'échantillon². Dans [117] il est stipulé qu'en chauffant le phosphore blanc, on peut obtenir du phosphore rouge ! Ce composé est stable à l'air et ne s'altère pas vite. C'est probablement ce type de phosphore que nous observons. Pour nous assurer de la présence de ce composé, nous devons faire une synthèse précise des déplacements chimiques mesurés et les comparer avec les données de la littérature [118]. Le tableau 5.2 présente les décalages chimiques mesurés. Les différentes colonnes présentent le décalage et les composantes correspondantes. Par exemple, le terme $P_{ox} - P_{In}$ représente le décalage d'énergie entre la composante P_{oxyde} et la composante $P - In$. La colonne « surface » nous indique si la surface est lisse (l) ou rugueuse (r). La notation $In_E - In_P$ représente le décalage entre la composante à haute énergie et la composante $In - P$ du spectre de l'indium. La notation $P_e - P_{In}$ représente le décalage d'énergie entre le phosphore élémentaire et le phosphore $P - In$.

Nous observons un décalage des environnements attribués au composé P_e se situant dans la plupart des cas aux alentours de 1.1 eV par rapport au cristal $In - P$. Dans [118] la

1. Il existe quatre type de phosphore élémentaire :

- Le phosphore blanc
- Le phosphore rouge
- Le phosphore violet
- Le phosphore noir

Ces espèces ont des propriétés physico-chimiques bien différentes.

2. L'armée britannique introduit ses premières grenades à phosphore, fabriquées de manière industrielle, vers la fin 1916. Durant la Seconde Guerre mondiale, le phosphore blanc fut utilisé de manière intensive par les Américains et les forces du Commonwealth dans l'ensemble des projectiles possibles : mortiers, obus, roquettes, grenades, bombes incendiaires.... On sait aussi que le phosphore rouge est beaucoup moins réactif et beaucoup plus stable à l'air que le phosphore blanc. On l'utilise pour démarer la combustion des allumettes. Il est formé facilement en chauffant le phosphore blanc en deçà de 250° [116]. Inversement, les phosphores noir et violet ne semble pas se former facilement avec nos conditions de gravure

différence mesurée entre un échantillon de phosphore rouge et un cristal parfait de InP est de 1.4 eV . La différence avec les formes d'oxydes de phosphore comme P_2O_5 ou $InPO_4$ est respectivement de 6.8 eV et de 5.3 eV . Ces derniers déplacements sont trop importants pour correspondre à ceux observés. Donc l'espèce qui se rapproche le plus en terme de déplacements chimiques de P_e est le phosphore rouge.

Nous observons, en moyenne, un décalage supérieur à 4.5 eV pour P_{ox} . Il n'est pas aisé de le déterminer pour certains échantillons où la quantité d'oxyde est très faible. Les meilleurs candidats en termes de déplacement chimique sont le phosphore rouge oxydé ou le $InPO_4$, les P_2O_5 ayant un déplacement un peu élevé de 6.8 eV . Le phosphore rouge oxydé a un déplacement chimique de 5.8 eV par rapport à l' InP cristallin [118]. On peut pencher à un mélange de phosphore rouge oxydé partiellement et de l' $InPO_x$ ($x \leq 4$). Ceci est conforté par le signal de $In\ 3d$. Les composantes additionnelles ont des valeurs de déplacement proches de 0.45 eV entre In_E et $In - P$. Ceci est environ la valeur de déplacement chimique du composé $InPO$ [118]³. Cet écart ne monte pas beaucoup au-dessus de 0.45 eV sauf pour les échantillons marqués de r dans la colonne « surface ».

Nous distinguerons dans la section « Étude en température » l'évolution de la rugosité de surface en fonction de la température. Ainsi, dans la colonne "surface" le symbole l signifie que la surface est lisse et le symbole r que la surface est rugueuse.

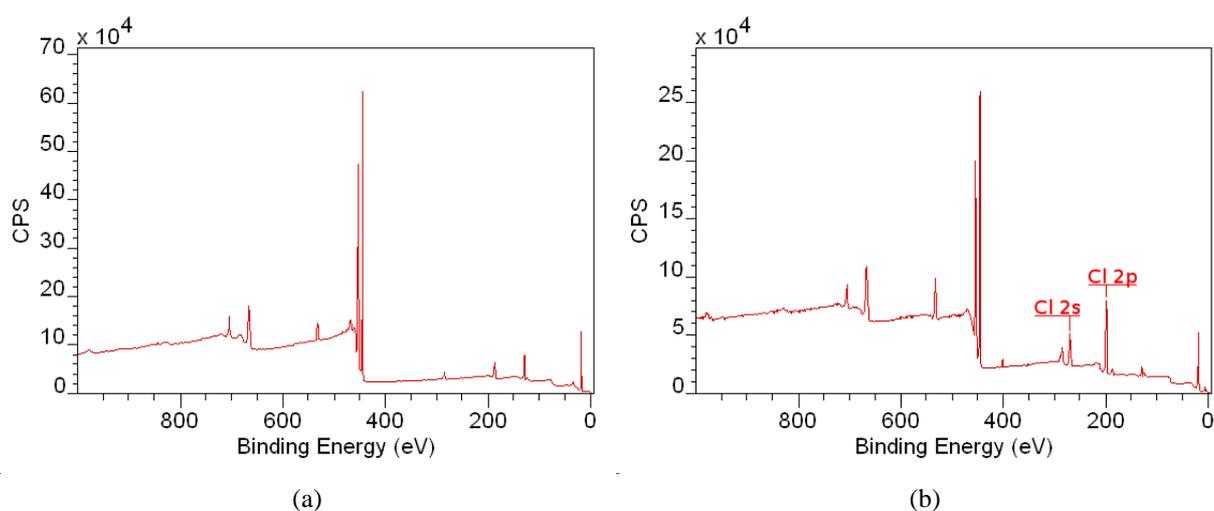


Figure 5.5 – Spectres large, (a) XPS-10, (b) XPS-08.

3. Contribution individuelle de 0.45 eV pour chaque O dans le composé In_2O_3

nom	$P_{ox} - P_{In}$	$P_e - P_{In}$	$In_E - In_P$	surface
XPS-01	4.86	1.19	0.61	l
XPS-02	4.73	1.2	0.53	l
XPS-03	4.35	1.15	0.44	l
XPS-04	4.35	1.21	0.47	l
XPS-05	4.52	1.21	0.485	l
XPS-06	4.95	0.98	0.58	l
XPS-07	4.23	1.06	0.51	l
XPS-08	4.3	1.03	1.16	r
XPS-09	3.94	1.08	0.47	l
XPS-10	4.43	1.1	0.51	l
XPS-11	4.17	1.12	0.555	l
XPS-12	4.19	1.08	0.485	l
XPS-13	4.34	1.07	1.035	r
XPS-14	4.33	1.15	1.06	r
XPS-15	4.62	1.23	1.01	r
XPS-16	4.61	1.2	0.515	l
XPS-17	4.59	1.19	0.51	l
XPS-18	4.65	1.18	0.51	l
XPS-19	4.54	1.16	0.515	l
XPS-20	4.41	1.19	0.49	l
XPS-21	4.51	1.17	0.495	l
XPS-22	4.71	1.07	0.59	l
XPS-23	4.39	1.14	0.77	r-l
XPS-24				
XPS-25	4.64	1.15	0.545	l
XPS-26	4.65	1.22	0.56	l
XPS-27	4.47	1.2	0.5	l
XPS-ref	4.51		0.445	l

Tableau 5.2 – Décalages d'énergies mesurées

5.2.3 Effet du temps de gravure

La figure 5.6 présente la superposition des pics $In\ 3d$ et la superposition des pics $P\ 2p$ des échantillons XPS-01 à XPS-05 dont le temps de gravure s'étale entre 10 s et 360 s. Les spectres de la composante $In\ 3d$ sont identiques. Inversement, les spectres $P2p$ sont différents. Ceci se manifeste au niveau de l'épaule lié au phosphore élémentaire sous le pic de zone $P2p$ et sous la composante $P2p$ oxyde. On observe que plus l'épaule est important et plus le pic d'oxyde est faible. Cependant, aucun lien n'existe entre le temps de gravure et le degré d'oxydation du phosphore. Donc, l'oxydation pendant le transport est un effet non contrôlé par le temps de gravure. Comme les autres conditions de gravure sont équivalentes, on peut affirmer cet effet comme étant de nature stochastique.

Cependant, Sophie Bouchoule a mesuré la température de surface des échantillons avec des pastilles thermométriques. La figure 5.7 montre l'évolution de la température de surface en fonction du temps de gravure pour des échantillons « libres » et collés, plus le temps de gravure est long et plus la température de surface est importante. De plus, plus la tension d'accélération (V_{DC}) est importante, plus la température monte rapidement. Il en est de même, lorsque l'échantillon est collé, à la différence que, la température entre la surface de l'échantillon et la température sous le porte-substrat atteint un palier. Ce dernier augmente avec l'augmentation de la tension d'accélération. Donc le maximum en température n'est pas atteint après 10 s de gravure. Comme nous allons le montrer plus loin, la température de surface joue un rôle majeur sur la composition chimique de la surface de l'échantillon.

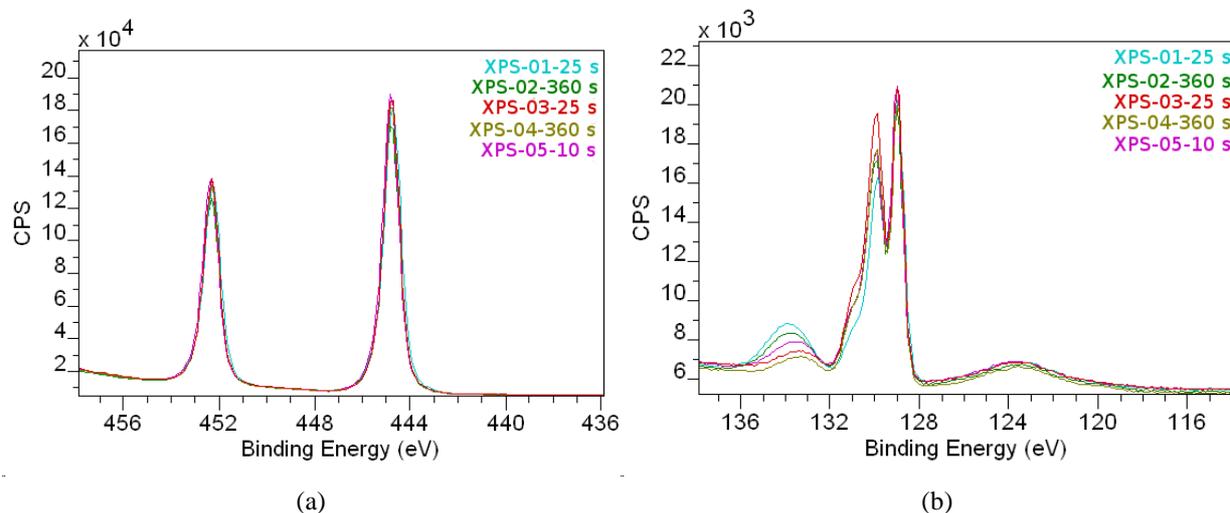


Figure 5.6 – Effet du temps de gravure sur les composantes, (a) *In 3d* et (b) *P 2p*.

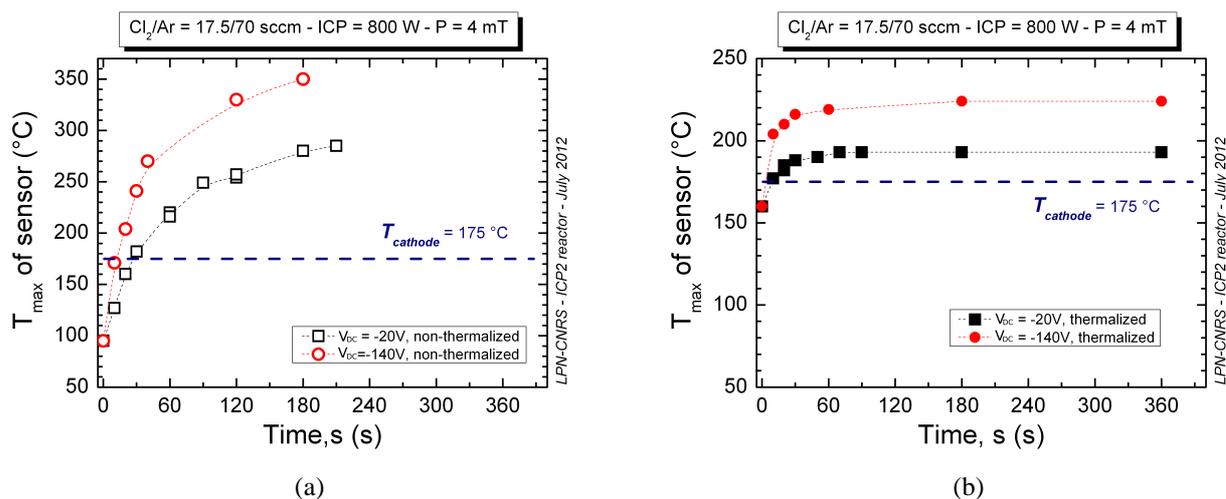


Figure 5.7 – Évolution de la température avec le temps de gravure, (a) échantillons « libre », (b) échantillons collés par une glue thermique.

5.2.4 Effet de la conservation dans l'eau

À l'origine, quelques échantillons ont été transportés dans l'alcool ou dans l'eau, car nous voulions limiter la contamination atmosphérique. La figure 5.8 compare les spectres de l'échantillon XPS-11 après transport à l'air et dans l'eau. L'échantillon transporté dans l'eau est plus oxydé que celui transporté à l'air. De plus, la composante $P - P$ est bien plus faible après transport dans l'eau qu'après transport à l'air. L'échantillon transporté dans l'eau voit ses composantes $In 3d$ plus intenses et ses composantes de phosphore élémentaires, sous le pic $P 2p$, plus faibles. Cela suggère que l'eau a éliminé une partie du phosphore élémentaire, sans provoquer d'oxydation importante. Ceci pourrait constituer un traitement de surface doux et efficace. Cependant, dans le cadre de l'étude de l'effet des paramètres de gravure sur l'état de surface, cet effet n'est pas souhaité. Nous avons donc abandonné ce type de conditionnement.

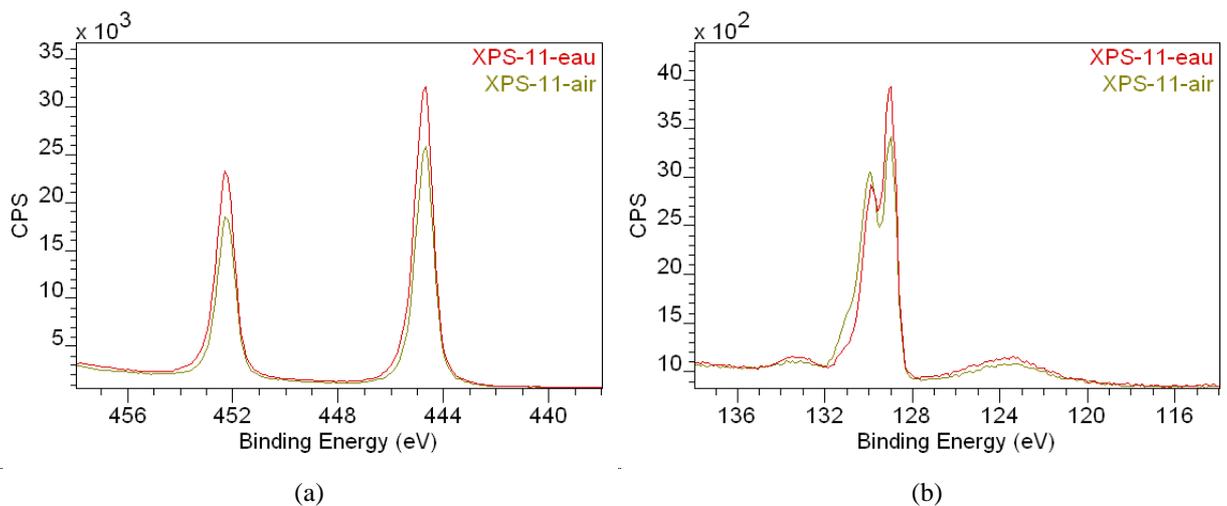


Figure 5.8 – Etat de surface après transport à l'air ou dans l'eau

5.2.5 Effet de la conservation dans l'alcool

Le transport des échantillons dans l'alcool a aussi été testé. La figure 5.9 compare les spectres de l'échantillon XPS-03 après transport à l'air et dans l'alcool. La composante $P - P$ a disparu après transport dans l'alcool. De plus, l'échantillon transporté dans l'alcool est plus oxydé que celui transporté à l'air. L'alcool constitue un traitement agressif pour une surface InP gravée, car il oxyde l'indium. Cela n'est pas souhaité dans le cadre de

notre étude. Nous avons donc abandonné ce type de conditionnement. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'effet du vieillissement à l'air. Ceci nous donne une idée des modifications occasionnées lors du transport à l'air.

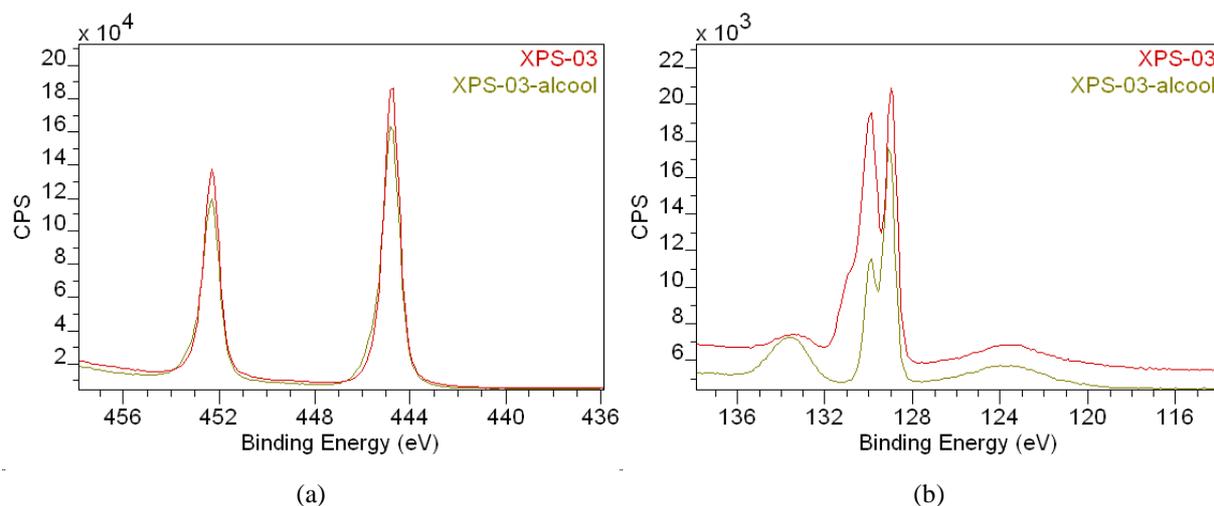


Figure 5.9 – Effet de la conservation de l'échantillon dans l'alcool, (a) XPS-03 air, (b) XPS-03 alcool

5.2.6 Effet du vieillissement des échantillons

Afin de montrer la lente réaction entre le phosphore rouge et l'air, nous avons mesuré l'évolution de la surface de l'échantillon XPS-03 après 1 mois de vieillissement à l'air. La figure 5.10 présente l'évolution des composantes de l'*In* et du phosphore en surface lors de cette période. L'*In* est légèrement plus oxydé qu'auparavant. Pour le phosphore on observe la chute des composantes liées au phosphore rouge et une augmentation du pic d'oxyde. La figure 5.11 montre que l'intensité globale du phosphore, vis-à-vis de l'*In*, n'a pas beaucoup évolué. Ceci indique que le phosphore est resté en surface, évoluant de la forme P_e à la forme P_{ox} sans s'évaporer. Même si le phénomène d'oxydation n'est pas maîtrisable, une étude succincte a été effectuée. Le temps a manqué pour effectuer une étude statistique plus conséquente. Cependant, nous avons comparé, sur plusieurs échantillons, l'évolution des liaisons $P-P$ sur 2 jours, 8 jours, 1 mois et sur 2 mois. L'évolution de la quantité de liaisons $P-P$ dans la composante phosphore diminue peu en 2 jours, comme nous le mesurons sur l'échantillon XPS-13. Cependant, elle chute en 2

mois comme nous le mesurons sur l'échantillon XPS-08. Il est donc possible d'analyser les échantillons quelques jours après gravure. En effet, avec $In(tot)$ et $P(tot)$ représentant respectivement les sommes des aires $In_P + In_E$ et $P_{In} + P_e + P_{ox}$, la valeur $In(tot)/P(tot)$ est presque constante dans le temps. Enfin, la figure 5.12 présente le rapport $\frac{P_e + P_{ox}}{P(tot)}$. On observe qu'il est quasiment constant dans le temps. Ceci signifie que l'ensemble des phosphores P_e s'oxydant reste à la surface du matériau. Donc, la quantité de phosphore en surface, même après oxydation, reste la même. Ainsi, l'étude *ex-situ*, concernant l'enrichissement en phosphore de la surface, peut se faire avec le rapport $In(tot)/P(tot)$.

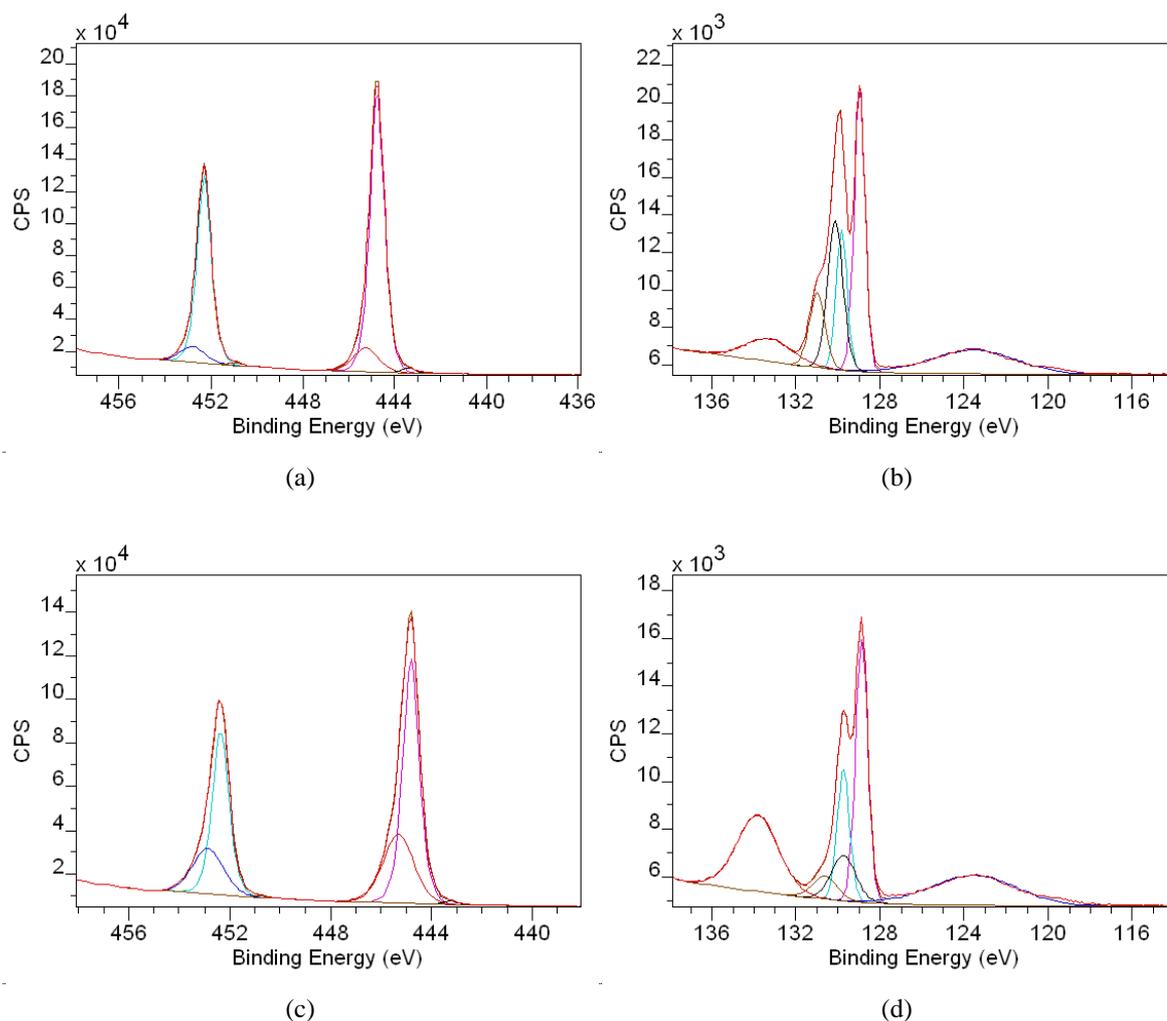


Figure 5.10 – Evolution de l'oxydation des composés en surface sur l'échantillon XPS-03, (a) et (b) après 1 jour, (c) et (d) après un mois

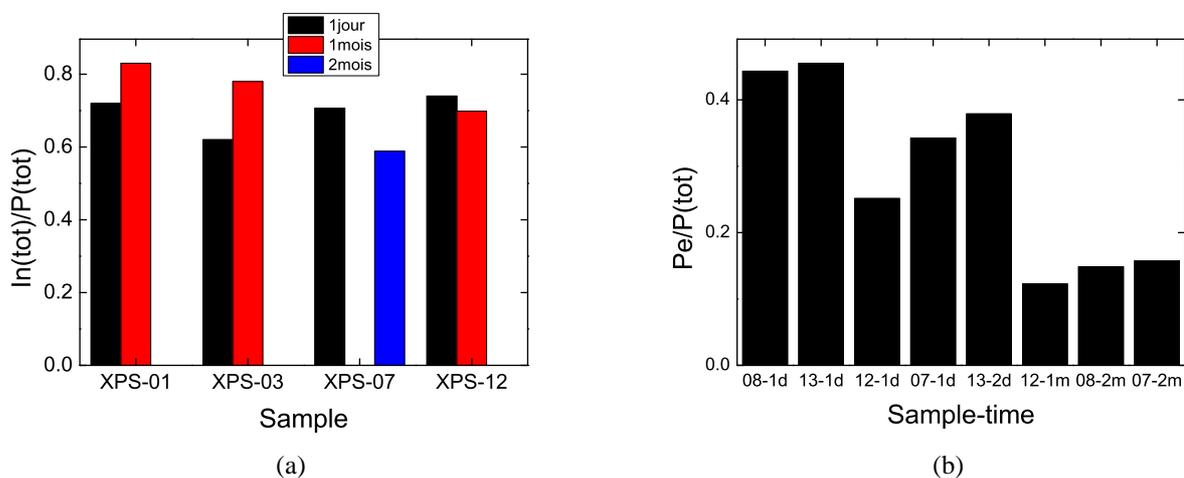


Figure 5.11 – Évolution (a) du rapport In/P, (b) du rapport $P_e/P(tot)$ en fonction du temps passé à l'air. Par exemple, 1d pour 1 jour et 1m pour 1 mois.

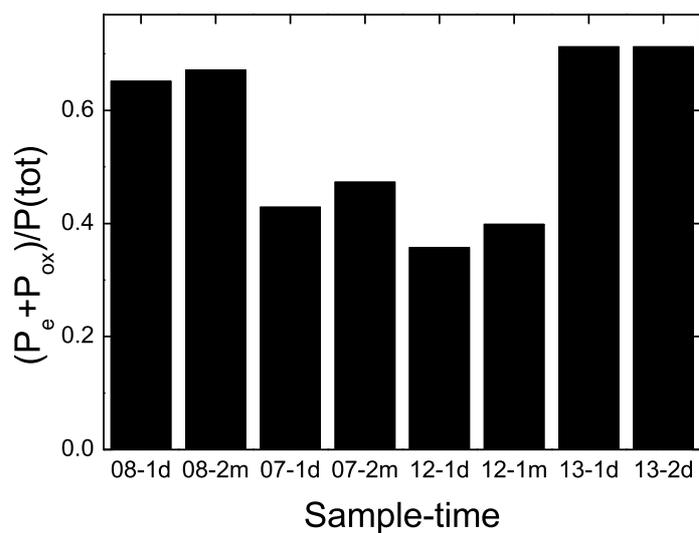


Figure 5.12 – Evolution du rapport $\frac{P_e + P_{ox}}{P(tot)}$ en fonction du temps passé à l'air.

5.2.7 Étude en température

L'effet de la température sur l'état de surface après gravure est un point crucial. En effet, les interactions chimiques plasma-surface obéissent à des lois d'Arrhenius pour lesquelles la température joue un rôle majeur. De plus, les modèles de plasma prédisent des rapports $\frac{\Gamma_{ions}}{\Gamma_{ions} + \Gamma_{neutres}}$ de 20% maximum entre 1 et 10 *mTorr*. Ceci implique que 80%, au minimum, des espèces provenant du plasma sont des neutres. De plus, la surface gravée est une surface plein champ. En conséquence de quoi, les problèmes géométriques d'ombrages ne sont pas de mise ici. Donc, cette forte population de neutre interagit avec la surface. La figure 5.13 compare les spectres *In 3d* et *Cl 2p* des échantillons XPS-08, XPS-13, XPS-14 et XPS-10 gravé respectivement avec une température de porte-substrat de 130, 140, 150 et 160 °C. On observe une perte d'intensité globale pour toutes les composantes pour les $T_c < 160$ °C.

En comparant la rugosité de surface des différents échantillons [Fig. AFM], on observe que plus l'intensité globale des spectres XPS est faible et plus la surface est rugueuse. En effet, la forte absorption par l'*InP* de la raie $Al\alpha$ et le possible ombrage partiel des signaux provenant du fond des rugosités impliquent une diminution des électrons provenant du fond des vallées (voir le modèle d'adsorption du signal dans la seconde partie).

Pour affiner l'analyse des échantillons, la figure 5.14 présente la décomposition des pics *Cl 2p* et *P 2p* de l'échantillon gravé à 130 °C. On observe une seule composante sous le pic de *Cl*, ceci montre que le Cl a un seul environnement chimique en surface. La décomposition du pic *P 2p* montre peu d'oxydes. Ils ne peuvent donc pas être associés à des liaisons *P – Cl*. Inversement, le pic associé à *In 4s* se voit décalé du côté des plus hautes énergies et laisse apparaître un discret pic d'*Al* (pollution provenant des parois du réacteur). De plus, dans le tableau 5.2 on observe que certains échantillons ont un décalage de 1.17 *eV* entre la composante *InP* et la composante supplémentaire sous le pic de *In 3d*. Inversement, nous n'observons qu'un décalage de 0.3 à 0.45 *eV* pour les échantillons seulement oxydés. Le *Cl* est donc seulement lié à l'espèce *In*. Ceci est conforté par l'étude *ab – initio* menée dans [108]. Cette étude montre l'affinité du *Cl* pour l'*In* sur une matrice *InP*. Donc, nous observons bien un composé indium chloré en surface des échantillons gravés entre à $T_c \leq 150$ °C.

Les figures 5.15 et 5.16 présentent la décomposition du pic de *In 3d* pour les échantillons gravés à 140, 150, 160 et 190 °C. On observe une transition d'une composante *In* très chlorée vers une composante *In* peu chlorée.

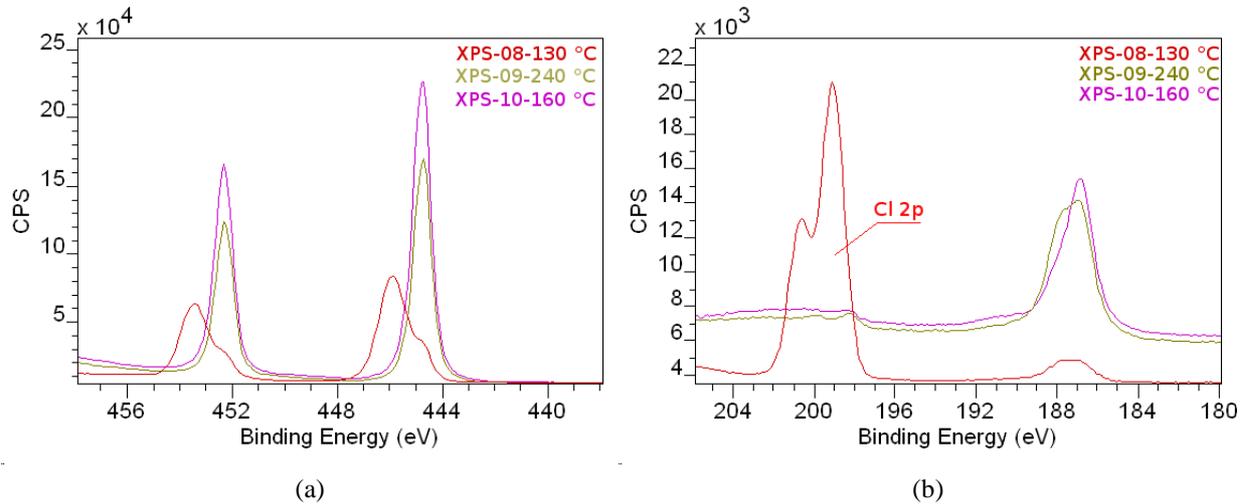


Figure 5.13 – Comparaison qualitative de l'effet de la température sur les spectres de zone *In 3d* et *Cl 2p*, (a) spectres de zone *In 3d*, (b) spectres de zone *Cl 2p*

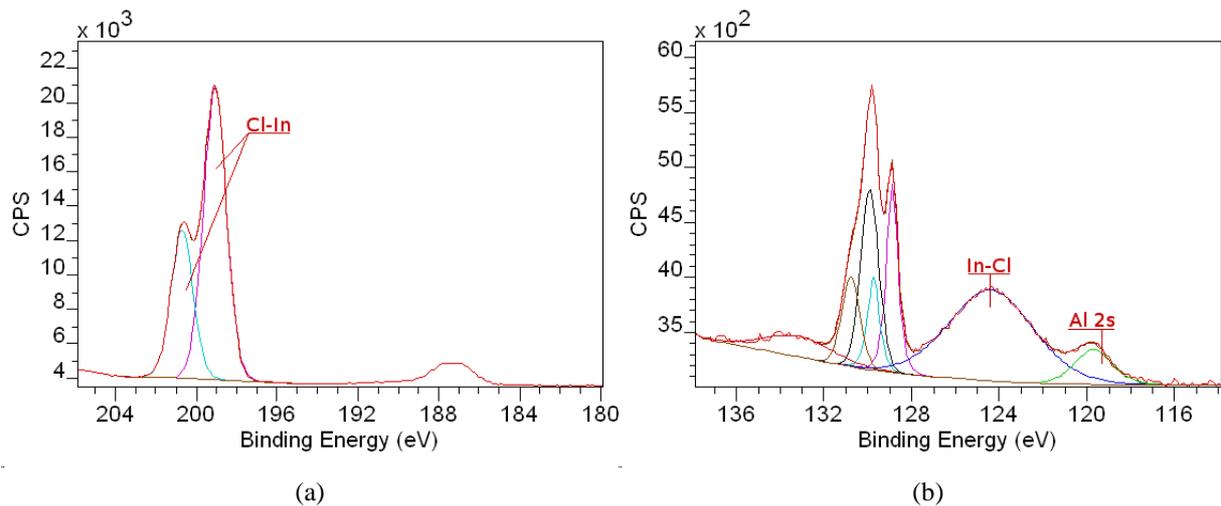


Figure 5.14 – Spectres de zone *P 2p* et *Cl 2p* de l'échantillons XPS-08

Pour compléter l'analyse, on observe, en premier lieu, les évolutions du rapport *In/P* en fonction de T_c . En faisant le rapport *In/P* pour les échantillons gravés de 130 à 240 °C. On observe, sur la figure 5.17a, qu'une transition existe autour d'une température de consigne de de 140-160 °C pour une tension d'accélération de -140 V. La surface passe de riche en

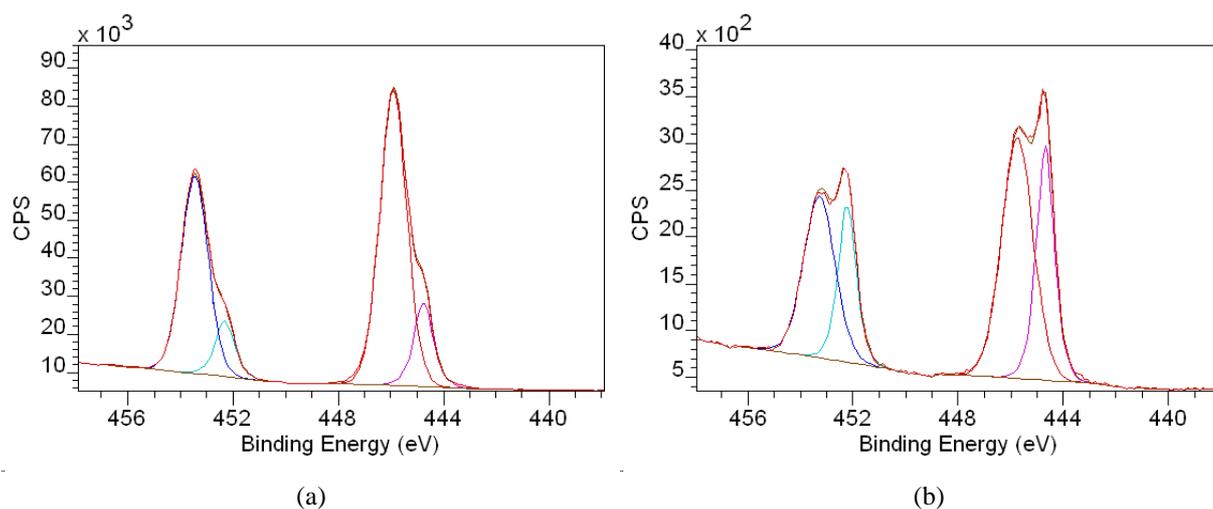


Figure 5.15 – Evolution des pic *In 3d* en fonction de T_c (a) échantillon XPS-08 ($T_c = 130^\circ\text{C}$) et (b) échantillon XPS-14 ($T_c = 150^\circ\text{C}$).

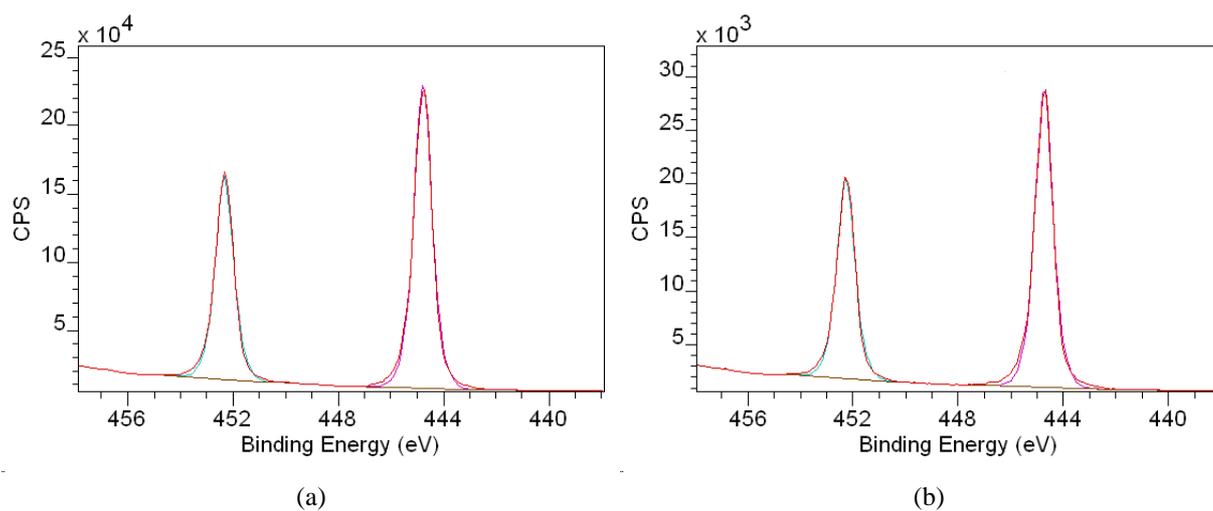


Figure 5.16 – Evolution des pic *In 3d* en fonction de T_c (a) échantillon XPS-10 ($T_c = 160^\circ\text{C}$) et (b) échantillon XPS-12 ($T_c = 190^\circ\text{C}$).

In pour $T_c \leq 140^\circ\text{C}$ à riche en phosphore pour $T_c \geq 150^\circ\text{C}$. Avec ces conditions de gravure (tension d'accélération, puissance source, pression ...), la température de surface doit être suffisante pour permettre une sublimation rapide des espèces $InCl_3$ [108, 109] lorsque l'on applique une température de consigne proche de 150°C . La figure 5.17b montre l'enrichissement de la phase phosphore par du phosphore élémentaire lorsque la température de consigne augmente. Dans le même temps, le rapport In/P diminue. Donc, la phase de phosphore élémentaire est plus importante à plus haute température. On peut spéculer que la température de surface, plus importante, favorise de plus en plus la sublimation des espèces $InCl$ qui se forment plus vite que les composés $InCl_3$. Ainsi, la quantité de *In* en surface diminue en comparaison de la quantité de *P*.

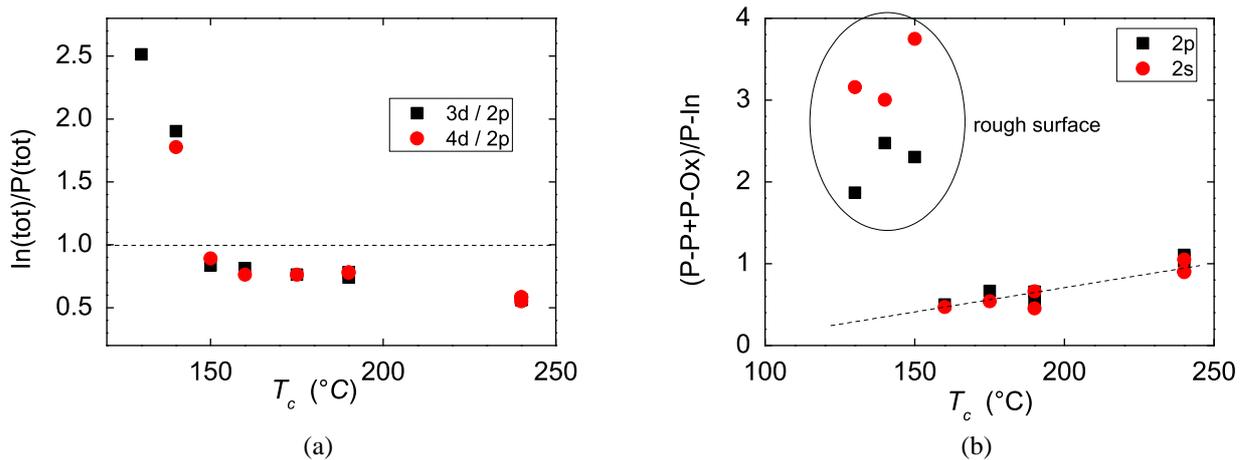


Figure 5.17 – Évolution de l'état de surface par rapport à T_c la température de consigne

De plus, bien que l'échantillon gravé à 130°C présente une surface riche en *In*, la figure 5.14 montre l'existence d'une phase de phosphore élémentaire. De plus, le signal du phosphore élémentaire observé est très important comparé au signal du phosphore $P - In$. Donc, la surface contient d'importantes quantités de phosphore élémentaire.

On peut faire l'hypothèse que la surface est composée d'îlots de phosphore et d'îlots d'indium lorsque la température est trop faible. Ces deux phases coexistent en surface à basse température. Le chlore ayant plus d'affinité pour l'indium que pour le phosphore, il se lie à l'indium. Des phases $InCl_x$ et de phosphore élémentaire se forment. Les produits $InCl_x$ se subliment à plus hautes température, mais, ils restent solidement attachés et cohabitent avec le phosphore élémentaire en surface à plus faible température.

Enfin, la figure 5.18 présente les images AFM des échantillons XPS-08, XPS-10 et XPS-12 gravés pour $T_c = 130$, 160 et $240^\circ C$ respectivement. La rugosité évolue 55.8 nm pour $T_c = 130^\circ C$ à 0.6 nm pour $T_c = 240^\circ C$ en passant par 1.7 nm pour $T_c = 160^\circ C$. Ainsi, nous observons que la rugosité diminue lorsque T_c augmente, donc lorsque la température de surface augmente. De plus, alors que la surface de l'échantillon XPS-08 est composée d'amas rapprochés et répartis de façon homogène à la surface, la surface de l'échantillon XPS-10 présente des amas localisés entrecoupés de zones lisses. Enfin, l'échantillon XPS-12 a une surface totalement lisse et homogène. Donc l'augmentation en température permet de lisser et d'homogénéiser la surface des échantillons.

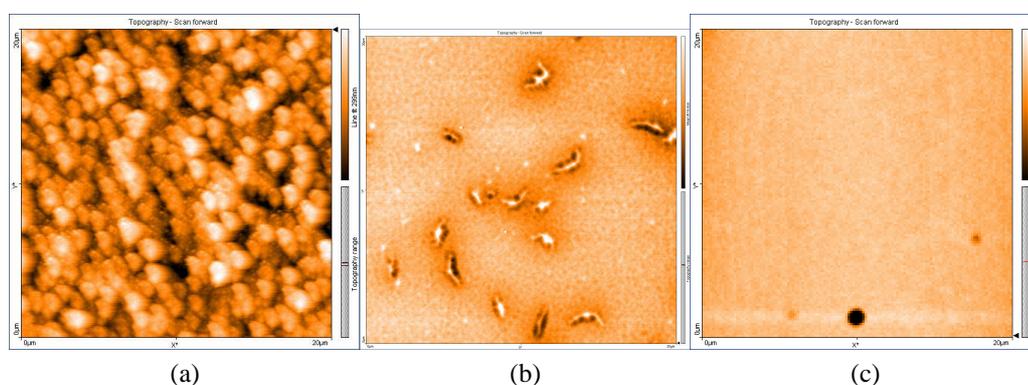


Figure 5.18 – Image AFM de la surface des échantillons, (a) XPS-08 ($130^\circ C$), (b) XPS-10 ($160^\circ C$), (c) XPS-12 ($240^\circ C$).

5.2.8 Effet de l'hydrogène

L'effet de l'addition d'hydrogène au mélange gazeux est exploré à travers les échantillons XPS-07 et XPS-19 puis XPS-25 à XPS-27. On remarque sur la figure 5.19, pour les échantillons XPS-25 à XPS-27 (collés) pour lequel $\%H_2 = 0-74$ un état chimique en surface invariant. Inversement, pour les échantillons XPS-07 et XPS-19 (libres), la surface s'enrichit en phosphore lorsque la proportion d'hydrogène dans le plasma augmente. Comme nous l'avons observé lors de l'étude en température, plus la température est importante et plus la surface est riche en phosphore. Nous avons aussi observé (Fig. 5.7) qu'un échantillon libre est moins bien asservi en température. Comme les échantillons collés ne présentent pas de différence de chimie de surface, nous sommes amenés à penser que les différences observées, sur les échantillons libres, sont liées à la différence de

température de surface entre les différents échantillons libres. Ainsi, nous pouvons imaginer que les paramètres plasma (Flux d'ions et flux de neutres) changent drastiquement lorsque l'on ajoute de l'hydrogène au plasma chlore. Une température de surface supérieure pourrait donc être liée à un flux d'ions plus important qui chaufferait la surface. Cependant, l'étude menée par Guilet et *al* [30], dans les mêmes conditions, a montré que le flux d'ions diminue lorsque la proportion d'hydrogène augmente dans le plasma. De plus, la puissance de polarisation du substrat nécessaire à l'obtention d'une tension d'accélération de -140 V diminue lorsque la quantité d'hydrogène augmente passant de 109 W à 88 W . Cela indique que le flux d'ions diminue lorsque la quantité d'hydrogène augmente.

Ainsi, le seul vecteur, pouvant entraîner une augmentation de la température de surface, serait une augmentation du nombre de réactions chimiques de nature exothermique (par exemple, formation de liaisons P-H en surface). Ceci est difficile à quantifier sans connaître l'évolution du flux d'espèces neutres vers la surface du matériau.

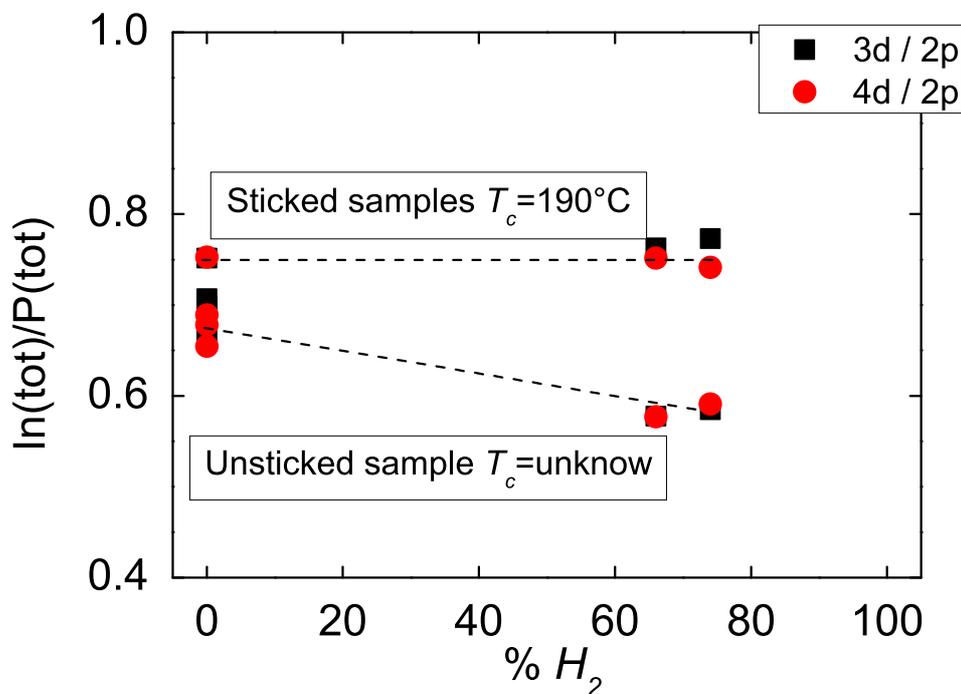


Figure 5.19 – Évolution de l'état de surface en fonction de la proportion de H_2 dans le plasma.

5.2.9 Effet de la tension d'accélération

L'effet de la tension d'accélération des ions (V_{DC}) est tout d'abord étudié pour les échantillons XPS-15 à XPS-18 avec $V_{DC} = -20$ à -140 V à 240 °C (fig. 5.20a). On n'observe pas de chlore en surface. De plus, les composantes $In\ 3d$ sont semblables. Donc, la tension d'accélération ne semble pas avoir d'effet sur l'état de surface. Nous avons observé, lors de l'étude des échantillons XPS-20 à XPS-23 pour $V_{DC} = -140$ et -20 V et $T_c = 175$ °C, un effet de température de surface. La figure 5.20b présente les spectres de zone $Cl\ 2p - P\ 2s$ des échantillons suscités. On n'observe, lorsque la température est asservie à 240 °C, aucune présence de chlore en surface. Inversement, lorsque la température d'asservissement est de 175 °C, on observe une quantité non négligeable de chlore en surface de l'échantillon lorsque la tension d'accélération est de -20 V. Comme nous l'avons observé sur la figure 5.7, l'accélération des ions vers la surface induit une augmentation de la température de cette dernière. De plus, la différence de température entre la surface et le porte-substrat est plus importante avec des ions plus énergétiques (avec une tension d'accélération plus élevée).

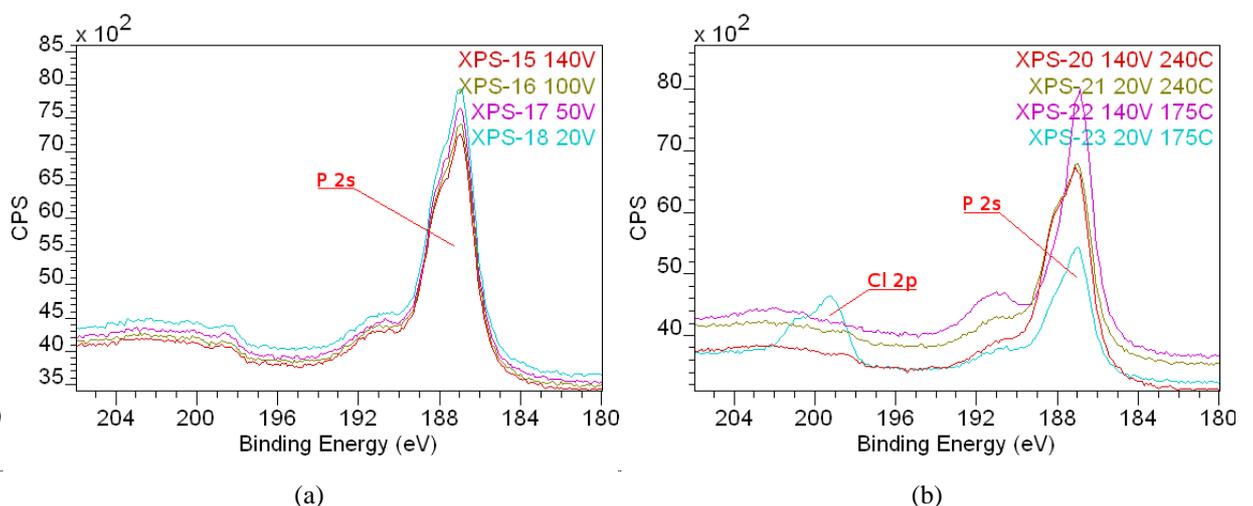


Figure 5.20 – Effet du bias

5.2.10 Estimation de l'épaisseur de phosphore élémentaire à la surface de l'échantillon

Nous avons cherché à estimer l'épaisseur de la couche de phosphore élémentaire. Pour cela, il est nécessaire de bien choisir les échantillons pour lesquels ce calcul sera effectué. En effet, si la surface est trop oxydée ce calcul devient plus compliqué, car il faut prendre en compte une couche supplémentaire. Donc nous calculons l'épaisseur sur des échantillons peu oxydés. Nous partons du postulat que la couche d'oxyde est négligeable. Les figures 5.21a et 5.21b présentent respectivement les spectres de zones $P 2p$ des échantillons XPS-03 et XPS-09. La quantité d'oxyde en surface est faible. L'épaisseur de la couche de phosphore élémentaire en surface est estimée par la formule simplifiée suivante :

$$Z_{pred} = -\ln \left(\frac{I_{P-P}}{I_{P-In}} \times \frac{N_{P-In}}{N_{P-P}} + 1 \right) \lambda_{P2p} \quad (5.1)$$

où I_{P-P} et I_{P-In} sont respectivement les aires sous les composantes associées à $P-P$ et $P-In$ du spectre de zone $P 2p$, N_{P-P} et N_{P-In} sont respectivement la densité de phosphore assimilée à celle du phosphore rouge ($4.198 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) et dans la matrice InP ($1.98 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), et λ_{P2p} la longueur d'atténuation des électrons dans les matériaux. Cette dernière est estimée être la même dans InP et le phosphore. En effet, la densité totale d'atomes dans la matrice InP est deux fois plus importante que celle du phosphore seul. Donc, la densité d'atomes dans InP est de $3.96 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Les deux matériaux ayant des densités proches, les longueurs d'atténuations des électrons sont alors très proches ($\lambda = 2.95 \text{ nm}$ dans InP et $\lambda = 2.90 \text{ nm}$ dans le phosphore rouge [119]). On calcule une épaisseur de phosphore rouge de 2.29 nm pour l'échantillon XPS-03 et de 1.92 nm pour l'échantillon XPS-09. L'épaisseur de la couche de phosphore élémentaire est donc d'environ 2 nm pour les échantillons XPS-03 et XPS-09.

5.2.11 Conclusion

Nous avons présenté une analyse préliminaire. Cette dernière nous éclaire sur la nature des signaux observés et sur les éléments présents en surface. Suivant les échantillons, l'in-

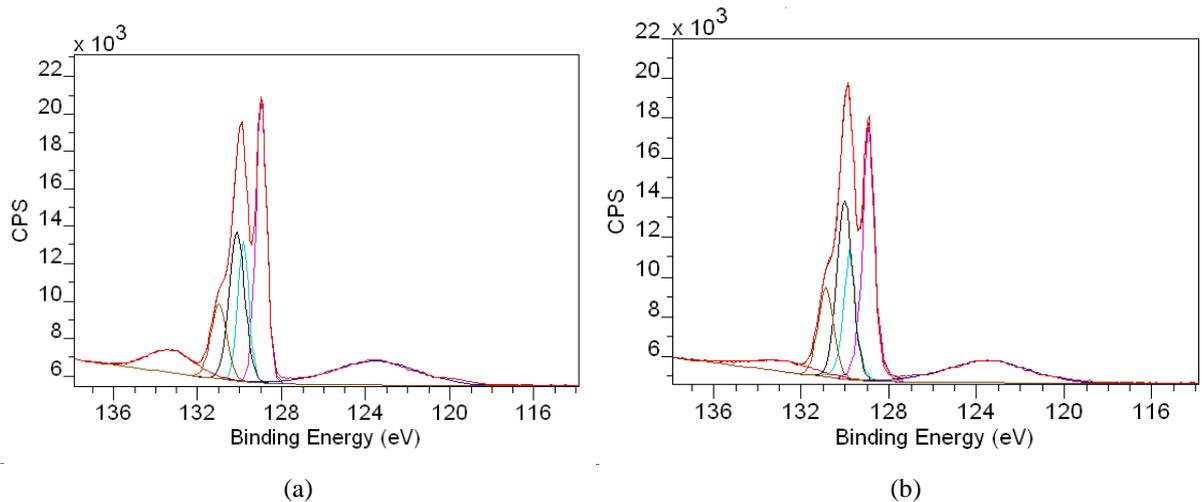


Figure 5.21 – Oxydation de surface des échantillons, (a) XPS-03 et (b) XPS-09

dium est soit oxydé pendant le transport ou soit chloré suite à la gravure. Le phosphore voit une composante liée à la formation d'une couche de phosphore élémentaire pendant la gravure. Le transport à l'air oxyde lentement cette couche de phosphore. Ensuite, une étude sur le temps de gravure montre que ce dernier a peu d'effets sur l'état de surface. Les conditions de transport sont ensuite explorées. L'étude montre que l'air est le moyen de transport détériorant le moins la surface. De plus, l'étude qui suit sur le vieillissement à l'air montre que l'oxydation du phosphore élémentaire est faible, si les caractérisations sont effectuées rapidement. Ensuite, l'étude en température nous révèle que la surface est riche en *In* si la température est trop faible. Au-delà d'une certaine température, la surface devient riche en phosphore. Elle révèle aussi que du phosphore élémentaire se forme aussi sur les surfaces riches en *In*.

L'étude sur l'effet de l'hydrogène est à compléter. Il serait intéressant de mesurer ou de simuler l'évolution des flux de neutres vers la surface. Cela nous permettrait d'estimer si les réactions chimiques sont une cause possible d'augmentation de la température de surface.

L'étude portant sur la tension d'accélération montre l'effet d'une V_{DC} plus importante sur la température de surface. Plus la tension d'accélération est importante et plus la différence de température entre le porte-substrat et la surface de l'échantillon est importante.

Pour finir, nous avons estimé l'épaisseur de phosphore rouge en surface des échantillons

XPS-03 et XPS-09. Elle est environ de 2 nm. Tous ces éléments vont faciliter l'analyse des structures ruban présentées dans la suite de ce chapitre.

5.3 Étude des structures ruban

5.3.1 Définition des échantillons

Afin de séparer la mesure des flancs et du fond des motifs, des échantillons de différentes dimensions ont été gravés au LPN. Les dimensions ont été déterminées afin de rendre possible la caractérisation des flancs et du fond des motifs séparément. Pour ce faire, la géométrie théorique des motifs est décrite sur la figure 5.22. Deux types de configurations permettent de réaliser cette discrimination lors des mesures comme le montre la figure 5.23. La figure 5.23 présente schématiquement la position de l'échantillon par rapport à la source de rayons X et à l'analyseur. La figure 5.23a est une position intermédiaire qui précède les positions des figures 5.23b et c. Ces dernières permettent de caractériser les flancs des motifs. La figure 5.23b représente la configuration « classique ». Elle permet, par le biais des motifs, en tournant l'échantillon autour de l'axe θ , de masquer la part d'électrons provenant du fond du motif irradié et se dirigeant vers l'analyseur. La figure 5.23c représente la configuration rasante. Elle permet, grâce au fort coefficient d'absorption de la raie $AlK\alpha$ des rayons X par l' InP , de masquer l'irradiation du fond des motifs en pivotant l'échantillon autour de l'axe θ . Une quatrième configuration utilisée seulement pour mesurer le fond des motifs existe. On nomme cette configuration le mode parallèle. Elle se décrit comme la configuration de la figure 5.23a après avoir effectué une rotation de 90° en azimutale suivant l'angle φ . Les motifs rubans sont alors parallèlement alignés dans la direction des rayons X. Dans cette configuration, le signal provenant du fond des motifs n'est que partiellement masqué pour des raisons que nous aborderons et décrirons plus loin.

Afin d'illustrer la possibilité de réaliser la mesure en mode rasant, la figure 5.24a compare la transmission du signal de la raie $AlK\alpha$, dans différents semi-conducteurs (Si , InP , $GaAs$, $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Te$) et le matériau de masque utilisé lors de cette étude (Si_3N_4), en fonction de l'épaisseur traversée. On observe qu'il ne reste que 1% d'intensité au signal après

1	2 L=1.5 μm E=6 μm	3
4 L=4 μm E=5 μm	5 L=2 μm E=12 μm	6 L=4 μm E=16 μm
7	8 L=4 μm E=10 μm	9

Figure 5.22 – Géométrie attendue des zones des échantillons utilisés dans cette étude.

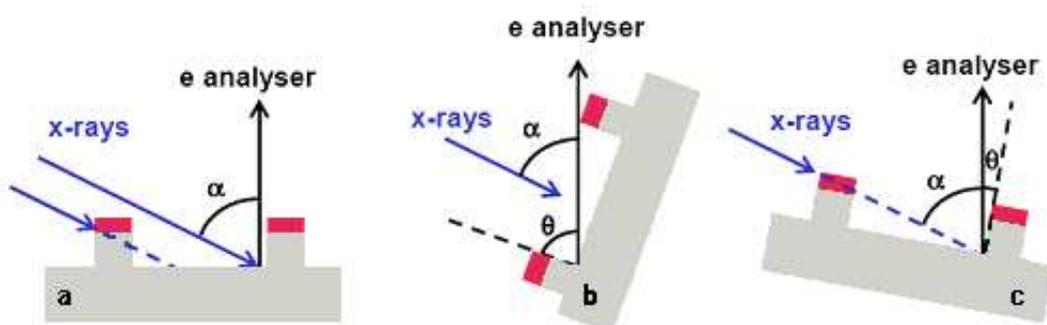


Figure 5.23 – Configurations d'analyse XPS pour la caractérisation du fond (a) et du flanc (b et c) des rubans

avoir traversé $4 \mu m$ du matériau *InP*. Ceci est suffisant pour négliger le signal résiduel. La figure 5.24b présente l'évolution de la longueur d'atténuation en fonction de l'énergie des photons X entre 1000 et 2000 eV pour les différents matériaux *sus-cités*.

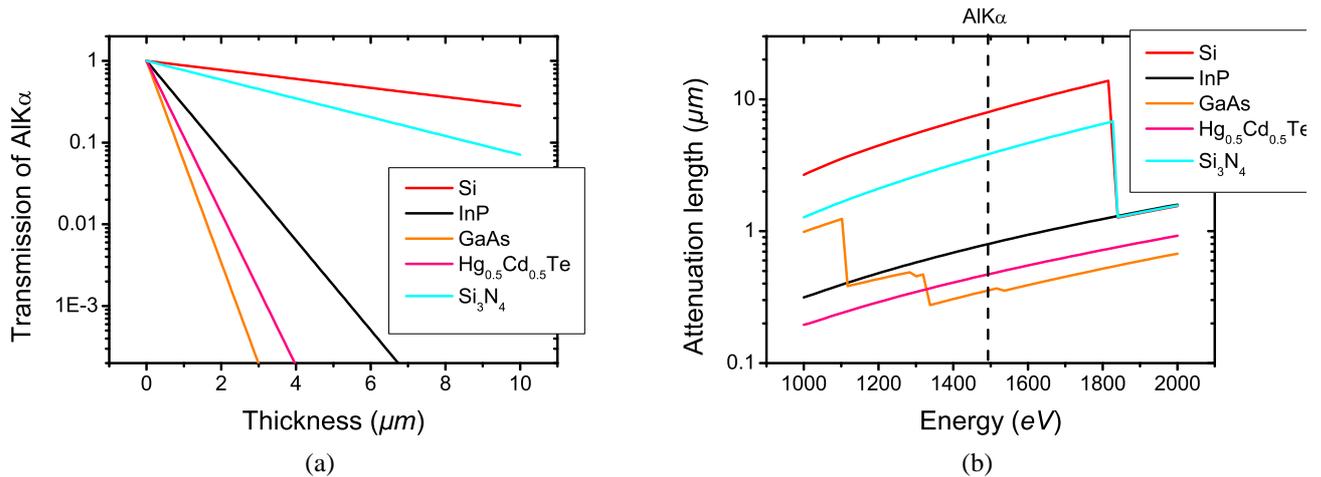


Figure 5.24 – (a)Atténuation du signal à travers différents matériaux en fonction de l'épaisseur traversée, (b) evolution de la longueur d'atténuation en fonction de l'énergie.

Considérons, par exemple, un réseau, de rubans de section parfaitement rectangulaire de largeur $L = 4 \mu m$ espacés de $E = 15 \mu m$ et présentant une hauteur de $H = 5 \mu m$. Dans la configuration classique, il convient, pour observer les flancs, de tourner l'échantillon d'un angle $\theta = \arctan(\frac{E}{H})$, soit $78,5^\circ$ (On néglige, dans cet exemple, la hauteur du masque). À noter que, du fait de l'absorption de la raie par les rubans, la configuration classique n'est utilisable que pour des angles supérieurs à 60° afin que les flancs soient irradiés directement. Par ailleurs, une trop forte inclinaison réduit la surface réellement analysée (et l'intensité du signal), car seulement une portion réduite de la surface rentre dans la profondeur de champ de l'analyseur ($\pm 30 \mu m$). La plage angulaire utilisable dans ce mode est alors typiquement $60 \leq \theta \leq 75^\circ$. La figure 5.25 présente la géométrie réelle des motifs rubans. La figure 5.26a présente un exemple de photographie par microscope optique de la zone 4 de l'échantillon test. Ce type d'observations, effectuées sur chacune des zones, nous a permis de mesurer la taille réelle des motifs. Une observation au microscope électronique à balayage (Fig. 5.26b) permet de définir la profondeur de gravure des

échantillons. Nous mesurons environ $4.7 \mu\text{m}$ de profondeur dans le cas des échantillons recouverts de *Ni*.

1	2 L=1.8 μm E=5.7 μm	3
4 L=4.3 μm E=4.8 μm	5 L=2.5 μm E=11.7 μm	6 L=4.5 μm E=15.5 μm
7	8 L=4.4 μm E=9.5 μm	9

Figure 5.25 – Géométrie réelle des zones de l'échantillon couvert de *Ni*.

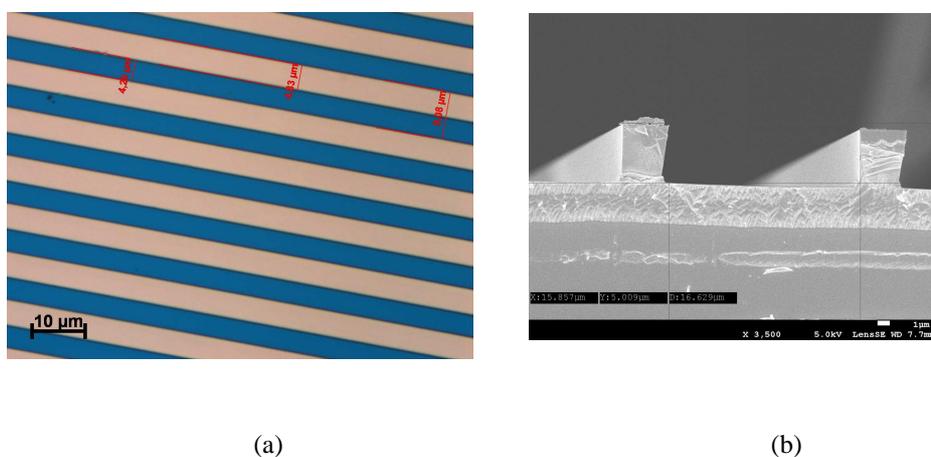


Figure 5.26 – Dimensions mesurées des motifs, (a) image au microscope optique de dessus de la zone 4, (b) image SEM de la zone 6.

Des zones plein champ sont présentes, elles sont nécessaires pour avoir une surface de référence de ces deux matériaux dans toutes les configurations d'analyse. Ceci permet de normaliser les signaux mesurés, l'intensité variant avec l'angle.

5.3.2 Évaluation des différentes contributions

La présentation ci-dessus est simplifiée. Du fait de la présence du masque, et parce que l'absorption des rayons X par les rubans n'est jamais totale, il est nécessaire de quantifier chaque zone du motif mesurée au différents angles par rapport à l'unité de surface irradiée.

Dans la configuration perpendiculaire, le motif n'est pas irradié uniformément. La figure 5.27 définit les zones irradiées. Les rayons X arrivant en direction de la zone « E1 » sont absorbés par le ruban d'InP, les rayons X arrivant sur la zone « E2 » sont de moins en moins absorbés quand l'épaisseur, de phosphore d'indium traversée, devient plus faible, les rayons X arrivant sur la zone « E3 » sont absorbés en fonction de l'épaisseur et surtout du matériau du masque, dans notre étude, ce dernier est constitué de matériaux très peu absorbants. Enfin, la zone « E4 » est une zone où les rayons X ne sont pas absorbés. Le schéma représente aussi les dimensions caractéristiques des motifs, L pour la largeur des motifs, H pour la hauteur des motifs et hm pour l'épaisseur du masque. Toutes les géométries de motifs ne permettent pas nécessairement l'existence de toutes les zones.

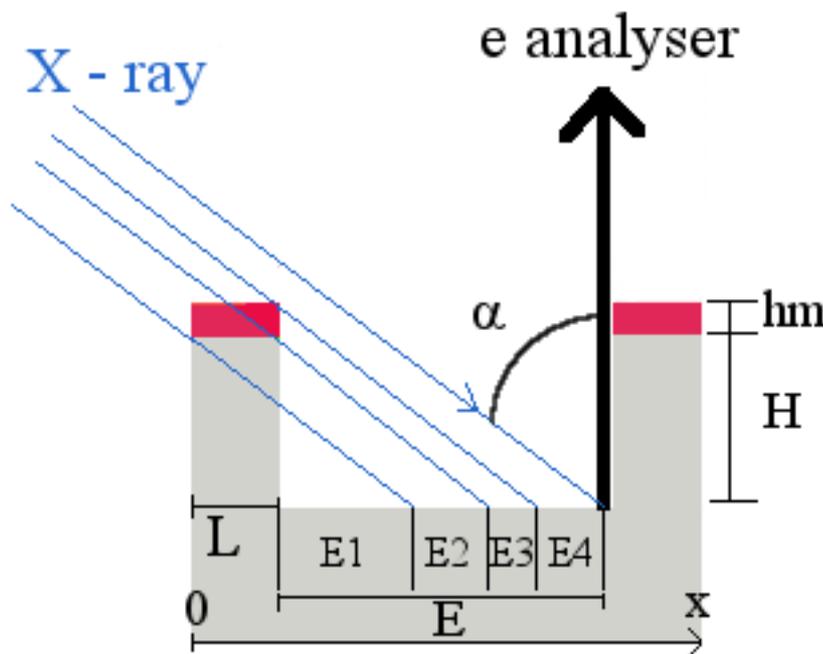


Figure 5.27 – Zone irradiées à plat

Les équations. 5.2, 5.3, 5.4 présentent le rapport $E_v \times \frac{I^{(x)}(E_v)}{I_0(E_v)}$. ce dernier représente la proportion d'intensité vue par l'analyseur et provenant des différentes zones E_v ($v = 1 - 4$). Dans ces équations, β est le coefficient d'absorption de la raie $Alk\alpha$ par le matériau

InP ($\beta = 0.790986 \mu m$ à $1486.6 eV$), γ est le coefficient d'absorption du masque il dépend du matériau utilisé (pour notre masque en SiN_x nous avons considéré la valeur de Si_3N_4 , à savoir $3.782 \mu m$ à $1486.6 eV$).

$$E1 \times \frac{I(x)_{(E1)}}{I_0(E1)} = \int_L^{H \tan(\alpha)} \exp\left(-\frac{L}{\beta \sin(\alpha)}\right) dx \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} E2 \times \frac{I(x)_{(E2)}}{I_0(E2)} &= \int_{H \tan(\alpha)}^{(H+hm) \tan(\alpha)} \exp\left(-\frac{L+H \tan(\alpha)-x}{\beta \sin(\alpha)}\right) \exp\left(\frac{H \tan(\alpha)-x}{\gamma \sin(\alpha)}\right) dx \\ &+ \int_{(H+hm) \tan(\alpha)}^{H \tan(\alpha)+L} \exp\left(-\frac{hm}{\gamma \cos(\alpha)}\right) \exp\left(-\frac{L+H \tan(\alpha)-x}{\beta \sin(\alpha)}\right) dx \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$E3 \times \frac{I(x)_{(E3)}}{I_0(E3)} = \int_{H \tan(\alpha)+L}^{H \tan(\alpha)+L+hm \tan(\alpha)} \exp\left(-\frac{H \tan(\alpha)+L+hm \tan(\alpha)-x}{\gamma \sin(\alpha)}\right) dx \quad (5.4)$$

Le calcul des atténuations se fait comme suit, si on définit $S(E1) = E1 \times \frac{I(x)_{(E1)}}{I_0(E1)}$, $S(E2) = E2 \times \frac{I(x)_{(E2)}}{I_0(E2)}$ et $S(E3) = E3 \times \frac{I(x)_{(E3)}}{I_0(E3)}$ donc comme étant le signal par zone. Alors le pourcentage d'atténuation par rapport au plein champ est :

$$SR(0^\circ) = \sum_{i=1}^3 \frac{S(Ei) + E4}{L + E} \quad (5.5)$$

La figure 5.28 présente les configurations spatiales des motifs après rotation. La figure 5.28a définit une zone de hauteur réelle Hr . Cette zone est composée du bas vers le haut respectivement des zones $H2$, $H3$ et $H4$. La zone $H1$ est la zone en pied de motif où les RX traversent la longueur maximale de matériau *InP* pour irradier cette partie. En principe, à l'instar des rayons X irradiants le fond, ils sont très atténués. Pour faire le calcul théorique de la part de signal absorbés par rapport à du plein champ dans cette orientation angulaire, il faut prêter attention à l'orientation géométrique des surfaces vis-à-vis de l'analyseur. Si on définit les atténuations avec le même formalisme que précédemment, on obtient :

$$SR(\theta)_{rasant} = \frac{S(H1) + S(H2) + S(H3) + H4}{L + E} \times \tan(\theta) + \frac{S(Erf)}{L + E} \quad (5.6)$$

L'atténuation de chacune des zones décrites auparavant est modélisée comme suit pour la configuration rasante :

$$S(Erf) = (E - Er0) \exp\left(-\frac{H_2}{\beta \cos(\alpha + \theta)}\right) \quad (5.7)$$

$$S(H1) = (H - Hr) \exp\left(-\frac{H_2}{\beta \cos(\alpha + \theta)}\right) \quad (5.8)$$

$$S(H2) = \int_{H1}^{H1+hm} \exp\left(-\frac{H1+H2-x}{\beta \cos(\alpha + \theta)}\right) \exp\left(\frac{H1-x}{\gamma \cos(\alpha + \theta)}\right) dx + \int_{H1+hm}^{H1+H2} \exp\left(-\frac{hm}{\gamma \cos(\alpha + \theta)}\right) \exp\left(-\frac{H1+H2-x}{\beta \cos(\alpha + \theta)}\right) dx \quad (5.9)$$

$$S(H3) = \int_{H1+H2}^{H1+H2+H3} \exp\left(-\frac{H1+H2+H3-x}{\gamma \cos(\alpha + \theta)}\right) dx \quad (5.10)$$

A contrario, en configuration classique, aucune atténuation n'existe pour les rayons X. Cependant, suivant la géométrie et la rotation une partie du signal provenant du flanc peut être masqué. On calcule donc la partie effective visible du flanc en classique (Hrc), $Hrc = \frac{E}{\tan(\theta)} - hm$. L'atténuation en configuration classique est calculée comme suit :

$$SR(\theta)_{classique} = \frac{Hrc \times \tan(\theta)}{L + E} \quad (5.11)$$

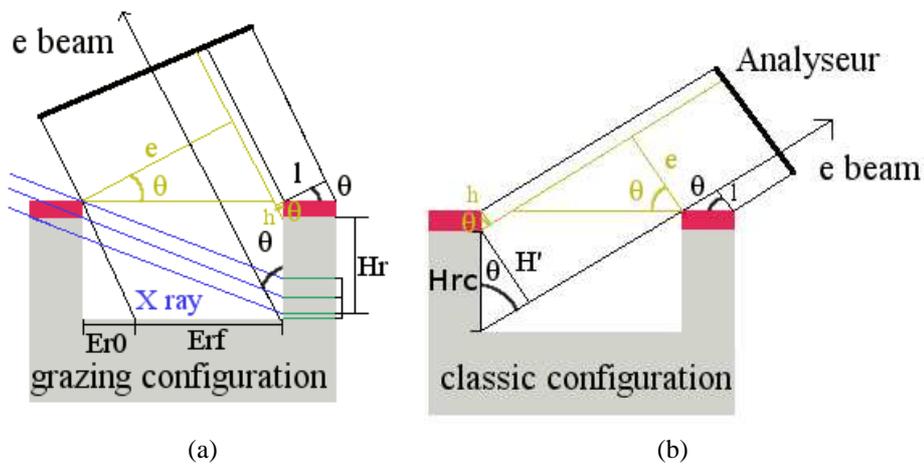


Figure 5.28 – Schémas de principe des différentes configurations après rotation

5.3.3 Résultats

Faisabilité de la méthode

Les premiers échantillons sont conçus pour valider la méthode. Ils sont gravés par *HCl* liquide. Le fond des motifs est recouvert de *Ni*. Une signature chimique différente entre le fond (*Ni*) et le flanc (*InP*) rend l'analyse univoque.

La figure 5.29 présente les résultats obtenus sur les zones 8 et 2 après rotation autour l'axe θ dans le mode rasant et dans le mode classique. On observe la nette diminution du signal de *Ni* après rotation de 18° sur la zone 8 et 60° sur la zone 2. Dans le mode d'analyse choisi (mode hybride), la configuration classique apparaît plus efficace pour éliminer le signal provenant du fond du motif. La figure 5.30 présente l'apparition de la composante *In* se trouvant sur les flancs après rotation. Les signaux de *In 3d* apparaissant sont beaucoup plus intenses en mode classique. La meilleure intensité observée, en mode classique, vient de la configuration géométrique. En effet, en mode classique et en mode rasant, une atténuation du signal se produit en $\sin(\theta)$. Ainsi, la configuration classique est moins défavorisée, car les angles sont supérieurs à 60° dans cette configuration d'analyse. La zone 4 de l'échantillon nous permet de conforter cet effet. Sa particularité géométrique nous permet de faire l'analyse en mode rasant et en mode classique sur cette même zone. La figure 5.31 nous présente la superposition des signaux à 0° , en mode rasant à 12° et en mode classique à 60° sur la zone 4. On observe, en mode rasant (12°), que le signal est quasiment le même qu'à 0° . Inversement, après 60° de rotation le signal d'indium provenant du flanc du motif est très important relativement aux signaux perçus en mode rasant ou à 0° .

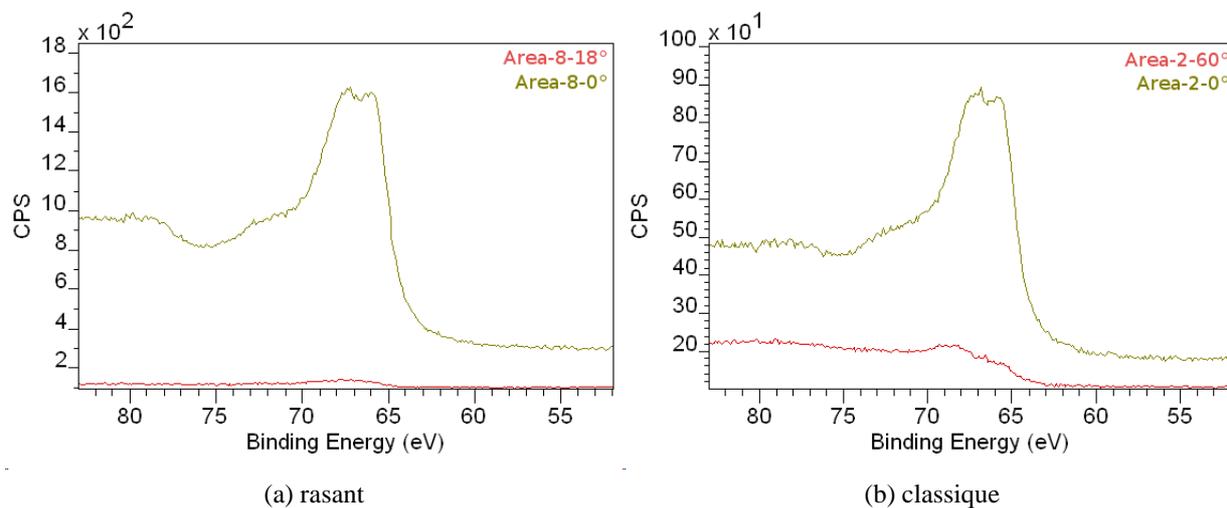


Figure 5.29 – Expérience de faisabilité de la méthode en configuration rasante

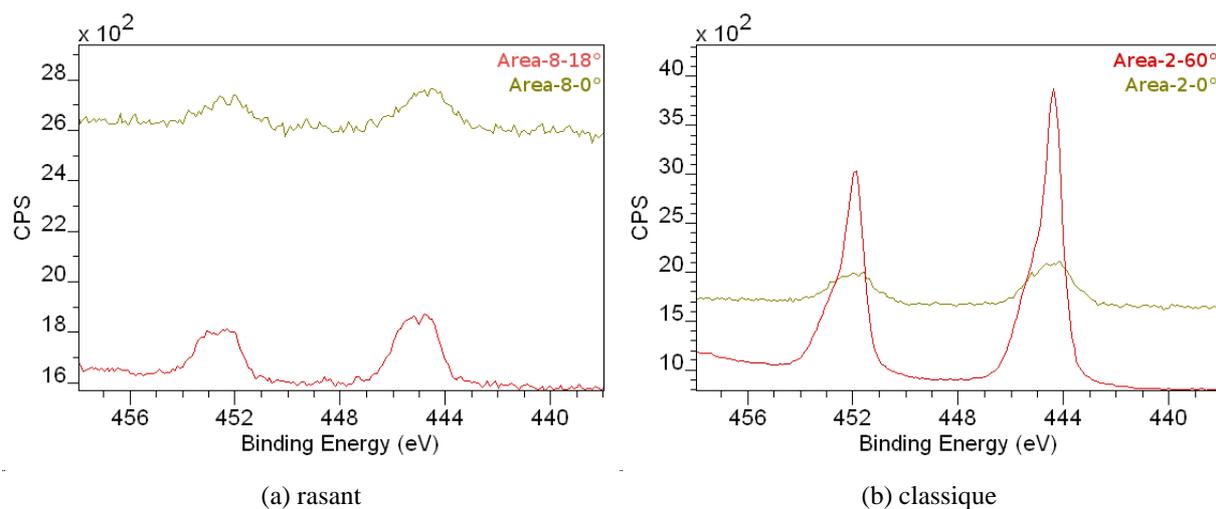


Figure 5.30 – Expérience de faisabilité de la méthode en configuration classique et rasante

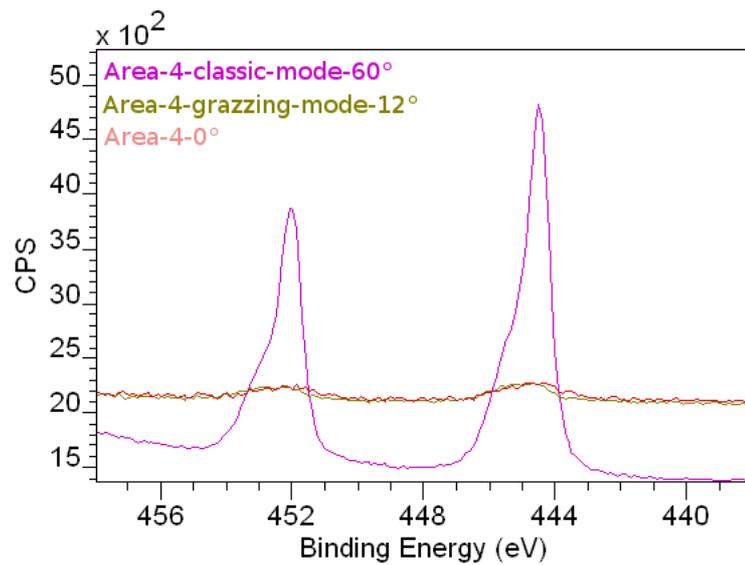


Figure 5.31 – Signaux de *In 3d* provenant des flancs des motifs de la zone 4 en mode d’analyse rasante et classique.

Validation du modèle de masquage des motifs

Le modèle géométrique ainsi construit est comparé avec l’échantillon test. Nous commençons par faire la comparaison en mode parallèle. Ensuite, nous comparons les résultats après rotation. Les déformations géométriques - flancs rentrants suivant les plans cristallins suite à la gravure par HCl liquide - ont été prises en considération. En comparant le modèle avec les expériences (fig. 5.32), on observe un écart croissant entre le modèle et l’expérience lorsque le facteur d’aspect augmente. Ceci est dû à l’angle de collection du détecteur. Les électrons perçus dans l’angle d’acceptance du détecteur décrit par cet angle apportent au signal une contribution sous forme gaussienne en terme d’intensité. Cet effet est représenté sur la figure 5.33. On prendra ceci en considération aisément dans le modèle. Pour ce faire, on utilise l’équation 5.12. Cette équation représente le rapport entre la proportion de gaussienne masquée sur l’espace X et la population totale d’une gaussienne sur cet espace. On remarque que notre fonction est minorée à la moitié de la population. Dans notre modèle on considère un angle d’acceptance ζ de 12° . Il n’est pas possible de calculer analytiquement le résultat. Cependant, on calcule aisément une valeur approchée en utilisant une double méthode de Simpson avec le même pas de discrétisation.

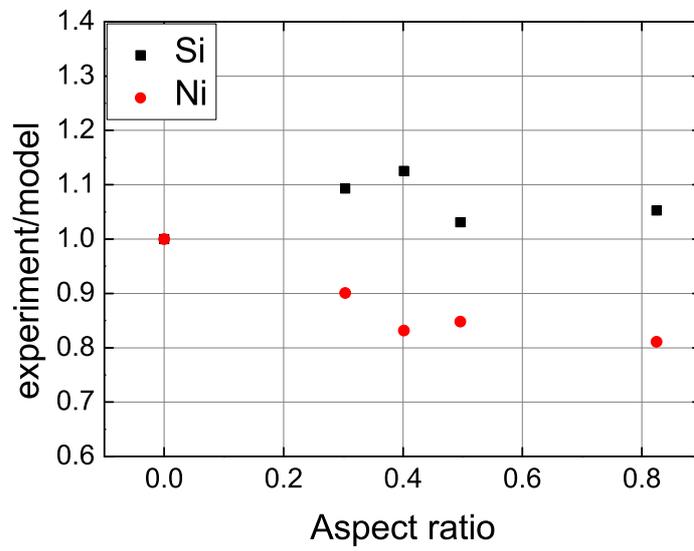


Figure 5.32 – Comparaison modèle expérience

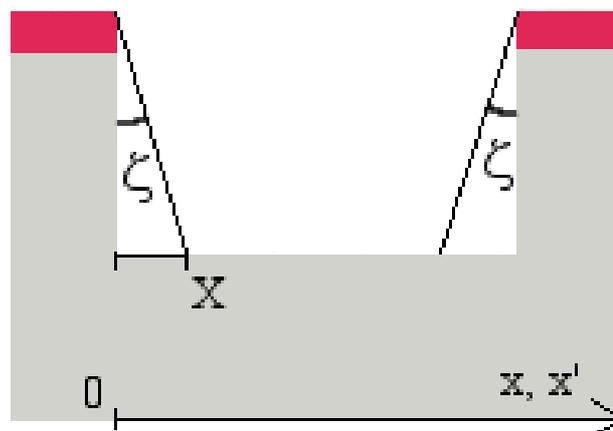


Figure 5.33 – Ombrage partiel des électrons suivant l'angle d'acceptance du détecteur ζ .

$$\frac{I_{struc}}{I_{pc}} = \frac{\int_0^X \int_0^\infty G(x-x') dx dx'}{X \times \int_{-\infty}^\infty G(x) dx} \quad (5.12)$$

Ainsi, la figure 5.34 présente la comparaison entre le modèle corrigé et l'expérience. On observe que les valeurs du modèle se rapprochent de celles de l'expérience. L'écart entre l'expérience et la simulation n'est que de 10% au maximum. Les résultats du modèle concernant le *Ni* ne sont pas distribués autour de l'unité, mais sont en deçà de un. Inversement, pour le masque en *Si*, les résultats du modèle sont placés symétriquement aux résultats concernant le *Ni* par rapport à 1. Ceci est lié à l'erreur de mesure sur la taille des structures par le microscope optique et le MEB (Fig. 5.26a et 5.26b). En effet, la largeur du masque a été surestimée au détriment de l'espace entre les rubans. Pour compléter les comparaisons modèle-expérience les figures 5.35 et 5.36 présentent respectivement les résultats du modèle et de l'expérience sur les différentes zones en mode perpendiculaire et après rotation en mode classique sur les zones 4 et 8. On observe un très bon accord entre le modèle et l'expérience. Donc, si on considère l'absorption des rayons X et l'ombrage des électrons par les structures, le modèle est fiable.

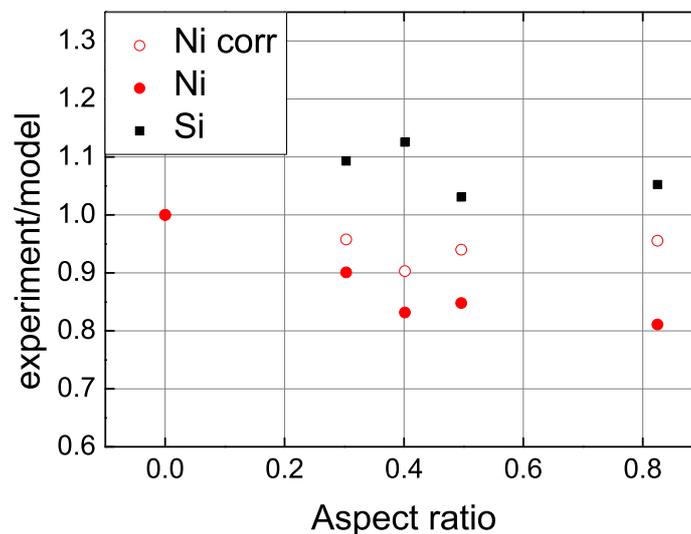


Figure 5.34 – Comparaison modèle expérience après correction du modèle.

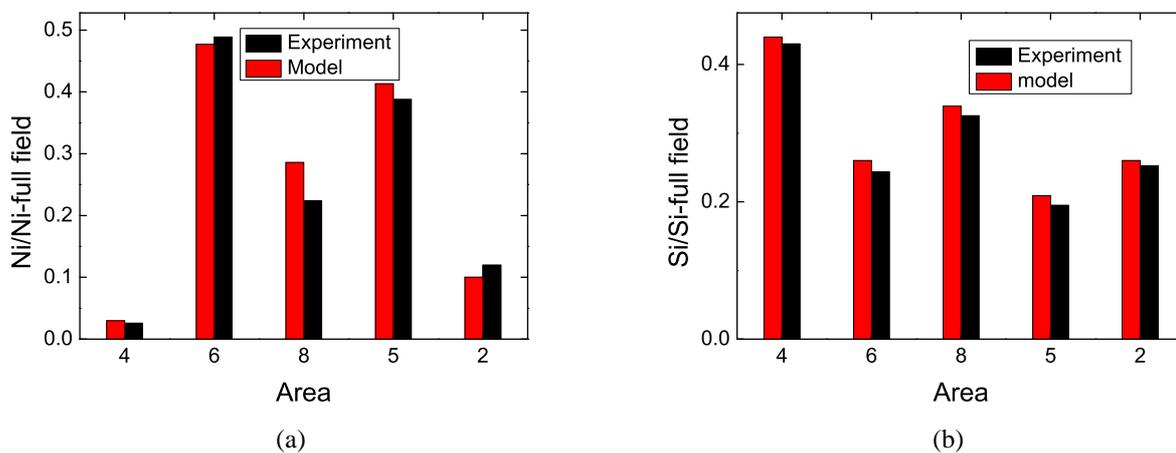


Figure 5.35 – Comparaison du modèle avec l’expérience sur les différentes zones, (a) fond des motifs, (b) masque sur les motifs.

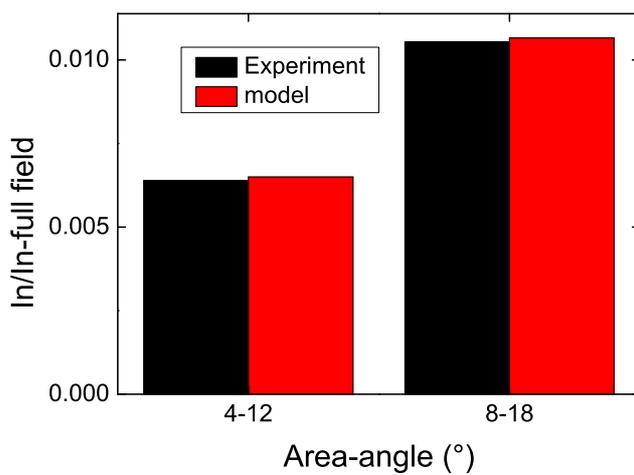


Figure 5.36 – Comparaison modèle expérience en rotation

Analyse d'échantillons gravés par plasma

Les deux premiers échantillons caractérisés sont les échantillons appelés A1 et A2. Ils ont été gravés par HCl liquide, puis respectivement par plasma Cl_2/Ar et Cl_2/H_2 pendant 30 secondes. Les échantillons ne sont pas collés au support et la tension d'accélération des ions est de -140 V. La surface doit donc être suffisamment chaude pour obtenir, une température suffisante à la désorption des espèces $InCl_3$.

La figure 5.37 présente la comparaison des spectres larges des zones plein champ masque (zone 3 et 7) et *InP* (zone 1 et 9). On observe la présence de chlore sur les zones plein champ masque, mais pas sur les zones plein champ *InP*. Donc, du chlore s'est inséré dans la matrice du masque uniquement. Pour confirmer cela, la figure 5.38 présente le spectre de zone Cl 2p des zones 3, 7 et 9. Nous observons la présence de chlore sur les zones plein champ masque (3 et 7), mais aucunement sur la zone plein champ *InP* (9).

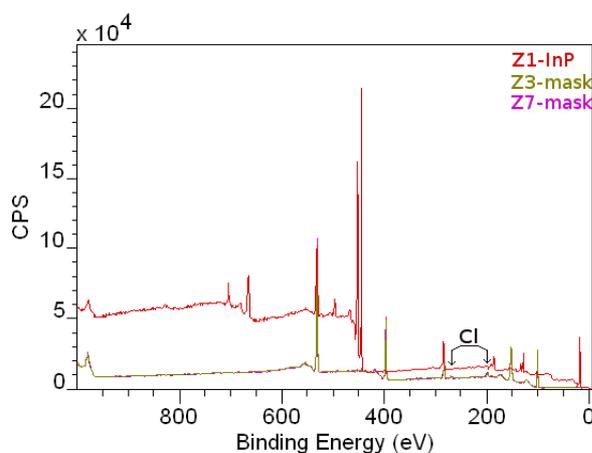


Figure 5.37 – Spectre large des zones pleins champs masque et *InP*.

La figure 5.39 présente la comparaison des spectres In 3d des zones 6 et 8 de l'échantillon A1, en mode parallèle et en mode rasant. On observe la plus grande intensité du signal In 3d en mode parallèle sur la zone 6 par rapport à la zone 8. Ceci est dû à la géométrie des motifs. En effet, sur la zone 6, une plus grande part de la surface analysée est de l'*InP* constituant le fond des motifs. Les deux angles de rotation utilisés sont nécessaires et adaptés à chacune des zones pour masquer l'irradiation du fond des motifs. On observe, après rotation, une importante chute du signal d'indium. Comme nous l'avons vu

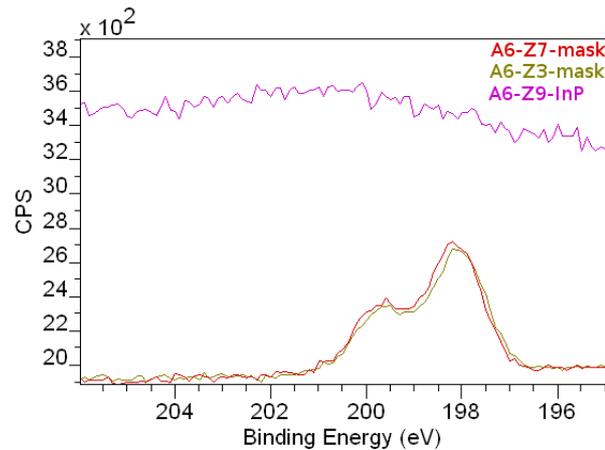


Figure 5.38 – Spectre de zone Cl 2p.

précédemment, cela est lié, géométriquement, à l'orientation de la surface relativement au détecteur. La figure 5.40a présente les signaux P 2p des zones 6 et 8 avant et après rotation en mode rasant. Le signal est beaucoup atténué après rotation. Pour compléter les comparaisons, la figure 5.40b présente la superposition des zones 2 et 4 en mode parallèle et en mode classique. Le signal est tout aussi diminué en mode classique qu'en mode rasant. Ceci montre la difficulté de réalisation de cette méthode d'analyse. Dans le cas présent, le mode classique n'a pas permis d'observer un signal aussi important que nous l'attendions.

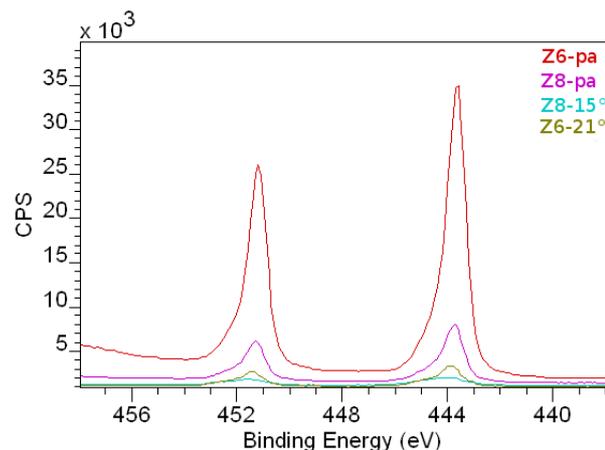


Figure 5.39 – Spectre In 3d des zones 6 et 8 de l'échantillon A1.

Cependant, ces caractérisations nous permettent d'obtenir le rapport $\frac{P_{ox}}{P_{(tot)}}$ (Fig. 5.41). Nous pouvons observer que ce rapport est plus important lorsque l'échantillon est incliné

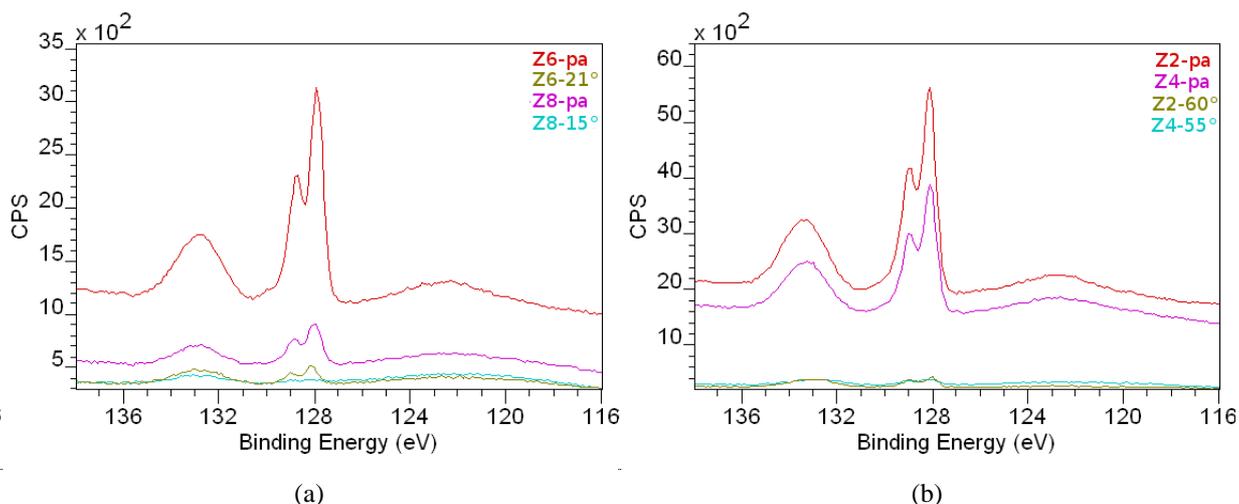


Figure 5.40 – Comparaison des spectres avant et après rotation, (a) en mode rasant (zones 6 et 8), (b) en mode classique (zones 2 et 4).

à un angle θ supérieur à 0° . Cela implique que nous observons plus de phosphore oxydé après rotation qu'avant rotation. De plus, le rapport $\frac{P_{ox}}{P(tot)}$ est, en moyenne, plus important en mode rasant qu'en mode classique. Ceci est encore lié à l'orientation de la surface vis-à-vis du détecteur. En effet, moins la surface est normale au détecteur et moins la profondeur analysée sera importante. Cela est dû aux longueurs d'atténuation des électrons dans le matériau. Ainsi, la profondeur sondée en mode rasant est inférieure à la profondeur sondée en mode classique, elle-même inférieure à la profondeur sondée en mode parallèle. Les éléments en surface s'oxydent les premiers, moins la profondeur analysée est importante et plus la quantité d'oxyde observée est importante par rapport aux autres espèces. Il en va de même pour le rapport $In(tot)/P(tot)$ lorsqu'une couche de phosphore surnage une matrice InP .

La figure 5.42 présente la comparaison entre le modèle et l'expérience en mode parallèle. On observe une bonne correspondance entre le modèle et l'expérience sur le phosphore, il en est de même pour l' In . Les surfaces plein champ ayant aussi subi la gravure par plasma, on peut conclure que la chimie et la rugosité de surface sont les mêmes au fond des motifs et sur les surfaces plein champ indépendamment du facteur d'aspect.

Enfin, on peut observer la valeur des rapports $In(tot)/P(tot)$ des différentes zones et sur les flancs sur la figure 5.43. Les mesures sur les flancs ont été réalisées après rotation

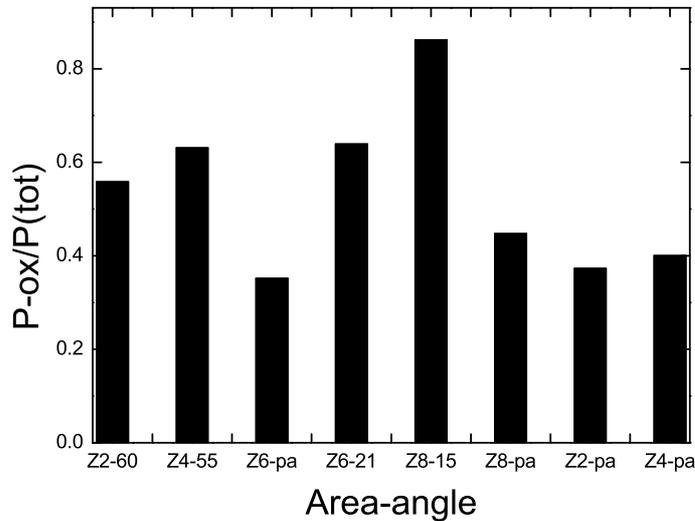


Figure 5.41 – Rapport $\frac{P_{ox}}{P(tot)}$ pour les zones 6 et 8 en mode parallèle et rasant et les zones 4 et 2 en mode parallèle et classique.

de 20° sur la zone 6 de l'échantillon gravé par plasma Cl_2/Ar et de 18 et 20° sur les zones 6 et 4 de l'échantillon gravé par plasma Cl_2/H_2 .

Nous observons que le fond des motifs est plus riche en phosphore lors de la gravure par plasma Cl_2/H_2 que lors de la gravure par plasma Cl_2/Ar . Cette conclusion est en adéquation avec la figure 5.19 où la quantité de phosphore en surface augmente relativement à celle de l'indium lorsque la quantité d'hydrogène augmente.

À contrario, la surface des flancs de l'échantillon gravé par plasma Cl_2/Ar est plus riche en phosphore que celle de l'échantillon gravé par plasma Cl_2/H_2 . Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les flancs des motifs ne subissent pas le bombardement ionique. De plus, les composés PH_3 sont volatils comme les composés $InCl_3$. Nous avons aussi pu confirmer que l'indium est l'élément préféré du chlore dans la matrice InP . Donc, lors d'une gravure par plasma Cl_2/Ar , le chlore attaque l'indium et très peu le phosphore. Ainsi, la surface, peu bombardée par les ions, devient très riche en phosphore. Lors d'une gravure par plasma Cl_2/H_2 , le chlore attaque l'indium et l'hydrogène le phosphore. Ainsi, les deux éléments de la surface sont désorbés chimiquement, la surface est finalement riche en phosphore, car la gravure chimique de l'indium par le chlore est visiblement plus efficace que la gravure chimique du phosphore par l'hydrogène.

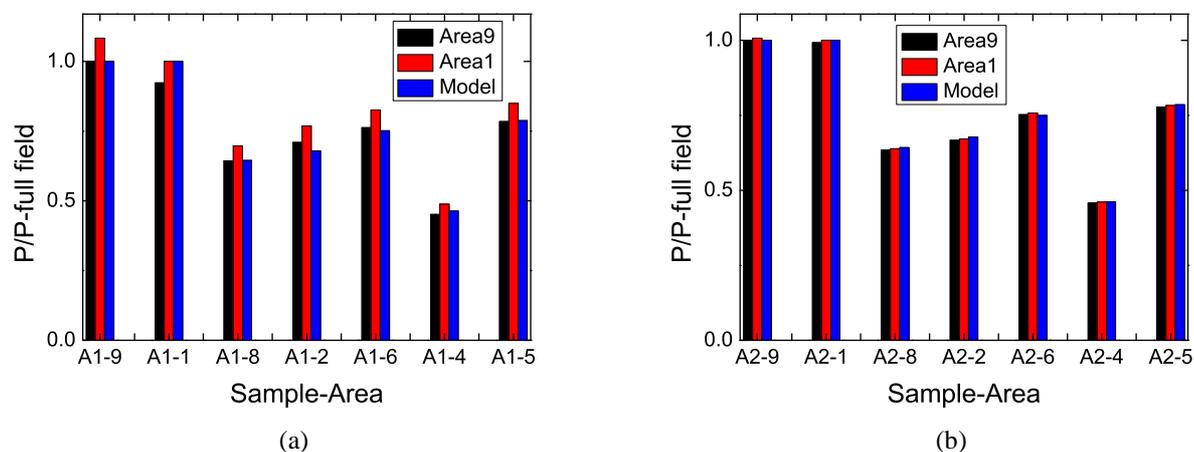


Figure 5.42 – Comparaison du modèle avec l'expérience sur les différentes zones et avec les différentes chimies étudiées, (a) Cl_2/Ar , (b) Cl_2/H_2 .

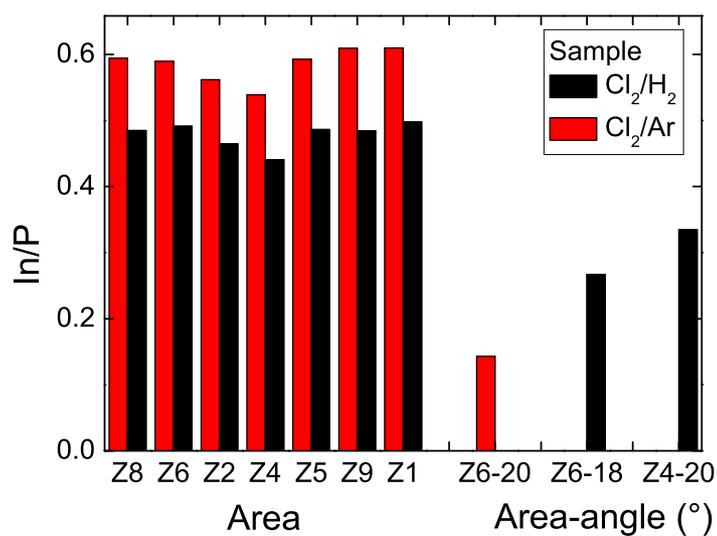


Figure 5.43 – Comparaison modèle expérience en mode parallèle et après rotation

5.4 Conclusion de l'étude

Afin d'aborder les interactions plasma-surface de façon plus expérimentale, une série d'échantillons a été réalisée. Ils nous ont permis de mettre en évidence une surface riche en phosphore pour la plupart des échantillons. Ce phosphore est assimilé être un composé proche du phosphore rouge. Cette couche de phosphore est dissoute dans des solvants comme l'eau ou l'alcool. Inversement, le vieillissement à l'air est lent et ne se traduit que par l'oxydation de la couche de phosphore. L'étude en température souligne que la surface doit atteindre une température minimale pour que les produits $InCl_3$ se subliment. Avant que cette température ne soit atteinte, la gravure est plus lente et la surface est rugueuse. Une fois cette température dépassée, la surface est plus lisse et la vitesse de gravure atteint son maximum. Au-delà de la température de sublimation des espèces $InCl_3$, lorsque l'on augmente encore la température de surface, la surface devient encore plus riche en phosphore. Ceci est relié à la désorption des espèces $InCl$, se formant très rapidement, et ayant une vitesse de réaction de sublimation devenant non négligeable à température suffisante.

Nous avons ensuite étudié l'effet de l'hydrogène sur la surface du matériau. L'hydrogène n'implique aucune modification de la chimie de surface lorsque la température est contrôlée. Inversement, lorsque l'échantillon n'est pas thermiquement lié à l'électrode, donc que sa température n'est pas contrôlée l'enrichissement du phosphore en surface s'accroît avec la proportion d'hydrogène. On conclut que l'hydrogène a un effet sur les paramètres plasma essentiellement. Cela pourrait notamment engendrer une forte augmentation de réactions exothermiques qui entraîneraient une augmentation de la température de surface.

Enfin, l'étude de la tension d'accélération nous indique que le bombardement ionique chauffe la surface. Il crée un écart de température entre la surface de l'échantillon et le "dessous" de l'échantillon où la température est asservie. Plus la tension d'accélération est importante et l'écart de température entre la surface de l'échantillon et le dessous est important. Enfin, ces études nous ont permis de calculer une épaisseur approximative de l'épaisseur de la couche phosphore élémentaire proche de 2 nm.

Après avoir identifié ces effets, nous avons pu réaliser les caractérisations sur des motifs types rubans. Les premiers résultats obtenus ont mis en évidence des surfaces riches en

phosphore. Ceci n'était pas attendu sur les flancs lors de la gravure en plasma Cl_2/H_2 , car le bombardement ionique y est négligeable, et que de nombreux travaux semblaient indiquer que l'hydrogène favorisait la sublimation du phosphore. Pourtant, la surface des flancs lors de la gravure par plasma Cl_2/H_2 est plus riche en phosphore que la surface des flancs gravés par plasma Cl_2/Ar .

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

Le travail de cette thèse a porté sur l'étude du procédé de gravure ICP de matériaux *InP* en vue de la réalisation de dispositifs photoniques embarqués dans les circuits CMOS comme les lasers à base d'*InP*. Ce travail est réalisé dans le cadre du projet ANR INCLINE. Le dimensionnement à l'échelle submicronique, voire nanométrique, de tels dispositifs permet de les utiliser dans les systèmes optoélectroniques compatibles avec les longueurs d'ondes utilisées en télécommunication ($1.5 \mu m$). Dans ce contexte, le procédé de gravure de l'*InP* est considéré comme une étape clef dans la réalisation de ce type de dispositifs. Son optimisation passe par une bonne compréhension des mécanismes physico-chimique qui régissent à la fois la décharge plasma et les interactions plasma-surface. Dans un premier temps, nous avons développé un simulateur de gravure de l'*InP* par plasma en utilisant les chimies $Cl_2/Ar/N_2$ et HBr/Ar . Le simulateur utilise une approche multiéchelle composée de trois modules :

- Un modèle cinétique du plasma
- Un modèle de gaine
- Un modèle de gravure

Pendant ces travaux, les modèles de plasma, Cl_2/Ar et $Cl_2/Ar/N_2$, ont été développés. Après avoir comparé les résultats de simulation avec l'expérience pour définir leurs limites de validité par rapport aux paramètres machine, nous avons pu observer l'effet de l'ajout d'azote dans le mélange Cl_2/Ar . Le modèle de plasma montre que l'électronégativité augmente puis diminue lorsque le taux d'azote dans le milieu augmente. Ce phénomène est plus marqué à plus haute pression. La dissociation de Cl_2 diminue lorsque l'on

augmente la densité d'azote à cause de la diminution de la densité d'électrons. Inversement, la dissociation de l'azote diminue puis augmente en fonction de % N_2 . À l'instar de l'évolution de la dissociation de Cl_2 , la diminution de dissociation de l'azote est reliée à la diminution de la densité d'électrons. Cependant, comme les seuils énergétiques de dissociation de N_2 sont importants. Une forte augmentation des coefficients de vitesse de dissociation de l'azote, lorsque T_e augmente, compense le déficit électronique et la dissociation de l'azote augmente à partir de 50% d'azote dans le milieu. Le suivi des espèces métastables permet de statuer que, à de basses pressions, les densités des espèces excitées sont négligeables devant les densités des espèces neutres, sauf pour le N_2^* majoritairement constitué de $N_2(A)$. Il résulte aussi de cette étude que l'azote se dissocie et s'ionise plus difficilement que le chlore. Ainsi, le flux d'ions et le flux de neutres chutent lors de l'ajout d'azote.

Un modèle de plasma HBr/Ar a aussi été développé. L'étude effectuée avec ce dernier montre un fort taux de couverture des parois par le Br quand la pression s'accroît. Ce résultat s'explique par la faible dissociation de l'hydrogène. Là encore, le plus haut seuil d'énergie lié aux réactions d'ionisation et de dissociation de l'hydrogène conduit à des coefficients de vitesses plus faibles que ceux du brome. Donc avec l'augmentation de la pression, T_e diminue, le milieu devient défavorable aux réactions de dissociations et d'ionisations de l'hydrogène et de ses dérivés.

Les données des modèles de plasma sont utilisées comme paramètres d'entrée par les modèles de gaines correspondants. Ces modèles montrent bien les fonctions de distribution en énergie en selle de cheval. Le caractère sinusoïdal de la tension d'auto polarisation est responsable de cette forme. Il montre aussi que, plus les ions ont de l'énergie à l'entrée de la gaine, plus leur fonction de distribution angulaire voit son maximum de population s'éloigner de la normale à la surface. Le modèle montre aussi que, à faible pression, le nombre de collisions dans la gaine est très faible. De plus, le temps de passage est conditionné par le déphasage entre le début de la période et l'instant auquel l'ion entre dans la gaine. Seuls les ions ayant subi des collisions ont des temps de traversée importants. Ensuite, une première étude en tension d'autopolarisation présente une gaine « résistive » à basse tension et une gaine « conductrice » à haute tension d'autopolarisation. Le modèle montre aussi une plus grande directionnalité des ions vers la surface lorsque la tension

d'autopolarisation augmente. L'effet de l'ajout d'azote sur la gaine induit une augmentation de la largeur de gaine due à l'augmentation de T_e et à la diminution de n_e dans le plasma. Globalement, l'ajout d'azote provoque une résistivité plus importante de la gaine. L'effet est analogue lorsque l'on augmente la pression. Inversement, l'évolution des paramètres plasma, lorsque l'on augmente la puissance source, facilite l'avènement d'une gaine conductrice.

En utilisant les données des modèles de plasma et de gaine, nous disposons des paramètres d'entrée pour le modèle de gravure correspondant. Les comparaisons entre les simulations et les expériences sont satisfaisantes. Ceci nous permet de faire une étude paramétrique avec le modèle.

Tout d'abord, l'étude menée sur la séparation de la gravure chimique et physique est importante pour notre analyse des gravures. La gravure physique provoquée par le bombardement ionique a un effet exclusivement au fond des motifs gravés, les ions n'ayant aucun effet sur la gravure des flancs. Inversement, la gravure chimique se produit essentiellement sur les flancs, les sites ayant réagi au fond étant pulvérisés avant de se sublimer. On observe aussi que, l'effet trenching apparaît à cause du redépôt des espèces pulvérisées. Cet effet de redépôt ralentit aussi la gravure et affine le fond des structures. Le modèle montre aussi qu'un masque plus épais permet de diminuer la gravure chimique latérale de l'échantillon. En effet, un masque plus épais augmente la surface des zones protégées au fond et sur les flancs des motifs. Ainsi, les neutres atteignent plus difficilement les flancs. Ceci a pour conséquence de diminuer le bowing. Le modèle nous a aussi permis d'estimer l'effet de l'azote lors de la gravure. L'azote a pour premier effet de ralentir la gravure. Ceci est lié à la diminution du flux d'ions incident lorsque la proportion d'azote augmente. La passivation des flancs est bien représentée par le modèle. Ce dernier prédit une forte couverture en espèces chimiquement active en surface des motifs gravés. Ainsi, l'azote passive la gravure chimique par le chlore. Le phénomène de réaction des ions est lui aussi étudié. La quantité d'ions étant faible par rapport à la quantité de neutres, ce phénomène est négligeable dans nos conditions de gravure.

Le modèle de gravure HBr/Ar permet de comparer les profils de gravure simulés et expérimentaux en faisant varier la température du substrat. Cette expérience met en avant une des raisons de l'accélération de la gravure lorsque la température de surface augmente.

Cette comparaison permet aussi de souligner la nature plus complexe du phénomène de gravure. En effet, après une certaine température de surface la vitesse de gravure réelle devient plus rapide que la vitesse simulée. Ceci implique que le modèle ne prend pas en considération un phénomène prépondérant à cette température. Il est tout de même possible d'utiliser le modèle à température intermédiaire pour faire des études paramétriques. L'étude de l'ouverture des motifs révèle que plus le motif est ouvert et plus la vitesse de gravure est importante.

Enfin, l'étude XPS nous a permis d'obtenir des informations qui permettront d'améliorer les modèles précédemment présentés. Tout d'abord, une étude sur des échantillons gravés en plein champ nous a permis d'affirmer que le chlore réagit principalement avec l'*In*. Ceci conforte la formation préférentielle de sites $InCl_3$ dans le modèle. De plus, les expériences ont montré que les sites $InCl_x$ se subliment facilement au-delà d'une certaine température de surface. Ceci conforte la formation d'un bowing prononcé induit par une érosion chimique de l'indium. L'étude des échantillons en plein champ montre aussi que l'effet de l'hydrogène vient de sa modification des paramètres plasma plutôt que de son action chimique avec la surface. Une modélisation du plasma Cl_2/H_2 dans les conditions de gravure pourrait nous éclairer sur ce point. La tension d'accélération a pour effet de chauffer la surface. Plus la tension d'accélération est importante plus la différence de température entre le porte-échantillon et la surface est importante. L'étude permet aussi d'estimer l'épaisseur de la couche de phosphore à environ 2 nm. Cette épaisseur est à l'échelle de la taille de nos cellules dans les simulateurs de gravure (1 nm). Enfin, l'étude de structures ruban nous apprend que les flancs sont plus riches en phosphore lors d'une gravure par plasma Cl_2/Ar que par plasma Cl_2/H_2 .

Durant ces travaux, les modèles nous ont montré que les paramètres plasma, les fonctions de distribution angulaire et en énergie des ions, ainsi que, les résultats finaux du processus de gravure sont dépendants des paramètres machine et interdépendants entre eux. On a pu observer que l'ajout d'un gaz supplémentaire, dans le plasma, peut grandement modifier des paramètres importants pour la gravure comme le flux d'ions ou le flux des neutres en interaction avec la surface du matériau. Il peut aussi faire varier les propriétés de la gaine qui ont elles aussi un impact sur la gravure. Toutes les modifications des paramètres machine se répercutent donc en cascade sur le résultat de gravure. La

combinaison de modèles avec l'expérience permet donc d'avoir accès à des données essentielles permettant une compréhension plus fine des processus de gravure. Cette vision d'ensemble permet une meilleure congruence dans l'étude des phénomènes. Cependant, le problème majeur, auquel nous nous sommes confrontés, est le manque de donnée de base concernant les interactions plasma-surface. En effet, le chapitre sur les modèles de gravure a montré, particulièrement sur le modèle de gravure HBr/Ar , la nécessité d'enrichir notre description phénoménologique des interactions plasma-surface.

Un premier pas pour améliorer ces modèles serait de considérer séparément deux atomes par sites. Ainsi, le site se désorberait en deux temps. De cette façon, une fois l'indium sublimé, les chlores ne pourraient qu'aider à faire désorber la couche de phosphore en surface. Une fois cette dernière désorbée, le chlore attaquerait de nouveau des sites InP en commençant par l'indium. Ceci permettrait de considérer les réactions entre le chlore et l'indium et le chlore et le phosphore ou entre le phosphore et d'autres éléments chimiques séparément.

Il serait aussi intéressant d'étudier les phénomènes de passivation par redépôt d'espèces à base de silicium comme relaté dans la littérature. Nous pourrions considérer, dans la phase plasma, l'ajout de silicium provenant du substrat sur laquelle l' InP est gravé. En effet, quantifier les flux d'espèces Si et $SiCl$, revenant vers le plasma, en fonction des flux d'espèces allant vers l'échantillon, permettrait de rajouter la chimie du silicium dans les modèles de plasmas. La description par un modèle de ces phénomènes permettrait, à terme, une meilleure compréhension des processus de gravure.

Les études XPS des surfaces nous ont apporté des informations supplémentaires pour comprendre les interactions plasma-surface et améliorer les modèles de gravures. Il est nécessaire de continuer les investigations. En effet, il est possible de tirer beaucoup d'autres informations après caractérisation des motifs rubans. Une étude complémentaire sur l'évolution des défauts induits par le bombardement ionique et les interactions chimiques, et de leurs effets sur les propriétés optiques du matériau InP , compléterait l'étude physico-chimique effectuée ici.

Bibliographie

- [1] W. Bogaerts, P. Dumon, D. V. Thourhout, D. Taillaert, P. Jaenen, J. Wouters, S. Beckx, and R. Baets, *J. Selected Topics in Quantum Electronics* **12**, 1394 (2006).
- [2] J. M. Fedeli, *Advances in Optical Technologie* **2008**, ID412518 (2008).
- [3] A. Liu, L. Liao, D. Rubin, H. Nguyen, B. Ciftcioglu, Y. Chetrit, N. Izhaky, and M. Paniccia, *Optics Express* **15**, 660 (2007).
- [4] D. Ahn, C. Houn, J. Liu, W. Giziewicz, M. Beals, L. C. Kimerling, J. Michel, J. Chen, and F. X. Kartner, *Optics Express* **15**, 3916 (2007).
- [5] A. W. Fang, H. Park, O. Cohen, R. Jones, M. J. Paniccia, and J. E. Bowers, *Opt. Express* **14**, 9203 (2007).
- [6] A. W. Fang, E. Lively, Y. Kuo, D. Liang, and J. E. Bowers, *Opt. Express* **16**, 4413 (2008).
- [7] J. V. Campenhout, P. R. Romeo, P. Regreny, C. Seassal, D. V. Thourhout, S. Versuyft, L. D. Cioccio, J. Fedeli, C. Lagahe, and R. Baets, *Opt. Express* **15**, 6744 (2007).
- [8] R. Gunther, *Heterogeneous III-V/Silicon Photonics : Bonding Technologie and Integrated Devices* (2007).
- [9] see for instance the ec projects highlights on the cordis web site, about recent advances on iiv wafer scale integration on cmos wafers, highlighting that reducing the cost of integration is a key-step : "the production cost of the prototype optical interconnect layer is still too high for mass production, although the results from

the demonstrator 'chip' have been extremely encouraging." the fabrication process has now to be fully compatible with cmos technology.

- [10] A. Manenschijn, G. Janssen, E. van der Drift, and S. Radelaar, *J. Appl. Phys.* **69**(3), 1253 (1991).
- [11] A. Manenschijn and W. Goedheer, *Journal of Applied Physics* **69**(5), 2923 (1991).
- [12] A. Manenschijn, E. Van der Drift, G. Janssen, and S. Radelaar, *J. Appl. Phys.* **69**, 7996 (1991).
- [13] P. C. Zalm, *J. Vac. Sci. Technol.* **2**, 151 (1984).
- [14] J. W. Coburn and H. F. Winters, *J. Appl. Phys.* **50**, 3189 (1979).
- [15] K. Lee, INVESTIGATION ET FABRICATION DE STRUCTURES EN CRISTAUX PHOTONIQUES BIDIMENSIONNELS POUR EMISSION DE LUMIERE ET CONTROLE DE MODE OPTIQUE A 1.55 μm , Ph.D. thesis, Université Paris Sud Paris XI (2008).
- [16] F. Ying, W. H. Juan, and S. W. Pang, *J. Vac. Sci. Technol. B.* **15**, 665 (1997).
- [17] V. M. Donnelly, D. L. Flamm, C. W. Tu, and D. E. Ibbotson, *J. Electrochem. Soc* p. 2534 (1982).
- [18] E. W. Sabin, *J. Vac. Sci. Technol. B.* **16**, 1841 (1998).
- [19] S. Thomas and S. W. Pang, *J. Vac. Sci. Technol. B.* **13**, 2350 (1995).
- [20] B. Liu, J.-P. Landesman, J.-L. Leclercq, A. Rhallabi, C. Cardinaud, S. Guilet, F. Pommereau, M. Avella, M. A. Gonzalez, and J. Jimenez, *Materials Science in Semiconductor Processing* **9**, 225 (2006).
- [21] M. Avella, J. Jimenez, F. Pommereau, J. Landesman, and A. Rhallabi, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223510 (2007).
- [22] W.-H. Hung, J.-T. Hsieh, H.-L. Hwang, H.-Y. Hwang, and C.-C. Chang, *Surf. Sci.* **418**, 46 (1998).

- [23] B. Liu, Gravure de l'InP par plasma chlore a couplage inductif : Application aux cristaux photoniques., Ph.D. thesis, universite de nantes (2007).
- [24] R. V. Roijen, M. B. M. Kemp, C. W. T. Bulle-Lieuwma, and L. J. V. Ljzendoorn, J. Appl. Phys. **70**, 3983 (1991).
- [25] R. Chanson, A. Martin, M. Avella, J. Jimenez, F. Pommereau, J. Landesman, and A. Rhallabi, Journal of ELECTRONIC MATERIALS **39**, 688 (2010).
- [26] S. Bouchoule, G. Patriarche, S. Guilet, L. Gatilova, L. Largeau, and P. Chabert, J. Vac. Sci. Technol. B **26**(2), 666 (2008).
- [27] K. Lee, S. Guilet, G. Patriarche, I. Sagnes, and A. Talneau, J. Vac. Sci. Technol. B **26**(4), 1326 (2008).
- [28] R. Dylewicz, R. De La Rue, R. Wasielewski, P. Mazur, G. Mezosi, and A. Bryce, J. Vac. Sci. Technol. B **28**(4), 882 (2010).
- [29] L. Gatilova, S. Bouchoule, S. Guilet, and P. Chabert, JVSTA.
- [30] S. Guilet, S. Bouchoule, C. Jany, C. S. Corr, and P. Chabert, J. Vac. Sci. Technol. B. **24**, 2381 (2006).
- [31] S. L. Rommel, J.-H. Jang, W. Lu, G. Cueva, L. Zhou, I. Adesida, G. Pajer, R. Whaley, A. Lepore, Z. Schellanbarger, et al., J. Vac. Sci. Technol. B. **20**, 1327 (2002).
- [32] J. S. Yu and Y. T. Lee, Semicond. Sci. Technol. **17**, 230 (2002).
- [33] N. Sultana, W. Zhou, T. LaFave, L. Duncan, and D. MacFarlane, J. Vac. Sci. Technol. B **27**(6), 2351 (2009).
- [34] K. M. Eisele, J. Daleiden, and J. Ralston, J. Vac. Sci. Technol. B. **14**, 1780 (1996).
- [35] M. Mulot, S. Anand, M. Swillo, M. Qui, and B. Jaskorzynska, J. Vac. Sci. Technol. B. **21**, 900 (2003).
- [36] A. Berrier, M. Mulot, S. Anand, A. Talneau, R. Ferrini, and R. Houdre, J. Vac. Sci. Technol. B. **25**, 1 (2007).

- [37] Y. Weng and J. Kushner, *J. App. Phys.* **72**, 33 (1992).
- [38] R. Stewart, P. Vitello, and D. Graves, in Two-dimensional fluid model of high density inductively coupled plasma sources, USA (1994), vol. 12, pp. 478 – 85.
- [39] J. D. Bukowski, D. B. Graves, and P. Vitello, *J. Appl. Phys.* **80**, 2614 (1996).
- [40] P. A. Miller, G. A. Hebner, K. E. Greenberg, P. D. Pochan, and J. Aragon, *Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **100**, 427 (1995).
- [41] V. Vahedi and G. DiPeso, *J. Comp. Phys* **131**, 163 (1997).
- [42] V. Vahedi and al, *Plasma Source Sci. Tech.* **2**, 272 (1993).
- [43] V. Vahedi and M. Surendra, *Comp. Phys. Comm* **87**, 179 (1995).
- [44] V. Vahedi and al, *Plasma Source Sci. Tech.* **2**, 273 (1993).
- [45] M. Surendra and M. Dalvie, *Phys. Rev. E* **48**, 3924 (1993).
- [46] M. Surendra and D. B. Graves, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 144 (1991).
- [47] C. K. Birdsall, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **41**, 1112 (1990).
- [48] V. A. Godyak and al, *plasma sources Sci. Technol.* **1**, 36 (1992).
- [49] Y. Takao, N. Kusaba, K. Eriguchi, and K. Ono, *J. appl. Phys.* **108**, 093309 (2010).
- [50] T. M. Mayer and R. A. Baker, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 757 (1982).
- [51] N. S. Zawaideh and Kim, *J. appl. Phys.* **64**, 4191 (1988).
- [52] N. S. Zawaideh and Kim, *J. App. Phys.* **62**, 2498 (1987).
- [53] O. Ertl and S. Selberherr, *Microelec. Eng.* **87**, 20 (2010).
- [54] D. Adalsteinsson and A. Sethian, *J. of Computational, Phys.* **120**, 128 (1995).
- [55] Y. H. Lm, Y. B. Hahn, and S. J. Pearton, *J. vac. Sci. Technol. B* **19**, 701 (2001).
- [56] L. Houlet, A. Rhallabi, and G. Turban, *Eur. Phys. J. Appl.* **6**, 273 (1999).

- [57] C. Jurgensen and E. S. G. Shagfeh, *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 1488 (1989).
- [58] E. S. G. Shagfeh and C. Jurgensen, *J. App. Phys.* **66**, 4664 (1989).
- [59] L. Houlet, Simulation de procédés de gravure sèche pour les dispositifs micro-optoélectroniques, Ph.D. thesis, Université de Nantes (1999).
- [60] Particule interactions with matter, <http://www.srim.org>.
- [61] L. Elmonser, A. Rhallabi, M. Gaillard, J. Landesman, A. Talneau, F. Pommereau, and N. Bouadma, *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**(1), 126 (2007).
- [62] L. Lallement, A. Rhallabi, C. Cardinaud, M. Peignon-Fernandez, and L. Alves, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**(2), 025001 (10 pp.) (2009).
- [63] R. Chanson, A. Rhallabi, M. C. Fernandez, C. Cardinaud, S. Bouchoule, L. Gati-lova, and A. Talneau, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40**, 959 (2012).
- [64] T. Kimura and H. Kasugai, *J. Appl. Phys.* **108**(3), 033305 (9 pp.) (2010).
- [65] E. Thorsteinsson and J. Gudmundsson, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**(1), 015001 (15 pp.) (2010).
- [66] C. Lee and M. Lieberman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(2), 368 (1995).
- [67] A. Lichtenberg, V. Vahedi, M. Lieberman, and T. Rognlien, *J. Appl. Phys.* **75**(5), 2339 (1994).
- [68] T. Kimura, A. Lichtenberg, and M. Lieberman, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**(3), 430 (2001).
- [69] N. Sternberg and V. Godyak, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **35**(5), 1341 (2007).
- [70] R. Boswell, A. Lichtenberg, and D. Vender, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **20**(2), 62 (1992).
- [71] A. Efremov, B.-G. Choi, S. Nahm, H. Lee, N. K. Min, and K. H. Kwon, *J. Korean. Phys. Soc.* **52**, 48 (2008).

- [72] T. Nakano, N. Sadeghi, and R. A. Cottsocho, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 458 (1991).
- [73] P. Chantry, *J. Appl. Phys.* **62**(4), 1141 (1987).
- [74] E. W. McDaniel and E. A. Mason, The mobility and diffusion of ions in gases (1972).
- [75] R. Biron Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, Transport phenomena (1960).
- [76] V. Donnelly and M. Malyshev, *Appl. Phys. Lett.* **77**(16), 2467 (2000).
- [77] M.-W. Ruf, S. Barsotti, M. Braun, H. Hotop, and I. I. Fabrikant, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 41 (2004).
- [78] P. Kolorenc and J. Horacek, *Phys. Rev. A* **74**, 062703 (2006).
- [79] J. Guha, V. Donnelly, and Y.-K. Pu, *J. Appl. Phys.* **103**(1), 013306 (2008).
- [80] G. A. Curley, L. Gatilova, S. Guilet, S. Bouchoule, G. S. Gogna, N. Sirse, S. Karkari, and J.-P. Booth, *J. Vac. Sci. Technol. A* **28**, 360 (2010).
- [81] G. Kota, J. Coburn, and D. Graves, USA (1998), vol. 16, pp. 270 – 7.
- [82] G. Christophorou and J. K. Olthoff, Fundamental Electron Interaction with Plasma Processing Gases (Plenum Publishers, 2004).
- [83] T. Rescigno, *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)* **50**(2), 1382 (1994).
- [84] E. Thorsteinsson and J. Gudmundsson, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **43**(11), 115201 (12 pp.) (2010).
- [85] Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **30**, 31 (2006).
- [86] A. Hennad and M. Yousfi, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **44**(2), 025201 (9 pp.) (2011).
- [87] N. Singh, A. Jha, and M. Mohan, *European Physical Journal D* **38**(2), 285 (2006).
- [88] J. Nee, *Journal of Physics B (Atomic, Molecular and Optical Physics)* **23**(19), 3325 (1990).

- [89] N. W. Zheng and T. Wang, Chem Phys **282**(1), 31 (2002).
- [90] M. Casassa and M. Golde, Chem. Phys. Lett. **60**(2), 281 (1979).
- [91] J. Meyer, D. Klosterboer, and D. Setser, J. Chem. Phys. **55**(5), 2084 (1971).
- [92] A. Efremov, G.-H. Kim, J.-G. Kim, and C.-I. Kim, Thin Solid Films **515**, 5395 (2007).
- [93] G.-H. Kim, A. Efremov, D.-P. Kim, and C.-I. Kim, Microelectronic Engineering **81**, 96 (2005).
- [94] C. Carlstrom, R. van der Heijden, M. Andriessse, F. Karouta, R. van der Heijden, E. van der Drift, and H. Salemink, J. Vac. Sci. Technol. B **26**(5), 1675 (2008).
- [95] O. Sasic and Z. L. Petrovic, in 22nd summer school and international symposium on the physics of ionised gases (2004).
- [96] H. Deutsch, K. Becker, P. Defrance, U. Onthong, M. probst, S. Matt, P. Scheier, and T. D. Mark, International Journal of mass Spectrometry **223-224**, 639 (2003).
- [97] T. R. Hayes, R. C. Wetzel, and R. S. Freund, Phys. Rev. A **35**, 578 (1987).
- [98] Z. L. Petrovic, M. Suvakov, Z. Nikitovic, S. Diujko, O. Sasic, J. Jovanovic, G. Malovic, and V. Stojanovic, plasma sources Sci. Technol. **16**, S1 (2007).
- [99] L. Lallement, A. Rhallabi, C. Cardinaud, and M. C. Fernandez, J. Vac. Sci. Technol. A **29**, 051304 (2011).
- [100] J. Barata, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A **580**(1), 14 (2007).
- [101] C. Jurgensen and E. Shaqfeh, J. Appl. Phys. **64**(11), 6200 (1988).
- [102] N. Mizutani and T. Hayashi, Thin Solid Films **374**, 167 (2000).
- [103] J. Liu, G. L. Huppert, and H. H. Sawin, J. Appl. Phys. **68**, 3916 (1990).
- [104] R. J. Hoekstra and M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **79**, 2275 (1996).

- [105] J. Zheng, R. P. Brinkmann, and P. M. James Vittie, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 859 (1995).
- [106] A. Rhallabi, R. Chanson, J.-P. Landesman, C. Cardinaud, and M.-C. Fernandez, *European Physical Journal, Applied Physics* **53**(3), 33606 (10 pp.) (2011).
- [107] G. Marcos, A. Rhallabi, and P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**(1), 87 (2003).
- [108] A. Jenichen and C. Engler, *Surf. Sci.* **561**, 171 (2004).
- [109] A. J. Murrell, R. J. Price, R. B. Jackman, and J. S. Foord, *Surf. Sci* **227**, 197 (1990).
- [110] H. F. Winters and J. W. Coburn, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 1376 (1985).
- [111] T. Chevolleau, P. Y. Tessier, C. Cardinaud, and G. Turban, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 2661 (1997).
- [112] J. F. Ziegler, IBM-research p. 28.
- [113] V. P. Vasilev and J.-C. Gachon, *Inorganic Materials* **42**, 1171 (2006).
- [114] M. Tanemura, M. Ukita, and F. Okuyama, *Surf. Sci.* **426**, 141 (1999).
- [115] S. Bouchoule, L. Vallier, G. Patriarce, T. Chevolleau, and C. Cardinaud, *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 031301 (2012).
- [116] wikipedia.
- [117] <http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/phosphore.html>.
- [118] G. Hollinger, E. Bergignat, J. Joseph, and Y. Robach, *J. vac. Sci. Technol. A* **3**, 2082 (1985).
- [119] S. Tanuma, C. Powell, and D. Penn, *Surf. Interface Anal.* **36**, 1 (2004).