UNIVERSITE MATIERE BRETAGNE MOLECULES LOIRE ET MATERIAUX

UNIVERSITÉ DE NANTES

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES

COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : Génie des procédés

Par

Guillaume Le Dain

Modélisation de la gravure profonde du silicium en plasmas fluorés

Étude du procédé BOSCH : Simulation et calibration expérimentale.

*Thèse présentée et soutenue à **Nantes**, le 19 **Octobre 2018.***

Unités de recherche :
Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) – UMR 6502
2 rue de la Houssinière, BP 32229
44322 Nantes Cedex 3, France

Thèse N° :

Composition du jury

Président du Jury :	**Khaled HASSOUNI**	Professeur des Universités, Directeur du LSPM – *UPR CNRS 3407 – Université Paris XIII, Villetaneuse*
Rapporteurs :	**Mohammed YOUSFI**	Directeur de Recherche, *LAPLACE – UMR CNRS 5213, Toulouse*
	Anne TALNEAU	Directeur de Recherche, *C2N – UMR CNRS 9001, Marcoussis*
Examinateurs :	**Grégory MARCOS**	Ingénieur de Recherche, *IJL – UMR CNRS 7198, Nancy*
	Mohamed BOUFNICHEL	Docteur Ingénieur, *STMicroelectronics Tours*
	Fabrice ROQUETA	Docteur Ingénieur, *STMicroelectronics Tours*
Directeurs de thèse :	**Ahmed RHALLABI**	Professeur des Universités , *IMN – UMR CNRS 6502 – Université de Nantes*
	Christophe CARDINAUD	Directeur de Recherche, IM*N – UMR CNRS 6502,Nantes*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé pour l'essentiel à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), dirigé par Florent Boucher, au sein de l'équipe Plasma Couches Minces (PCM), dirigée par Pierre-Yves Tessier. Cette thèse est issue d'une collaboration de l'IMN avec STMicroelectronics Tours, où l'autre partie de ce travail a été réalisé, sous la tutelle de Mohamed Boufnichel et Fabrice Roqueta, mes encadrants industriels. Mon directeur de thèse était Ahmed Rhallabi et mon co-encadrant Christophe Cardinaud. En premier lieu je tiens donc à remercier Ahmed Rhallabi, dont la bonhomie, la connaissance et la supervision sont de haute valeur. Mes encadrants industriels disposent eux aussi de grandes qualités, qui ont rendu eux aussi ce travail agréable et enrichissant. Enfin Christophe Cardinaud a été présent pour fournir des répons adéquates. Enfin ceci n'aurait pas été possible sans l'accueil fourni par MM. Tessier et Boucher au sein de l'institut, pour ceci, je les remercie.

Mes remerciements vont ensuite au jury, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce travail de thèse. En particulier, les rapporteurs du manuscrit, monsieur Mohamed Yousfi et madame Anne Talneau. Monsieur Khaled Hassouni qui a présidé le jury ainsi que monsieur Gregory Marcos, furent les examinateurs de cette thèse, pour cela, je leur en sait gré.

Enfin, lors de cette thèse, j'ai eu l'occasion de collaborer, ou d'être aidé par de nombreuses personnes. Je tiens à souligner, à l'IMN, mademoiselle Aurélie Girard. Monsieur Jonathan Hamon, d'une grande aide pour le XPS. À STMicroelectronics Tours, madame Morgane Dutour qui m'a beaucoup aidé pour les gravures. Monsieur Philippe Martinez, l'expert du MEB et du FIB. Je tiens donc à remercier particulièrement ces quatre personnes. En sus d'eux, il y a bien sûr Franck Petitgas, expert des techniques du vide. Antoine Goullet, Pierre-Yves Tessier, Benoît Angleraud, Pierre-Yves Jouan, Marie-Claude Fernandez, Marie-Paule Besland, Mireille Richard et ceux de l'équipe que j'ai pu oublier, des personnages dont la fréquentation est un plaisir. Bien sûr, hors de l'équipe PCM, certaines personnes ont été d'une grande aide.

J'aimerai citer entre autres, Florian Massuyeau, Laurent Cournède, Mickaël Bréteaudeau et Jacques Guillet, Cédric Doutriaux, Virgile Leroux, Jean-Yves Mevellec, Nicolas Stephant, Nicolas Gautier, Éric Gautron. Les autres personnes que je souhaiterai remercier sont Francoise Vigouroux, Guylaine Nicolas, Nathalie Barreau, Isabelle Berthaud, Élodie Babu, Catherine Rochas, Anne-Laure Henry, Richard Baschera, Andrée Hulbert.

Pour les autres membres du laboratoire, je souhaiterai remercier Isabelle Braems, Laurent Cournède, Abdou Djouadi, Nicolas Dupré, Nicolas Barreau, Mayté Caldes,

Romain Gautier, Emmanuel Fritsch, Camille Latouche, Christophe Payen, Maxime Bayle, Bernard Humbert. Je tiens donc à remercier sincèrement toutes ces personnes pour leurs apports au cours de ces trois ans.

Pour les membres de STMicroelectronics Tours, je tiens à remercier Véronique Houdbert, Gwénael Rouault, Arnaud Ollivier, Olivier, Vincent Cadiou, Philippe Le Duc, Julien Ladroue, Vincent, Patrick Hauttecoeur, David Chouteaux, Thierry Schnel, Karine et tous les autres membres de la CAD et de la R&D.

Nous pouvons passer maintenant au coeur de ces remerciements, les doctorants, non-permanents et autres intérimaires de la recherche. Pour STMicroelectronics je tiens à remercier Wei Zhen Yao. Pour l'IMN, il y a de nombreuses personnes admirables. Tout d'abord, Adrien Chauvin, grand travailleur habile sur tout type d'équipement. Il y aussi Sofia Perticarari, une travailleuse de génie. Julien Camus, un personnage haut en couleur. Dans ce cercle de personnages hauts en couleur, Laetita Donera n'est pas la moindre. Dans le même bureau étaient présents Sabine Fabert, travailleuse consciencieuse et Nicolas Bouts, Thibaud Devie, parfois discret. Un peu plus loin était présent Romain Meunier. Partageant un bureau, Pablo Jiménèz et Bihag Anothumakkool. Dans le bureau annexe, Jean-Marie Doux. Vient ensuite Émilie Emmanuel. Thibaut Meyer, Jordan Piet. Maria Mitronika. Comptons aussi Wilfrid Faider, Angélina d'Orlando, Damien Thiry, le petit belge du groupe. Si l'on poursuit, il y a le trio espagnol, Yuman, Daniel et Raquel. Nous avons aussi Dominik Winterauer d'une grande culture scientifique. De l'autre côté du bâtiment, étaient présentes Congcong Shang, Patricia Bolle, Sandra Rio, Angélica Thomere.

Je remercie aussi tous ceux qui ne sont pas cités, que j'ai oublié.

Sur les amis quimperlois, je citerai en remerciements Simon Daniel, probablement l'homme le plus intelligent que j'ai rencontré, Guillaume Sylvestre, mon plus vieil ami, Yoann Meillour, jeune papa, Gwendal Boedec, un fan de cinéma, Jérémy Harnay, dit "Minus", Laurent Gallo. Bien sûr, les amis d'enfance, les joueurs de billard, les joueurs de poker et les autres.

Sur le groupe de Rennes, je veux remercier Pierre Catrou, avec qui nous avons partagé presque six ans d'étude, Vivien Ramothe, dit "l'Opulent", un grand costaud serein. Romain Kérampran, toujours partant pour tout. Yogen Veeramalay. Jordy Ramos, Maximilien Scius, l'alsacien. Et bien sûr les autres, Maxime Fesselier, Jessy Paterson, Mathieu Le Dain.

Pour les autres de Nantes, je tiens à remercier Stevan Cabon, Tangi Jezequel, du CEISAM, Mathilde Laurent, généreuse et extravertie, Melody Hingant, une dame soucieuse de tout, Antoine Mazel, un autre monsieur du CEISAM.

Enfin, je veux remercier du fond du coeur ma famille, ma mère Brigitte, mes grands-parents Pierre et Henriette et mon oncle Patrick, les personnes les plus exceptionnelles que j'ai eu la chance de rencontrer. Bien sûr je remercie aussi profondément tous les autres membres de ma famille quelque soit leur âge, Philippe, Cathy, Jean, Lucie, Jacques, Mimi, Carole, Raymond, Jean, Cécile, Élise, Clément, Camille, Katell, Gaëtan, Méloée, Romy, Céline, Fabien, Daniel, Emmanuel, Annaëlle, Chloé, Ludovic, Jade, Alice, Pierre-Axel, Quentin.

"Si les morts ne ressuscitent pas, mangeons et buvons, car demain nous mourrons"
Saint-Paul, Épître aux Corinthiens 15:32

À mon grand-père

Table des matières

Remerciements **3**

Table des matières **1**

Introduction **1**

I État de l'art **3**

1 Plasma et Industrie . . . 3
1.1 Introduction . . . 3
1.2 Composants électroniques et leur fabrication par gravure . . . 3
1.3 Gravure par plasma . . . 6
1.3.1 Le Plasma . . . 6
1.3.2 Gravure Physique et Gravure Chimique . . . 7
1.3.3 Gravure physique et gaine . . . 8
1.4 Conclusion . . . 9
2 Gravure profonde et Procédé Bosch . . . 9
2.1 Introduction . . . 9
2.2 Gravure en plasmas fluorés . . . 10
2.3 Gravure profonde et gravure réactive assistée par les ions (Reactive Ion Etching:RIE) . . . 12
2.3.1 Gravure réactive assistée par les ions (Reactive Ion Etching:RIE) . . . 12
2.3.2 Gravure Cryogénique . . . 13
2.3.3 Gravure par procédé Bosch . . . 14
2.4 Méthodes d'analyses . . . 16
2.4.1 Analyses du Plasma . . . 16
2.4.2 Analyses de surface . . . 16
2.5 Conclusion . . . 18
3 Modélisation de la gravure par plasma . . . 18
3.1 Introduction . . . 18
3.2 Modélisation du plasma . . . 19
3.2.1 Modèle fluide . . . 20
3.2.2 Modèle PIC-MCC (Particle In Cell - Monte Carlo Collision . . . 21
3.2.3 Modèles cinétiques . . . 22
3.3 Interactions Plasma-Surface . . . 23

3.3.1 Méthodes analytiques 24
3.3.2 Méthodes particulaires 25
3.3.3 Modélisation multi-échelle 27
3.4 Conclusion 27
4 Conclusion 28

Bibliographie **29**

Bibliographie **31**

II Modélisation **41**
1 Introduction 41
2 Modèle cinétique 41
2.1 Paramètres fondamentaux du modèle cinétique 42
2.1.1 Moyenne spatiale d'espèces 43
2.1.2 Perte des ions à la surface 43
2.2 Coefficients de réaction 44
2.3 Flux des neutres et des ions 46
2.4 Couvertures aux parois 47
2.5 Avantages et Inconvénients de la modélisation cinétique 48
3 Modèle cinétique : Schémas réactionnels 48
3.1 Schéma réactionnel d'O_2 50
3.2 Schéma réactionnel du SF_6 50
3.3 Schéma réactionnel du C_4F_8 54
3.4 Schéma réactionnel du mélange de $C_4F_8 + O_2$ 54
4 Modèle de gaine 63
4.1 Principe général 63
4.2 Énergie initiale des ions 65
4.3 Profil spatio-temporel du champ électrique 66
4.4 Calcul des $IEDFs$ (Ion Energy Distribution Functions) 66
5 Modèle de surface 68
5.1 Approche Cellulaire 69
5.2 Cinétique de surface 70
5.2.1 Cinétique des neutres du pulse de gravure 71
5.2.2 Cinétique des neutres du pulse de dépôt 72
5.2.3 Schéma réactionnel du modèle de surface 72
5.2.4 Cas particuliers 72
5.2.5 Cinétique des ions positifs 74
5.3 Conclusion 76
6 Conclusion 77

Bibliographie **77**

Bibliographie **79**

III Techniques expérimentales **85**
1 Introduction . . . 85
2 Techniques d'analyses du plasma . . . 85
2.1 Réacteur ICP (Inductively Coupled Plasma) de l'IMN . . . 85
2.2 Sonde de Langmuir . . . 86
2.3 Spectroscopie d'émission optique . . . 89
3 Interaction plasma-surface . . . 93
3.1 Réacteur ICP de STMicroelectronics Tours . . . 93
3.2 Spectroscopie photoélectronique par rayon X (XPS) . . . 94
3.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) . . . 95
4 Conclusion . . . 97

Bibliographie **97**

Bibliographie **99**

IV Plasma de C_4F_8/O_2 **101**
1 Introduction . . . 101
2 Plasma d'O_2 . . . 102
2.1 Introduction . . . 102
2.2 Paramètres électriques du plasma d'O_2 . . . 102
2.3 Plasma d'O_2 et spectroscopie d'émission optique . . . 105
2.4 Conclusion . . . 108
3 Plasma de C_4F_8 . . . 108
3.1 Introduction . . . 108
3.2 Paramètres électriques du plasma de C_4F_8 . . . 108
3.3 Mesures par spectroscopie d'émission optique d'un plasma de C_4F_8 . . . 120
3.4 Évolution de la chimie d'un plasma de C_4F_8 . . . 132
3.5 Conclusion . . . 137
4 Plasma de C_4F_8/O_2 . . . 139
4.1 Introduction . . . 139
4.2 Mesures par spectroscopie d'émission optique d'un plasma de C_4F_8/O_2 . . . 139
4.3 Évolution des paramètres électriques et des densités d'espèces d'un plasma de C_4F_8/O_2 . . . 142
4.4 Évolution des densités de neutres dans un plasma de C_4F_8/O_2 148
4.5 Conclusion . . . 150
5 Conclusion . . . 150

Bibliographie **150**

Bibliographie **151**

V Interactions Plasma-Surface **155**
1 Introduction . . . 155
2 Influence des conditions opératoires . . . 156
2.1 Introduction . . . 156
2.2 Impact de la pression et de la puissance . . . 157
2.3 Impact des durées de pulse . . . 164
2.4 Effet de la tension d'autopolarisation . . . 169
2.5 Conclusion . . . 172
3 Influence de l'O_2 dans un plasma de C_4F_8/O_2 . . . 173
3.1 Introduction . . . 173
3.2 Composition chimique du polymère en surface du silicium . . . 174
3.3 Oxygène atomique et gravure du polymère . . . 180
3.4 Pulvérisation du polymère . . . 183
3.5 Conclusion . . . 186
4 Conclusion . . . 189

Bibliographie **190**

Bibliographie **191**

Conclusion et perspectives **193**

Annexe **197**

Bibliographie **201**

Bibliographie **201**

Introduction

La modification des propriétés d'un gaz qu'engendre son ionisation est un sujet d'étude ancien. La création de ce gaz ionisé, ou plasma, nécessite bien souvent un champ électrique puissant ainsi qu'une pression faible devant la pression atmosphérique. Pour obtenir ces conditions, l'utilisation d'une enceinte fermée est privilégiée. Cette enceinte permet aussi d'obtenir un environnement pur en ce qui concerne la chimie, ce qui facilite la mise au point de procédés de fabrication ou d'usinage de matériau.

Une branche importante des procédés plasma concerne la structuration de surface sur des profondeurs de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs dizaines de microns. Cette structuration peut être obtenue par une gravure sèche par plasma. L'interaction des espèces issues du plasma avec les atomes de surface du matériau permet d'arracher ces atomes de surface.

La grande diversité des plasmas permet de conjuguer forte versatilité et bonne sélectivité des matériaux à graver. Parmi ces matériaux, le silicium est l'un des plus étudiés, comme matériau couramment utilisé par l'industrie de la microélectronique.

Actuellement, le développement par cette industrie de systèmes tels que les MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) ou les capacités dites "3D" implique la gravure de motifs profonds spécifiques à fort facteur de forme (profondeur sur ouverture).

Pour obtenir un motif élémentaire profond, d'un micron à plusieurs dizaines de microns, avec une ouverture de l'ordre d'un micron, le procédé Bosch est actuellement la technique privilégiée. Ce procédé à gaz pulsés repose sur l'utilisation successive de deux gaz de façon répétée.

Un plasma de SF_6 grave le silicium, grâce à l'utilisation de fluor atomique et d'ions positifs. Un plasma de C_4F_8 dépose sur toute la surface exposée au plasma un polymère dit "Teflon-like", composé de $CF_x(x = 1 - 3)$. Ce polymère permet de protéger le silicium de la gravure par le fluor atomique mais pas de la gravure par bombardement ionique. Cette protection est donc active uniquement sur les flancs du motif gravé. Cependant les gravures réalisées par procédé Bosch ne sont pas toujours dépourvues d'imperfections morphologiques comme le scalloping (ondulations latérales), l'undercut (gravure sous le masque) et le bowing (sur gravure latérale localisée). La compréhension et la maîtrise de ces anomalies sont cruciales pour l'optimisation de ce procédé.

Dans ce contexte et dans la continuité de l'étude déjà réalisée dans le cadre de la thèse d'Amand Pateau (premier contrat de collaboration CIFRE entre l'IMN et STMicroelectronics, période 2011-2014), nous avons continué à développer une approche multiéchelle pour simuler la gravure profonde de silicium par procédé Bosch,

toujours dans le cadre d'un deuxième contrat de collaboration CIFRE entre l'IMN et STMicroelectronis Tours (contrat de collaboration sur la période 2015-2018). L'objectif est toujours de disposer d'un outil de simulation capable d'aider à l'optimisation du procédé Bosch pour diverses applications et surtout pour les nouveaux produits microélectroniques émergents de la filière silicium. L'originalité du simulateur développé au sein de l'IMN est sa possibilité de fournir des informations à différents niveaux (plasma, gaine et surface) en fonction des paramètres "machine" ou conditions opératoires. Un tel simulateur est bien en conformité avec les outils de CTAO (Conception de Technologie Assistée par Ordinateur) où les procédés doivent être décrits comme une boite noire avec des paramètres d'entrée qui sont généralement les paramètres "machine" et des paramètres de sortie qui peuvent être exploitables pour le procédé suivant.

Dans cette deuxième partie de collaboration entre l'IMN et STMicroelectronics, en plus des améliorations majeures apportées aux différents modules de simulateur, nous avons insisté sur la validation des modèles, en particulier, ceux de la phase plasma. Nous avons donc mis en place des analyses électriques et optiques afin de quantifier les phénomènes de transport dans ce type de décharge. Enfin, des analyses de surface (XPS et MEB) ont été effectuées pour bien comprendre les phénomènes d'interactions plasma-surface du procédé Bosch.

Le premier chapitre de cette étude est consacré à une présentation des recherches bibliographiques effectuées sur le sujet de la gravure par plasma. Les différentes caractéristiques du plasma sont présentées, un historique de la gravure par plasma est réalisé. Les grandes familles de modèles de plasmas et de surfaces sont présentées ainsi que les différentes méthodes d'analyse des plasmas et des motifs gravés.

Le deuxième chapitre est dédié à la description de notre outil de simulation. Les choix effectués sur le type de modélisation, les réactions prises en compte. La représentation par le modèle des différentes interaction plasma-surface est explicitée et l'approche multiéchelle, qui permet de simuler un processus complet de gravure par plasma effectuée dans un réacteur ICP, est détaillée.

Un troisième chapitre présente les différentes techniques d'analyse de plasma et de surfaces gravées qui sont déployées pour valider le modèle et comprendre davantage les mécanismes d'interaction plasma-surface.

Le quatrième chapitre est dédié aux résultats obtenus sur le plasma de C_4F_8/O_2. La comparaison des résultats de mesure expérimentaux et des résultats de simulation sert à la calibration du modèle. Des études paramétriques sur l'effet des paramètres machine sur les propriétés physico-chimiques et électriques sont présentées et commentées.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à la calibration de notre modèle. Ceci, par la comparaison des résultats de gravures par procédé Bosch réalisées à STMicroelectronics avec les résultats de notre modèle. En plus de cette calibration, nous montrons le caractère prédictif de notre simulateur et son intérêt dans l'optimisation du procédé Bosch selon un cahier des charges bien défini.

Chapitre I

État de l'art

1 Plasma et Industrie

1.1 Introduction

Depuis les premiers transistors, mis au point en 1947 par John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain dans les laboratoires Bell [1], le silicium a constitué dans la majorité des cas le matériau de base de l'électronique moderne. Sa première utilisation dans le domaine des circuits intégrés, ainsi que l'invention du premier circuit intégré date de 1956 [2]. L'utilisation de matériaux semi-conducteurs est primordiale pour cette électronique. Divers remplaçants du silicium sont étudiés, le germanium [3], l'arséniure de gallium (GaAs) [4] et plus généralement les composés III-V [5,6]. Cette utilisation massive de composants à base de silicium, tels que les CMOS, les bipolaires et les diodes, implique une grande diversité de procédés de fabrication. Ceci, associé à une miniaturisation continue, conformément à la loi de Moore (figure I.1), contribue à l'apparition de nouveaux défis dans le domaine de la fabrication des dispositifs électroniques en général et dans certaines techniques génériques en particulier, qui sont considérées comme la clé de la miniaturisation, telles que la lithographie et la gravure par plasma.

1.2 Composants électroniques et leur fabrication par gravure

La course vers la miniaturisation, la forte intégration des systèmes électroniques imposent l'émergence d'une variété de technologies telles que les SIP (Systems-In-a-Package, voir figure I.2) et les SOC (Systems On Chip) ou la création d'ensembles associant mécanique et électronique, tels que les MEMS (MicroElectro-Mechanical Systems). Cette feuille de route est élaborée et actualisée par le consortium international ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). l'ITRS rassemble les spécialistes de l'électronique au niveau mondial et vise à établir un ensemble de lignes directives pour l'industrie des semi-conducteurs. La recherche publique ou privée est donc sollicitée aussi sur ce point afin de pouvoir adhérer au plus près aux développements généraux de l'industrie des semi-conducteurs.

Ces systèmes diffèrent toutefois de la feuille de route proposée par Gordon Moore, un des fondateurs de la société *Intel* et auteur de la loi éponyme. En effet, la volonté

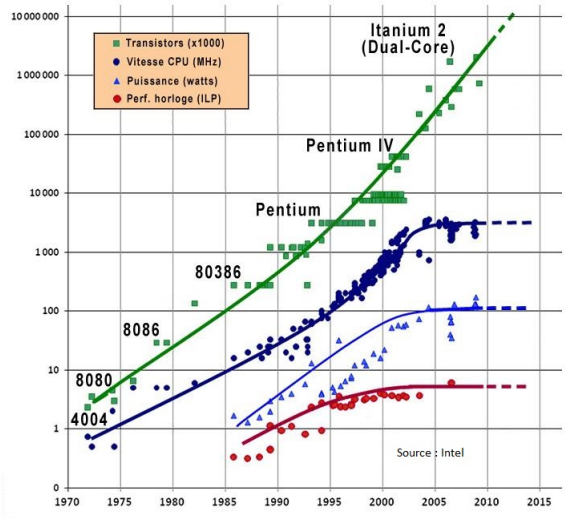


FIG. I.1: Loi de Moore (Source Intel)

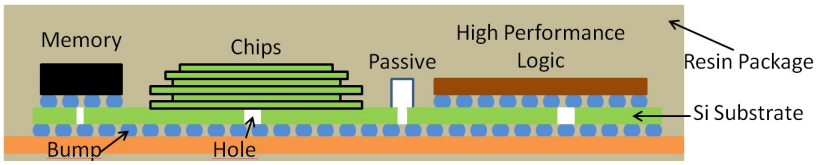


FIG. I.2: Schéma descriptif d'un SiP

des industriels d'obéir à cette loi empirique trouve son application dans la réduction des dimensions spatiales des différents transistors, en particulier ceux de la filière CMOS. Les autres composants évoqués concernent eux une miniaturisation globale des objets, les SiP sont dans les faits des systèmes présentant toutes les caractéristiques d'un ordinateur, mais à échelle micrométrique. Les besoins actuels de la microélectronique sont donc toujours plus étendus et soumis à des contraintes de plus en plus importantes. Dans ce cadre la versatilité des technologies faisant appel au plasma présente un intérêt majeur. Cette versatilité est appuyée par une bonne reproductibilité, ce qui rentre dans les cahiers des charges industriels actuels. La technologie utilisée par l'industrie de la microélectronique repose de nos jours sur la technique planaire. Les composants sont donc à deux dimensions. En particulier, les CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) constituent la base de la quasi-totalité des composants microélectronique actuels. Un CMOS est un circuit électronique composé de deux transistors MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), l'un P et l'autre N. Ces circuits de base sont dédiés à la réalisation d'opérations logiques. La particularité de ce système est que l'un des transistors sera bloquant si l'autre est passant. Par exemple, le circuit le plus simple est un inverseur qui permet de réaliser l'opération logique NON, servant à obtenir en sortie l'inverse de la valeur d'entrée. Par extension, il est possible de réaliser la totalité des opérations logiques de l'algèbre de Boole à l'aide des CMOS. Le procédé de fabrication des transistors MOS est connu et maîtrisé, toutefois il est constitué d'un grand nombre d'étapes. Il est nécessaire de réaliser des opérations diverses,

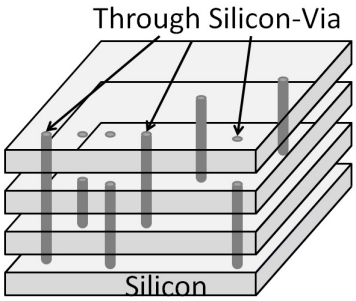


FIG. I.3: Schéma descriptif d'un TSV

telles que des gravures, des dépôts ou encore du dopage, afin de parvenir à créer un transistor MOS. La course à la miniaturisation se poursuit en réduisant toujours plus les dimensions de ces transistors, la longueur de grille étant inférieure à 20nm pour les dernières générations de transistor. Pour des dimensions encore plus faibles, d'autres défis se présentent. Pour les techniques de photolithographie, il y a une limite de résolution qui correspond plus ou moins à la longueur d'onde de la lumière incidente [7]. D'autres techniques permettent de créer des motifs à des échelles inférieures à $5nm$ [8,9]. Toutefois des problèmes de performance des noeuds apparaissent à des échelles aussi faibles [10]. Une autre voie explorée consiste à repenser le système dans son ensemble au lieu de chercher à en réduire les dimensions. Cette autre voie se base sur l'utilisation de SoC et de SiP. Ces composants sont des systèmes intégrés, de même génération pour fabriquer les puces pour les SoC. Les SiP sont eux de véritables ordinateurs micrométriques, pouvant disposer d'une mémoire, d'un système de calcul, d'opérateurs logiques. Le tout est recouvert d'un boîtier de résine afin d'isoler le système de l'extérieur. Ces composants utilisent le plus souvent des fils métalliques pour leurs différentes interconnexions. Cette technologie appartient à l'intégration 3D. De là l'utilisation de vias ou TSV (Through-Slicon Vias) permet un gain de place conséquent au regard des systèmes mono-plaques classiques. Les Through-Silicon Vias (figure I.3) sont utilisés pour relier différents étages de circuits électroniques. Ceci permet de continuer à miniaturiser les circuits sans avoir pour autant à diminuer les dimensions spatiales des composants élémentaires tels que les transistors. Ceci est dû à la possibilité d'empiler des circuits interconnectés grâce à la gravure des vias.

En sus de cette miniaturisation accrue, l'intégration 3D présente l'avantage de réduire les temps de réponse grâce au remplacement de longues connexions horizontales par de courtes connexions verticales. Ce remplacement permet aussi de réduire de façon conséquente les coûts en diminuant la quantité de métal nécessaire à la réalisation des circuits. L'utilisation de TSV pour relier les différents étages de circuits intégrés est prometteuse. Il suffit de creuser des vias dans le substrat de silicium des différentes puces, ces vias seront ensuite isolés par oxydation des flancs, avant de se voir remplir de métal pour le câblage du système. Afin d'obtenir ces vias il est nécessaire de graver profondément le silicium, les profondeurs demandées étant supérieures à la dizaine de micromètres. Ces différents composants nécessitent l'utilisation de procédés de gravure avancés, la gravure par plasma, en particulier le procédé Bosch, permet donc de répondre à beaucoup de ces besoins.

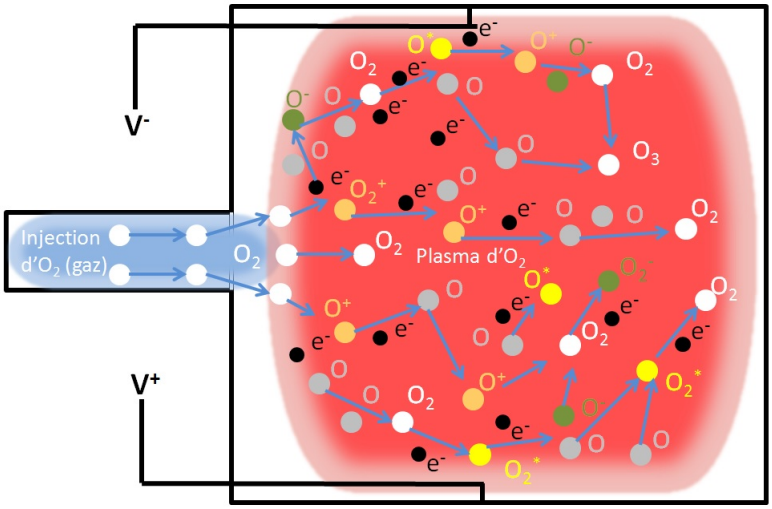


FIG. I.4: Schéma illustratif des espèces présentes dans un plasma d'O_2

1.3 Gravure par plasma

La gravure par plasma englobe un grand nombre de procédés, dans lesquels le plasma utilisé et les conditions opératoires varient. Ces variations sont dépendantes, de manière non exhaustive, du matériau à graver, de la forme des tranchées souhaitée, de la profondeur à graver [11–13]. Nous pouvons associer à la gravure par plasma deux mécanismes essentiels : la gravure dite physique et la gravure chimique. Dans le cas de la gravure chimique, la composition chimique du matériau est modifiée en surface, par exemple par l'utilisation d'acides [14–17]. Cette modification permet de détacher de la surface des atomes en constituant des espèces volatiles. Pour la gravure physique, les atomes en surface du matériau sont pulvérisés par un faisceau de particules hautement énergétiques. La gravure par plasma, développée dans les années 70 [18], utilise ces deux processus.

1.3.1 Le Plasma

Historiquement, le terme "plasma" trouve son origine dans une publication d'Irving Langmuir [19]. Dans cette publication, Langmuir discute des propriétés inhérentes aux gaz ionisés, en l'occurence les oscillations mesurables. La définition scientifique d'un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé, dans lequel sont présents des électrons libres, des ions positifs et négatifs et des radicaux libres en plus de la molécule primaire. Les espèces neutres ou radicaux libres peuvent aussi être excitées. La figure I.4 présente un panel non exhaustif des espèces présentes dans un plasma d'oxygène.

La publication de Langmuir introduit aussi la notion de paramètres électriques du plasma, comme :

- la densité électronique n_e, qui est la concentration d'électrons libres dans un plasma,

- la température électronique T_e, qui est aux 2/3 l'énergie cinétique moyenne des électrons dans un plasma.

La température électronique sert aussi à qualifier la nature d'un plasma qui peut être subdivisé en deux catégories, "chaud" ou "froid". Un plasma est dit froid lorsque la température du gaz ou la température ionique, donc l'énergie cinétique moyenne, des espèces du gaz autre que les électrons, ou des ions est très inférieure à la température électronique. Dans le cas où ces températures sont équivalentes, le plasma est dit chaud. Dans le cas d'un plasma froid, les réactions chimiques dues aux électrons dominent. Dans le cas d'un plasma chaud, les réactions chimiques entre espèces neutres ou ioniques dominent. Dans un plasma chaud, nous sommes donc à même d'observer des réactions à très haut potentiel chimique. Nous pouvons les différencier ainsi. Dans un plasma froid, il est possible d'associer deux atomes pour créer une molécule. Mais c'est uniquement dans un plasma chaud que l'on peut obtenir de nouveaux éléments chimiques Il est intéressant de noter que les plasmas chauds sont constitutifs des étoiles et des corps célestes lumineux, ce qui conduit à estimer que le plasma, pris comme 4eme état de la matière, compte pour 99 % dans la composition de l'univers.

1.3.2 Gravure Physique et Gravure Chimique

Les différentes espèces présentes dans un plasma, observables sur la figure I.4 dans le cas d'un plasma d'O_2 ont différents rôles. La gravure en microélectronique est principalement basée sur deux phénomènes distincts, la gravure chimique et la gravure physique. Dans le cas d'une gravure chimique par plasma, ce sont les radicaux qui viennent interagir avec le matériau en surface et vont ainsi arracher des atomes. Par exemple, le silicium qui peut être gravé par cette voie à l'aide d'un plasma de SF_6 [20], d'un plasma de Cl_2/Ar [21] ou d'un plasma de HBr [22]. Toutefois, l'apport du bombardement ionique peut être nécessaire pour obtenir une gravure chimique. Le principe de la gravure est le même dans ces trois cas, lier des radicaux libres aux atomes de silicium en surface afin de créer des espèces volatiles. Pour les exemples mentionnés, ce sont donc respectivement des molécules de SiF_4, $SiCl_2$ et $SiBr_2$ qui seront créées, à l'aide de radicaux F, Cl et Br. La première technique plasma utilisée dans la fabrication des semi-conducteurs est basée sur ce principe. Il s'agit du délaquage par plasma (Plasma ashing ou plasma stripping) à l'aide d'un plasma d'oxygène, développé entre 1967 et 1971 par Stephen Irving [23–25]. Des atomes d'oxygène viennent interagir avec un polymère photorésistant en surface, de composition C_xF_y pour créer des molécules volatiles de CO, CO_2 et H_2O. Le premier avantage de cette méthode est que la composition chimique des plasmas peut être très variée, ce qui permet une grande versatilité dans la nature des matériaux à graver. En effet, en fonction du gaz utilisé, les radicaux libres qui interagissent avec la surface vont changer. L'autre point essentiel est qu'un radical adapté pour graver un matériau ne sera pas systématiquement adapté pour en graver un autre. Si on prend le cas du plasma ashing, l'oxygène atomique a une très bonne affinité avec le polymère. Toutefois d'autres matériaux seront peu ou pas gravés par l'oxygène atomique. La figure I.5 illustre ce phénomène. La gravure chimique possède donc des propriétés de sélectivité intéressantes.

La gravure physique n'a pas cette sélectivité, les particules hautement énergétiques (photons [26,27], électrons [28] ou ions [29]) vont interagir sans distinction avec toute

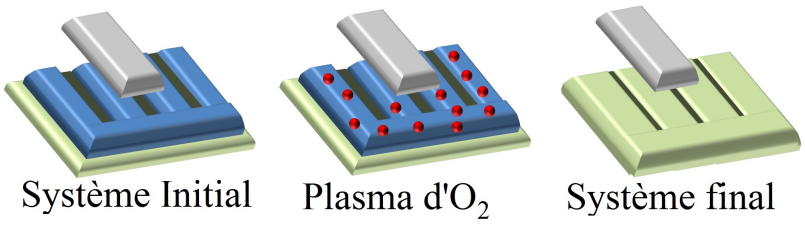


FIG. I.5: Schéma illustratif du délaquage de polymère (En bleu) par un plasma d'O_2 (Billes rouges). Le substrat est en silicium (en vert) et le contact métallique en aluminium (En gris).

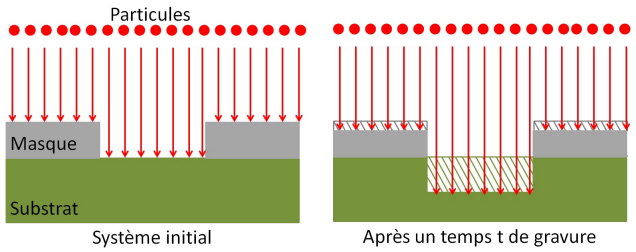


FIG. I.6: Schéma illustratif de l'attaque d'une surface par un faisceau de particules dont les trajectoires sont majoritairement perpendiculaires à la surface.

espèce en surface. Notons que la vitesse de gravure des différents matériaux peut tout de même varier, en fonction de leur composition, de leur structure cristalline. L'avantage lié à la gravure physique par les ions positifs provient du fait que le faisceau de particules est directionnel, à savoir que la trajectoire des ions positifs est majoritairement perpendiculaire à la surface [30] (figure I.6).

Cette approche permet donc de graver de façon anisotrope un matériau, là où la gravure chimique est isotrope. En effet, toute la surface exposée au gaz durant une gravure chimique sera attaquée. Il est donc utile de jouer sur les deux processus selon les gravures que l'on souhaite obtenir : la gravure chimique permet de jouer sur l'aspect sélectif de la gravure et la gravure physique sur l'aspect directionnel.

1.3.3 Gravure physique et gaine

La gravure physique implique la présence de particules hautement énergétiques. Dans le cas du plasma, ce sont les ions positifs. Au coeur du plasma les ions ont une vitesse proche de celle des neutres. Toutefois à l'approche d'une surface en contact avec le plasma, ils sont accélérés. Cette accélération provient de l'existence d'une zone de charges d'espace, appelée gaine, à l'interface entre une surface et le plasma. Cette gaine est présente dans tous les plasmas et est due à une mobilité plus forte pour les électrons que pour toute autre espèce du plasma. Les surfaces en contact avec le plasma vont donc être chargées négativement par l'impact des électrons, cette charge négative va attirer les ions positifs, qui vont être accélérés dans la gaine. L'énergie acquise par ces ions est le plus souvent comprise entre une dizaine et une centaine d'électron-Volt. Ce qui correspond à une différence de tension d'une dizaine à une centaine de Volts entre le plasma et la surface. L'équation I.1

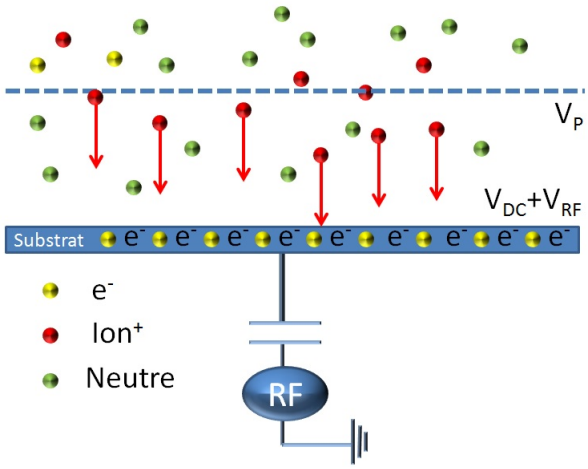


FIG. I.7: Schéma de la gaine.

correspond au calcul de la composante continue de la tension dans la gaine.

$$|V_{gaine}| = V_P + |V_{DC}| \tag{I.1}$$

La tension dans la gaine est la somme du potentiel plasma V_P et de la tension d'auto-polarisation V_{DC}.

La valeur négative de cette dernière correspond à un excès de charges négatives (généralement les électrons) accumulées à la surface du porte-substrat. Ceci est dû à la forte mobilité des électrons par rapport aux ions de masses plus importantes (Fig. I.7).

1.4 Conclusion

La gravure par plasma est très présente dans la chaîne de fabrication de composants en microélectronique. La versatilité des plasmas peut répondre à des besoins vastes sur le plan de la sélectivité, par son utilisation de la gravure chimique. D'autre part un contrôle de la forme des motifs est possible grâce à la présence d'une gravure physique. Ces deux aspects sont particulièrement imbriqués dans le cas de la gravure par procédé Bosch.

2 Gravure profonde et Procédé Bosch

2.1 Introduction

Les besoins en matière de gravure du silicium ont été évoqués. Dans le cas des nouvelles technologies, il est demandé de pouvoir réaliser des tranchées à fort facteur de forme. Le facteur de forme est le rapport de la profondeur d'une tranchée sur son ouverture. Ces motifs doivent pouvoir être obtenus en un temps relativement court, de l'ordre de la dizaine de minutes, et être homogènes sur une surface assez grande,

TAB. I.1: Température de vaporisation à pression atmosphérique de composés, exttraites de [34]

Molécule	Composition	T_{vap} (°C)
Chlorotrifluorosilane	$SiClF_3$	-70.0
Dibromosilane	$SiBr_2H_3$	66.0
Dichlorodifluorosilane	$SiCl_2F_2$	-32.0
Dichlorosilane	$SiCl_2H_2$	-32.0
Difluorosilane	SiF_2H_2	-77.8
Disilane	Si_2H_6	-14.8
Fluorosilane	$SiFH_3$	-98.6
Silane	SiH_4	-111.9
Tetrabromosilane	$SiBr_4$	154.0
Tetrachlorosilane	$SiCl_4$	57.65
Tetrafluorosilane	SiF_4	-86.0
Tribromosilane	$SiHBr_3$	109.0
Trichlorosilane	$SiHCl_3$	33.0
Trifluorosilane	$SiHF_3$	-95.0
Trisilane	Si_3H_8	52.9

une plaque de silicium 8 pouces typiquement. Ces différentes contraintes ont conduit à étudier de nombreux gaz pour la gravure. Les gaz les plus utilisés actuellement sont basés sur du fluor.

2.2 Gravure en plasmas fluorés

Les plasmas fluorés sont utilisés pour graver le silicium depuis les années 70. Un constat a été fait à cette époque concernant la bonne affinité du silicium avec les molécules halogénées, d'où l'utilisation de chimies à base de chlore [31] ou de brome [32] en plus du fluor [33]. La gravure chimique isotrope est, dans les trois cas, un processus important de la gravure du silicium. Dans le cas du Fluor, il y a saturation des liaisons dans la molécule créée (SiF_4). Dans le cas du Br et du Cl, les espèces ne sont pas saturées. Une proportion égale de $SiCl_2/SiBr_2$ et $SiCl_3/SiBr_3$ a été observée [31, 32].

Le tableau I.1 recense les différentes températures de vaporisation des composés du silicium. Les valeurs sont extraites du Handbook of Chemistry and Physics [34] et de la base de données du NIST.

Nous pouvons observer d'après ce tableau que la présence de fluor dans un composé contenant du silicium conduit systématiquement à une température de vaporisation basse (Inférieure à $0°C$). La très bonne affinité chimique du fluor atomique et du silicium, due à la très forte électronégativité de l'élement fluor conduit donc à privilégier les chimies fluorées pour la gravure de ce matériau. Les gaz fluorocarbonés et hydrofluorocarbonés ont été les premiers utilisés pour graver spécifiquement du silicium dans les années 1970 [35, 36]. Ces deux chimies ont aussi été utilisées pour graver des diélectriques (SiO_2, Si_3N_4, SiN) [37]. Les publications des années

TAB. I.2: Plasmas fluorés, panel des premières études sur la gravure du silicium

Plasma utilisé	Référence
CF_4	[40–42]
C_2F_6	[42]
C_4F_8	[42]
CHF_3	[42, 43]
CF_4/O_2	[44, 45]
NF_3/O_2	[45]
He/F_2	[45, 46]
C_3F_8	[47]
NF_3	[48]
SiF_4	[49, 50]
SF_6	[51, 52]
SF_6/O_2	[53]
CF_2Cl_2	[54]
$CFCl_3$	[54]

1990 concernent, d'ailleurs régulièrement, la sélectivité de la gravure entre SiO_2 et Si [38, 39]. Le tableau I.2 est une liste non-exhaustive des premières études sur la gravure du silicium en plasmas fluorés. Il faut toutefois noter ici que les gravures souhaitées étaient celles du SiO_2 ou des masques, dans la continuité du plasma ashing qui servait à supprimer la résine photorésistante.

Nous pouvons observer que les premières chimies utilisées reposent sur les fluorocarbonés de type C_xF_y. L'utilisation désormais dominante du plasma de SF_6 pour la gravure du silicium repose sur trois atouts principaux [55] :

- une production de fluor atomique très importante,
- une absence de dépôt comme lors de l'utilisation de plasmas fluorocarbonés,
- une très bonne sélectivité entre Si et SiO_2 [56].

Il est important de rappeler que les masques utilisés pour la gravure des motifs dans du silicium sont le plus souvent composés de SiO_2. Pour la gravure du Si, il est donc primordial de tenir compte de ce paramètre. En effet, le masque sera attaqué par la pulvérisation ou gravure physique, il est donc nécessaire de diminuer le plus possible sa gravure par voie chimique. Ainsi, les premières études présentées dans le tableau I.2 qui avaient pour objectif la gravure du SiO_2 ont constituées une excellente base pour l'objectif inverse. L'absence de dépôt d'espèces du plasma est un phénomène observable assez aisément. Concernant la production de fluor atomique nous pouvons noter que (valeurs issues de [34]):

- l'énergie de dissociation d'une liaison $C-F$ vaut 5.53eV pour le CHF_3, 5.66eV pour le CF_4 et 5.52eV pour le C_2F_6;
- l'énergie de dissociation d'une liaison $S-F$ vaut 4.06eV pour le SF_6 ;
- l'énergie de dissociation d'une liaison $Si-F$ vaut 5.98eV seule et 6.61eV pour le SiH_3F;
- l'énergie de dissociation d'une liaison $N-F$ vaut 2.63eV pour le NF_3.

Si l'on observe uniquement ces énergies et le nombre d'atomes de fluor par molé-

cule, nous pouvons comprendre que le SF_6 sera le gaz le plus adapté à une production importante de fluor atomique. Or le fluor atomique est l'agent graveur majeur du silicium [57]. Nous sommes en présence d'une gravure par voie chimique et c'est donc la création d'une espèce volatile, le SiF_4 qui est responsable de la gravure du silicium. Notons tout de même qu'un débat a cours depuis plusieurs décennies afin de savoir si la gravure du silicium s'effectue bien par création de SiF_4 ou par désorption spontanée de SiF_2 [57]. Lors de cette étude, nous considèrerons le processus de création de SiF_4 comme dominant dans la gravure du silicium. Toutefois, le défaut majeur de la gravure chimique est le fait qu'elle soit isotrope, si nous souhaitons graver des motifs à facteur de forme élevé (rapport profondeur sur ouverture/largeur) elle ne sera donc pas adaptée. Dans le cadre des gravures dites "profondes", la gravure chimique est donc associée à la gravure physique. De plus, la gravure profonde suppose d'inhiber la gravure latérale, donc de passiver les flancs de la tranchée pour les protéger de la gravure chimique.

2.3 Gravure profonde et gravure réactive assistée par les ions (Reactive Ion Etching:RIE)

2.3.1 Gravure réactive assistée par les ions (Reactive Ion Etching:RIE)

Nous avons noté précédemment les avantages et les inconvénients des gravures par voies chimique et physique. Nous nous trouvons dans le cas des gravures profondes avec une problématique qui se présente comme suit :

- les tranchées dépassent la dizaine de microns, la vitesse de gravure doit donc être importante;

- les tranchées doivent présenter une anisotropie importante, la gravure verticale doit donc être très supérieure à la gravure latérale.

Le SF_6 présente l'avantage de posséder une forte électronégativité, électronégativité de la physique des plasmas et non l'électronégativité chimique. L'électronégativité est le rapport de la densité d'ions négatifs sur la densité électronique. Cette forte électronégativité signifie une production d'ions négatifs importante et une forte production d'ions négatifs implique une forte production d'ions positifs car le plasma est un milieu quasi-neutre. Comme présenté dans la partie 1, partie gaine, les ions positifs sont les espèce pulvérisatrices. En plus de ce rôle de gravure directe, il a été prouvé par Coburn et Winters [11, 18] que dans un plasma, un phénomène de synergie se produit entre la gravure chimique et la gravure physique par les ions. Sur la figure I.8 nous pouvons observer ce phénomène.

Ce phénomère est appelé Reactive Ion-Etching ou Gravure Chimique Assistée. Il se trouve que la gravure physique conduit à la production de liaisons pendantes en surface du matériau exposé au plasma. Ces liaisons pendantes augmentent l'adsorption des espèces neutres en surface et donc la gravure chimique. En effet, l'interaction d'un radical avec une liaison pendante est bien plus probable que le remplacement d'une liaison de surface par une liaison radical-surface. Cette synergie est extrêmement importante pour la gravure profonde. Toutefois cette synergie n'est pas à elle seule source de gravures profondes, un autre aspect essentiel de ce type de gravure est la protection des flancs de la tranchée. Nous avons vu que l'anisotropie provient

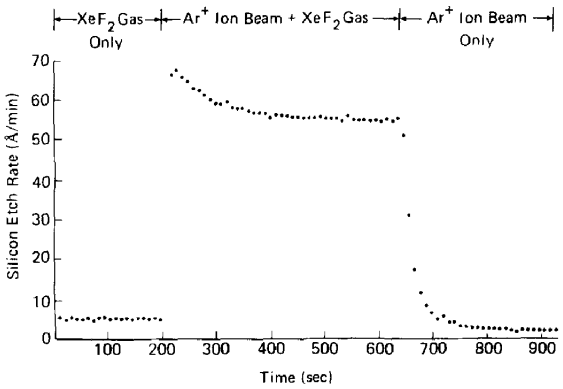


FIG. I.8: Expérience de Coburn et Winters [18]. Mise en évidence du phénomène de gravure chimique assistée

d'une gravure verticale plus importante que la gravure latérale. Afin d'améliorer cet aspect, certaines techniques protègent les flancs. Cette protection est appelée passivation et consiste à obtenir sur les flancs une couche protectrice, résistante, dans notre cas, à la gravure chimique par fluor atomique. Nous allons maintenant présenter les deux types de gravure profonde par plasma utilisées actuellement dans le domaine de la microélectronique.

2.3.2 Gravure Cryogénique

La gravure cryogénique est la première technique de gravure profonde du silicium découverte [58]. Son appelation vient du fait qu'il est nécessaire de refroidir fortement le substrat, aux alentours de $-100°C$. Cette gravure repose sur un équilibre entre un phénomène de gravure et un phénomène de passivation des flancs simultanés [59]. Le plasma utilisé pour cette gravure est un mélange SF_6/O_2 [60]. La gravure est assurée par le fluor atomique produit par le SF_6 tandis que la passivation est réalisée par "l'oxydation" du silicium sur les flancs de la tranchée. Cette "oxydation" permet de rendre les flancs inattaquables par le fluor atomique mais pas par les ions [61]. Ceci fait que le fond de la tranchée sera gravé mais pas les flancs. La mise en place de cette technique est relativement aisée et ses coûts d'ulitisation plus faibles que ceux d'autres techniques. L'ajout d'un circuit de refroidissement à l'azote liquide demande un investissement initial conséquent. Cependant, même avec l'adjonction d'O_2 au SF_6, cette technique présente des coûts d'utilisation plus faibles que ceux d'autres techniques. Un avantage majeur de cette technique est que cette couche de passivation disparaît dès lors que la température du substrat remonte. Cet avantage conduit par contre à l'inconvénient majeur de la gravure cryogénique, sa forte sensibilité à la température du substrat. Ce phénomène a été mis en évidence par Boufnichel *et al.* [62]. La figure I.9 illustre cette sensiblité à la température. Observons que cette image présente une caractéristique typique de la gravure chimique, à savoir le bowing. Le bowing est un phénomène dû à la nature isotrope de la gravure et s'observe sur les images MEB comme la forme arrondie de la tranchée observable sous le masque.

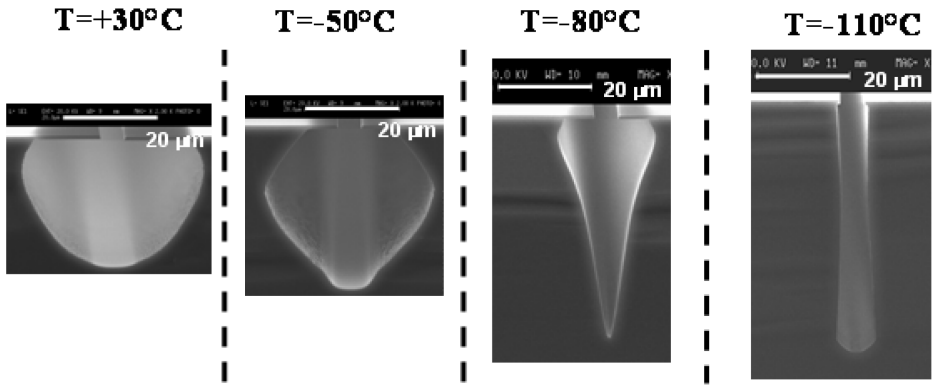


FIG. I.9: Mise en évidence de l'impact de la température du substrat sur les tranchées obtenues par gravure cryogénique. Images de Microscopie Électronique à Balayage issues de [62].

Cette nécessité d'avoir un contrôle précis de la température en surface du substrat pose alors problème dans le cadre d'un processus industriel et s'ajoute aux phénomènes de dérive existant dans les plasmas. Rappelons par exemple que l'impact des ions est à même d'échauffer localement la température en surface du substrat. Un autre procédé a donc été développé pour contourner cette problématique.

2.3.3 Gravure par procédé Bosch

Le procédé Bosch est une technique de gravure profonde du silicium brevetée en 1996 au sein de Robert Bosch GmbH [63]. Contrairement au procédé cryogénique, la gravure et la passivation sont réalisés par deux plasmas distincts lors de deux pulses distincts. Pour le procédé Bosch initialement proposé, le SF_6 est le plasma responsable de la gravure, alors que le C_4F_8 est responsable de la passivation. La passivation est réalisée par dépôt d'un polymère plasma dit "Teflon-Like" constitué de radicaux $CF_x(x = 1 - 3)$. Le C_4F_8 est le plasma le plus adapté pour réaliser ce dépôt mais des plasmas fluorocarbonés en général sont aussi à même de le réaliser, comme les plasmas de CF_4 ou de CHF_3. Il se trouve que le plasma de C_4F_8 dépose plus aisément un polymère grâce à sa structure chimique. Sur la figure I.10 est représentée une molécule de C_4F_8.

Cette molécule est donc constituée de 4 molécules de CF_2 liées entre elles par des liaisons $C - C$. Or, la liaison $C - F$ est une liaison extrêmement forte (énergie de dissociation de $5.51eV$ pour une molécule de C_2F_6). Son énergie de dissociation est supérieure à celle d'une liaison $C - C$(énergie de dissociation de $4.28eV$ pour une molécule de C_2F_6). Ceci conduit donc à une forte production de CF_2 par un plasma de C_4F_8 [64]. Cette espèce est un agent passivant très résistant. Rappelons que les polymères en "Téflon" (Antonomase issue de la marque Téflon, le nom de la molécule est du PTFE ou Polytétrafluoroéthylène) sont constitués de chaînes de CF_2 et sont connus pour posséder une excellente inertie chimique vis-à-vis des acides, des bases ou autres solvants [65]. La gravure par procédé Bosch est un procédé en gaz pulsés, là où la gravure cryogénique est un procédé mixte. Les avantages des procédés pulsés sur les procédés mixtes sur le plan de la vitesse de gravure, de la

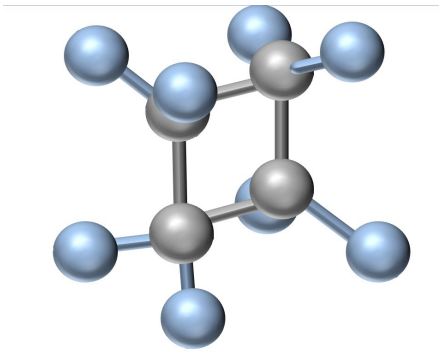


FIG. I.10: Représentation d'une molécule de C_4F_8, les atomes de fluor sont représentés en bleu clair, ceux de carbone en gris.

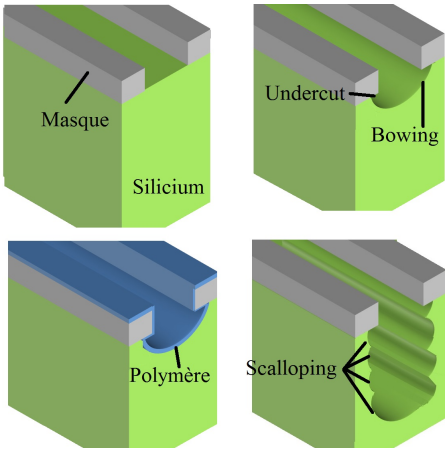


FIG. I.11: Illustration du déroulé d'une gravure par procédé Bosch. Le silicium est représenté en vert le masque (oxyde ou résine) en gris.

sélectivité et de la reproductibilité ont été discutés par Jansen *et al.* [66]. La séparation des phases de gravure et de passivation permet aussi un contrôle plus aisé des deux processus [67]. Le déroulement d'une gravure par procédé Bosch est illustré sur la figure I.11.

Nous voyons sur cette image apparaître la principale caractéristique du procédé Bosch, le phénomène de scalloping, qui est dû à l'alternance de pulses de gravure et de dépôt, qui conduisent à une répétition du bowing. Ce phénomène est un inconvénient pour l'utilisation des tranchées ainsi gravées en microélectronique. En effet les connexions métalliques qui passent par ce type de tranchée peuvent mal adhérer aux parois à cause de cette forte rugosité. Mais les problèmes de conformité des dépôts sont les défauts majeurs de ce procédé (continuité du dépôt, uniformité de l'épaisseur le long des flancs) [68].

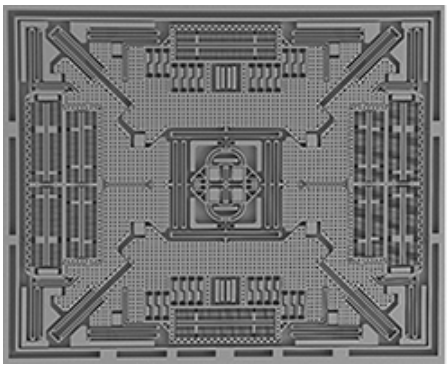


FIG. I.12: Image MEB d'un MEMS dit "ThELMA" (Thick Epitaxial Layer for Micro-gyroscopes and Accelerometers).

2.4 Méthodes d'analyses

2.4.1 Analyses du Plasma

Il existe un grand nombre de caractérisations pour le plasma et les interactions plasma-surface. Pour caractériser les paramètres électriques du plasma, donc T_e et n_e, la sonde de Langmuir est utilisée [19, 69]. Cette dernière permet aussi d'estimer le flux total d'ions positifs, bien que la sonde plane soit plus adaptée dans ce cas [70]. Pour quantifier les espèces neutres (parfois ionisées positivement), la spectroscopie d'émission optique est utilisée. Cette technique est destinée aux espèces légères, telles que les atomes ou les molécules diatomiques voire triatomiques [71]. La spectroscopie d'absorption permet l'étude d'espèces neutres sur un principe miroir de celui de la spectroscopie d'émission optique. La mesure est faite sur la lumière transmise après traversée d'un plasma, là où la spectroscopie d'émission observe la lumière émise directement pas le plasma [72]. Le principe vise à observer la désexcitation par émission de photons d'espèces du plasma pour la spectroscopie d'émission et l'excitation d'espèces du plasma pour la spectroscopie d'absorption. Les raies sont caractéristiques des espèces et ont été étudiées par Gerahrd Herzberg dans les années 40 [73, 74]. Une autre méthode de caractérisation des plasmas est la spectrométrie de masse, dans laquelle on analyse une fraction du plasma que l'on expose à un faisceau d'électrons dans le cas des neutres. Les espèces sont ensuite triées en fonction de leur masse et comptabilisées [75]. Cette technique permet en certain cas de quantifier les espèces neutres ou ioniques.

2.4.2 Analyses de surface

La technique d'analyse la plus courante des motifs gravés par plasma est la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique d'imagerie permet en effet d'avoir accès au facteur de forme, à la profondeur de gravure, au bowing, au scalloping, à la vitesse de gravure. De plus, il est aussi possible de visualiser sur une échelle de plusieurs microns les objets créés par gravure. La figure I.12 représente un MEMS,produit par STMicroelectronics, possédant un accéléromètre ainsi qu'un gyroscope. Sur la figure I.13, est présentée une image MEB qui illustre le phéno-

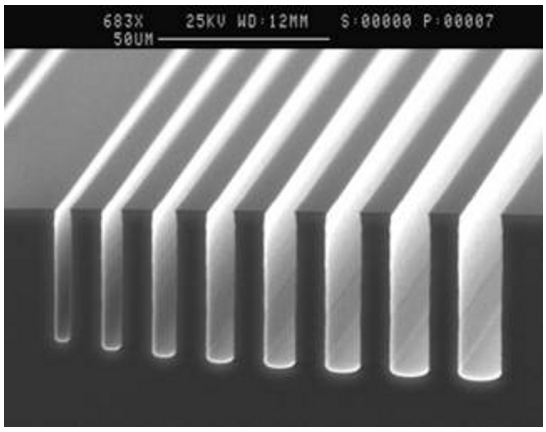


FIG. I.13: Image MEB de tranchées qui mettent en évidence le phénomène de RIE-lag.

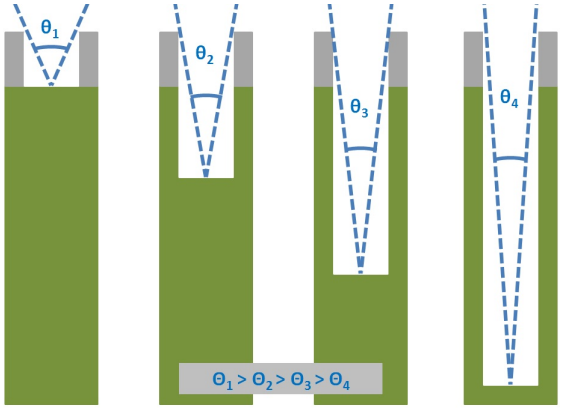


FIG. I.14: Illustration du phénomène de dépendance à l'angle d'ouverture, cause du RIE-lag et de l'ARDE.

mène dit "RIE-lag". Ce phénomène représente la diminution de la vitesse de gravure en fonction de l'ouverture de la tranchée. Ce qui implique que pour un même temps de gravure, une plus large ouverture conduit à une tranchée plus profonde. Un autre phénomène bien connu dans le domaine de la gravure par plasma est l'ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching). Il est dû à la diminution de l'angle d'ouverture de la tranchée en fonction de la profondeur, visible sur la figure I.14. Ceci implique que pour une même ouverture, la vitesse de gravure moyenne sera plus élevée pour un temps de gravure court, soit une profondeur faible que pour un temps de gravure long, soit une profondeur élevée.

Pour avoir accès à la composition chimique de la surface, la spectrométrie photoélectronique X (XPS) est une méthode d'analyse usuelle [76–78]. Ces références ([76–78]) présentent une étude d'un film fluorocarboné après gravure. Cependant, pour d'autres types de gravure, l'XPS permet d'obtenir des informations sur les changements que produisent en surface la présence d'agents gravants, halogènes [79–81], oxygène [82, 83], azote [84, 85], argon [86, 87]. L'association de ces deux méthodes (MEB et XPS) permet en général de comprendre de façon satisfaisante les méca-

nismes physico-chimiques ayant lieu durant une gravure. Toutefois, dans le cas des fluorocarbonés, bien que l'XPS reste une voie d'analyse privilégiée [88], l'absorption infrarouge [89–91] ou la Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS) peuvent aussi être utilisées [92, 93]. Pour obtenir des informations sur la morphologie des films ou leur rugosité, la Microscopie à Force Atomique (AFM) est un choix possible [93]. Enfin l'ellipsométrie, qui permet de connaître l'épaisseur des films ou la profondeur gravée est une technique d'analyse de surface très utilisée [94–97]. La combinaison de ces outils peut donner une connaissance approfondie des interactions plasma-surface. Reiche *et al.* ont publié une étude assez complète sur la gravure du silicium par plasma de SF_6 ou de SF_6/O_2 [98]. Elle permet d'observer la complémentarité de différentes techniques, ellipsométrie pour la rugosité en surface, microscopie électronique à transmission (MET) pour l'étude de l'interface, spectroscopie vibrationnelle pour les lisaisons chimiques du matériau. Ceci leur permet alors de caractériser les interactions qui ont lieu durant une gravure.

2.5 Conclusion

Nous avons pu observer que la gravure du silicium reste un sujet d'actualité, bien que le silicium soit un matériau très étudié depuis 75 ans. La gravure par halogène est devenue la plus utilisée, en particulier celle des plasmas fluorés. Dans le cas de la gravure profonde, la chimie est basée sur le SF_6 pour la partie gravure du silicium tandis que la chimie la plus courante pour la passivation utilise du C_4F_8. L'utilisation de cette couche de passivation autorise le recours à de nombreuses études sur les dépôts de polymères fluorocarbonés comme base de travail. Les analyses plasmas sont basées sur des techniques intrusives en majorité, telles que les sondes et la spectrométrie de masse. Ces techniques sont complémentaires, tout comme les analyses de surface qui permettent d'améliorer la compréhension des interactions plasma-surface. Afin de quantifier les phénomènes physico-chimiques du plasma et son interaction avec la surface, l'approche de modélisation constitue une bonne alternative à ces processus d'analyse.

3 Modélisation de la gravure par plasma

3.1 Introduction

Les besoins des techniques de gravure par plasma dans l'industrie des semiconducteurs sont en forte évolution. Elles nécessitent une connaissance sans cesse plus poussée des phénomènes d'interaction plasma-surface. Le grand nombre de techniques d'analyses existantes ne doit pas faire oublier que ces techniques ont un coût. Ce coût peut être monétaire (Achat des outils et alimentation en énergie), humain (Utilisation des techniques et traitement des données), spatial (Mise en place d'un appareillage ou remplacement d'un système existant) ou temporel (Réacteur de gravure indisponible pendant les tests, temps d'acquisition des techniques, temps pris par l'utilisateur pour l'acquisition et le traitement des données, temps d'installation de l'outil d'analyse). Ce coût peut être prohibitif pour l'utilisateur et raréfie l'accès

à ces techniques. D'autre part, la recherche de nouvelles propriétés pour les gravures peut conduire au développement de nouveaux points de fonctionnement. La méthode expérimentale la plus courante pour trouver ces points repose sur le processus essai-erreur, elle est aussi coûteuse en matière de temps et d'argent. Il peut donc être utile de posséder un outil de modélisation à-même de simuler le comportement d'un plasma et les interactions entre ce plasma et la surface. Pour les gravures proprement dites, un outil de simulation du plasma est un bon moyen de régler les conditions opératoires et l'utilisation d'un outil de simulation des interactions plasma-surface permet d'affiner ces conditions. Pour la partie plasma proprement dite, il existe un certain nombre d'approches différentes pour le simuler :

- une approche 0D basée sur la résolution des équations de bilan de masse [99–102],
- une approche dite fluide, où le plasma est considéré comme un fluide en mouvement [103–108],
- une approche de type Monte-Carlo où l'on considère le mouvement des particules [109–114],

Chaque méthode possède des avantages et des inconvénients, nous allons en donner une vue plus détaillée.

3.2 Modélisation du plasma

Les principaux types de modèle, fluide, PIC-MCC (Particle-In-Cell-Monte-Carlo-Collision) ont été décrits dans la thèse de Ludovic Lallement [115] et plus récemment dans la thèse d'Amand Pateau [116]. D'autres approches développées reposent sur la résolution de l'équation de Boltzmann [117]. Cette équation sert aux calculs des fonctions de distribution, par exemple les fonctions de distribution en énergie des électrons ou EEDF (Electron Energy Distribution Function) [118, 119]. Il est nécessaire pour cela de connaître les sections efficaces de collision et de transport des espèces chargées dans le plasma [120, 121]. Considérons une fonction de distribution d'une espèce chargée dans l'espace des phases $f(\vec{r},\vec{v},t)$. Cette fonction est dépendante de la position $\vec{r}$, de la vitesse $\vec{v}$ et du temps t de l'élement de volume autour de la position $\vec{r}$ dans l'espace des phases I.2.

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}.\vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{m}.\vec{\nabla}_v f = \left.\frac{\partial f}{\partial v}\right|_{coll} \tag{I.2}$$

La variation $\left.\frac{\partial f}{\partial v}\right|_{coll}$ est due aux différentes interactions qui vont faire varier le nombre de particules dans le volume élémentaire $dvdr$ de l'espace des phases. Or ce terme de variation peut être exprimé comme une somme des dérivées partielles de la fonction de distribution :

- $\frac{\partial f}{\partial t}$ est la variation temporelle de f;
- $\vec{v}.\vec{\nabla}_r f$ est la variation spatiale de f, qui provient de la diffusion;
- $\frac{\vec{F}}{m}.\vec{\nabla}_v f$ est la variation de f due aux forces extérieures.

Généralement, l'équation de Boltzmann est résolue en 0D en utilisant l'approximation de champ local, c'est-à dire qu'elle est calculée en 0D pour différentes valeurs

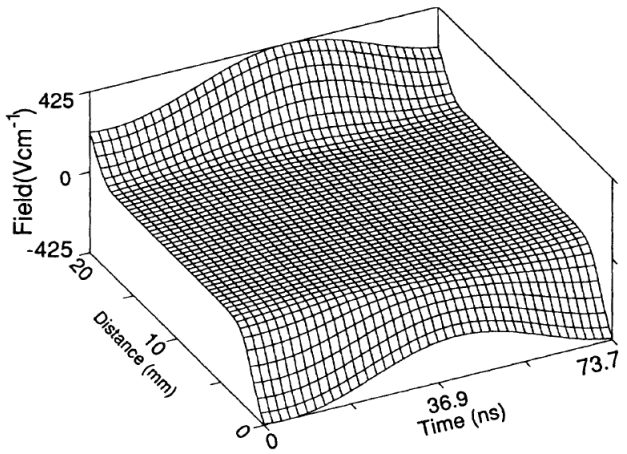


FIG. I.15: Profil du champ électrique en fonction du temps et de la position provenant d'un modèle fluide, cas d'un plasma d'argon [126].

E/P, avec E le champ électrique et P la pression. Elle est souvent utilisée pour alimenter des termes sources comme les taux d'ionisation par impact électronique et les coefficients de transport comme ceux de diffusion et de mobilité des électrons dans le cas d'un modèle fluide. Hagelaar *et al.* [122] présentent un exemple détaillé de cette technique pour l'étude de coefficients de transport, de coefficients de réaction et d'EEDF dans le cas d'un plasma d'argon et d'un plasma d'azote. Ces données peuvent alors servir de paramètres d'entrée dans un modèle fluide [122]. Les modèles fluides sont, historiquement, parmi les premiers modèles développés dans la simulation de plasmas.

3.2.1 Modèle fluide

Dans les années 70, il existait déjà des modèles fluides, simplifiés, pour modéliser un plasma [123]. Ce type de modèle utilise les équations de continuité, de transfert de la quantité de mouvement et de l'énergie et l'équation de Poisson. Les équations de Maxwell peuvent être couplées aux équations de transport [124] pour résoudre les profils des champs électro-magnétiques. La résolution de ce système d'équations permet alors de modéliser le comportement électrique et magnétique d'un plasma. Les coefficients utilisés dans ces équations proviennent quant à eux de l'équation de Boltzmann (taux d'ionisation, de collision) ou de la littérature (énergies seuils). Les modèles fluides considèrent le plasma comme un ensemble de particules indiscernables [125] et s'intéressent au transport des particules chargées. Amand Pateau a présenté un cas simplifié du système d'équations à résoudre pour la création d'un modèle fluide [116]. Une prise en compte de l'aspect temporel de l'apport en énergie Radio-fréquence permet la résolution de cas plus complexes [126]. La figure I.15 présente le profil spatio-temporel d'un champ électrique pour un modèle fluide obtenu par Makabe *et al.* [126].

Ce profil présente une forte augmentation du champ électrique vers les zones proches des surfaces illustrant la présence des zones de charges d'espace appelées

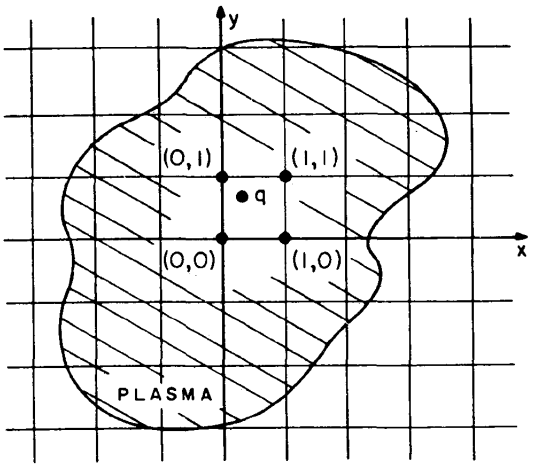


FIG. I.16: Discrétisation en une grille 2D d'un plasma [127].

gaine. Un des points forts de l'approche dite fluide est donc de décrire spatialement (1D, 2D ou 3D) un plasma et jusqu'à un certain point sa gaine. Ce type de modèle étudie principalement le transport des espèces chargées. Ces modèles sont donc bien adaptés aux hautes pressions mais ne sont pas optimaux pour l'étude de plasmas basse pression.

3.2.2 Modèle PIC-MCC (Particle In Cell - Monte Carlo Collision

Les modèles PIC-MCC ou Particle In Cell - Monte Carlo Collision sont une autre voie de modélisation du plasma. La partie PIC simule les phénomènes de transport et l'action des forces extérieures sur des zones élémentaires du plasma. La partie MCC va se consacrer au traitement des collisions et au mouvement individuel des particules. Le principe de base de la méthode PIC est de discrétiser spatialement l'espace du plasma en cellules dont l'ensemble constitue une grille. Pour un exemple de grille 2D, on se référera à la figure I.16, issue des travaux de Birdsall [127, 128].

Chaque zone élémentaire de la grille contient un certain nombre de particules du domaine, elle représente donc une fraction de la totalité des espèces du plasma. Le mouvement de ces superparticules est déterminé par les lois de la mécanique classique et de l'équation de Poisson pour l'impact du champ électrique. L'intégration se fait sur un temps élémentaire entre deux chocs et permet de connaître le mouvement individuel de chaque superparticule. Pour connaître les densités de charge et de courant aux noeuds de la grille, une charge est associée à chaque superparticule. Ces densités sont alors injectées comme termes sources pour permettre la résolution des équations de Maxwell. Ainsi on connaît l'impact des forces extérieures et nous pouvons donc faire déplacer sur un pas de temps les superparticules.

L'approche Monte Carlo Collision sert à modéliser les différentes collisions existantes entre les particules de gaz et les superparticules. Le but de cette approche est de déterminer les collisions aux niveaux des noeuds de la grille précédente, pour ainsi connaître les densités de charge et de courant et donc connaître le mouvement de la superparticule entre t et $t + \Delta t$. Les premiers travaux de résolution numérique par une approche statistique de type Monte-Carlo de l'équation de Boltzmann pour

les collisions dans des gaz datent des années 60-70 [129–132]. Langdon et Birdsall ont développé cette approche pour le traitement des collisions dans un plasma [133], un modèle de collision binaire a été développé par Takizuka et Abe [134]. Plus récemment Nanbu a proposé un modèle pour les collisions entre électron et molécule dans un plasma [135] et Lemons *et al.* ont développé une approche pour les collisions de Coulomb aux petits angles [136]. Rappelons qu'il existe de nombreuses collisions possibles pour une espèce donnée avec chacune des autres espèces. Chacune de ces collisions possède une section efficace dépendante de la vitesse de la particule ε_i. La section efficace totale de la particule est alors la somme des sections efficaces associées à chaque type de collision : I.3.

$$\sigma_T(\varepsilon_i) = \sigma_1(\varepsilon_i) + \cdots + \sigma_N(\varepsilon_i) \tag{I.3}$$

La probabilité P_i de collision d'une particule en fonction de la distance parcourue à chaque pas Δs_i ($\Delta s_i = \Delta t v_i$) s'écrit alors :

$$P_i = 1 - e^{-\Delta s_i \sigma_T(\varepsilon_i) n_t(x_i)} \tag{I.4}$$

avec $n_t(x_i)$ la densité locale, dans la grille où se trouve la particule. Le modèle procède alors par tirage aléatoire afin de déterminer s'il y a collision ou non. Un procédé nommé méthode des collisions nulles [137] permet d'éviter d'observer l'énergie cinétique de chaque particule à chaque pas de temps en supposant une fréquence de collision constante. Kanzari *et al.* ont développé un modèle PIC, dédié ici à la modélisation d'un plasma d'argon dans un réacteur Hélicon [138]. De plus nombreux détails sur cette approche peuvent être trouvés dans les travaux de Vahedi *et al.* [139], de Surendra *et al.* [140] ou de Yousfi *et al.* [141–143]. Il est aussi possible de combiner l'approche PIC à une approche Direct Simulation Monte Carlo (DSMC) où l'équation de Boltzmann est cette fois complètement simulée [144]. Concernant l'approche DSMC, il est utile de se référer aux travaux de Bird [145, 146], Hockney et Eastwood [147]. Sur le sujet spécifique des plasmas à couplage inductif, Mattei *et al.* ont développé un outil de simulation, nommé NINJA basé sur l'approche PIC-MCC [148].

3.2.3 Modèles cinétiques

Les modèles cinétiques sont basés sur une approche dite globale, l'hypothèse faite est que le plasma est spatialement uniforme [149]. Ce type de modèle résout les équations de la physique des plasmas. Le système d'équations comprend alors les équations de bilan de masse, de bilan de puissance et de neutralité. Ce type de modèle permet d'obtenir des informations sur le comportement d'un plasma à l'état stationnaire, c'est-à dire lorsque les densités d'espèces ne varient plus [150]. On ne peut donc pas simuler des phénomènes dépendant du temps ou de la position, telles que la présence d'une gaine ou le transport des ions. Les différentes équations résolues proviennent de l'équation de Boltzmann [151–153]. De manière générale, les densités et flux d'espèces obtenus, ainsi que la température électronique sont représentatifs

du comportement du plasma. Ryan et Plumb ont développé des modèles pour le CF_4 [154], tout commme Edelson et Flamm [155], pour un mélange CF_4/O_2 [156], pour un mélange SF_6/O_2 [157]. Plus récemment Pateau *et al.* ont étudié l'impact de l'O_2 sur le plasma de SF_6/Ar [158]. Pour le plasma d'O_2, de Cl_2 ou dAr, on pourra se référer aux travaux de Lee et Lieberman [100]. Pour l'O_2, Gudmundsson *et al.* ont complété les travaux de Lee et Lieberman en incluant des espèces métastables dans leur modèle cinétique [159, 160]. Gudmundsson *et al.* ont aussi développé un modèle O_2/F_2 [161]. Plus récemment, Kokkoris *et al.* ont développé des modèles pour le SF_6 [162] et le C_4F_8 [163], tout comme Haidar *et al.* [164]. Le C_4F_8 a aussi été étudié par Font *et al.* [165]. Les modèles cinétiques sont donc assez couramment utilisés pour la modélisation des plasmas et permettent de simuler de façon satisfaisante l'impact des conditions opératoires, telles que la pression ou le débit, sur le comportement d'un plasma. Ces modèles nécessitent cependant l'utilisation d'un modèle à part pour prendre en compte les effets de la gaine [166]. Pour conclure, sur la modélisation des plasmas, van Dijk *et al.* ont publié une revue assez complète [167].

3.3 Interactions Plasma-Surface

Les interactions entre un plasma et un matériau, ont été simulées pour la première fois, phénoménologiquement, dans les années 80 par Mayer et Barker [168] puis par Zawaideh et Kim [169–171]. Pour les interactions plasma-surface, on peut se référer à Saqfeh et Jurgensen [172] qui ont développé une méthode basée sur la mécanique des fluides, avec un algorithme dit "string algorithm" pour l'évolution de la surface. Adalsteisson et Sethian ont mis au point une approche dite "level-set" [173–176]. Les méthodes présentées auparavant sont des méthodes analytiques, qui exploitent des données expérimentales ou modélisées pour déterminer l'évolution de surfaces. Cette approche est donc bien adaptée pour simuler des procédés plasmas dans le but d'obtenir des paramètres géométriques (Undercut, Bowing, profondeur de gravure, facteur de forme). Pour obtenir des informations plus détaillées ou plus complètes sur les interactions plasma-surface à proprement parler, il est utile d'employer d'autres méthodes. L'utilisation de méthodes ab-initio, dynamique moléculaire ou Monte-Carlo cinétique permet d'obtenir des informations au niveau atomique. Toutefois, l'échelle temporelle et spatiale de ces simulations ne permet pas de simuler un procédé de gravure par plasma dans des temps raisonnables. Une méthode intermédiaire que nous avons adoptée, dite Monte-Carlo cellulaire permet :

- de représenter de façon satisfaisante des interactions individuelles entre plasma et surface (précisons que ces interactions ne sont pas entre atomes),
- d'obtenir des informations géométriques sur les gravures,
- de simuler une gravure par plasma de plusieurs minutes à l'échelle du micron ou de la dizaine de microns.

Notons aussi qu'il est possible d'utiliser les données fournies par des modèles type ab-initio comme données d'entrée pour ce type de modèle Monte-Carlo cellulaire [177]. Notons que les gravures d'InP et du $GaAs$ ont été étudiés par des méthodes ab-Initio [178, 179].

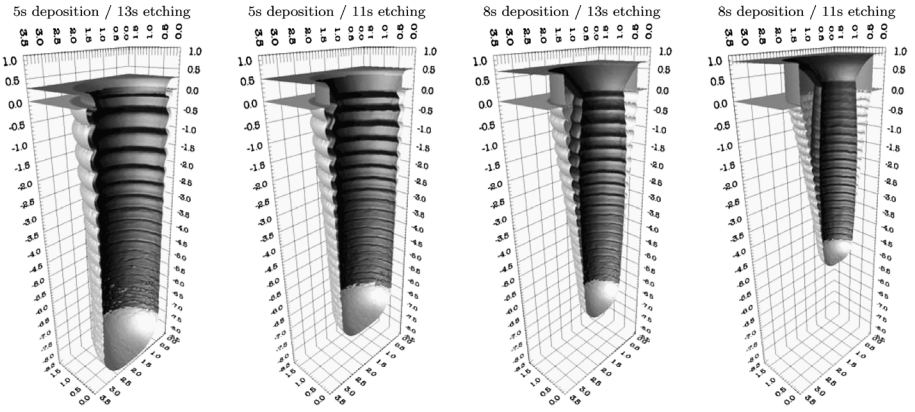


FIG. I.17: Impact de l'ouverture sur la vitesse de gravure, profils issus de [183].

3.3.1 Méthodes analytiques

Les travaux sur la méthode level-set datent des années 80-90 [180], les développements initiaux ont été accomplis par Adalsteinsson et Sethian [181]. Cette méthode est toujours utilisée actuellement [182] et possède des qualités intrinsèques intéressantes, en matière d'adaptabilité et de temps de calcul en particulier. Cette méthode résout mathématiquement l'équation qui détermine l'évolution d'une surface dans le temps. Pour ce faire, il est nécessaire d'écrire une fonction Φ avec un nombre de dimensions $N+1$ pour une surface àN dimensions. La surface est donc définie par la valeur en $t=0$ de cette fonction Φ :

$$\frac{d\Phi}{dt} + \vec{\nabla}\Phi(\vec{r},t) \cdot \dot{\vec{r}} = 0 \tag{I.5}$$

avec $\vec{r}$ le vecteur position. En définissant le vecteur $\vec{n}$ normal à la surface en $\vec{r}$, nous pouvons alors définir une fonction de vitesse $S(\vec{r},t) = \vec{n} \cdot \dot{\vec{r}}$ qui permet de paramétrer l'évolution de la surface. L'équation I.5 devient alors I.6.

$$\frac{d\Phi}{dt} + S(\vec{r},t)|\vec{\nabla}\Phi(\vec{r},t)| = 0 \tag{I.6}$$

Cette équation est résolvable numériquement, à l'aide d'une méthode des différences finies. Il est aussi possible de définir différentes fonctions de niveaux, ce qui permet de prendre en compte la présence de différents matériaux. La fonction S qui représente la vitesse de gravure est alors dépendante du matériau, du flux d'espèces réactives et des distributions angulaires des espèces qui proviennent du plasma. [183]. Il est intéressant de constater qu'Ertl et Selberherr, avec l'utilisation d'une méthode level-set, ont pu mettre en évidence le phénomène d'ARDE évoqué auparavant (figure I.17).

Im *et al.* ont modélisé une gravure du silicium dans un réacteur ICP par des plasmas de Cl_2 et de CF_4 [184]. Ils ont étudié l'impact du bias et de la taille de l'ouverture. Radjenovic *et al.* ont étudié la dépendance angulaire de la vitesse de gravure [185] ainsi que le lien entre la forme d'ouverture et le profil gravé [186].

Pour les méthodes analytiques, l'autre grand volet concerne les méthodes basées sur l'algorithme de chaîne [187–189]. Cette méthode a été utilisée pour simuler le procédé Bosch, par une approche dite "string-cell" hybride [190]. Cette méthode repose sur le concept de surface de Langmuir [191, 192]. Il est cependant nécessaire pour l'utilisation de cette approche de simuler le transport des espèces ioniques [193, 194]. Cette approche demande un plus grand nombre d'informations que l'approche level-set. Elle repose sur l'évolution de la surface en fonction des taux de couverture de la surface. Ce taux représente un bilan entre le taux de création des sites de type SiF_x et le taux de disparition de ces mêmes sites, par désorption spontanée ou pulvérisation. On raisonne donc ici sur des éléments de surface et sur ces éléments de surface l'impact des espèces réactives issues du plasma est calculé. En plus du silicium, cette approche a aussi été utilisée pour la gravure du GaAs [195]. Hamaguchi et Dalvie ont pointé le rôle du redépôt du SiO_2 lors d'une gravure du silicium [196].

3.3.2 Méthodes particulaires

Les méthodes particulaires offrent la possibilité de décrire d'une manière fine les phénomènes d'interaction plasma surface en prenant en compte le maximum de phénomènes physico-chimiques de surface. Un certain nombre de méthodes ont donc été mises au point ; chacune a des inconvénients et des avantages en fonction de la précision souhaitée et de l'échelle étudiée.

La dynamique moléculaire est une des méthodes particulaires basée sur l'étude de la dynamique d'un système à N corps (atomes) interagissant entre eux. À titre d'exemple, elle a été utilisée pour étudier les interactions ion-surface. De là, il est possible d'utiliser la dynamique moléculaire pour simuler les phénomènes de pulvérisation par bombardement ionique sur une cible. [197]. Citons sur la dynamique moléculaire des interactions plasma-surface, la revue de Graves et Brault [198]. Pour la simulation d'une gravure par plasma, les premières études concernent la gravure du silicium, l'étude des interactions entre le silicium et le fluor a commencé par une étude de Stillinger et Weber [199, 200]. Plus récemment, Gou *et al.* ont résumé de façon assez complète l'ensemble des études sur les interactions entre CF_x et Si [201]. Pour des études plus vastes sur la simulation par dynamique moléculaire de la gravure par plasma, on pourra se référer aux thèses de Barone [202], Humbird [203] ou Vegh [204]. La figure I.18 extraite de la thèse de Vegh [204] représente la gravure du silicium par un plasma de fluorocarbonés et d'argon.

La dynamique moléculaire est très adaptée pour étudier l'évolution d'une surface sous l'impact d'un flux ionique [205–208]. Cette méthode repose sur le mouvement des particules sous l'effet de forces extérieures. Le déplacement est effectué par l'équation de Newton $\sum \vec{f} = m\vec{a}$, où la somme des forces $\sum \vec{f}$ est égale à la masse m de la particule fois l'accélération $\vec{a}$. La force extérieure totale exercée sur la particule correspond au gradient de l'énergie potentielle du système, qui correspond à l'interaction des atomes selon une fonction d'énergie potentielle U. Ce type de modèle présente cependant des difficultés d'une part dans l'écriture de la fonction d'énergie potentielle et d'autre part pour la représentation des phénomènes de désorption et d'adsorption.

Une autre méthode pour décrire les interactions plasma-surface à l'échelle ato-

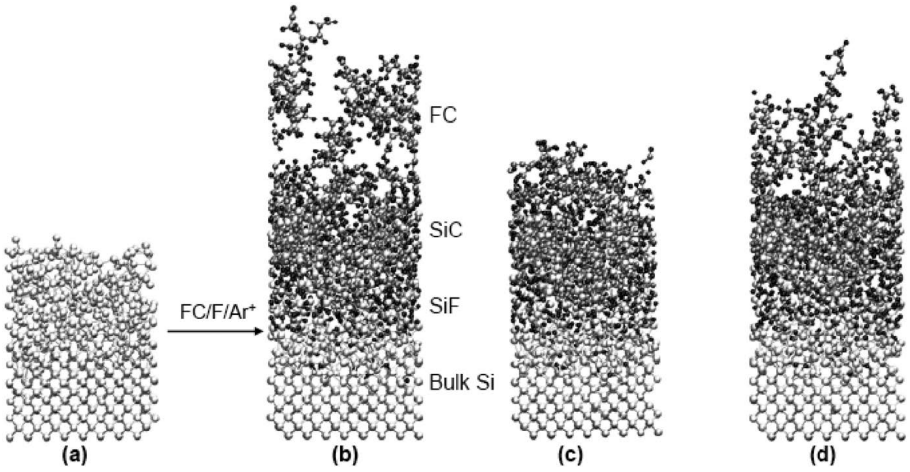


FIG. I.18: Illustration issue de [204], vue de profil,de la gravure du silicium par un flux de fluorocarbonés et d'argon. (a) Couche de Si initiale (b) Couche de FC déposée au-dessus des couches de $Si-C$ et $Si-F$; (c) Réduction locale de l'épaisseur du film de FC par pulvérisation ionique (d) Reconstruction du film de FC.

mique est basée sur un algorithme de type Monte-Carlo, donc de type probabiliste. Ce type de modèle est appelé Monte-Carlo cinétique. Cette approche permet de bien prendre en compte les phénomènes de désorption, d'adsorption et de migration en attribuant une probabilité à chacune de ces interactions. Cette probabilité dépend de l'énergie de surface associée aux phénomènes, calculées à l'aide de lois d'Arrhenius [209]. Cette probabilité est écrite dans l'équation I.7.

$$P_{i,j} = \frac{exp\left(\frac{-E_{i,j}}{k_B T}\right)}{exp\left(\frac{-E_{ads,j}}{k_B T}\right) + exp\left(\frac{-E_{des,j}}{k_B T}\right) + exp\left(\frac{-E_{mig,j}}{k_B T}\right)} \tag{I.7}$$

Les sites formés peuvent désorber ou être pulvérisés [210]. Ce type de modèle permet d'obtenir des informations difficilement accessibles, telles que la rugosité de surface. Le principal inconvénient de cette méthode est le temps de calcul nécessaire pour simuler un processus de gravure complet, dû au traitement particule par particule.

La dernière approche dont nous allons parler est l'approche dite "Monte-Carlo Cellulaire", qui constitue en quelque mesure un compromis entre les méthodes particulaires et les méthodes analytiques [211]. Cette méthode exploite les flux et distributions énergétiques et angulaires des ions en sortie de gaine pour résoudre les interactions plasma-surface. Cette approche repose sur la discrétisation d'une surface en cellules élémentaires de dimension variable (1-10nm typiquement). Ces cellules représentent un nombre fini d'atomes. On traite alors l'interaction entre plasma et surface comme une succession d'interactions entre un certain nombre de superpaticules et la surface discrétisée [194]. Les superparticules contiennent elles aussi un nombre fini d'atomes et leur nombre est dépendant du temps de gravure, du flux total des espèces du plasma sur la surface et de la surface considérée. Cette approche

a été développée pour la gravure cryogénique par Marcos *et al.* [212]. Pour le procédé Bosch, Moroz *et al.* [213], Volland *et al.* [214] et Le Dain *et al.* [215] ont présenté des travaux à ce sujet. Cette approche permet d'étudier des propriétés chimiques comme physiques ou géométriques des gravures. La force principale de cette approche est la possibilité de simuler une gravure complète. Il est en effet impossible par des méthodes de type dynamique moléculaire de simuler une gravure de plusieurs minutes sur des échelles de plusieurs microns en un temps raisonnable.

3.3.3 Modélisation multi-échelle

Dans les années 90, plusieurs outils de simulation complets de la gravure par plasma (Phase plasma, Phase plasma-Surface), capables de fournir des profils de gravure 2D voire 3D ont vu le jour. Les matériaux étudiés sont des matériaux courants de la microélectronique, Si [216, 217], SiO_2 [218], InP [219], $GaAs$ [220, 221]. Il existe principalement trois équipes travaillant sur la modélisation multi-échelle, l'équipe de Mark Kushner [222], l'équipe de Burkhard Volland [223] et l'équipe d'Ahmed Rhallabi [224]. Sur les travaux de Volland *et al.*, il faut noter qu'ils travaillent en collaboration avec Gogolides *et al.* [225] pour les modèles plasma et de gaine.La présence d'un modèle à part qui simule le transport des ions dans la gaine est propre à la modélisation cinétique 0D d'un plasma [226]. Les modèles 2D ou 3D du plasma possèdent des outils différents inclus dans le modèle plasma pour simuler l'impact de la gaine [227, 228]. Les plasmas chlorés ont été parmi les plus étudiés pour une modélisation multi-échelle [229–232]. La figure I.19 résume les différentes méthodes de modélisation de gravure par plasma utilisées.

3.4 Conclusion

La modélisation des plasmas en général et de la gravure par plasma en particulier est une bonne approche pour aider à la compréhension des phénomènes physiques qui se produisent lors d'une gravure. Il a déjà été démontré que la modélisation des plasmas est un outil utile pour optimiser la géomètrie des réacteurs [233]. Les interactions plasma-surface déjà simulées ont permis de mieux appréhender les interactions de l'oxygène avec les parois d'un réacteur [234]. La modélisation des plasmas révèle l'importance des espèces métastables dans le cas d'un plasma d'oxygène [160, 235]. Elle a mis à jour les connaissances sur le schéma de dissociation du C_4F_8 [236] ou l'électronégativité du C_4F_8 [237]. Elle a mis en évidence l'impact de l'ajout d'O_2 sur la production de fluor atomique dans un plasma de SF_6 [158]. La modélisation multi-échelle permet de lier ces deux aspects, pour la gravure RIE (Reactive Ion Etching) ou IBE (Ion Beam Etching) du SiO_2 par un plasma de CF_4 [238]. L'importance du N_2 sur la gravure de l'InP par un plasma $Cl_2/Ar/N_2$ [239] a été mis en évidence par cette approche. Ishschuk *et al.* ont montré l'importance des effets de charge sur le phénomène de notching [240].

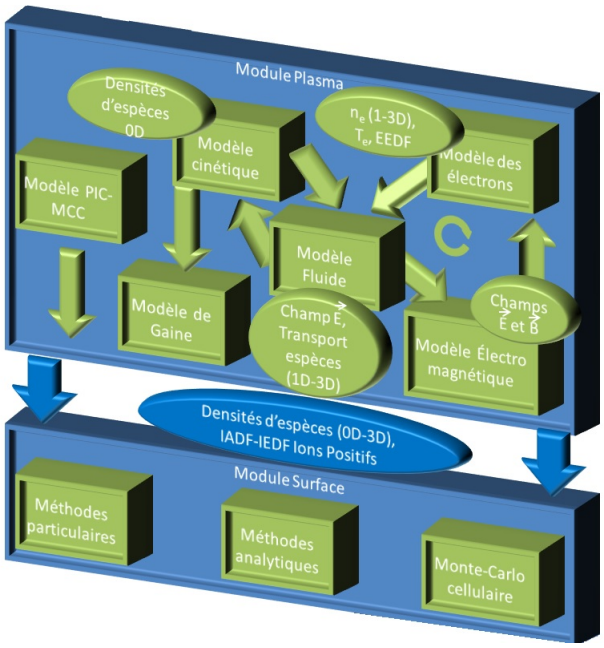


FIG. I.19: Schéma descriptif des liens existants entre différents types de modèles plasma et gaine, représentation de l'approche multi-échelle. (NB : I[A-E]DF=Fonction de Distribution [Angulaire-Énergétique] des Ions, EEDF=Fonction de Distribution Énergétique des Électrons)

4 Conclusion

Les plasmas froids sont une branche à part entière de l'industrie, en particulier en microélectronique. Le champ d'étude des plasmas est vaste. Il comprend l'étude interactions atome par atome suivant des méthodes de type ab-initio [241] aux études sur les plasmas de fusion [242]. Dans le cadre plus spécifique de la gravure de matériaux par plasmas, le champ d'étude démarré avec le délaquage par plasma s'étend aujourd'hui à l'Atomic Layer Etching (ALE). La chimie $C_4F_8/O_2/Ar$ est alors privilégiée pour graver un grand nombre de matériaux, Si [243], SiO_2 [244] pour l'ALE, nitrures et oxydes pour d'autres gravures [245]. Bien que les gravures profondes soient utilisées depuis 2 à 3 décennies, les phénomènes qui les régissent ne sont pas totalement connus ni maîtrisés, pour la gravure cryogénique [246] ou la gravure par procédé Bosch [247]. Pour améliorer cette connaissance il est possible de recourir à diverses techniques expérimentales. Les analyses de plasma ont mis en évidence la recombinaison de l'oxygène en surface par exemple [248–250]. L'analyse de surface par XPS a montré l'effet de la température du substrat sur la composition chimique [239]. D'un autre côté les techniques d'imagerie permirent à Figueroa *et al.* de régler l'angle des flancs d'une tranchée en modifiant la composition d'un plasma de SF_6/O_2 [251]. La modélisation d'une gravure par plasma peut servir à l'étude des défauts induits par la gravure [252], à l'analyse des contraintes subies par un substrat [253] lors d'une gravure, à l'impact des parois du réacteur sur les gravures [254]. Toutes ces techniques combinées permettent un développement de nos connaissances. Il est donc important de ne pas négliger l'un ou l'autre aspect

lors d'une étude sur la gravure par plasma. C'est pourquoi lors de cette thèse nous associerons les résultats du modèle aux mesures expérimentales, dans le but à la fois de régler notre outil de simulation et de développer une connaissance approfondie des interactions plasma-surface par procédé Bosch.

Bibliographie

[1] J. Bardeen and W. H. Brattain, Physical Review **74**, 230 (1948).

[2] J. Kilby, IEEE Trans. elec. devices **23**, 648 (1976).

[3] Y. Peide, IEEE Spectrum **53**, 40 (2016).

[4] P. Siffert, E. Krimmel, M. Jurisch, H. Jacob, and T. Flade, *Silicon : Supplementing Silicon: the Compound Semiconductors* (2004), ISBN 978-3-642-07356-4.

[5] T. Li, M. Mastro, and A. . Dadgar, *III V compound semiconductors: integration with silicon based microelectronics* (CRC Press, 2010), ISBN 9781439815229.

[6] J. A. del Alamo, Nature **479**, 317 (2011).

[7] G. Y. Krasnikov and O. M. Orlov, Rossiiskie nanotekhnologii **3**, 502 (2008).

[8] J. Gierak, A. Madouri, A. L. Biance, E. Bourhis, G. Patriarche, C. C.Ulysse, D. Lucot, X. Lafosse, L. Auvray, L. Bruchhaus, *et al.*, Micro. Engn. **84**, 779 (2007).

[9] M. Schvartzman and S. J. Wind, Nano Lett. **9**, 3629 (2009).

[10] E. D. Kurniawan, H. Yang, C.-C. Lin, and Y.-C. Wua, Microelectron. Reliab. **83**, 254 (2017).

[11] J. W. Coburn and H. F. Winters, J. Appl. Phys. **50**, 3189 (1979).

[12] J. L. Reynolds, A. R. Neureuther, and W. G. Oldham, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1772 (1979).

[13] H. Gokan, S. Esho, and Y. Ohnishi, J. Electrochem. Soc. **130**, 143 (1983).

[14] P. J. Holmes and J. E. Snell, Microelectronics Reliability **5**, 337 (1966).

[15] R. Hays and C. Rhee, *Etch stop for koh anisotropic etch*, patent no. US3721593A (1971).

[16] C. Edwin, L. Hooker, and D. W. Tomes, *Silicon dioxide etch rate control by controlled additions of p' 2'o' 5 'and b' 2'o' 3'*, patent no. US3913126A (1973).

[17] K. E. Bean, Electron Devices, IEEE Transactions on **25**(10), 1185 (1978).

[18] J. W. Coburn and H. F. Winters, J. Vac. Sci. Technol. **16**(2), 391 (1979).

[19] I. Langmuir, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **14**(8), 627 (1928).

[20] T. Chevolleau, P. Y. Tessier, C. Cardinaud, and G. Turban, J. Vac. Sci. Technol. A (15), 2661 (1997).

[21] K. Hirobe, K. Kawamura, and K. Nojiri, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 594 (1987).

[22] T. D. Bestwick and G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1696 (1990).

[23] S. M. Irving, in *ECS National Meeting Book of Abstract* (1967).

[24] S. M. Irving, Kodak Photoresist Seminar Proceedings **II**, 26 (1968).

[25] S. M. Irving, Solid State Technology **14**, 47 (1971).

[26] J. R. Sheats, Solid State Technology p. 79 (1989).

[27] H. J. Jeong, D. A. Markle, O. G., F. Pease, A. Greenville, and R. von Buneau, Solid State Technology. p. 39 (1994).

[28] R. F. W. Pease, Contemporary Physics **22**, 265 (1981).

[29] M. P. Lepselter, Bell Syst. Tech. J. **45**, 233 (1966).

[30] A. Pimpin and W. Werayut Srituravanich, Eng. J. **16**, 38 (2012).

[31] E. A. Ogryzlo, D. E. Ibbotson, D. L. Flamm, and J. A. Mucha, J. Appl. Phys. **67**, 3115 (1990).

[32] Z. H. Walker and E. A. Ogryzlo, J. Appl. Phys. **69**, 2635 (1991).

[33] D. L. Flamm, V. M. Donnelly, and M. J. A., J. Appl. Phys. **52**, 3633 (1981).

[34] W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, *Handbook of Chemistry and Physics 97th Edition* (CRC Press, 2016), 97th ed., ISBN 978-1498754286.

[35] J. W. Coburn, H. F. Winters, and T. J. Chuang, J. Appl. Phys. **48**, 3532 (1977).

[36] C. J. Mogab, A. C. Adams, and D. L. Flamm, J. Appl. Phys. **48**, 3796 (1978).

[37] V. M. Donnelly and A. Kornblit, J. Vac. Sci. Technol. A **31**, 050825 (2013).

[38] G. S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, and O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 333 (1994).

[39] M. Schaepkens, T. E. F. M. Standaert, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, and J. Cook, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 26 (1999).

[40] H. Abe, Y. Sonobe, and T. Enomoto, Japan. J. Appl. Phys. **12**, 154 (1973).

[41] R. A. H. Heinecke, Solid State Electron. **18**, 1146 (1975).

[42] R. A. H. Heinecke, Solid State Electron. **19**, 1039 (1976).

[43] N. R. Rueger, M. F. Doemling, M. Schaepkens, J. J. Beulens, T. E. F. M. Standaert, and G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 2492 (1999).

[44] Y. Horiike, T. Tanaka, M. Nakano, S. Iseda, H. Sakaue, A. Nagata, H. Shindo, S. Miyazaki, and H. m;, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1844 (1990).

[45] H. Sakaue, S. Iseda, K. Asami, J. Yamamote, M. Hirose, and Y. Horiike, Japan. J. Appl. Phys **29**(11), 2648 (1990).

[46] J. Yamamoto, T. Kawasaki, H. Sakaue, S. S., and Y. Horiike, Thin Solid Films **225**, 124 (1993).

[47] A. T. Bell and J. R. Jollahan, *Techniques and applications of plasma chemistry* (1974).

[48] Y. Horiike, H. Hashimoto, K. Asami, J. Yamamoto, Y. Todokoro, H. Sakaue, S. Shingubara, and H. Shindo, Microelectronic Engineering **13**, 417 (1991).

[49] H. Boyd and M. Tang, Solid State Technol **4**, 133 (1979).

[50] V. M. Donnelly and D. L. Flamm, J. Appl. Phys **51**, 5273 (1980).

[51] J. J. Wagner and W. W. Brandt, in *Fourth International Symposium on Plasma Chemistry, Zurich* (1979), p. 120.

[52] J. J. Wagner and W. W. Brandt, Plasma Chem. Plasma Process. **1**(2), 201 (1981).

[53] R. d'Agostino and D. L. Flamm, J. Appl. Phys. **52**, 162 (1981).

[54] C. L. H. J. B. H. N. Deslauriers, Jean S. (Bromont, *Reactive ion etching of tantalum and silicon*, patent no. 4472237 (1984).

[55] L. L. Tezani, H. S. Pessoa, R. S. Maciel, and G. Petraconi, Vacuum **106**, 64 (2014).

[56] K. M. Eisele, J. Electrochem. Soc **128**, 123 (1981).

[57] V. M. Donnelly, J. Vac. Sci. Technol. A **35**, 05C202 (2017).

[58] S. Tachi, K. Tsujimoto, and S. Okudaira, Applied Physics Letters **52**, 616 (1988).

[59] S. Aachboun, P. Ranson, and M. Hilbert, C.and Boufnichel, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 1848 (2000).

[60] A. F. Isakovic, K. Evans-Lutterodt, D. Elliott, A. Stein, and J. B. Warren, J. Vac. Sci. Technol. A **26**, 1182 (2008).

[61] R. Dussart, M. Boufnichel, G. Marcos, P. Lefaucheux, A. Basillais, R. Benoit, T. Tillocher, X. Mellhaoui, , and P. Estrade-Szwarckopf, H Ranson, J. Micromech. Microeng. **14**, 190 (2004).

[62] M. Boufnichel, S. Aachboun, F. Grangeon, P. Lefaucheux, and P. Ranson, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 1508 (2002).

[63] F. Laermer and A. Schilp, *Method of anisotropically etching silicon*, German patent no. German patent no : 5,501,893 (March 1996).

[64] P. K. Chowdhury, K. V. S. R. Rao, and J. P. Mittal, J. Phys. Chem. **92**(1), 102 (1988).

[65] D. W. van Krevelen and K. te Nijenhuis, *Properties of polymer* (2008), 4th ed., ISBN 978-0-08-054819-7.

[66] H. V. Jansen, M. J. D. Boer, S. Unnikrishnan, M. C. Louwerse, and M. C. Elwenspoek, Journal of Micromechanics and Microengineering (3) (2009).

[67] M. A. Blauw, T. Zijlstra, and E. van der Drift, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 2930 (2001).

[68] M. J. Walker, Proceedings MEMS Design, Fabrication, Characterization and Packaging (4407) (2001).

[69] D. R. Boris, R. F. Fernsler, and S. G. Walton, Plasma Sources Sci. Technol. **24**, 025032 (2015).

[70] D. Lee and N. Hershkowitz, J. Appl. Phys. **14**, 033507 (2007).

[71] J. W. Coburn and M. Chen, J. Appl. Phys. **51**, 3134 (1980).

[72] U. Fantz, Plasma Sources Sci. Technol. **15**, 137 (2006).

[73] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules* (1989), 2nd ed., ISBN 978-0894642685.

[74] G. Herzberg, *Molecular Spectra & Molecular Structure : Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (1991), 2nd ed.

[75] B. S. Middleditch, *Practical Mass Spectrometry* (Plenum Press, New York, 1979), ISBN 0-306-40230-0.

[76] T. E. F. M. Standaert, P. J. Matsuo, S. D. Allen, G. S. Oehrlein, and T. J. Dalton, J. Vac. Sci. Technol, A **17**, 741 (1999).

[77] V. Raballand, G. Cartry, and C. Cardinaud, J. Appl. Phys. **102**, 063306 (2007).

[78] H. Rhee, H. M. Lee, Y. M. Namkoung, C. K. Kim, H. Chae, and Y. W. Kim, J. Vac. Sci. Technol. B **27**, 33 (2009).

[79] J. H. Linn and W. E. Swartz Jr, Spectroscopy Letters **18**, 335 (1985).

[80] D. C. Gray, I. Tepermeister, and H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1243 (1993).

[81] S. Bouchoule, L. Vallier, G. Patriarche, T. Chevolleau, and C. C., J. Vac. Sci. Technol. A **30**, 031301 (2012).

[82] M. A. Hartney, H. D. W., and D. S. Soane, J. Vac. Sci. Technol. B **7**, 1 (1989).

[83] L. J. Gerenser, J. Adhes. Sci. Technol. **7**, 1019 (1993).

[84] H. Nagai, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori, and T. Goto, J. Appl. Phys. **91**, 2615 (2002).

[85] N. Vandencasteele, D. Merche, and F. Reniers, Surf. Interf. Anal. **38**, 526 (2006).

[86] A. B. Christie, J. Lee, I. Sutherland, and J. M. Walls, Applications of Surface Science **15**, 224 (1983).

[87] R. M. France and M. D. Short, Langmuir **14**, 4827 (1998).

[88] K. Miyata, M. Hori, and T. Goto, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 2083 (1996).

[89] S. Kawamura, M. Itano, H. Aoyama, K. Shibahara, S. Yokoyama, and M. Hirose, Japan. J. Appl. Phys **42**, 5759 (2003).

[90] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, and R. dAgostino, Plasma Processes and Polymers **1**, 164 (2004).

[91] M. R. Mannaert, G. andBaklanov, Q. T. Le, Y. Travaly, W. Boullart, S. Vanhaelemeersch, and A. M. Jonas, J. Vac. Sci. Technol. B **23**, 2198 (2005).

[92] Y. Kim, K.-J. Kim, and Y. Lee, Surf. Coat. Tech. **203**, 2129 (2009).

[93] J. Lee, K.-J. Kim, and Y. Lee, Journal of Surface Analysis **17**, 269 (2011).

[94] N. Layadi, V. M. Donnelly, J. T. C. Lee, and F. P. Klemens, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 604 (1997).

[95] H. L. Maynard, N. Layadi, and J. T. C. Lee, Thin Solid Films **313-314**, 398 (1998).

[96] L. Rolland, C. Vallee, M.-C. Peignon, and C. Cardinaud, Appl. Surf. Sci. **164**, 147 (2000).

[97] C. Vallée, A. Granier, K. Aumeilea, C. Cardinaud, A. Goullet, N. Coulomb, and G. Turban, Appl. Surf. Sci. **138-139**, 57 (2000).

[98] M. Reiche, U. Gosele, and M. Wiegand, Cryst. Res. Technol. **35**, 807 (2000).

[99] H. Anderson, J. Merson, and R. Light, IEEE Trans. Plasma. Sci. **14**, 156 (1986).

[100] C. Lee and M. Lieberman, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 368 (1995).

[101] L. Lallement, A. Rhallabi, C. Cardinaud, M. Peignon-Fernandez, and L. Alves, Plasma Sources Sci. Technol. **18**, 025001 (2009).

[102] W. Van Gaens and A. Bogaerts, J. Phys. D Appl. Phys. **46**, 275201 (2013).

[103] J.-P. Boeuf, Phys. Rev. A **36**, 2782 (1987).

[104] D. B. Graves, J. Appl. Phys. **62**(1), 88 (1987).

[105] K. Okazaki, T. Makabe, and Y. Yamaguchi, Applied Physics Letters **54**(18), 1742 (1989).

[106] R. A. Stewart, P. Vitello, and D. Graves, Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **12**(1), 478 (1994).

[107] D. Herrebout, A. Bogaerts, M. Yan, R. Gijbels, W. Goedheer, and E. Dekempeneer, J. Appl. Phys. **90**, 570 (2001).

[108] H. C. Kim, F. Isa, S. S. Yang, R.-R. M., and J. K. Lee, J. Phys. D Appl. Phys. **38**, R283 (2005).

[109] J. P. Boeuf and E. Marode, J. Phys. D Appl. Phys. **15**, 2169 (1982).

[110] Y. Weng and M. Kushner, Phys. Rev. A **42**, 6192 (1990).

[111] A. Bogaerts and R. Gijbels, Phys. Rev. A **52**, 3743 (1995).

[112] A. Bogaerts, M. van Straaten, and R. Gijbels, Spectrochim. Acta B **50**, 179 (1995).

[113] V. Vahedi and M. Surendra, Comp. Phys. Comm. **87**(1-2), 179 (1995).

[114] K. M.J, JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS (42) (2009).

[115] L. Lallement, *Gravure en plasmas denses fluores de verres de silice pour l elaboration de dispositifs microfluidiques. Etude experimentale et modelisation.*, Ph.D. thesis, University of Nantes (2009).

[116] A. Pateau, *Simulation multi-échelle de la gravure profonde du silicium par procédé bosch* (2014).

[117] L. Boltzmann, Annalen der physik **241**, 430 (1878).

[118] M. Yousfi, G. Zissis, A. Alkaa, and J. J. Damelincourt, Phys. Rev. A **42**, 978 (1990).

[119] M. Yousfi, A. Himoudi, and A. Gaouar, Phys. Rev. A **46**, 7889 (1992).

[120] F. J. McCormack, Phys. Rev. **178**, 319 (1969).

[121] S. I. Sandler, AIP Conference Proceedings **11**(1), 203 (1973).

[122] G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford, Plasma Sources Sci. Technol. **14**, 722 (2005).

[123] V. Golant, A. Zhilinski, and I. Sakharov, *Fundamentals of plasma physics* (John Wiley & Sons, 1980).

[124] D. Bose, T. R. Govindan, and M. Meyyappan, J. Electrochem. Soc. **146**(7), 2705http://jes.ecsdl.org/content/146/7/2705.full.pdf+html.

[125] Y. Weng and M. Kushner, J. Appl. Phys. **72**(1), 33 (1992).

[126] T. Makabe, N. Nakano, and Y. Yamaguchi, Phys. Rev. A **45**, 2520 (1992).

[127] C. K. Birdsall, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**(2), 65 (1991).

[128] C. K. Birdsall and A. B. Langdon, *Plasma Physics via Computer Simulation* (New York : McGraw-Hill, 1985).

[129] J. K. Haviland, *Methods inComputational Physics*, vol. 4 (B. Alder, S. Fernbach, and M. Rotenberg, 1965).

[130] G. A. Bird, Phys. Fluids **13**, 2676 (1970).

[131] G. A. Bird, AIAA Journal **8**, 1998 (1970).

[132] C. Borgnakke and P. S. Larsen, J. Comput. Phys. **18**, 405 (1975).

[133] A. B. Langdon and C. K. Birdsall, Phys. Fluids **13**, 2115 (1970).

[134] T. Takizuka and H. Abe, J. Comput. Phys. **25**, 205 (1977).

[135] K. Nanbu, Japan. J. Appl. Phys. **33**, 4752 (1994).

[136] D. S. Lemons, D. Winske, W. Daughton, and B. Albright, J. Comput. Phys. **228**, 1391 (2009).

[137] V. Vahedi and G. DiPeso, J. Comput. Phys. **131**, 149 (1997).

[138] Z. Kanzari, *Modelisation et simulation numerique d'un plasma helicon*, Ph.D. thesis (1997).

[139] V. Vahedi, G. DiPeso, C. K. Birdsall, L. M. A., and T. D. Rognlien, Plasma Sources Sci. Technol. **2**, 261 (1993).

[140] M. Surendra and M. Dalvie, Phys. Rev. E **48**, 2914 (1993).

[141] K. Radouane, B. Despax, M. Yousfi, J. P. Couderc, E. Klusman, H. Meyer, R. Schulz, and S. J., J. Appl. Phys. **90**, 4346 (2001).

[142] D. Benyoucef, M. Yousfi, B. Belmadani, and A. Settaouti, IEEE Trans. Plasma Sci. **38**, 902 (2010).

[143] D. Benyoucef and M. Yousfi, Phys. Plasmas **22**, 013510 (2015).

[144] V. V. Serikov, S. Kawamoto, and K. Nanbu, IEEE T. Plasma Sci. **27**, 1389 (1999).

[145] R. Bird, W. Stewart, and E. Lightfoot, *Transport Phenomena* (Wiley, 1976, pp511), ISBN 978-0470115398.

[146] G. A. Bird, *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows* (Oxford Engineering Science Series, 1994), 2nd ed., ISBN 978-0198561958.

[147] S. W. Hockney and J. W. Eastwood, *Computer Simulation using Particles* (New York : McGraw-Hill, 1981).

[148] S. Mattei, K. Nishida, M. Onai, J. Lettry, M. Q. Tran, and A. Hatayama, J. Comput. Phys. **350**, 891 (2017).

[149] A. Rhallabi and Y. Catherine, IEEE Trans. Plasma. Sci. **19**(2), 270 (1991).

[150] R. Chanson, *Gravure de l InP par plasma ICP chlore et HBr/Ar : Modelisation multiechelle et analyse XPS*, Ph.D. thesis, University of Nantes (2012).

[151] R. N. Franklin, *Plasma phenomena in gas discharges* (Oxford and New York, Clarendon Press, 1976).

[152] P. Chabert and N. Braithwaite, *Physics of Radio-Frequency Plasma* (Cambridge University Press, 2011), ISBN 978-0-521-76300-4.

[153] J. A. Bittencourt, *Fundamentals of Plasma Physics* (2013).

[154] K. Ryan and I. Plumb, Plasma Chem. Plasma Process. **6**(3), 231 (1986).

[155] D. Edelson and D. Flamm, J. Appl. Phys. **56**(5), 1522 (1984).

[156] I. Plumb and K. Ryan, Plasma Chem. Plasma Process. **6**(3), 205 (1986).

[157] K. Ryan and I. Plumb, Plasma Chem. Plasma Process. **10**, 207 (1990).

[158] A. Pateau, A. Rhallabi, M. C. Fernandez, M. Boufnichel, and F. Roqueta, J. Vac. Sci. Technol. A **32**, 021303 (2014).

[159] J. Gudmundsson, A. Marakhtanov, K. Patel, V. Gopinath, and M. Lieberman, Journal of Physics D (Applied Physics) **33**, 1323 (2000).

[160] J. T. Gudmundsson., I. G. Kouznetsov, K. K. Patel, and M. A. Lieberman, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 1100 (2001).

[161] J. Gudmundsson, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 328 (2002).

[162] G. Kokkoris, A. Panagiotopoulos, A. Goodyear, M. Cooke, and E. Gogolides, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 055209 (2009).

[163] G. Kokkoris, A. Goodyear, M. Cooke, and E. Gogolides, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**(19), 195211 (2008).

[164] Y. Haidar, A. Pateau, A. Rhallabi, M. C. Fernandez, A. Mokrani, F. Taher, F. Roqueta, and M. Boufnichel, Plasma Sources Sci. Technol. **23**, 065037 (2014).

[165] G. Font, W. Morgan, and G. Mennenga, J. Appl. Phys. **91**(6), 3530 (2002).

[166] A. Pateau, A. Rhallabi, M. Fernandez, M. Boufnichel, and F. Roqueta, Journal of Applied. Sci. And. Research. **1**, 79 (2013).

[167] G. M. W. van Dijk, J. Kroesen and A. Bogaerts, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 190301 (2009).

[168] T. M. Mayer and R. A. Barker, J. Vac. Sci. Technol. **21**, 757 (1982).

[169] E. Zawaideh and N. S. Kim, J. Appl. Phys. **62**, 2498 (1987).

[170] E. Zawaideh and N. S. Kim, J. Appl. Phys. **64**, 4199 (1988).

[171] E. Zawaideh and N. S. Kim, J. Appl. Phys. **66**, 1113 (1989).

[172] E. S. G. Shaqfeh and C. W. Jurgensen, J. Appl. Phys. **66**(10), 4664 (1989).

[173] D. Adalsteinsson and J. A. Sethian, J. Comput. Phys. **118**, 269 (1995).

[174] D. Adalsteinsson and J. A. Sethian, J. Comput. Phys. **120**, 128 (1995).

[175] D. Adalsteinsson and J. A. Sethian, J. Comput. Phys. **122**, 348 (1995).

[176] D. Adalsteinsson and J. A. Sethian, J. Comput. Phys. **138**, 193 (1997).

[177] Y. Haidar, *Modélisation complète de la gravure profonde de silicium par procédé cryogénique à base de plasma SF6/O2/Ar*, Ph.D. thesis (2016).

[178] A. Jenichen and C. Engler, J. Phys. Chem. B **105**, 1956 (2001).

[179] A. Jenichen and C. Engler, Surf. Sci. **561**, 171 (2004).

[180] J. A. Sethian, Acta Numer. **5**, 309 (1996).

[181] D. Adalsteinsson and J. A. Sethian, J. Comput. Phys. **148**, 2 (1999).

[182] W. Guo and H. H. Sawin, J. Phys. D. Appl. Phys. **42**(19), 194014 (2009).

[183] O. Ertl and S. Selberherr, Microelectronic Engineering **87**, 20 (2010).

[184] Y. H. Im, Y. B. Hahn, and S. J. Pearton, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 701 (2001).

[185] B. Radjenovic, J. K. Lee, and M. Radmilovic-Radjenovic, Comput. Phys. Commun. **174**, 127 (2006).

[186] B. Radjenovic, M. Radmilovic-Radjenovic, and M. Mitric, Sensors **10**, 4950 (2010).

[187] W. G. Oldham, A. R. Neureuther, C. Sung, R. J. L., and S. N. Nandgaonkar, IEEE Trans. Elec. Devices **27**, 1455 (1980).

[188] T. Kunikiyo, M. Fujinaga, and M. Kotani, *Topography simulation method*, patent no. US5067101A (1991).

[189] S. Hamaguchi, M. Dalvie, R. T. Farouki, and S. Sethuraman, J. Appl. Phys. **74**, 5172 (1993).

[190] R. Zhou, H. Zhang, Y. Hao, and Y. Wang, J. Micromech. Microeng. **14**, 851 (2004).

[191] A. Rhallabi, L. Houlet, and G. Turban, J. Vac. Sci. Technol, A **18**, 1366 (2000).

[192] K. Ono and M. Tuda, Thin Solid Films **374**, 208 (2000).

[193] J. P. McVittie, R. J. C., A. J. Bariya, M. M. IslamRaja;, S. Cheng;, L. Y. Ravi, and K. C. Saraswat, in *Proc. SPIE 1392, Advanced Techniques for Integrated Circuit Processing* (1991).

[194] A. Rhallabi, *Modelisation cinetique d un plasma de methane pour le depot de couches minces de carbone hydrogene*, Ph.D. thesis, University of Nantes (1992).

[195] M. Gaillard, A. Rhallabi, L. Elmonser, A. Talneau, F. Pommereau, P. Pagnod-Rossiaux, and N. Bouadma, J. Vac. Sci. Technol. A **23**, 256 (2005).

[196] S. Hamaguchi and M. Dalvie, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 2745 (1994).

[197] H. M. Urbassek, Sputtering by Particle Bombardment, R Behrisch and W Eckstein p. 118 (2007).

[198] D. B. Graves and P. Brault, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 194011 (2009).

[199] F. H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. Lett. **62**, 2144 (1989).

[200] T. A. Weber and F. H. Stillinger, J. Chem. Phys. **92**, 6239 (1990).

[201] F. Gou, A. W. Kleyn, and M. A. Gleeson, Int. Rev. Phys. Chem. **27**, 229 (2008).

[202] M. E. Barone, *Atomistic simulations of plasma surface interactions*, Ph.D. thesis (1995).

[203] D. W. Humbird, *Computational studies of plasma surface interactions*, Ph.D. thesis (2004).

[204] J. J. Vegh, *Molecular dynamics simulations of plasma–surface interactions*, Ph.D. thesis (2007).

[205] C. F. Abrams and D. B. Graves, J. Appl. Phys. **86**, 5938 (1999).

[206] C. F. Abrams and D. B. Graves, J. Appl. Phys. **88**, 3734 (2000).

[207] S. Hamaguchi and H. Ohta, Vacuum **66**, 189 (2002).

[208] D. Humbird and D. B. Graves, J. Appl. Phys. **96**, 65 (2004).

[209] A. Rhallabi, R. Chanson, J. P. Landesman, C. Cardinaud, and M.-C. Fernandez, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **53**, 33606 (2011).

[210] L. Houlet, A. Rhallabi, and G. Turban, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **6**, 273 (1999).

[211] S.-Q. Zhang, Z.-L. Dai, Y.-H. Song, and Y.-N. Wang, Vacuum (2014).

[212] G. Marcos, A. Rhallabi, and P. Ranson, J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 1912 (2004).

[213] P. Moroz and D. J. Moroz, J. Phys. Conf. Ser. **550**, 012030 (2014).

[214] B. E. Volland, *Profile simulations of gas chopping etching processes - Model development and comparison with experiments,*, Ph.D. thesis (2004).

[215] G. Le Dain, A. Rhallabi, M.-C. Fernandez, M. Boufnichel, and F. Roqueta, J. Vac. Sci. Technol. A **35**, 03E113 (2017).

[216] R. J. Hoekstra, M. J. Kushner, V. Sukharev, and P. Schoenborn, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 2102 (1998).

[217] G. Marcos, *Simulation numerique par methode Monte Carlo de la gravure du silicium en plasma fluore. Etude du role de l oxygene dans la passivation. Comparaison avec des resultats experimentaux.*, Ph.D. thesis, University of Nantes (2002).

[218] S. A. and K. M.J, Journal of Vacuum Science and Technology A (1242) (2004).

[219] R. Chanson, R. Rhallabi, M. Fernandez, and C. Cardinaud, Plamsa Processes and Polymers (10) (2012).

[220] A. Rhallabi, M. Gaillard, L. Elmonser, G. Marcos, A. Talneau, F. Pommereau, P. Pagnod-Rossiaux, J. P. Landesman, and N. Bouadma, J. Vac. Sci. Technol. B **23**, 1984 (2005).

[221] L. Elmonser, A. Rhallabi, M. Gaillard, J. P. Landesman, A. Talneau, F. Pommereau, and N. Bouadma, J. Vac. Sci. Technol, A **25**, 126 (2007).

[222] S. H. Song, *Control of plasma kinetics for microelectronics fabrication*, Ph.D. thesis (2014).

[223] V. Ishchuk, B. E. Volland, and I. Rangelow, Microsystem Technologies **20**, 1791 (2014).

[224] G. Le Dain, A. Rhallabi, C. Cardinaud, A. Girard, M.-C. Fernandez, M. Boufnichel, and F. Roqueta, J. Vac. Sci. Technol. A **36**, 03E109 (2018).

[225] M. Hauguth, B. E. Volland, V. Ishchuk, D. Dressler, T. Danz, I. W. Rangelow, K. G., E. Gogolides, G. A., and M. Cooke, Microelectron. Eng. **86**, 976 (2009).

[226] H. Y. Zhang, C. Ye, C. G. Jin, M. Z. Wu, Y. Y. Wang, Z. Zhang, T. Y. Huang, Y. Yang, H. J. He, L. J. Zhuge, *et al.*, Applied Surface Science **311**, 117 (2014).

[227] D. Zhang, S. Rauf, T. G. Sparks, and P. L. G. Ventzek, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 828 (2003).

[228] Y. Zhang, M. J. Kushner, S. Sriraman, A. Marakhtanov, A. Holland, and A. Paterson, J. Vac. Sci. Technol. A **33**, 031302 (2015).

[229] M. E. Barone and D. B. Graves, J. Appl. Phys. **78**, 6604 (1995).

[230] J. P. Chang, A. P. Mahorowala, and H. H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 217 (1998).

[231] W. Jin, S. A. Vitale, and H. H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 2106 (2002).

[232] R. Chanson, A. Rhallabi, M. C. Fernandez, C. Cardinaud, S. Bouchoule, L. Gatilova, and A. Talneau, IEEE Trans. Plasma Sci. **40**, 959 (2012).

[233] D. B. Graves and M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 152 (2003).

[234] A. R. Gibson, M. Foucher, D. Marinov, P. Chabert, T. Gans, M. J. Kushner, and J.-P. Booth, Plasma Phys. Contr. F. **59**, 024004 (2017).

[235] J. T. Gudmundsson, J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, 2073 (2004).

[236] A. Vasenkov, X. Li, G. Oehrlein, and M. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 511 (2004).

[237] S. X. Zhao, Y. R. Zhang, F. Gao, Y. N. Wang, and A. Bogaerts, J. Appl. Phys. **118**, 033301 (2015).

[238] E. Gogolides, P. Vauvert, A. Rhallabi, and G. Turban, Microelec. Eng. **41/42**, 391 (1998).

[239] R. Chanson, S. Bouchoule, C. Cardinaud, C. Petit-Etienne, E. Cambril, A. Rhallabi, . Guilet, and E. Blanquet, J. Vac. Sci. Technol. B **32**, 011219. (2014).

[240] V. Ishchuk, B. E. Volland, M. Hauguth, M. Cooke, and I. W. Rangelow, J. Appl. Phys. **112**, 084308 (2012).

[241] G. H. Jeong, A. A. Farajian, R. Hatakeyama, T. Hirata, T. Yaguchi, K. Tohji, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B **68**, 075410 (2003).

[242] T. H. Rider, Phys. Plasmas **4**, 1039 (1997).

[243] D. Metzler, C. Li, S. Engelmann, R. L. Bruce, E. A. Joseph, and G. S. Oehrlein, J. Chem. Phys. **146**, 052801 (2017).

[244] D. Metzler, S. Engelmann, R. L. Bruce, E. A. Joseph, and G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A **32**, 020603 (2014).

[245] G. Garozzo, S. Colombo, S. F. Lombardo, and A. L. Magna, IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing **28**, 337 (2015).

[246] S. Tinck, T. Tillocher, V. Georgieva, R. Dussart, E. Neyts, and A. Bogaerts, Plasma Processes and Polymers **14** (2017).

[247] N. Ranganathan, D. Y. Lee, L. Youhe, G. Q. Lo, K. Prasad, and K. L. Pey, IEEE Trans. On Comp. Pack. and Manufac. Technol. **1**, 1497 (2011).

[248] G. Cartry, L. Magne, , and G. Cernogora, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**(11), 1303 (2000).

[249] P. Macko, P. Veis, and G. Cernogora, Plasma Sources Science and Technology **13**(2), 251 (2004).

[250] G. Cartry, X. Duten, and A. Rousseau, Plasma Sources Sci. Technol. **15**, 479 (2006).

[251] R. F. Figueroa and S. Spiesshoefer, J. Vac. Sci. Technol. B **23**, 2226 (2005).

[252] K. Eriguchi, J. Phys. D Appl. Phys. **50**, 333001 (2017).

[253] L. Filipovic, R. Lacerda de Orio, and S. Selberherr, in *Conference: 2014 15th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE)* (2014).

[254] M. Kawakami, J. Vac. Sci. Technol. A **34**, 040603 (2016).

Chapitre II

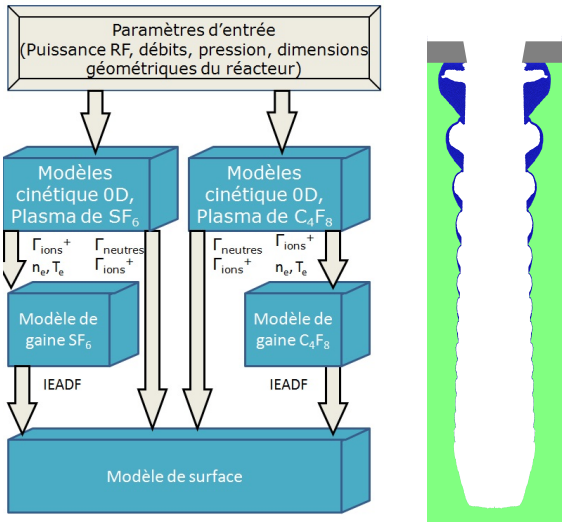
Modélisation

1 Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent qu'il existe plusieurs approches qui permettent de modéliser le comportement d'un plasma et les interactions plasma-surface. Pour simuler un procédé complet de gravure par plasma, il est nécessaire de développer des modèles de décharge plasma pour quantifier les densités et les flux d'espèces participant au processus de gravure. Ces derniers seront injectés dans le modèle de surface comme des paramètres d'entrée.
Cette utilisation de plusieurs modèles constitue ce que nous nommons une approche multi-échelle. Notre simulateur est issu des travaux d'Amand Pateau [1] et l'approche multi-échelle est étudiée depuis plusieurs années par Rhallabi *et al.* [2, 3]. Notre simulateur se présente comme indiqué sur le schéma II.1-a.
Les données de sortie finales sont fournies par le modèle de surface. La première partie de ces données est consituée des profils de gravure (figure II.1-b). L'autre partie est un ensemble de données statistiques sur la composition chimique de la surface, le nombre de supersites gravés, la vitesse de gravure par pulse. Afin de créer un outil sous forme de boîte noire, qui fournit ces profils de gravure avec un minium de manipulations pour l'utilisateur, une interface graphique dénommée PETSI (Plasma ETching Simulation Interface) a été développée. Cette interface permet à l'utilisateur, une fois les paramètres d'entrée (figure II.1-a) renseignés, d'avoir accès directement aux données du modèle de surface en fin de simulation (il est aussi possible de consulter certains résultats des modèles cinétiques et de gaine). Les cinétiques complexes des plasmas impliqués dans le procédé Bosch (SF_6 et C_4F_8 initialement) impliquent un schéma réactionnel détaillé. Ce chapitre a donc pour objectif de fournir le plus d'informations pertinentes sur les théories physiques sur lesquelles sont basés les modèles et les informations techniques et pratiques sur le fonctionnement de chacun des modèles.

2 Modèle cinétique

La première étape de modélisation d'un procédé de gravure du silicium par procédé Bosch est la modélisation cinétique des plasmas utilisés lors de ce procédé.



(a) (b)

FIG. II.1: (a) Schéma descriptif de notre approche multi-échelle, constitué de 5 modèles. Les modèles de gaine sont des modèles de type Monte-Carlo 3D et le modèle de surface est de type Monte-Carlo Cellulaire 2D. (b) Exemple d'un profil de gravure obtenu en sortie du modèle de surface.

Initialement, les plasmas utilisés lors du procédé Bosch sont le SF_6 et le C_4F_8 [4]. Toutefois, certains gaz peuvent être ajoutés à ces plasmas dans un but d'amélioration du procédé. Il est donc nécessaire de pouvoir prendre en compte l'ajout d'additifs aux plasmas de SF_6 et de C_4F_8. Les plasmas que nous modélisons sont :

- SF_6 pur [5];
- SF_6/Ar [5];
- $SF_6/O_2/Ar$ [6];
- C_4F_8 pur [7];
- C_4F_8/O_2 [8].

Il est aussi possible de modéliser un plasma d'O_2 pur ou d'Ar pur. Le schéma réactionnel d'O_2 pur a par ailleurs été revu et complété lors de cette thèse et a fait l'objet d'une étude expérimentale qui sera présentée au chapitre IV. De même pour les plasmas de C_4F_8 et de C_4F_8/O_2. Tous ces modèles sont basés sur les mêmes hypothèses physiques que nous allons présenter.

2.1 Paramètres fondamentaux du modèle cinétique

Les paramètres de sortie du modèle cinétique sont moyennés dans l'espace, ce modèle est donc 0D. D'un point de vue numérique, il est basé sur la résolution d'un système d'équations différentielles non linéaires de l'instant initial jusqu'à l'atteinte d'un état stationaire caractérisé par la stabilité des paramètres de sortie. Le plasma est supposé à la température ambiante ($300K$) lors de notre étude. Les densités d'espèces neutres et chargées sont obtenues par la résolution des équations de bilan de masse. Ces équations sont couplées à l'équation de neutralité qui reflète le

caractère électriquement neutre d'un plasma (autant de charges positives que négatives), exception faite de la gaine, une zone de charge d'espace étalée sur quelques millimètres par rapport à la surface. Cette équation sert à déterminer la densité électronique n_e. Ces deux équations sont couplées à l'équation du bilan de puissance qui évalue la température électronique T_e. Le système d'équations, ainsi fermé numériquement, utilise les conditions opératoires d'un réacteur (pression, puissance RF, débit, géométrie du réacteur) pour déterminer les densités d'espèces et la température électronique T_e. Les paramètres susceptibles de faire varier la précision des résultats du modèle sont :

- le nombre de réactions et d'espèces prises en compte,
- les sections efficaces des réactions (par extension, les coefficients associés aux réactions),
- les énergies seuils des réactions,
- les coefficients de collage et la théorie de la diffusion pour les réactions de surface.

Le cas de la température du gaz (SF_6,C_4F_8/O_2,...) est particulier. Son calcul et sa mesure sont difficiles. Toutes les conditions opératoires font varier cette température, pression, puissance, débit, gaz injecté, géométrie du réacteur, type de parois. Cette température est indispensable pour le calcul du flux, de la vitesse thermique, des coefficients de diffusion et les sections efficaces d'interaction en sont dépendantes.

Plusieurs hypothèses sont nécessaires pour cette modélisation de la cinétique de plasma, avec un transport de particules pris comme un écoulement piston [9] dans un cylindre de rayon R et de hauteur L. Les hypothèses sont identiques à celles des travaux de Lee et Lieberman [10–12] pour un plasma électronégatif.

2.1.1 Moyenne spatiale d'espèces

La densité n_i de chaque espèce i est supposée moyennée dans l'espace (équation II.1).

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

avec R le rayon du cylindre, L la hauteur du cylindre, r la position radiale et z la position axiale (coordonnées cylindriques).
Le profil de la densité électronique $n_e(r,z)$ est pris comme uniforme dans la zone de décharge (exception faite de la gaine, partie traitée dans le modèle de gaine). Les profils de densités totales d'ions négatifs n_- et positifs n_+ sont considérés paraboliques dans la zone de décharge. Elles sont respectivement nulle dans la gaine pour n_- et très diminuée pour n_+ à la frontière de la gaine.

2.1.2 Perte des ions à la surface

La généralisation des équations pour un plasma électropositif (avec une densité d'ions négatifs nulle) permet les calculs des rapports de densité à la frontière de la

gaine sur la densité au milieu du réacteur (équations II.2 et II.3) [10].

$$h_L = \frac{0.86\left(1+3\frac{\alpha}{\gamma}\right)}{(1+\alpha)\sqrt{3+\frac{L}{\lambda_i}}} \qquad \text{Rapport axial} \tag{II.2}$$

$$h_R = \frac{0.8\left(1+3\frac{\alpha}{\gamma}\right)}{(1+\alpha)\sqrt{4+\frac{R}{\lambda_i}}} \qquad \text{Rapport radial} \tag{II.3}$$

avec α l'électronégativité du plasma (rapport de la densité d'ions négatifs sur la densité électronique n_-/n_e), γ le rapport de la température électronique sur la température ionique ($\gamma = T_e/T_i$) et λ_i le libre parcours moyen de collision ion/neutre.
La présence des ions négatifs dans le plasma implique la modification de la vitesse de Bohm μ_B pour le respect de la condition de neutralité. Lichtenberg *et al.* [13,14] ont proposé une formule pour le calcul de cette vitesse μ_B (qui est la vitesse moyenne des ions positifs à la frontière entre plasma et gaine), telle que :

$$\mu_B = \sqrt{\frac{eT_e(1+\alpha)}{M_{i+}(1+\alpha\gamma)}} \tag{II.4}$$

avec M_{i+} la masse de l'ion considéré. Pour un plasma électropositif, cette vitesse devient $\mu_B = \sqrt{\frac{eT_e}{M_{i+}}}$. Pour un plasma fortement électronégatif, nous obtenons $\mu_B \approx \sqrt{\frac{eT_-}{M_{i+}}}$, avec T_- la température des ions négatifs ($\sqrt{T_-} << \sqrt{T_e}$).
Les travaux de Lichtenberg *et al.* ont révélé que ces hypothèses (profils paraboliques pour les espèces chargées, modification de la vitesse de Bohm à la frontière de la gaine et hypothèse de l'équilibre de Boltzmann pour les électrons et les ions négatifs) permettaient une estimation des paramètres "plasma" dans un modèle global. Une fois ce cadre défini, il est nécessaire de construire le schéma réactionnel qui va nous permettre d'étudier la cinétique du plasma.

2.2 Coefficients de réaction

Afin de quantifier les densités d'espèces présentes dans un plasma, il est nécessaire de connaître leurs fréquences de disparition et d'apparition. Ces fréquences sont calculées à l'aide de coefficients de réaction, qui peuvent dépendre :

- du volume ou de la surface du réacteur,
- des densités d'espèces impliquées dans la réaction,
- du temps,
- du taux de couverture (excitation, fluor, oxygène) en surface ,
- de la pression et de la puissance de travail,
- de la température électronique, ionique ou du gaz,

- de la masse de l'espèce,
- du débit injecté.

Un grand nombre de paramètres peut donc jouer sur ces coefficients. Les plus importants de ces coefficients dans les plasmas froids basse pression sont les coefficients de réaction par impact électronique, notés k_e. Ces coefficients sont déterminés à l'aide de sections efficaces (notées $\sigma_e(\varepsilon)$) extraites de la littérature (pour les plasmas fluorés, on se réfèrera à l'étude de Christophorou et Olthoff [15]). Les coefficients sont calculés à l'aide de la formule suivante :

$$k_e(T_e) = \langle \sigma_e(\varepsilon) v_e \rangle = \int \sigma_e(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} f(\varepsilon,T_e) d\varepsilon \tag{II.5}$$

avec T_e la température électronique, v_e la vitesse de l'électron, m_e la masse de l'électron, $f(\varepsilon)$ la fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF) et ε l'énergie cinétique de l'électron.

Dans cette étude, les coefficients de réaction par impact électronique sont déterminés en approximant la fonction de distribution des électrons par une loi de distribution des vitesses de Maxwell, ou Maxwellienne. Cette dernière est exprimée en fonction de l'énergie et de la température électronique T_e:

$$f(\varepsilon,T_e) = \sqrt{\frac{8}{\pi m_e}} \varepsilon (qT_e)^{-\frac{3}{2}} exp\left(-\frac{\varepsilon}{qT_e}\right) \tag{II.6}$$

avec q la charge de l'électron.

Les réactions en volume entre neutres ou entre neutres et ions sont le plus souvent dépendantes de la température du gaz. Dans notre modèle, la température est prise égale à la température ambiante. Ces coefficients de réactions sont donc déterminés à la température ambiante. Pour les recombinaisons entre neutres, on se réfèrera à des données de combustion et de thermocinétique (voir en particulier l'article de Burgess *et al.* [16]). Pour les réactions de neutralisation ion-ion, les coefficients de réaction sont pris constants (voir l'étude de Hickman [17] et celle de Moseley sur le sujet [18]). Les réactions mixtes entre neutres et ions proviennent d'autres études sur les gaz atmosphériques [19].

Les plasmas utilisés dans le cadre de la gravure par procédé Bosch ont une pression de travail faible ou modérée (quelques $mTorr$ à quelques dizaines de $mTorr$). Pour cet ensemble de pression, les réactions de surface (avec les parois du réacteur) ont un impact non-négligeable. Dans le cas d'un modèle global 0D, les coefficients de réaction entre neutres et paroi peuvent être calculés par le formalisme de Chantry [20]. Le coefficient k_s de perte en surface s'écrit alors :

$$k_s = \frac{D}{\Lambda^2} = \frac{D}{\Lambda_0^2 + l_0 \frac{2D}{v_{th}} \left(\frac{2-\beta}{\beta}\right)} \tag{II.7}$$

avec D le coefficient de diffusion, Λ la longueur de diffusion effective, β le coefficient de disparition, Λ_0 la longueur de diffusion fondamentale, l_0 le rapport du volume

sur la surface et v_{th} la vitesse thermique. Le coefficient de diffusion D se calcule à l'aide du formalisme de Chapman-Enskog [21] p.526 :

$$D = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \frac{1}{M_{red}}}}{p \sigma_{red} \Omega_D} \tag{II.8}$$

avec M_{red} la masse réduite des molécules du gaz ($M_{red} = \sum_{i=1}^{n} z_i m_i$, avec z_i la fraction de l'espèce i, m_i la masse de l'espèce i), T et p sont respectivement la température et la pression du gaz, σ_{red} la moyenne du diamètre réduit des molécules et Ω_D est une fonction dépendante de la température et du champ potentiel intermoléculaire. Dans le cas d'un cylindre de rayon R et de hauteur L, Chantry [20] définit la longueur de diffusion fondamentale Λ_0 comme :

$$\frac{1}{\Lambda_0^2} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2.405}{R}\right)^2 \tag{II.9}$$

La vitesse thermique v_{th} des neutres est déterminée (k_B étant la constante de Boltzmann) par :

$$v_{th} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_i}} \tag{II.10}$$

Dans le cas des ions, les travaux de Lee et Lieberman précédemment cités calculent les coefficients de perte en surface depuis :

$$k_s = 2 \mu_B \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) \tag{II.11}$$

μ_B, h_L et h_R ont été explicités auparavant (équations II.2, II.3 et II.4).

2.3 Flux des neutres et des ions

Depuis les densités d'espèces prises en compte dans les schémas réactionnels et calculées par le modèle cinétique, nous pouvons calculer les flux correspondants à la surface de substrat. Ainsi, le flux de l'espèce neutre i est déterminé par:

$$\Gamma_i = \frac{1}{4} n_i \sqrt{\frac{8 k_B T}{m_i}} \tag{II.12}$$

avec Γ_i le flux de l'espèce i, n_i la densité de l'espèce i et m_i sa masse.
Le flux d'ion positif i est donné en fonction de sa densité et de sa vitesse de Bohm (équation II.4):

$$\Gamma_{i,+} = n_{i,+} \mu_B \tag{II.13}$$

Les flux d'espèces participant à la gravure seront introduits comme des données d'entrée aux modèles de gaine et de surface.

2.4 Couvertures aux parois

Les neutres et les ions interagissent avec toute surface exposée au plasma. Les parois du réacteur subissent donc des modifications lors d'une gravure par plasma. Pour prendre en compte cette modification, nous utilisons la notion de taux de couverture. L'approximation initiale a été développée par Kokkoris *et al.* [22]. Nous avons étendu cette approximation et considérons quatre cas de couvertures :

- $P(s)$, le taux de couverture du polymère,
- θ_F, le taux de couverture du fluor,
- θ_O, le taux de couverture de l'oxygène,
- θ_S, le taux de couverture d'excitation.

Les parois sont considérées intégralement couvertes de polymère $P(s)$, ce taux est donc toujours égal à 1. Exception faite du fluor et de l'oxygène atomiques, tous les neutres qui interagissent avec les parois sont intégrés dans ce taux $P(s)$.
θ_F et θ_O sont calculés à l'état stationnaire. Ces espèces sont prises à part car nous considérons que le fluor ou l'oxygène ont de fortes probabilités de recombinaison avec les espèces qui arrivent du plasma (Cartry *et al.* ont étudié le cas de l'oxygène [23,24] et Kota *et al.* [25] celui du fluor). Ces taux de couverture dépendent des conditions opératoires. Les interactions fluor/surface ont été étudiées pour un modèle 0D par Plumb et Ryan [26, 27] et Ludovic Lallement [28]. Les interactions oxygène/surface pour un modèle 0D ont été étudiées par Gudmundsson *et al.* [29,30], depuis le modèle de Lee et Lieberman.
θ_S est calculé à l'état stationnaire et est dû aux ions positifs. L'énergie apportée par un ion qui impacte la surface excite cette surface et fait disparaître l'ion aux parois. Le coefficient de réaction entre un neutre et une surface excitée est plus important qu'avec une surface non-excitée.
Nous suivons donc l'évolution des taux de couvertures θ_F, θ_O et θ_S, qui dépendent des conditions opératoires. Il est possible d'exciter une zone couverte de fluor ou d'oxygène. Mais il n'est pas possible de couvrir d'oxygène une zone couverte de fluor et réciproquement. Le schéma réactionnel détaillé sera présenté par la suite.
Les détails du calcul des taux de couverture sont similaires à ceux présentés par Amand Pateau [1]. Dans le cas le plus simple, celui de l'oxygène pur, la formule du taux de couverture en oxygène est la suivante :

$$\begin{aligned}
\theta_O &= \frac{\theta_S * (1-\theta_O) * ks(i) * [O(1d)]}{Somme} \\
Somme &= (1-\theta_S) * (1-\theta_O) * (ks(j) * [O(1d)] + *ks(k) * [O(3p)]) \\
&+ \theta_S * (1-\theta_O) * (ks(l) * [O(1d)] + ks(m) * [O(3p)]) \\
&+ \theta_O * ks(i) * [O(1d)] + \theta_S * (1-\theta_O) * ks(n) * [O(1d)])
\end{aligned} \tag{II.14}$$

Le produit des taux de couverture sert à sélectionner le type de surface. $\theta_S * (1-\theta_O)$ correspond à la surface excitée non oxygénée, $(1-\theta_S)*(1-\theta_O)$ correspond à la surface non excitée et non oxygénée, θ_O correspond à la surface oxygénée. Les coefficients ks correspondent alors à la production ou la consommation de l'oxygène atomique (état $O(3p)$ ou $O(1d)$).

2.5 Avantages et Inconvénients de la modélisation cinétique

Un des avantages majeurs du modèle cinétique global est le temps d'exécution qui reste très faible par rapport aux autres méthodes présentées au chapitre I (PIC-MCC, Modèles fluides, etc). Le temps de calcul varie de quelques minutes (cas simple d'un plasma d'O_2) à quelques dizaines de minutes (cas complexe d'un plasma de C_4F_8/O_2). Ceci est bien en-deça des heures voire des dizaines d'heures nécessaires pour la modélisation des plasmas à l'aide de modèle fluides ou PIC-MCC. Cette rapidité de calcul permet l'utilisation d'un schéma réactionnel le plus complet possible pouvant disposer d'un nombre de réactions assez important. Le fait de s'affranchir des dimensions spatiales est un moyen d'éviter le traitement des phénomènes locaux dépendants des champs électromagnétiques qui varient dans le temps et qui nécessitent un traitement numérique assez lourd. La limite d'une approche moyennée spatialement réside dans son incapacité à déterminer les variations radiales des flux le long d'un substrat par exemple. Nous supposons donc que la gravure est uniforme radialement.
D'autre part, hormis les analyses électriques par sonde de Langmuir qui peuvent être considérées comme locales, les analyses par spectroscopie optique ou spectrométrie de masse sont basées sur des mesures moyennée spatialement. Le modèle cinétique global qui détermine des grandeurs moyennées dans l'espace se prête bien à la comparaison avec ces types d'analyses expérimentales.

3 Modèle cinétique : Schémas réactionnels

Le modèle cinétique appliqué séparément aux plasmas de SF_6 et C_4F_8/O_2 est basé sur une approche globale 0D dont les grandeurs (dans notre cas, les densités d'espèces et la température électronique) sont moyennées dans l'espace. Ceci est possible grâce au formalisme de Chantry [20] qui permet d'approximer le terme local de perte par diffusion par un terme moyenné qui tient compte de l'effet de l'interaction des particules neutres avec la surface:

$$D_i \Delta n_i = -\frac{D}{\Sigma^2} n_i \tag{II.15}$$

Le coefficient de perte en surface des neutres est calculé suivant l'équation II.7.
Dans le cas des ions positifs les termes de diffusion et de dérive sont approximés par le terme de perte $k_s n_i$, avec k_s le coefficient de réaction défini dans l'équation II.11.
À partir de ces approximations, l'équation de bilan de masse associée à chaque espèce neutre ou ionique est donnée par:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = x_i \frac{Q}{V} - \sum_{i,l} k_{il} n_e n_i + \sum_{m,l} k_{ml} n_e n_m - \sum_{y,i,l} k'_{yil} n_y n_i + \sum_{r,t,l} k'_{rtl} n_r n_t - k_{s,i} n_i + k_{s,j} n_j - \frac{n_i}{\tau_r} \tag{II.16}$$

Ce bilan décrit l'évolution temporelle de la densité de l'espèce i, avec un premier terme noté $x_i \frac{Q}{V}$ qui correspond à l'injection de l'espèce i, en fraction x_i du débit

volumique total Q dans un réacteur de volume V. Ce terme est nul pour toute espèce autre que l'espèce primaire (SF_6, O_2, Ar ou C_4F_8). Le terme $\sum_{i,l} k_{il} n_e n_i$ est la somme des taux de perte par impact électronique de l'espèce i. Le terme $\sum_{m,l} k_{ml} n_e n_m$ est la somme des taux de réaction par impact électronique, qui produisent l'espèce i depuis l'espèce m. Le terme $\sum_{y,i,l} k'_{yil} n_y n_i$ est la somme des taux de réaction par impact électronique, qui consomment l'espèce i par interaction avec l'espèce y. Le terme $\sum_{r,t,l} k'_{rtl} n_r n_t$ est la somme des taux de réactions, l, en volume, qui produisent l'espèce i par interaction entre de l'espèce r avec l'espèce t. Le terme $k_{s,i} n_i$ concerne les réactions de surface, s, qui consomment l'espèce i. Le terme $k_{s,j} n_j$ concerne les réactions de surface, s, qui consomment l'espèce j pour produire l'espèce i. Enfin le terme $\frac{n_i}{\tau_r}$ est le terme de perte par pompage qui dépend du temps de résidence τ_r. Ce dernier est donné par :

$$\tau_r = \frac{pV}{p_0 Q} \tag{II.17}$$

avec p la pression dans le réacteur, p_0 la pression atmosphérique.
Les équations de continuité associées à chaque espèce font intervenir la densité électronique. Cette dernière est considérée comme un paramètre inconnu dans le système d'équations. L'ajout d'une équation supplémentaire est donc indispensable pour déterminer la densité n_e. Dans cette optique, nous avons considéré l'hypothèse de neutralité de charge dans le plasma :

$$n_e + \sum_i n_{-,i} = \sum_j n_{+,j} \tag{II.18}$$

avec $\sum_i n_{-,i}$ la somme des densités d'ions négatifs $n_{-,i}$ et $\sum_j n_{+,j}$ la somme des densités d'ions . Le dernier paramètre à déterminer pour permettre de fermer le système est la température électronique T_e. Pour ce faire, nous utilisons le bilan de puissance, qui indique que la variation temporelle de l'énergie des électrons dépend de la puissance injectée au système et des pertes en énergie des électrons lors des réactions en volume ainsi que des pertes de puissances dues aux collisions des ions et des électrons avec les parois :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{3}{2} T_e n_e\right) = \frac{\eta P_{RF}}{V} - \frac{P_{ev} + P_{eiw}}{V} \tag{II.19}$$

La puissance RF injectée (P_{RF}) est réduite d'un quart ($\eta = 0.75$) , car la puissance effective absorbée par les électrons est inférieure à la puissance injectée, de par les pertes en énergie dues au système électrique [31]. P_{ev} représente les pertes en puissance dues aux réactions électroniques en volume. P_{eiw} est le terme de perte de puissance par les électrons et les ions aux parois du réacteur. Avec n_j la densité d'espèce j, m_e la masse de l'électron, n_e et T_e respectivement la densité et la température électroniques et M_j la masse de l'espèce j.

$$\frac{P_{ev}}{V} = n_e \left(\sum_{j,i} \varepsilon_{j,(+,i)} k_{j,(+,i)} n_j + \sum_{j,l} \varepsilon_{j,l} k_{j,l} n_j + \sum_{j,m,n} \varepsilon_{j,(m,n)} k_{j,(m,n)} n_j + \sum_j \frac{3 m_e}{M_j} T_e k_{j,el} n_j \right) \tag{II.20}$$

Cette équation prend en compte 4 différents types de réaction par impact électronique :

- les réactions d'ionisation qui produisent les ions positifs i depuis l'espèce j selon une constante de réaction $k_{j,(+,i)}$ avec une énergie seuil $\varepsilon_{j,(+,i)}$,
- les réactions d'excitation qui produisent les espèces excitées l depuis l'espèce j selon une constante de réaction $k_{j,l}$ avec une énergie seuil $\varepsilon_{j,l}$,
- les réactions de dissociation qui produisent les espèces m et n (ions positifs, neutres, ions négatifs, neutres excités) depuis l'espèce j selon une constante de réaction $k_{j,(m,n)}$ avec une énergie seuil $\varepsilon_{j,(m,n)}$,
- les réactions de collision élastique électronique, qui dépendent d'un coefficient $k_{j,el}$.

Dans le cas des réactions aux parois, avec P_{eiw} les pertes totales en puissance, P_{ew} les pertes de puissance des électrons aux parois et P_{iw} les pertes de puissance des ions aux parois, les pertes en puissance se calculent selon :

$$\frac{P_{eiw}}{V} = \frac{P_{ew} + P_{iw}}{V} = k_{s,e}\varepsilon_{ew}n_e + \sum_j k_{s,j}\varepsilon_{iw,j}n_{+,j} \tag{II.21}$$

$k_{s,e}$ et $k_{s,j}$ sont respectivement les coefficients de disparition électronique et de l'ion positif j aux parois. ε_{ew} est l'énergie perdue sur les parois par électron (estimée à $2qT_e$, thèse d'Amand Pateau [1]) et $\varepsilon_{iw,j}$ est l'énergie perdue sur les parois par ion (estimée à $6qT_e$, thèse d'Amand Pateau [1]).
L'ensemble des équations constitue un système d'équations différentielles non linéaires de $N+2$ équations à $N+2$ inconnues qui sont les densités des N espèces neutres et ioniques prises en compte dans le schéma réactionnel (tableau II.1) auxquelles il faut ajouter la densité et la température électronique.

3.1 Schéma réactionnel d'O_2

Dans le cas du plasma d'O_2 nous avons repris le schéma réactionnel de la thèse d'Amand Pateau [1] et recalculé un certain nombre de constantes. Une trentaine de réactions ont été ajoutées, en s'appuyant sur les travaux de Gudmundsson *et al.* [29,30,32] et de Stefanovic *et al.* [33]. Les nouvelles espèces prises en compte avec ce modèle sont l'$O_2(a1\Delta g)$, l'O_3 et l'O_3^-. Le schéma est d'abord extrait des travaux de Kielbauch et Graves [34], basé sur les travaux de Lee et Lieberman [11].

3.2 Schéma réactionnel du SF_6

Sur le sujet du modèle cinétique du plasma de SF_6, nous avons corrigé des réactions par impact électronique, le reste des réactions est similaire au modèle développé par Amand Pateau et est présenté en annexe (Partie A et $SF_6 + O_2$). Les réactions modifiées ont leur numéro en gras.

TAB. II.1: Espèces prises en compte dans les modèles cinétiques des différents plasmas. Les espèces ajoutées lors de cette thèse sont en gras.

Gaz	Neutres	Ions positifs	Ions négatifs
O_2	$\boldsymbol{O_3}$,O_2, $\boldsymbol{O_2(a1\Delta g)}$ $O(3p)$, $O(1d)$	O_2^+, O^+	$\boldsymbol{O_3^-}$, O_2^-, O^-
C_4F_8	C_4F_8, C_4F_7, C_3F_7, C_3F_6 C_3F_5, C_2F_6, C_2F_5, C_2F_4 C_2F_3, CF_4, CF_3, CF_2 CF, C, F, F_2	$C_4F_7^+$, $C_3F_7^+$, $C_3F_6^+$ $C_3F_5^+$, $C_2F_5^+$, $C_2F_4^+$, $C_2F_3^+$,CF_3^+, CF_2^+, CF^+ C^+,F^+, F_2^+	$C_4F_8^-$, CF_3^-, F^-
$C_4F_8 + O_2$	$\boldsymbol{CF_2O}$, $\boldsymbol{CFO}$, $\boldsymbol{CO_2}$ $\boldsymbol{CO}$, $\boldsymbol{FO}$	$\boldsymbol{CO^+}$	
SF_6	SF_6, SF_5, SF_4, SF_3 SF_2,SF, S, F, F_2	SF_5^+, SF_4^+, SF_3^+, SF_2^+ SF^+,S^+, F^+, F_2^+	SF_6^-, SF_5^-,SF_4^- SF_3^-, SF_2^-, F_2^-, F^-
$SF_6 + O_2$	SO, SO_2, SOF, SOF_2 SOF_3, SOF_4, SO_2F, SO_2F_2		
Ar	Ar,Ar^*	Ar^+	

TAB. II.2: Schéma réactionnel de plasma O_2 initial.

	Réaction	Énergie Seuil (eV)	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{200} :	$e + O_2 \rightarrow 2O(3p)$	5.115	$k_{200} = 4.23 \times 10^{-9} Te^{0.7} exp(-11.0/Te)$	[10, 12, 35, 36]
R_{201} :	$e + O_2 \rightarrow O(3p) + O(1d) + e$	7.083	$k_{201} = 1.0 \times 10^{-8} Te^{0.1} exp(-12.0/Te)$	[10, 12, 35, 36]
R_{202} :	$e + O(3p) \rightarrow O(1d) + e$	1.96	$k_{202} = 4.47 \times 10^{-9} exp(-2.286/Te)$	[10, 12, 37]
R_{203} :	$e + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$	12.06	$k_{203} = 2.0 \times 10^{-9} Te^{1.08} exp(-12.0/Te)$	[10, 12, 36]
R_{204} :	$e + O_2 + X \rightarrow O_2^- + X$	1.0	$k_{204} = 3.6 \times 10^{-31} Te^{-0.5}$	[32, 38]
R_{205} :	$e + O_2 \rightarrow O(3p) + O^+ + e$	18.7	$k_{205} = 4.0 \times 10^{-10} Te^{1.2} exp(-17.0/Te)$	[10, 12, 36]
R_{206} :	$e + O_2 \rightarrow O^- + O^+ + e$	17	$k_{206} = 7.1 \times 10^{-11} Te^{0.5} exp(-17/Te)$	[10, 12, 29]
R_{207} :	$e + O_2 \rightarrow O(3p) + O^-$	4.5	$k_{74} = 5.4 \times 10^{-10} Te^{-1.2} exp(-4.75/Te)$	[10, 12, 36]
R_{208} :	$e + O(3p) \rightarrow O^+ + 2e$	13.62	$k_{208} = 8.0 \times 10^{-9} Te^{0.5} exp(-14.6/Te)$	[10, 12, 39]
R_{209} :	$e + O(1d) \rightarrow O^+ + 2e$	11.65	$k_{209} = 6.0 \times 10^{-8} Te^{0.6} exp(-11.0/T_e)$	[10, 12, 40]
R_{210} :	$e + O_2^+ \rightarrow 2O(3p)$	6.5	$k_{210} = 1.2 \times 10^{-8} Te^{-0.7}$	[35, 38]
R_{211} :	$e + O^- \rightarrow O(3p) + 2e$	5.5	$k_{211} = 5.47 \times 10^{-8} Te^{0.324} exp(-2.98/Te)$	[12, 29, 30]
R_{212} :	$O(1d) + O_2 \rightarrow O(3p) + O_2$	0	$k_{212} = 4.8 \times 10^{-12} exp(0.2/T_e)$	[12, 38]
R_{213} :	$O(1d) + O(3p) \rightarrow 2O(3p)$	0	$k_{213} = 8.0 \times 10^{-12}$	[10, 12, 29, 32]
R_{214} :	$O^+ + O_2 \rightarrow O(3p) + O_2^+$	0	$k_{214} = 2.0 \times 10^{-11}$	[12, 29, 32, 38]
R_{215} :	$O + O^- \rightarrow O_2 + e$	0	$k_{215} = 3.0 \times 10^{-10}$	[12, 29, 32, 38]
R_{216} :	$O^- + O_2^+ \rightarrow O(3p) + O_2$	0	$k_{216} = 1.5 \times 10^{-10}$	[11, 38]
R_{217} :	$O^- + O^+ \rightarrow 2O(3p)$	0	$k_{217} = 2.5 \times 10^{-10}$	[30, 38]
R_{219} :	$e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(a1\Delta g) + e$	0.977	$k_{91} = 1.37 \times 10^{-9} exp(-2.14/Te)$	[29]
R_{220} :	$e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(b1\sigma g+) + e$	1.627	$k_{220} = 3.24 \times 10^{-10} exp(-2.218/Te)$	[29]
R_{221} :	$e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(ex1) + e$	4.5	$k_{221} = 1.07 \times 10^{-9} exp(-3.43/Te)$	[29]
R_{222} :	$e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(1dis) + e$	6.0	$k_{222} = 3.73 \times 10^{-9} exp(-4.9/Te)$	[29]
R_{223} :	$e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(2dis) + e$	8.4	$k_{223} = 3.91 \times 10^{-8} exp(-8.29/Te)$	[29]
R_{224} :	$e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(3dis) + e$	9.97	$k_{224} = 1.92 \times 10^{-10} exp(-11.48/Te)$	[29]
R_{225} :	$e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(ex2) + e$	14.7	$k_{225} = 1.13 \times 10^{-9} exp(-18.35/Te)$	[29]
R_{226} :	$e + O_2(v = 0) \rightarrow O_2(v = 1) + e$	0.19	$k_{226} = 2.8 \times 10^{-9} exp(-3.72/Te)$	[29]
R_{227} :	$e + O_2(v = 0) \rightarrow O_2(v = 2) + e$	0.38	$k_{227} = 1.28 \times 10^{-9} exp(-3.67/Te)$	[29]
R_{228} :	$e + O(3p) \rightarrow O(1s) + e$	4.18	$k_{228} = 4.54 \times 10^{-9} exp(-4.49/Te)$	[29]
R_{229} :	$e + O(3p) \rightarrow O(3s0) + e$	9.4	$k_{229} = 9.67 \times 10^{-10} exp(-9.97/Te)$	[29]
R_{230} :	$e + O(3p) \rightarrow O(5s0) + e$	9.51	$k_{230} = 9.67 \times 10^{-10} exp(-9.75/Te)$	[29]
R_{231} :	$e + O(3p) \rightarrow Oh + e$	12.0	$k_{231} = 4.31 \times 10^{-8} exp(-18.6/Te)$	[29]
R_{232} :	$e + O(3p) \rightarrow O(3p0) + e$	15.65	$k_{232} = 4.54 \times 10^{-9} exp(-17.34/Te)$	[29]

TAB. II.3: Schéma réactionnel de plasma O_2 : Réactions ajoutées depuis [32, 33].

	Réaction	Énergie Seuil (eV)	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{233} :	$e + O_2(a1\Delta g) \rightarrow O_2^+ + 2e$	11.623	$k_{233} = 9.0 \times 10^{-10} Te^2 exp(-11.6/Te)$	[32]
R_{234} :	$e + O_2(a1\Delta g) \rightarrow O^- + O(3p)$	3.523	$k_{234} = 1.8 \times 10^{-9} Te^{-1.19} exp(-4.3/Te)$	[32, 41]
R_{235} :	$e + O_2(a1\Delta g) \rightarrow O_2 + e$	0.977	$k_{235} = 5.6 \times 10^{-9} Te^{0.0} exp(-2.2/Te)$	[32]
R_{236} :	$e + O_2(a1\Delta g) \rightarrow 2O(3p) + e$	5.423	$k_{236} = 4.2 \times 10^{-9} Te^{0.0} exp(-4.6/Te)$	[32]
R_{237} :	$O^- + O_2(a1\Delta g) \rightarrow O_2^- + O(3p)$	0.0	$k_{237} = 1.1 \times 10^{-11} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{238} :	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow 2O_2$	0.0	$k_{238} = 2.0 \times 10^{-10} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{239} :	$O_2^- + O^+ \rightarrow O_2 + O(3p)$	0.0	$k_{239} = 2.0 \times 10^{-10} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{240} :	$O^- + O^+ \rightarrow O(3p) + O(1d)$	0.0	$k_{240} = 4.9 \times 10^{-10} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{241} :	$O_2^- + O_2(a1\Delta g) \rightarrow 2O_2 + e$	0.0	$k_{241} = 2.7 \times 10^{-11} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{242} :	$O_2^- + O(3p) \rightarrow O^- + O_2$	0.0	$k_{242} = 3.31 \times 10^{-10} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{243} :	$e + O_3 \rightarrow O^- + O_2$	2.5	$k_{243} = 2.1 \times 10^{-10} Te^{-0.8} exp(-0.4/Te)$	[32, 42, 43]
R_{244} :	$e + O_3 \rightarrow O + O_2^-$	3.5	$k_{244} = 1.0 \times 10^{-8} Te^{-1.34} exp(-1.0/Te)$	[32, 42, 43]
R_{245} :	$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$	0.0	$k_{245} = 5.0 \times 10^{-15} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{246} :	$O^- + O_2(a1\Delta g) \rightarrow O_3 + e$	0.0	$k_{246} = 2.2 \times 10^{-11} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{247} :	$O^+ + O_3 \rightarrow O_2^+ + O_2$	0.0	$k_{247} = 1.0 \times 10^{-11} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{248} :	$O(3p) + O_3 \rightarrow 2O_2$	0.0	$k_{248} = 2.0 \times 10^{-11} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{249} :	$O^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O(3p)$	0.0	$k_{249} = 5.3 \times 10^{-10} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{250} :	$O_3^- + O(3p) \rightarrow O_2^- + O_2$	0.0	$k_{250} = 3.2 \times 10^{-10} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{251} :	$O_3^- + O(3p) \rightarrow 2O_2 + e$	0.0	$k_{251} = 3.0 \times 10^{-10} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{252} :	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow O_3 + O_2$	0.0	$k_{252} = 2.0 \times 10^{-7} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{253} :	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow 2O(3p) + O_3$	0.0	$k_{253} = 1.01 \times 10^{-7} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{254} :	$O_2^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^-$	0.0	$k_{254} = 4.0 \times 10^{-10} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{255} :	$O_2^- + O(3p) \rightarrow O_3 + e$	0.0	$k_{255} = 3.01 \times 10^{-10} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{256} :	$e + O_3 \rightarrow O(3p) + O_2 + e$	1.58	$k_{256} = 1.0 \times 10^{-8} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32, 33]
R_{257} :	$2O_2 + O(3p) \rightarrow O_3 + O_2$	0.0	$k_{257} = 6.9 \times 10^{-34} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{258} :	$2O(3p) + O_2^- \rightarrow O_3 + O(3p) + e$	0.0	$k_{258} = 3.8 \times 10^{-34} Te^{0.0} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{259} :	$e + O(3p) + O_2 \rightarrow O_2^- + O(3p)$	1.0	$k_{259} = 3.6 \times 10^{-31} Te^{-0.5} exp(0.0/Te)$	[32, 43]
R_{260} :	$e + O(3p) + O_2 \rightarrow O^- + O_2$	5.5	$k_{260} = 1.0 \times 10^{-31} Te^{-0.5} exp(0.0/Te)$	[32, 43]
R_{261} :	$e + O_2^+ \rightarrow O(1d) + O(3p)$	6.59	$k_{261} = 2.11 \times 10^{-7} Te^{-0.7} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{262} :	$O_2^+ + O(1d) \rightarrow O_2(a1\Delta g) + O(3p)$	0.0	$k_{262} = 2.11 \times 10^{-7} Te^{-0.7} exp(0.0/Te)$	[32]
R_{263} :	$O(1d) + O(1d) + M \rightarrow O_2 + M$	0.0	$k_{263} = 2.204 \times 10^{-30} Te^{-1.0} exp(-0.015/Te)$	[33]
R_{264} :	$O(1d) + O(1d) + M \rightarrow O_2(a1\Delta g) + M$	0.0	$k_{264} = 2.204 \times 10^{-30} Te^{-1.0} exp(-0.015/Te)$	[33]

TAB. II.4: Schéma réactionnel de plasma O_2 : Réactions de surface.

	Réaction	Beta	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	ref
Rs_{45} :	$O(1d) + wall \rightarrow 1/2O_2 + s$	0.01	$ks_{45} = 100 * \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[20, 44]
Rs_{46} :	$O^{3p} + wall \rightarrow 1/2O_2 + s$	0.01	$ks_{46} = 100 * \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[20, 44]
Rs_{47} :	$O(1d) + O(wall) \rightarrow O_2 + s$	0.1	$ks_{47} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[20]
Rs_{48} :	$O(1d) + (wall^*) \rightarrow O(wall)$	0.1	$ks_{48} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[20, 44]
Rs_{49} :	$O(3p) + O(wall^*) \rightarrow 1/2O_2 + s$	0.1	$ks_{49} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[20, 44]
Rs_{50} :	$O(1d) + (wall^*) \rightarrow 1/2O_2 + s$	0.1	$ks_{50} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[20]
R_{51} :	$O^+ + wall \rightarrow O(3p) + wall*$	0	$k_{51} = 2\mu_{B,O^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[11]
R_{52} :	$O_2^+ + wall \rightarrow O_2 + wall*$	0	$k_{52} = 2\mu_{B,O_2^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[11]
R_{53} :	$O^+ + wall* \rightarrow O(3p) + wall*$	0	$k_{51} = 2\mu_{B,O^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[11]
R_{54} :	$O_2^+ + wall* \rightarrow O_2 + wall*$	0	$k_{52} = 2\mu_{B,O_2^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[11]

TAB. II.5: Schéma réactionnel du plasma de SF_6 : Réactions de dissociation et d'ionisation par impact électronique.

Reaction		Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	ref
Réactions de dissociation par impact électronique				
$\boldsymbol{R_1}$:	$e + SF_6 \rightarrow SF_5 + F + e$	9.6	$k_1 = 1.5 \times 10^{-8} Te^{0.7} e^{-11.1/T_e} cm^3.s^{-1}$	[45, 46]
R_2 :	$e + SF_6 \rightarrow SF_4 + 2F + e$	12.4	$k_2 = 9 \times 10^{-9} e^{-13.4/T_e} cm^3.s^{-1}$	[45, 46]
$\boldsymbol{R_3}$:	$e + SF_6 \rightarrow SF_3 + 3F + e$	16.0	$k_3 = 2.5 \times 10^{-8} e^{-33.5/T_e} cm^3.s^{-1}$	[45, 46]
$\boldsymbol{R_4}$:	$e + SF_6 \rightarrow SF_2 + F_2 + 2F + e$	18.6	$k_4 = 2.3 \times 10^{-8} e^{-23.9/T_e} cm^3.s^{-1}$	[46]
$\boldsymbol{R_5}$:	$e + SF_6 \rightarrow SF + F_2 + 3F + e$	22.7	$k_5 = 1.5 \times 10^{-9} e^{-26.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[46]
R_6 :	$e + SF_5 \rightarrow SF_4 + F + e$	5.0	$k_6 = 1.46 \times 10^{-7} e^{-9.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[47]
R_7 :	$e + SF_4 \rightarrow SF_3 + F + e$	8.5	$k_7 = 6.2 \times 10^{-8} e^{-9.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[47]
R_8 :	$e + SF_3 \rightarrow SF_2 + F + e$	5.0	$k_8 = 8.6 \times 10^{-8} e^{-9.08/T_e} cm^3.s^{-1}$	[47]
R_9 :	$e + SF_2 \rightarrow SF + F + e$	8.0	$k_9 = 4.54 \times 10^{-8} e^{-9.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[47]
R_{10} :	$e + SF \rightarrow S + F + e$	7.9	$k_{10} = 6.2 \times 10^{-8} e^{-9.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[47]
R_{11} :	$e + F_2 \rightarrow 2F + e$	1.6	$k_{11} = 1.18 \times 10^{-8} e^{-5.77/T_e} cm^3.s^{-1}$	[30]
Réactions d'ionisation par impact électronique				
$\boldsymbol{R_{12}}$:	$e + SF_6 \rightarrow SF_5^+ + F + 2e$	16.0	$k_{12} = 2.5 \times 10^{-8} Te^{0.5} e^{-18.1/T_e} cm^3.s^{-1}$	[45, 46, 48]
$\boldsymbol{R_{13}}$:	$e + SF_6 \rightarrow SF_4^+ + 2F + 2e$	20	$k_{13} = 2.1 \times 10^{-9} Te^{0.5} e^{-25.0/T_e} cm^3.s^{-1}$	[45, 46, 48]
$\boldsymbol{R_{14}}$:	$e + SF_6 \rightarrow SF_3^+ + 3F + 2e$	20.5	$k_{14} = 3.2 \times 10^{-8} e^{-20.7/T_e} cm^3.s^{-1}$	[45, 46, 48]
$\boldsymbol{R_{15}}$:	$e + SF_6 \rightarrow SF_2^+ + F_2 + 2F + 2e$	28	$k_{15} = 3.5 \times 10^{-11} Te^{1.7} e^{-26.0/Te} cm^3.s^{-1}$	[45]
$\boldsymbol{R_{16}}$:	$e + SF_6 \rightarrow SF^+ + F_2 + 3F + 2e$	37.5	$k_{16} = 5.0 \times 10^{-11} Te^{2.0} e^{-33.0/Te} cm^3.s^{-1}$	[45]
$\boldsymbol{R_{17}}$:	$e + SF_6 \rightarrow S^+ + F_2 + 4F + 2e$	18	$k_{17} = 1.4 \times 10^{-8} e^{-43.9/Te} cm^3.s^{-1}$	[45]
$\boldsymbol{R_{18}}$:	$e + SF_6 \rightarrow F^+ + SF_4 + F + 2e$	23	$k_{18} = 1.2 \times 10^{-10} Te^{2.0} e^{-43.1/Te} cm^3.s^{-1}$	[45]
R_{19} :	$e + SF_5 \rightarrow SF_5^+ + 2e$	11	$k_{19} = 1.0 \times 10^{-7} e^{-17.8/Te} cm^3.s^{-1}$	[49]
R_{20} :	$e + SF_5 \rightarrow SF_4^+ + F + 2e$	15	$k_{20} = 9.4 \times 10^{-8} e^{-22.2/Te} cm^3.s^{-1}$	[49]
R_{21} :	$e + SF_4 \rightarrow SF_4^+ + 2e$	13	$k_{21} = 4.77 \times 10^{-8} e^{-16.35/Te} cm^3.s^{-1}$	[46, 49]
R_{22} :	$e + SF_4 \rightarrow SF_3^+ + F + 2e$	14.5	$k_{22} = 5.31 \times 10^{-8} e^{-17.67/Te} cm^3.s^{-1}$	[46, 49]
R_{23} :	$e + SF_3 \rightarrow SF_3^+ + 2e$	11	$k_{23} = 1.0 \times 10^{-7} e^{-18.9/Te} cm^3.s^{-1}$	[49]
R_{24} :	$e + SF_2 \rightarrow SF_2^+ + 2e$	10.8	$k_{24} = 1.96 \times 10^{-7} e^{-17.1/Te} cm^3.s^{-1}$	[50]
R_{25} :	$e + SF \rightarrow SF^+ + 2e$	10.3	$k_{25} = 1.93 \times 10^{-7} e^{-18.2/Te} cm^3.s^{-1}$	[50]
R_{26} :	$e + S \rightarrow S^+ + 2e$	10	$k_{26} = 1.4 \times 10^{-7} e^{-9.0/Te} cm^3.s^{-1}$	[51]
R_{27} :	$e + F \rightarrow F^+ + 2e$	15	$k_{27} = 1.3 \times 10^{-8} e^{-16.5/Te} cm^3.s^{-1}$	[52]
R_{28} :	$e + F_2 \rightarrow F_2^+ + 2e$	15.69	$k_{28} = 3.37 \times 10^{-8} e^{-21.17/Te} cm^3.s^{-1}$	[49]

TAB. II.6: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions de dissociation par impact électronique.

	Réaction	Énergie Seuil (eV)	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_1 :	$e + C_4F_8 \rightarrow 2C_2F_4 + e$	2.42	$k_1 = 0.9. * 9.580 \times 10.^{(-8)} * Te.^{(0.04153)}. * e^{\frac{-11.5}{Te}}$	[53] [54]
R_2 :	$e + C_4F_8 \rightarrow C_3F_6 + CF_2 + e$	2.41	$k_2 = 0.1. * 9.580 \times 10.^{(-8)} * Te.^{(0.04153)}. * e^{\frac{-11.5}{Te}}$	[54]
R_3 :	$e + C_4F_7 \rightarrow C_2F_4 + C_2F_3 + e$	2.42	$k_2 = 5.7 \times 10^{-8} T_e^{0.28} exp(-8.0/T_e)$	[38] [55]
R_4 :	$e + C_3F_7 \rightarrow C_2F_4 + CF_3 + e$	3.06	$R_4 = 1.8 \times 10^{-8} T_e^{0.52} exp(-12.3/T_e)$	[38] [56, 57]
R_5 :	$e + C_3F_6 \rightarrow C_2F_3 + CF_3 + e$	3.06	$k_5 = 1.8 \times 10^{-8} T_e^{0.52} exp(-12.3/T_e)$	[38] [56, 57]
R_6 :	$e + C_3F_6 \rightarrow C_2F_4 + CF_2 + e$	4.53	$k_6 = 1.8 \times 10^{-8} T_e^{0.52} exp(-12.3/T_e)$	[58] [38] [56] [57]
R_7 :	$e + C_3F_5 \rightarrow C_2F_3 + CF_2 + e$	3.16	$k_7 = 1.8 \times 10^{-8} T_e^{0.52} exp(-7.451/T_e)$	[38, 56–58]
R_8 :	$e + C_3F_5 \rightarrow C_2F_4 + CF + e$	4.52	$k_8 = 1.8 \times 10^{-8} T_e^{0.52} exp(-12.3/T_e)$	[38, 56, 57]
R_9 :	$e + C_2F_6 \rightarrow 2CF_3 + e$	3.06	$k_9 = 9.5 \times 10^{-9} Te^{0.25} exp(-9.5/T_e)$	[38, 59, 60]
R_{10} :	$e + C_2F_5 \rightarrow CF_3 + CF_2 + e$	3.06	$k_{10} = 8.55 \times 10^{-8} Te^{0.45} exp(-19.4/T_e)$	[38, 59, 60]
R_{11} :	$e + C_2F_4 \rightarrow 2CF_2 + e$	3.06	$k_{11} = 1.0 \times 10^{-6)} * T_e^{-1.8} exp(-11.2/T_e)$	[56, 57]
R_{12} :	$e + C_2F_3 \rightarrow CF_2 + CF + e$	3.06	$R_{12} = 1.0 \times 10^{-8} T_e^{0.91} exp(-5.0/T_e)$	[38] [61]
R_{13} :	$e + CF_4 \rightarrow CF_3 + F + e$	13	$k_{13} = 3.38 \times 10^{-10} T_e^{1.00} exp(-15.48/T_e)$	[38] [62]
R_{14} :	$e + CF_4 \rightarrow CF_2 + 2F + e$	16	$k_{14} = 2.23 \times 10^{-10} T_e^{0.96} exp(-16.91/T_e)$	[38] [62]
R_{15} :	$e + CF_4 \rightarrow CF + F_2 + F + e$	20	$k_{15} = 4.40 \times 10^{-10} T_e^{0.84} exp(-24.65/T_e)$	[38] [62]
R_{16} :	$e + CF_3 \rightarrow CF_2 + F + e$	9.0	$k_{16} = 6.484 \times 10^{-8} T_e^{-0.959} exp(-11.25/T_e)$	[54, 63]
R_{17} :	$e + CF_2 \rightarrow CF + F + e$	9.0	$k_{17} = 1.158 \times 10^{-8} T_e^{-0.3803} exp(-14.35/T_e)$	[54, 63]
R_{18} :	$e + CF_2 \rightarrow C + 2F + e$	11.0	$k_{18} = 1.390 \times 10^{-8} T_e^{-1.164} exp(-49.873/T_e)$	[64]
R_{19} :	$e + CF \rightarrow C + F + e$	8.0	$k_{19} = 4.51 \times 10^{-8} T_e^{-0.110} exp(-8.941/T_e)$	[54, 63]
R_{20} :	$e + F_2 \rightarrow 2F + e$	1.71	$k_{20} = 1.080 \times 10^{-8} T_e^{-0.3} exp(-4.95/T_e)$	[54, 58]

3.3 Schéma réactionnel du C_4F_8

Le modèle cinétique du plasma de C_4F_8 a été fortement modifié et un grand nombre de réactions a été modifié. Dans certains cas, des sources plus récentes ont été utilisées; dans d'autres cas, les coefficients ont été recalculés ou modifiés depuis les références précédentes.

3.4 Schéma réactionnel du mélange de $C_4F_8 + O_2$

La dernière partie de ce schéma réactionnel est consacrée au mélange de C_4F_8 et d'O_2, les schémas des deux plasmas purs ont déjà été présentés. Nous allons donc présenter ici les réactions entre espèces oxygénées et fluorocarbonées que nous avons ajoutées.

TAB. II.7: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions d'ionisation par impact électronique.

	Réaction	Énergie Seuil (eV)	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{21} :	$e + C_4F_8 \rightarrow C_3F_5^+ + CF_3 + 2e$	17.5	$k_{21} = 6.655 \times 10^{-8} T_e^{0.4095} exp(-18.71/T_e)$	[54, 58] [65]
R_{22} :	$e + C_4F_8 \rightarrow C_2F_4^+ + C_2F_4 + 2e$	16.9	$k_{22} = 5.698 \times 10^{-8} T_e^{0.470} exp(-17.48/T_e)$	[54, 58, 63] [65]
R_{23} :	$e + C_4F_8 \rightarrow CF_3^+ + C_3F_5 + 2e$	19.0	$k_{23} = 2.688 \times 10^{-8} T_e^{0.379} exp(-22.30/T_e)$	[54, 58, 63] [65]
R_{24} :	$e + C_4F_8 \rightarrow CF_2^+ + C_3F_6 + 2e$	19.8	$k_{24} = 4.840 \times 10^{-8} T_e^{-0.02637} exp(-27.03/T_e)$	[54, 58, 63] [65]
R_{25} :	$e + C_4F_8 \rightarrow CF^+ + C_3F_7 + 2e$	20.4	$k_{25} = 0.5 \times 1.279 \times 10^{-8} T_e^{0.654} exp(-20.61/T_e)$	[65]
R_{26} :	$e + C_4F_8 \rightarrow F^+ + C_4F_7 + 2e$	27.4	$k_{26} = 2.23 \times 10^{-8} T_e^{-1.34} exp(-38.6/T_e)$	[65]
R_{27} :	$e + C_4F_7 \rightarrow C_4F_7^+ + 2e$	10.21	$k_{27} = 1.4 \times 10^{-8} T_e^{0.68} exp(-10.6/T_e)$	[38]
R_{28} :	$e + C_3F_6 \rightarrow C_3F_6^+ + 2e$	10.21	$k_{28} = 1.4 \times 10^{-8} T_e^{0.68} exp(-10.6/T_e)$	[38]
R_{29} :	$e + C_3F_6 \rightarrow C_3F_5^+ + F + 2e$	13	$k_{29} = 3.025 \times 10^{-9} T_e^{0.874} exp(-16.41/T_e)$	[58]
R_{30} :	$e + C_3F_5 \rightarrow C_3F_5^+ + 2e$	10.21	$k_{30} = 3.583 \times 10^{-9} T_e^{0.661} exp(-11.06/T_e)$	[58]
R_{31} :	$e + C_2F_6 \rightarrow CF_3^+ + CF_3 + 2e$	16	$k_{31} = 4.83 \times 10^{-8} T_e^{0.61} exp(-19.47/T_e)$	[38] [59]
R_{32} :	$e + C_2F_5 \rightarrow C_2F_5^+ + 2e$	12.5	$k_{32} = 1.435 \times 10^{-8} T_e^{0.39} exp(-15.38/T_e)$	[38] [66]
R_{33} :	$e + C_2F_5 \rightarrow CF_3^+ + CF_2 + 2e$	14.5	$k_{33} = 6.01 \times 10^{-8} T_e^{0.30} exp(-19.15/T_e)$	[38] [66]
R_{34} :	$e + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4^+ + 2e$	10.21	$k_{34} = 3.583 \times 10^{-9} T_e^{0.661} exp(-11.06/T_e)$	[54, 58, 67]
R_{35} :	$e + C_2F_4 \rightarrow C_2F_3^+ + F + 2e$	15.57	$k_{35} = 3.025 \times 10^{-9} T_e^{0.874} exp(-16.41/T_e)$	[54, 58, 67]
R_{36} :	$e + C_2F_4 \rightarrow CF_2^+ + CF_2 + 2e$	14.33	$k_{36} = 1.253 \times 10^{-10} T_e^{1.514} exp(-9.053/T_e)$	[58] [67]
R_{37} :	$e + C_2F_4 \rightarrow CF^+ + CF_3 + 2e$	13.72	$k_{37} = 1.184 \times 10^{-7} T_e^{-0.23} exp(-28.67/T_e)$	[54, 58, 67]
R_{38} :	$e + C_2F_3 \rightarrow C_2F_3^+ + 2e$	10.21	$k_{38} = 3.583 \times 10^{-9} T_e^{0.661} exp(-11.06/T_e)$	[58]
R_{39} :	$e + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F + 2e$	16	$k_{39} = 5.81 \times 10^{-8} T_e^{0.37} exp(-20.68/T_e)$	[38] [62]
R_{40} :	$e + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F^- + e$	12	$k_{40} = 1.14 \times 10^{-9} T_e^{-0.91} exp(-26.82/T_e)$	[38] [62]
R_{41} :	$e + CF_3 \rightarrow CF_3^+ + 2e$	10	$k_{41} = 1.356 \times 10^{-9} T_e^{0.7963} exp(-9.057/T_e)$	[54, 68] [69] [58] [45]
R_{42} :	$e + CF_3 \rightarrow CF_2^+ + F + 2e$	17.1	$k_{42} = 7.020 \times 10^{-9} T_e^{0.4297} exp(-16.28/T_e)$	[54, 68] [69] [58] [45]
R_{43} :	$e + CF_3 \rightarrow CF^+ + 2F + 2e$	21.4	$k_{43} = 4.148 \times 10^{-8} T_e^{-0.3413} exp(-24.28/T_e)$	[54, 68] [69] [58] [45]
R_{44} :	$e + CF_2 \rightarrow CF_2^+ + 2e$	10	$k_{44} = 1.103 \times 10^{-8} T_e^{0.3929} exp(-11.37/T_e)$	[54, 68] [69] [58] [45]
R_{45} :	$e + CF_2 \rightarrow CF^+ + F + 2e$	14.2	$k_{45} = 5.434 \times 10^{-9} T_e^{0.5608} exp(-14.29/T_e)$	[54, 68] [69] [58] [45]
R_{46} :	$e + CF \rightarrow CF^+ + 2e$	9.1	$k_{46} = 5.480 \times 10^{-9} T_e^{0.5561} exp(-9.723/T_e)$	[54, 68] [69] [58] [45]
R_{47} :	$e + C \rightarrow C^+ + 2e$	11.3	$k_{47} = 1.272 \times 10^{-9} T_e^{1.648} exp(-7.853/T_e)$	[58, 70]
R_{48} :	$e + F_2 \rightarrow F_2^+ + 2e$	15.69	$k_{48} = 2.886 \times 10^{-9} T_e^{0.8809} exp(-15.91/T_e)$	[49]
R_{49} :	$e + F \rightarrow F^+ + 2e$	15	$k_{49} = 2.397 \times 10^{-9} T_e^{0.8476} e^{-15.0/Te} cm^3.s^{-1}$	[52]

TAB. II.8: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions d'attachement et détachement électronique et de recombinaison électron/ion.

	Réaction	Énergie Seuil (eV)	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{50} :	$e + C_4F_8 \rightarrow C_4F_8^-$	0.45	$k_{50} = 2.960 \times 10^{-11} T_e^{-1.328} exp(-0.2344/T_e)$	[54] [65]
R_{51} :	$e + C_4F_8 \rightarrow F^- + C_4F_7$	5	$k_{51} = 0.5 \times 2.789 \times 10^{-9} T_e^{-1.277} exp(-5.392/T_e)$	[38,54,63] [65]
R_{52} :	$e + C_4F_8 \rightarrow F^- + C_3F_6 + CF$	5	$k_{52} = 0.5 \times 2.789 \times 10^{-9} T_e^{-1.277} exp(-5.392/T_e)$	[54,58] [65]
R_{53} :	$e + C_2F_6 \rightarrow CF_3^- + CF_3$	4.4	$k_{53} = 0.8 \times 6.82 \times 10^{-9} T_e^{-1.41} exp(-4.05/T_e)$	[38] [59]
R_{54} :	$e + C_2F_6 \rightarrow F^- + C_2F_5$	4.3	$k_{54} = 0.2 \times 6.82 \times 10^{-9} T_e^{-1.41} exp(-4.05/T_e)$	[38] [59]
R_{55} :	$e + C_2F_5 \rightarrow CF_3^- + CF_2$	4.4	$k_{55} = 6.82 \times 10^{-9} T_e^{-1.41} exp(-4.05/T_e)$	[38] [59]
R_{56} :	$e + CF_4 \rightarrow CF_3^- + F$	6.8	$k_{56} = 3.20 \times 10^{-10} T_e^{-1.47} exp(-7.46/T_e)$	[38,62] [59]
R_{57} :	$e + CF_4 \rightarrow F^- + CF_3$	7.6	$k_{57} = 1.45 \times 10^{-9} T_e^{-1.46} exp(-7.12/T_e)$	[38,62] [59]
R_{58} :	$e + CF_3 \rightarrow F^- + CF_2$	9.0	$k_{58} = 1 \times 10^{-10}$	[22,58]
R_{59} :	$e + CF_2 \rightarrow F^- + CF$	9.0	$k_{59} = 1 \times 10^{-10}$	[22,58]
R_{60} :	$e + CF \rightarrow F^- + C$	8.0	$k_{60} = 1 \times 10^{-10}$	[22,58]
R_{61} :	$e + F_2 \rightarrow F^- + F$	3.16	$k_{61} = 5.77 \times 10^{-9}/Te^{-1.465} exp(0.539/T_e)$	[22,71]
Réactions de détachement électronique				
R_{62} :	$"X" + C_4F_8^- \rightarrow C_4F_8 + e$		$k_{62} = 2.0 \times 10^6 s^{-1}$	[38]
R_{63} :	$F^- + CF_3 \rightarrow CF_4 + e$		$k_{63} = 5.0 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38,72]
R_{64} :	$F^- + CF \rightarrow CF_2 + e$		$k_{64} = 2.0 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38,72]
R_{65} :	$F^- + C \rightarrow CF + e$		$k_{65} = 1.0 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38,72]
R_{66} :	$F^- + F \rightarrow F_2 + e$		$k_{66} = 1.0 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38,72]
Réactions de recombinaison électron/ion				
R_{67} :	$e + C_4F_7^+ \rightarrow C_2F_4 + C_2F_3$	0	$k_{67} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[38]
R_{68} :	$e + C_3F_7^+ \rightarrow C_2F_4 + CF_3$	0	$k_{68} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[38]
R_{69} :	$e + C_3F_6^+ \rightarrow C_2F_4 + CF_2$	0	$k_{69} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[38]
R_{70} :	$e + C_3F_5^+ \rightarrow C_2F_3 + CF_2$	0	$k_{70} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[38]
R_{71} :	$e + C_2F_5^+ \rightarrow CF_3 + CF_2$	0	$k_{71} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[38]
R_{72} :	$e + C_2F_4^+ \rightarrow CF_2 + CF_2$	0	$k_{72} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[38]
R_{73} :	$e + C_2F_3^+ \rightarrow CF_2 + CF$	0	$k_{73} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[38]
R_{74} :	$e + CF_3^+ \rightarrow CF_2 + F$	0	$k_{74} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[38]
R_{75} :	$e + CF_2^+ \rightarrow CF + F$	0	$k_{75} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[38]
R_{76} :	$e + CF^+ \rightarrow C + F$	0	$k_{76} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[38]
R_{77} :	$e + F_2^+ \rightarrow F + F$	0	$k_{77} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[38]

TAB. II.9: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions de recombinaison neutre/neutre.

	Réaction	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{78} :	$C_3F_6 + F_2 \rightarrow C_3F_7 + F$	$k_{78} = 3.5 \times 10^{-16} cm^3 s^{-1}$	[38] [73]
R_{79} :	$C_2F_5 + F \rightarrow CF_3 + CF_3$	$k_{79} = 1.0 \times 10^{-12} cm^3 s^{-1}$	[38] [74]
R_{80} :	$C_2F_4 + F_2 \rightarrow C_2F_5 + F$	$k_{80} = 3.5 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38] [73]
R_{81} :	$C_2F_4 + F \rightarrow CF_3 + CF_2$	$k_{81} = 4.8 \times 10^{-11} cm^3 s^{-1}$	[38] [75]
R_{82} :	$C_2F_4 + C \rightarrow C_2F_3 + CF$	$k_{82} = 1.91 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38] [76]
R_{83} :	$CF_3 + CF_3 + M \rightarrow C_2F_6 + M$	$k_{83} = 3.94 \times 10^{-29} cm^6 s^{-1}$	[38] [77]
R_{84} :	$CF_3 + CF_3 \rightarrow C_2F_6$	$k_{84} = 8.30 \times 10^{-11} cm^3 s^{-1}$	[38] [78]
R_{85} :	$CF_3 + CF_2 \rightarrow C_2F_5$	$k_{85} = 1.0 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38] [78]
R_{86} :	$CF_3 + F_2 \rightarrow CF_4 + F$	$k_{86} = 1.9 \times 10^{-14} cm^3 s^{-1}$	[38] [79]
R_{87} :	$CF_2 + CF_2 \rightarrow C_2F_4$	$k_{87} = 5.0 \times 10^{-14} cm^3 s^{-1}$	[38] [80]
R_{88} :	$CF_2 + F_2 \rightarrow CF_3 + F$	$k_{88} = 8.3 \times 10^{-14} cm^3 s^{-1}$	[38] [16]
R_{89} :	$CF + F \rightarrow CF_2$	$k_{89} = 5.0 \times 10^{-15} cm^3 s^{-1}$	[38] [16]

TAB. II.10: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions mixtes ion/neutre 1/2.

	Réaction	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{90} :	$C_3F_7^+ + C_2F_4 \rightarrow CF_3^+ + C_4F_8$	$k_{90} = 2.0 \times 10^{-11} cm^3 s^{-1}$	[38] [81]
R_{91} :	$CF_3^+ + C_3F_7 \rightarrow C_3F_7^+ + CF_3$	$k_{91} = 7.04 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38] [81]
R_{92} :	$CF_3^+ + C_3F_5 \rightarrow C_3F_5^+ + CF_3$	$k_{92} = 7.04 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38] [81]
R_{93} :	$CF_3^+ + C_2F_6 \rightarrow C_2F_5^+ + CF_4$	$k_{93} = 2.50 \times 10^{-12} cm^3 s^{-1}$	[38] [82]
R_{94} :	$CF_3^+ + C_2F_4 \rightarrow C_3F_7^+$	$k_{94} = 3.30 \times 10^{-11} cm^3 s^{-1}$	[38] [81]
R_{95} :	$CF_2^+ + C_4F_8 \rightarrow C_3F_5^+ + C_2F_4 + F$	$k_{95} = 2.10 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{96} :	$CF_2^+ + C_2F_6 \rightarrow C_2F_5^+ + CF_3$	$k_{96} = 3.50 \times 10^{-11} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{97} :	$CF_2^+ + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4^+ + CF_2$	$k_{97} = 1.0 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[38] [81]
R_{98} :	$CF_2^+ + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + CF_3$	$k_{98} = 4.0 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38] [82]
R_{99} :	$CF_2^+ + CF_3 \rightarrow CF_3^+ + CF_2$	$k_{99} = 1.48 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{100} :	$CF_2^+ + CF \rightarrow CF_3^+ + C$	$k_{100} = 2.06 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{101} :	$CF_2^+ + C \rightarrow CF^+ + CF$	$k_{101} = 1.04 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{102} :	$CF^+ + C_2F_6 \rightarrow CF_3^+ + C_2F_4$	$k_{102} = 2.0 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38] [82]
R_{103} :	$CF^+ + C_2F_4 \rightarrow C_3F_5^+$	$k_{103} = 1.30 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38] [81]
R_{104} :	$CF^+ + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + CF_2$	$k_{104} = 1.80 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38] [82]
R_{105} :	$CF^+ + CF_3 \rightarrow CF_3^+ + CF$	$k_{105} = 1.71 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{106} :	$CF^+ + CF_2 \rightarrow CF_2^+ + CF$	$k_{106} = 1.0 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	même que k_{310}
R_{107} :	$C^+ + CF_3 \rightarrow CF_2^+ + CF$	$k_{107} = 2.48 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{108} :	$C^+ + CF \rightarrow CF^+ + C$	$k_{108} = 3.18 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]

TAB. II.11: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions mixtes ion/neutre 2/2.

	Réaction	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{109} :	$F_2^+ + C_2F_5 \rightarrow C_2F_5^+ + F_2$	$k_{109} = 1.0 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38]
R_{110} :	$F_2^+ + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4^+ + F_2$	$k_{110} = 1.0 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38]
R_{111} :	$F_2^+ + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F_2 + F$	$k_{111} = 1.0 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[38]
R_{112} :	$F_2^+ + CF_3 \rightarrow CF_3^+ + 2F$	$k_{112} = 1.60 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{113} :	$F_2^+ + CF_2 \rightarrow CF_3^+ + F$	$k_{113} = 1.79 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{114} :	$F_2^+ + CF \rightarrow CF_2^+ + F$	$k_{114} = 2.18 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{115} :	$F_2^+ + C \rightarrow CF^+ + F$	$k_{115} = 1.04 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{116} :	$F^+ + C_2F_6 \rightarrow C_2F_5^+ + F_2$	$k_{116} = 1.0 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[38]
R_{117} :	$F^+ + C_2F_5 \rightarrow C_2F_4^+ + F_2$	$k_{117} = 1.0 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[38]
R_{118} :	$F^+ + C_2F_4 \rightarrow C_2F_3^+ + F_2$	$k_{118} = 1.0 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[38]
R_{119} :	$F^+ + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F_2$	$k_{119} = 1.0 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[38]
R_{120} :	$F^+ + CF_3 \rightarrow CF_2^+ + F_2$	$k_{120} = 2.09 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{121} :	$F^+ + CF_2 \rightarrow CF^+ + F_2$	$k_{121} = 2.28 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{122} :	$F^+ + CF \rightarrow C^+ + F_2$	$k_{122} = 2.71 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{123} :	$F^+ + C \rightarrow C^+ + F$	$k_{123} = 1.17 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{124} :	$F^+ + F_2 \rightarrow F_2^+ + F$	$k_{124} = 7.94 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	[54]
R_{125} :	$C_4F_8^- + F \rightarrow F^- + C_4F_8$	$k_{125} = 1.0 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	[38]
R_{126} :	$CF_3^- + F \rightarrow F^- + CF_3$	$k_{126} = 5.0 \times 10^{-8} cm^3 s^{-1}$	[38] [83]

TAB. II.12: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions de recombinaison ion/ion, excitations et collisions élastiques. (est = estimation)

	Réaction	Énergie Seuil (eV)	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{127}	$X^+ + Y^- \rightarrow X + Y$		$k_{127} = 1.0 \times 10^{-10} cm^3.s^{-1}$	[17,18](est)
R_{128}	$F^- + C_4F_7^+ \rightarrow C_3F_5 + CF_3$		$k_{128} = 1.0 \times 10^{-8} cm^3.s^{-1}$	[17,18](est)
R_{129}	$F^- + C_3F_7^+ \rightarrow C_2F_6 + CF_2$		$k_{129} = 1.0 \times 10^{-8} cm^3.s^{-1}$	[17,18](est)
R_{130}	$F^- + C_3F_6^+ \rightarrow C_2F_4 + CF_3$		$k_{130} = 1.0 \times 10^{-8} cm^3.s^{-1}$	[17,18](est)
R_{131}	$F^- + C_3F_5^+ \rightarrow C_2F_4 + CF_2$		$k_{131} = 1.0 \times 10^{-8} cm^3.s^{-1}$	[17,18](est)
R_{132}	$F^- + C_2F_4^+ \rightarrow CF_2 + CF + F_2$		$k_{132} = 8.2 \times 10^{-8} cm^3.s^{-1}$	[17,18](est)
R_{133}	$F^- + CF_3^+ \rightarrow CF_2 + F_2$		$k_{133} = 8.7 \times 10^{-8} cm^3.s^{-1}$	[17,18](est)
R_{134}	$F^- + CF_3^+ \rightarrow CF_2 + 2F$		$k_{134} = 1.0 \times 10^{-8} cm^3.s^{-1}$	[17,18](est)
R_{135}	$F^- + CF_2^+ \rightarrow CF + F_2$		$k_{135} = 9.1 \times 10^{-8} cm^3.s^{-1}$	[17,18](est)
Collisions élastiques et excitations				
R_{136}	$e + C_4F_8 \rightarrow C_4F_8 + e$	0	$k_{136} = 1.67 \times 10^{-7} T_e^{0.456} exp(-0.041/T_e)$	[54,63]
R_{137}	$e + C_4F_8 \rightarrow C_4F_8(\nu) + e$	0.12	$k_{137} = 3.39 \times 10^{-8} T_e^{-1.093} exp(-0.635/T_e)$	[54,63]
R_{138}	$e + C_2F_x \rightarrow C_2F_x + e$; x = (5,6)	0	$k_{138} = 1.94 \times 10^{-7} T_e^{0.513} exp(-0.467/T_e)$	[38] [59]
R_{139}	$e + C_2F_x \rightarrow C_2F_x(\nu) + e$; x = (5,6)	0.16	$k_{139} = 2.16 \times 10^{-7} T_e^{-0.57} exp(-1.29/T_e)$	[38] [59]
R_{140}	$e + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4 + e$	0	$k_{140} = 3.09 \times 10^{-6} T_e^{-0.66} exp(-5.66/T_e)$	[38] [56,57]
R_{141}	$e + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4(\nu) + e$	0.16	$k_{141} = 1.65 \times 10^{-6} T_e^{-1.12} exp(-20.10/T_e)$	[38] [56,57]
R_{142}	$e + CF_4 \rightarrow CF_4 + e$	0	$k_{142} = 7.14 \times 10^{-8} T_e^{0.451} exp(-0.351/T_e)$	[63,84]
R_{143}	$e + CF_4 \rightarrow CF_4(\nu) + e$	0.15	$k_{143} = 3.26 \times 10^{-8} T_e^{-0.317} exp(-0.230/T_e)$	[63,84]
R_{144}	$e + CF_x \rightarrow CF_x + e$; x = (1,3)	0	$k_{144} = 2.39 \times 10^{-7} T_e^{0.24} exp(-2.27/T_e)$	[38,62]
R_{145}	$e + CF_x \rightarrow CF_x(\nu) + e$; x = (1,3)	0.08	$k_{145} = 3.49 \times 10^{-8} T_e^{-0.35} exp(-0.318/T_e)$	[38,62]
R_{146}	$e + F_2 \rightarrow F_2 + e$	0	$k_{146} = 2.46 \times 10^{-7} T_e^{-0.097} exp(-0.60/T_e)$	[38,55]
R_{147}	$e + F_2 \rightarrow F_2(\nu) + e$	0.11	$k_{147} = 7.75 \times 10^{-9} T_e^{-1.30} exp(-0.66/T_e)$	[38,55]
R_{148}	$e + F \rightarrow F + e$	0	$k_{148} = 1.1 \times 10^{-7} T_e^{0} exp(-1.93/T_e)$	[30]

TAB. II.13: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions neutre/surface.

	Réaction	Coefficient de collage	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
Rs_1	$C_4F_7 + s \rightarrow P(s) + s$	0.004	$ks_1 = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_2	$C_3F_7 + s \rightarrow P(s) + s$	0.004	$ks_2 = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_3	$C_3F_6 + s \rightarrow P(s) + s$	0.004	$k_3 = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_4	$C_3F_5 + s \rightarrow P(s) + s$	0.004	$ks_4 = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_5	$C_2F_6 + s \rightarrow P(s) + s$	0.008	$ks_5 = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_6	$C_2F_5 + s \rightarrow P(s) + s$	0.008	$ks_6 = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_7	$C_2F_4 + s \rightarrow P(s) + s$	0.008	$ks_7 = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_8	$C_2F_3 + s \rightarrow P(s) + s$	0.010	$ks_8 = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_9	$CF_3 + s \rightarrow P(s) + s$	0.004	$ks_9 = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{10}	$CF_2 + s \rightarrow P(s) + s$	0.008	$ks_{10} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{11}	$CF + s \rightarrow P(s) + s$	0.010	$ks_{11} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{12}	$C + s \rightarrow P(s) + s$	0.020	$ks_{12} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{13}	$F + s \rightarrow F(s)$	0.5	$ks_{13} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{14}	$C_4F_7 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.040	$ks_{14} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{15}	$C_3F_7 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.040	$ks_{15} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{16}	$C_3F_6 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.040	$ks_{16} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{17}	$C_3F_5 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.040	$ks_{17} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{18}	$C_2F_6 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.080	$ks_{18} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{19}	$C_2F_5 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.080	$ks_{19} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{20}	$C_2F_4 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.080	$ks_{20} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{21}	$C_2F_3 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.100	$ks_{21} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{22}	$CF_3 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.040	$ks_{22} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{23}	$CF_2 + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.080	$ks_{23} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{24}	$CF + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.100	$ks_{24} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{25}	$C + s^* \rightarrow P(s) + s$	0.200	$ks_{25} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{26}	$F + s^* \rightarrow F(s)$	1.000	$ks_{26} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{27}	$CF_3 + F(s) \rightarrow CF_4 + s$	1.000	$ks_{27} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{28}	$CF_2 + F(s) \rightarrow CF_3 + s$	0.700	$ks_{28} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{29}	$CF + F(s) \rightarrow CF_2 + s$	0.250	$ks_{29} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{30}	$C + F(s) \rightarrow CF + s$	0.050	$ks_{30} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]
Rs_{31}	$F + F(s) \rightarrow F_2 + s$	0.001	$ks_{31} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20,63]

TAB. II.14: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions ion/surface.

	Réaction	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
Rs_{32}	$C_4F_7^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{32} = 2\mu_{B,C_4F_7^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]
Rs_{33}	$C_3F_7^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{33} = 2\mu_{B,C_3F_7^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]
Rs_{34}	$C_3F_6^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{34} = 2\mu_{B,C_3F_6^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]
Rs_{35}	$C_3F_5^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{35} = 2\mu_{B,C_3F_5^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]
Rs_{36}	$C_2F_5^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{36} = 2\mu_{B,C_2F_5^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]
Rs_{37}	$C_2F_4^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{37} = 2\mu_{B,C_2F_4^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]
Rs_{38}	$C_2F_3^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{38} = 2\mu_{B,C_2F_3^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]
Rs_{39}	$CF_3^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{39} = 2\mu_{B,CF_3^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]
Rs_{40}	$CF_2^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{40} = 2\mu_{B,CF_2^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]
Rs_{41}	$CF^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{41} = 2\mu_{B,CF^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]
Rs_{42}	$C^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{42} = 2\mu_{B,C^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]
Rs_{43}	$F^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{43} = 2\mu_{B,F^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]
Rs_{44}	$F_2^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{44} = 2\mu_{B,F_2^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	[63]

TAB. II.15: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8/O_2 : Réactions par impact électronique.

	Réaction	Énergie Seuil (eV)	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{299} :	$e + CO_2 \rightarrow CO^+ + O + 2e$	19.5	$k_{299} = 2.2 \times 10.^{(-10)} * Te.^{(-2.0)}. * e^{\frac{-21.25}{Te}}$	[85] [86]
R_{300} :	$e + CO_2 \rightarrow C^+ + O_2 + 2e$	27.8	$k_{300} = 1.5 \times 10.^{(-11)} * Te.^{(-2.0)}. * e^{\frac{-21.25}{Te}}$	[85] [86]
R_{301} :	$e + CO_2 \rightarrow CO + O^+ + 2e$	19.1	$k_{301} = 3.0 \times 10.^{(-10)} * Te.^{(1.5)}. * e^{\frac{-20.25}{Te}}$	[85] [86]
R_{302} :	$e + CO_2 \rightarrow CO + O + e$	6.0	$k_{302} = 3.15 \times 10.^{(-9)} * Te.^{(0.25)}. * e^{\frac{-12.25}{Te}}$	[85] [87]
R_{303} :	$e + CO \rightarrow C + O^-$	6.5	$k_{303} = 1.0 \times 10.^{(-9)} * Te.^{(-2.1)}. * e^{\frac{-12.5}{Te}}$	[88] [89] [90]
R_{304} :	$e + CO \rightarrow C + O$	6.5	$k_{304} = 1.87 \times 10.^{(-8)} * Te.^{(0.0)}. * e^{\frac{-13.89}{Te}}$	[88] [89]
R_{305} :	$e + CO \rightarrow CO^+ + 2e$	6.5	$k_{305} = 1.0 \times 10.^{(-8)} * Te.^{(0.75)}. * e^{\frac{-15.5}{Te}}$	[91] [89]
R_{306} :	$e + CO \rightarrow C + O^+ + 2e$	10.0	$k_{306} = 1.0 \times 10.^{(-10)} * Te.^{(1.75)}. * e^{\frac{-25.0}{Te}}$	[91] [89]
R_{307} :	$e + CO \rightarrow C^+ + O + 2e$	10.0	$k_{307} = 2.0 \times 10.^{(-11)} * Te.^{(2.5)}. * e^{\frac{-16.5}{Te}}$	[91] [89]

TAB. II.16: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8+O_2 : Réactions mixtes C_4F_8+O_2 : Recombinaisons neutre-neutre.Le (m) signifie que la constante a été modifiée par rapport à la source.

	Réaction	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{308} :	$CO_2 + C \rightarrow CO + CO$	$k_{308} = 1.01 \times 10.^{-15}$	[90]
R_{309} :	$C_2F_4 + O^{1d} \rightarrow CF_2O + CF_2$	$k_{309} = 2.51 \times 10.^{-12}$(m)	[37]
R_{310} :	$C_2F_4 + O^{3p} \rightarrow CF_2 + CF_2 + O^{3p}$	$k_{310} = 2.7 \times 10.^{-13}$(m)	[16,38]
R_{311} :	$CF_3 + O^{3p} \rightarrow CF_2O + F$	$k_{311} = 3.16 \times 10.^{-12}$(m)	[38]
R_{312} :	$CF_3 + O^{1d} \rightarrow CF_2O + F$	$k_{312} = 3.16 \times 10.^{-12}$(m)	[38]
R_{313} :	$CF_2 + O^{3p} \rightarrow CF_2O$	$k_{313} = 3.16 \times 10.^{-10}$	[16]
R_{314} :	$CF_2 + O_2 \rightarrow CF_2O + O^{3p}$	$k_{314} = 1.0 \times 10.^{-12}$	[16]
R_{315} :	$CF_2 + O^{1d} \rightarrow CF_2O$	$k_{315} = 3.98 \times 10.^{-10}$(m)	[16]
R_{316} :	$F_2 + O^{1d} \rightarrow FO + F$	$k_{316} = 1.0 \times 10.^{-16}$	[16,38]
R_{317} :	$F_2 + O^{1d} \rightarrow FO + F$	$k_{317} = 2.0 \times 10.^{-16}$	[16,38]
R_{318} :	$CF + O^{3p} \rightarrow CO + F$	$k_{318} = 2.0 \times 10.^{-13}$(m)	[16]
R_{319} :	$CO + O^{3p} + M \rightarrow CO_2 + M$	$k_{319} = 2.7 \times 10.^{-26}$(m)	[16]
R_{320} :	$FO + O^{3p} \rightarrow F + O_2$	$k_{320} = 2.51 \times 10.^{-11}$(m)	[16,37,38]
R_{321} :	$FO + O^{1D} \rightarrow F + O_2$	$k_{321} = 2.01 \times 10.^{-11}$(m)	[16,38]
R_{322} :	$CFO + O^{3p} \rightarrow F + CO_2$	$k_{322} = 1.00 \times 10.^{-11}$	[16,38]
R_{323} :	$CFO + O_2 \rightarrow F + CO_2 + O^{3p}$	$k_{323} = 1.00 \times 10.^{-14}$(m)	[16,38]
R_{324} :	$CF_2O + O^{1D} \rightarrow F_2 + CO_2$	$k_{324} = 2.00 \times 10.^{-13}$(m)	[16,38]
R_{325} :	$CF_3 + CFO \rightarrow CF_2O + CF_2$	$k_{325} = 1.00 \times 10.^{-13}$(m)	[16,38]
R_{326} :	$F + CFO \rightarrow CF_2O$	$k_{326} = 1.40 \times 10.^{-10}$(m)	[16,38]
R_{327} :	$CF + O_2 \rightarrow CFO + O^{3p}$	$k_{327} = 1.00 \times 10.^{-13}$(m)	[16,38]
R_{328} :	$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O^{3p}$	$k_{328} = 8.00 \times 10.^{-13}$	[16,38]
R_{329} :	$2FO \rightarrow 2F + O_2$	$k_{329} = 2.51 \times 10.^{-15}$(m)	[16,38]
R_{330} :	$2FO \rightarrow F_2 + O_2$	$k_{330} = 2.51 \times 10.^{-16}$	[16,38]
R_{331} :	$F + CO + M \rightarrow CFO + M$	$k_{331} = 1.00 \times 10.^{-29}$(m)	[16]

TAB. II.17: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8+O_2 : Réactions mixtes C_4F_8+O_2 : Recombinaisons Ion-Neutre 1.

	Réaction	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
Réactions Ion positif-neutre			
R_{332} :	$CO^+ + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4^+ + CO$	$k_{332} = 1.10 \times 10.^{-9}$	[38]
R_{333} :	$CO^+ + C_3F_6 \rightarrow C_3F_6^+ + CO$	$k_{333} = 7.31 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{334} :	$CO^+ + O^{3p} \rightarrow O^+ + CO$	$k_{334} = 1.40 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{335} :	$CO^+ + CF_2 \rightarrow CF^+ + CFO$	$k_{335} = 7.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{336} :	$CO^+ + CF_3 \rightarrow CF_2^+ + CFO$	$k_{336} = 7.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{337} :	$CO^+ + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + CFO$	$k_{337} = 7.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{338} :	$CO^+ + C_3F_6 \rightarrow C_2F_4^+ + CF_2 + CO$	$k_{338} = 4.76 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{339} :	$CO^+ + C_3F_6 \rightarrow C_3F_5^+ + F + CO$	$k_{339} = 4.93 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{340} :	$CO^+ + C_4F_8 \rightarrow C_3F_5^+ + CF_3 + CO$	$k_{340} = 1.0 \times 10.^{-12}$	[38]
R_{341} :	$CO^+ + C_4F_8 \rightarrow C_3F_6^+ + CF_2 + CO$	$k_{341} = 1.0 \times 10.^{-12}$	[38]
R_{342} :	$CO^+ + C_4F_8 \rightarrow C_4F_7^+ + F + CO$	$k_{342} = 1.0 \times 10.^{-12}$	[38]
R_{343} :	$CO^+ + C_2F_6 \rightarrow CF_3^+ + CF_3 + CO$	$k_{343} = 4.51 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{344} :	$CO^+ + C_2F_6 \rightarrow C_2F_5^+ + F + CO$	$k_{344} = 6.49 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{345} :	$CO^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + CO$	$k_{345} = 1.20 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{346} :	$F^+ + O \rightarrow O^+ + F$	$k_{346} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{347} :	$F^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + F$	$k_{347} = 7.14 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{348} :	$F^+ + O_2 \rightarrow O^+ + FO$	$k_{348} = 5.04 \times 10.^{-11}$	[38]
R_{349} :	$O^+ + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4^+ + O^{3p}$	$k_{349} = 1.30 \times 10.^{-9}$	[38]

TAB. II.18: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8+O_2 : Réactions mixtes C_4F_8+O_2 : Recombinaisons Ion-Neutre 2.

Réactions Ion positif-neutre (suite)			
	Réaction	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{350} :	$O^+ + C_3F_6 \rightarrow C_3F_6^+ + O^{3p}$	$k_{350} = 1.24 \times 10.^{-9}$	[38]
R_{351} :	$O_2^+ + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4^+ + O_2$	$k_{351} = 9.8 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{352} :	$O_2^+ + C_2F_5 \rightarrow C_2F_5^+ + O_2$	$k_{352} = 1.0 \times 10.^{-9}$	[38]
R_{353} :	$O_2^+ + C_3F_6 \rightarrow C_3F_6^+ + O_2$	$k_{353} = 1.08 \times 10.^{-9}$	[38]
R_{354} :	$O^+ + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + FO$	$k_{354} = 1.40 \times 10.^{-9}$	[38]
R_{355} :	$O^+ + C_2F_6 \rightarrow C_2F_5^+ + F + O^{3p}$	$k_{355} = 1.30 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{356} :	$O^+ + C_2F_6 \rightarrow CF_3^+ + CF_3 + O^{3p}$	$k_{356} = 1.47 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{357} :	$O^+ + C_3F_6 \rightarrow C_2F_4^+ + CF_2 + O^{3p}$	$k_{357} = 2.90 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{358} :	$O^+ + C_3F_6 \rightarrow C_3F_5^+ + F + O^{3p}$	$k_{358} = 3.80 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{359} :	$O^+ + C_4F_8 \rightarrow C_3F_5^+ + CF_3 + O^{3p}$	$k_{359} = 7.60 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{360} :	$O^+ + C_4F_8 \rightarrow C_4F_7^+ + F + O^{3p}$	$k_{360} = 2.80 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{361} :	$O_2^+ + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + O_2 + F$	$k_{361} = 8.45 \times 10.^{-17}$	[38]
R_{362} :	$O_2^+ + C_2F_6 \rightarrow CF_3^+ + CF_3 + O_2$	$k_{362} = 3.03 \times 10.^{-17}$	[38]
R_{363} :	$O_2^+ + C_2F_6 \rightarrow C_2F_5^+ + F + O_2$	$k_{363} = 7.88 \times 10.^{-14}$	[38]
R_{364} :	$O_2^+ + C_3F_6 \rightarrow C_2F_4^+ + CF_2 + O_2$	$k_{364} = 1.80 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{365} :	$O_2^+ + C_3F_6 \rightarrow C_3F_5^+ + F + O_2$	$k_{365} = 1.40 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{366} :	$O_2^+ + C_4F_8 \rightarrow C_2F_4^+ + C_2F_4 + O_2$	$k_{366} = 4.48 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{367} :	$O_2^+ + C_4F_8 \rightarrow C_3F_5^+ + CF_3 + O_2$	$k_{367} = 1.15 \times 10.^{-9}$	[38]
Réactions Ion négatif-neutre			
R_{368} :	$O_2^- + F \rightarrow O_2 + F^-$	$k_{368} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{369} :	$O_2^- + C_4F_8 \rightarrow O_2 + C_4F_8^-$	$k_{369} = 1.0 \times 10.^{-12}$	[38]
R_{370} :	$O^- + C_4F_8 \rightarrow O^{3p} + C_4F_8^-$	$k_{370} = 1.0 \times 10.^{-12}$	[38]

TAB. II.19: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8+O_2 : Réactions mixtes C_4F_8+O_2 : Recombinaisons Ion-Ion 1 .

	Réaction	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{371} :	$CF_3^- + O_2^+ \rightarrow CF_3 + O_2$	$k_{371} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{372} :	$CF_3^- + O^+ \rightarrow CF_3 + O^{3p}$	$k_{372} = 2.5 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{373} :	$CF_3^- + CO^+ \rightarrow CF_3 + CO$	$k_{373} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{374} :	$C_4F_8^{-*} + O_2^+ \rightarrow C_4F_8 + O_2$	$k_{374} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{375} :	$C_4F_8^- + O_2^+ \rightarrow C_4F_8 + O_2$	$k_{375} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{376} :	$C_4F_8^{-*} + O^+ \rightarrow C_4F_8 + O^{3p}$	$k_{376} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{377} :	$C_4F_8^- + O^+ \rightarrow C_4F_8 + O^{3p}$	$k_{377} = 2.5 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{378} :	$C_4F_8^{-*} + CO^+ \rightarrow C_4F_8 + CO$	$k_{378} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{379} :	$C_4F_8^- + CO^+ \rightarrow C_4F_8 + CO$	$k_{379} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{380} :	$F^- + O_2^+ \rightarrow F + O_2$	$k_{380} = 3.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{381} :	$F^- + O^+ \rightarrow F + O^{3p}$	$k_{381} = 3.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{382} :	$F^- + CO^+ \rightarrow F + CO$	$k_{382} = 3.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{383} :	$O^- + F^+ \rightarrow O^{3p} + F$	$k_{383} = 3.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{384} :	$O^- + CF_3^+ \rightarrow O^{3p} + CF_3$	$k_{384} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{385} :	$O^- + C_2F_4^+ \rightarrow O^{3p} + C_2F_4$	$k_{385} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{386} :	$O^- + C_2F_3^+ \rightarrow O^{3p} + C_2F_3$	$k_{386} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{387} :	$O^- + C_2F_5^+ \rightarrow O^{3p} + C_2F_5$	$k_{387} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{388} :	$O^- + C_3F_5^+ \rightarrow O^{3p} + C_3F_5$	$k_{388} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{389} :	$O^- + C_3F_6^+ \rightarrow O^{3p} + C_3F_6$	$k_{389} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{390} :	$O^- + C_3F_7^+ \rightarrow O^{3p} + C_3F_7$	$k_{390} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{391} :	$O^- + C_4F_7^+ \rightarrow O^{3p} + C_4F_7$	$k_{391} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{392} :	$O^- + CF_2^+ \rightarrow O^{3p} + CF_2$	$k_{392} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{393} :	$O^- + CO^+ \rightarrow O^{3p} + CO$	$k_{393} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{394} :	$O^- + CF^+ \rightarrow O^{3p} + CF$	$k_{394} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{395} :	$O^- + C^+ \rightarrow O^{3p} + C$	$k_{395} = 3.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{396} :	$O^- + F^+ \rightarrow O^{3p} + F$	$k_{396} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{397} :	$O^- + F_2^+ \rightarrow O^{3p} + F_2$	$k_{397} = 1.5 \times 10.^{-10}$	[38]

TAB. II.20: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8+O_2 : Réactions mixtes C_4F_8+O_2 : Recombinaisons Ion-Ion 2 .

	Réaction	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{398} :	$O_2^- + CF^+ \rightarrow O_2 + CF$	$k_{398} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{399} :	$O_2^- + C^+ \rightarrow O_2 + C$	$k_{399} = 2.5 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{400} :	$O_2^- + F^+ \rightarrow O_2 + F$	$k_{400} = 2.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{401} :	$O_2^- + F_2^+ \rightarrow O_2 + F_2$	$k_{401} = 1.5 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{402} :	$O_2^- + CF_3^+ \rightarrow O_2 + CF_3$	$k_{402} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{403} :	$O_2^- + C_2F_4^+ \rightarrow O_2 + C_2F_4$	$k_{403} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{404} :	$O_2^- + C_2F_3^+ \rightarrow O_2 + C_2F_3$	$k_{404} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{405} :	$O_2^- + C_2F_5^+ \rightarrow O_2 + C_2F_5$	$k_{405} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{406} :	$O_2^- + C_3F_5^+ \rightarrow O_2 + C_3F_5$	$k_{406} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{407} :	$O_2^- + C_3F_6^+ \rightarrow O_2 + C_3F_6$	$k_{407} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{408} :	$O_2^- + C_3F_7^+ \rightarrow O_2 + C_3F_7$	$k_{408} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{409} :	$O_2^- + C_4F_7^+ \rightarrow O_2 + C_4F_7$	$k_{409} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{410} :	$O_2^- + CF_2^+ \rightarrow O_2 + CF_2$	$k_{410} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]
R_{411} :	$O_2^- + CO^+ \rightarrow O_2 + CO$	$k_{411} = 1.0 \times 10.^{-10}$	[38]

TAB. II.21: Schéma réactionnel du plasma de $C_4F_8 + O_2$: Réactions neutre/surface.

	Réaction	Coefficient de collage	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
Rs_{55}	$CO + s \rightarrow P(s) + s$	0.5	$ks_{55} = 100 * D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20]
Rs_{56}	$FO + s \rightarrow P(s) + s$	0.5	$ks_{56} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20]
Rs_{57}	$CFO + s \rightarrow P(s) + s$	0.5	$ks_{57} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20]
Rs_{58}	$CO_2 + s \rightarrow P(s) + s$	0.5	$ks_{58} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20]
Rs_{59}	$CF_2O + s \rightarrow P(s) + s$	0.5	$ks_{59} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20]
Rs_{60}	$CO + s^* \rightarrow P(s) + s$	1.0	$ks_{60} = 100 * D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20]
Rs_{61}	$FO + s^* \rightarrow P(s) + s$	1.0	$ks_{61} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20]
Rs_{62}	$CFO + s^* \rightarrow P(s) + s$	1.0	$ks_{62} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20]
Rs_{63}	$CO_2 + s^* \rightarrow P(s) + s$	1.0	$ks_{63} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20]
Rs_{64}	$CF_2O + s^* \rightarrow P(s) + s$	1.0	$ks_{64} = D/\Lambda^2 s^{-1}$	[20]

TAB. II.22: Schéma réactionnel du plasma de C_4F_8 : Réactions ion/surface.

	Réaction	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
Rs_{65}	$CO^+ + s \rightarrow P(s) + s^*$	$ks_{65} = 2\mu_{B,CO^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	
Rs_{66}	$CO^+ + s^* \rightarrow P(s) + s$	$ks_{66} = 2\mu_{B,CO^+}\,(h_L/L + h_R/R)\,s^{-1}$	

4 Modèle de gaine

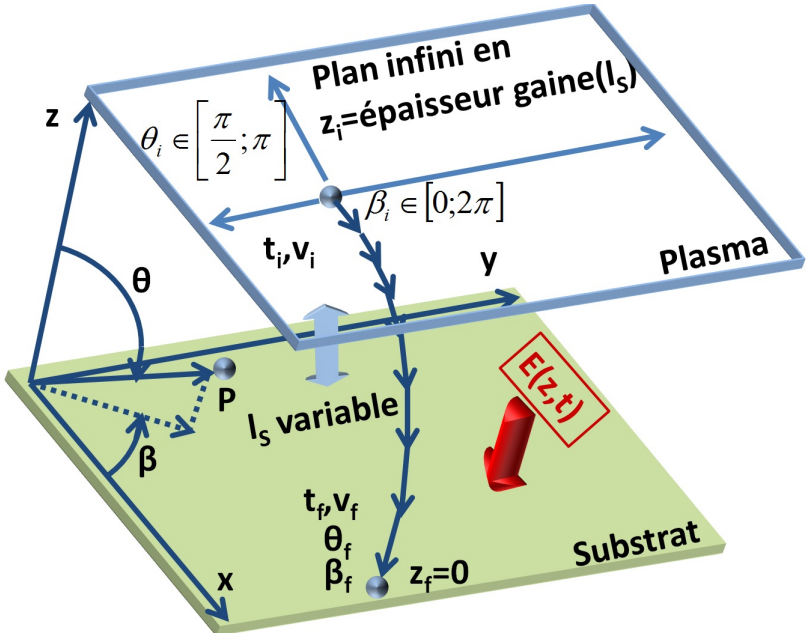
Dans les plasmas de gravure, les ions positifs jouent un rôle primordial dans le contrôle de l'anisotropie et de la vitesse de gravure. Les processus de gravure sèche par plasma sont principalement régis par la synergie ions positifs/neutres réactifs (voir chapitre I). Ces processus permettent d'obtenir des profils anisotropes tout en ayant une vitesse de gravure relativement élevée. Ce sont deux critères essentiels dans le développement des procédés de gravure. La clef de la gravure anisotrope repose sur l'existence d'une zone de charge d'espaces déficitaire d'électrons. Cette zone est située entre le plasma proprement dit, qui est caractérisé par une neutralité de charges, et la surface de substrat. Ceci engendre la création d'un champ électrique vertical qui a tendance à accélérer les ions positifs et les rediriger verticalement par rapport à la surface de substrat. A travers les masques, le traitement des surfaces gravées par les ions est donc essentiellement vertical. La prédiction des profils de gravure par plasma nécessite la connaissance des fonctions de distribution énergétique des ions $IEDF$ pour différents angles d'incidence. En général, le calcul de ces $IEDF$ en fonction des conditions opératoires nécessite le développement d'approches particulières auto-cohérentes telles que Particle In Cell - Collision de Monte Carlo (PIC - MCC). Cette méthode consiste à résoudre les équations de Maxwell couplées au transport d'électrons, d'ions et, dans certains cas, d'espèces neutres en 2D ou 3D. Cette méthode est précise mais difficile à mettre en oeuvre et demande un temps de calcul élevé.

Nous avons développé une approche alternative qui est certes moins précise mais caractérisée par une faible consommation en matière de temps de calcul, même pour des plasmas complexes, comme le SF_6 ou le C_4F_8/O_2. L'idée maîtresse de cette méthode est de considérer un profil axial semi-empirique du champ électrique à travers la gaine. Ce profil contient des paramètres ajustables selon les conditions de fonctionnement. Cela évite, à chaque pas de temps de calcul, la résolution de l'équation de Poisson à travers la gaine pour déduire le profil de tension et par conséquent celui du champ électrique. Ce sont des paramètres essentiels pour suivre le déplacement des ions dans la gaine à partir de la résolution de l'équation de Newton.

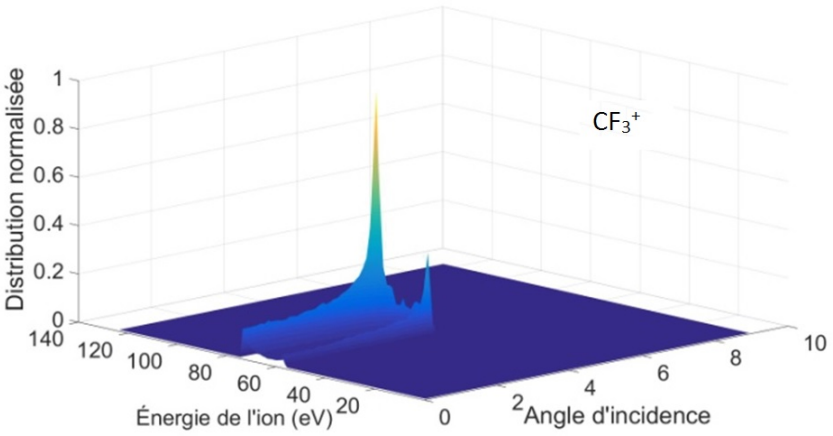
4.1 Principe général

Le modèle de gaine que nous utilisons est un modèle de type Monte-Carlo 3D, qui simule le déplacement d'un grand nombre d'ions (10^6 typiquement). Le déplacement a lieu à travers la zone de charges d'espace nommée gaine, d'épaisseur l_S. Les ions sont placés initialement à l'entrée de la gaine et leur déplacement est simulé pas à pas jusqu'à atteindre la surface du substrat. Les ions ont une vitesse initiale, donc une énergie initiale (le calcul de cette énergie est présenté par la suite), identique d'un ion à l'autre.

La position et la vitesse initiales des ions sont sélectionnées à l'entrée de la gaine sur le plan (x,y) (figure II.2-a) parallèle à la surface de substrat et situé à une distance l_s de la surface de substrat. l_s est l'épaisseur instantanée de la gaine calculée à l'aide des données de sortie du modèle cinétique.



(a)



(b)

FIG. II.2: (a) Schéma d'illustration des trajectoires des ions dans la gaine sous l'action du champ électrique. (b)Exemple d'une $IEDF$ en fonction de l'angle d'incidence dans un plasma de C_4F_8. $Q_T = 200sccm$, $p = 41.25mTorr$, $P_{RF} = 2000W$, $V_{DC} = 60V$.

Comme nous pouvons le voir au niveau du tirage (figure II.2-a), pour sélectionner les composantes de vitesse v_x,v_y,v_z nous tirons de manière aléatoire les angles θ_i et β_i. Un exemple de distribution angulaire et énergétique en 3D est tracé depuis les résultats du modèle de gaine du C_4F_8 (figure II.2).

4.2 Énergie initiale des ions

Pour connaître l'énergie initiale des ions, nous utilisons une formule présentée par Kokkoris *et al.* [22]. La formule est la suivante :

$$\begin{cases} E_{ion}(eV) = 1.5 \times \left(\dfrac{0.5 - \frac{T_{gaz}}{11605}}{p} + \dfrac{T_{gaz}}{11605}\right) & \text{p}>1mTorr \\ E_{ion}(eV) = 0.5 & \text{p} \leq 1mTorr \end{cases} \tag{II.22}$$

avec p la pression du gaz, T_{gaz} la température du gaz et E_{ion} l'énergie de l'ion. Le facteur 11605 correspond à la conversion des degrés kelvin (K) vers les électronVolt (eV). L'évolution de l'énergie des ions en entrée de gaine montre une limite basse entre 0.04 et $0.05eV$ (figure II.3).

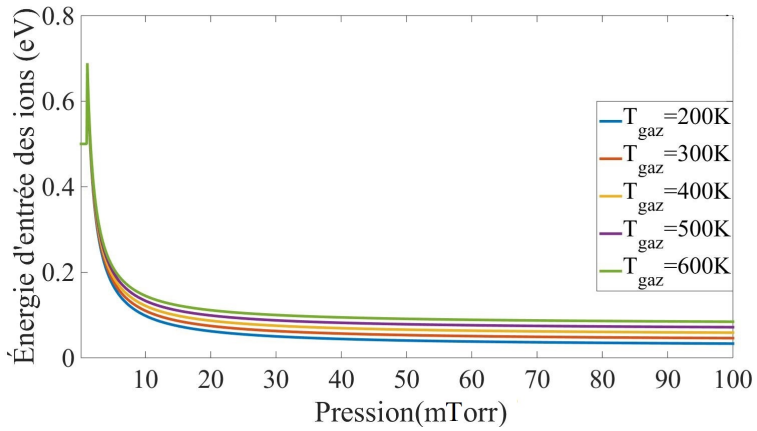


FIG. II.3: Évolution de l'énergie initiale des ions en entrée de gaine en fonction de la pression et de la température du gaz.

Nous pouvons observer que la pression a beaucoup plus d'impact sur l'énergie initiale des ions que la température. La température du gaz fait par contre varier la limite vers laquelle tend l'énergie des ions à haute pression. Ceci nous permet aussi de constater que plus la température du gaz est élevée, plus la vitesse des ions est élevée (la température augmente lorsque la vitesse des particules augmente dans un gaz). Plus la pression est élevée, plus la vitesse des ions est faible, car le nombre de collisions entre particules dans le gaz augmente. Rappelons en effet que l'énergie considérée ici est purement cinétique. Une fois cette énergie cinétique connue, il est nécessaire de connaître les forces qui s'appliquent sur la particule et vont faire varier cette vitesse/énergie de l'ion.

4.3 Profil spatio-temporel du champ électrique

L'expression du champ électrique $E(z,t)$ régnant dans la gaine est définie par une loi semi-empirique [92]:

$$E_{(z,t)} = V(t)\frac{b}{l_s}\left(\frac{z}{l_s}\right)^{b-1} \tag{II.23}$$

où $V(t)$ est la différence de potentiel instantanée entre le plasma et le porte substrat, l_s est l'épaisseur instantanée de gaine. Le paramètre b est le nombre de Knudsen, grandeur adimensionnel, qui correspond ici au rapport entre le libre parcours moyen des ions et l'épaisseur de la gaine. Dans notre cas, la gaine, d'épaisseur l_S, est prise comme non-collisionnelle et ce paramètre b est estimé à 4/3. $V(t)$ est donc exprimé en fonction du potentiel plasma V_p, de la tension d'autopolarisation V_{DC} et l'amplitude de la composante alternative de la tension V_{RF} ($V(t) = V_P + |V_{DC}| + V_{RF}sin(\omega t)$). L'épaisseur moyenne l_c de la gaine est déterminée en utilisant la loi de Child-Langmuir:

$$l_c = \lambda_D\left(\frac{qV_c}{T_e}\right)^{3/4} \tag{II.24}$$

V_c correspond à la tension continue présente dans la gaine ($V_c = V_P + V_{DC}$), q est la charge de l'électron, T_e est la température électronique (fournie par le modèle cinétique) et λ_D la longueur de Debye. La longueur de Debye représente la distance pour laquelle deux charges peuvent être considérées comme séparées. Dans un plasma froid, elle est calculée par la formule suivante :

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon T_e}{q^2 n_e}\right)^{1/2} \tag{II.25}$$

avec n_e la densité électronique (déterminée par le modèle cinétique) et ε la permittivité du vide. Cependant, l'épaisseur de gaine subit aussi des variations dues à la puissance RF (cas d'une décharge à $13.56MHz$). Rhallabi *et al.* ont proposé un facteur de modulation de 0.01 pour l'épaisseur de gaine [2]. Ce qui donne $l_{RF} = 0.01l_c$, avec une épaisseur de gaine qui vaut au final $l_S(t) = l_c + l_{RF}sin(\omega t)$. La position z_i initiale des ions à l'entrée de la gaine est donc déterminée à l'aide de la formule précédente avec $z_i = l_S(t_0)$. Le temps t_0 est sélectionné aléatoirement sur une période d'oscillation RF, soit $t_0 \in [0, \frac{2\pi}{\omega}]$. Tous ces paramètres nous permettent de déterminer les effets de la traversée de la gaine sur un ion, et donc de simuler sa trajectoire.

4.4 Calcul des *IEDFs* (Ion Energy Distribution Functions)

Pour déterminer les distributions énergétiques et angulaires des ions en surface du substrat, nous utilisons un algorithme de type Monte-Carlo. lorsque l'ion est arrivé en surface, son angle d'incidence θ ainsi que son énergie est stockée. La simulation du transport d'un grand nombre d'ions permet alors de déterminer les fonctions de distribution. Pour connaître le déplacement de l'ion à chaque pas d'intégration, nous

utilisons la mécanique newtonienne. Le temps entre deux pas est pris comme égal à un vingtième de la période d'oscillation RF, ce qui donne comme distance ΔL parcourue entre deux pas :

$$\Delta L = \frac{T}{20}\sqrt{\frac{2E_{th}}{m_i}} \tag{II.26}$$

avec m_i la masse de l'ion et E_{th} le pas en énergie (pris comme $0.05 \times \omega \times v_i$). L'équation de Newton nous permet alors de calculer la force $\vec{F}$ subie par l'ion de vitesse $\vec{v}$:

$$\vec{F} = m_i \frac{d}{dt}\vec{v} = q\vec{E}(z,t) \tag{II.27}$$

soit, pour un champ unidirectionnel suivant z :

$$\Delta v_z = \frac{q}{m_i}\int E(z,t)dt = v_{z,i+1} - v_{z,i} \tag{II.28}$$

Par intégration, on peut alors déterminer la variation de vitesse Δv_z de l'ion sur une distance ΔL. Nous pouvons donc recalculer la position de l'ion après ce pas, soit, pour le pas $i+1$:

$$\begin{aligned} x_{i+1} &= x_i + \frac{v_{x,i}}{v_i}\Delta L \\ y_{i+1} &= y_i + \frac{v_{y,i}}{v_i}\Delta L \\ z_{i+1} &= z_i + \frac{v_{z,i}}{v_i}\Delta L \\ \beta_{i+1} &= \beta_i \\ \theta_{i+1} &= \theta_i + acos\left(\frac{v_{z,i}}{v_i}\right) \end{aligned} \tag{II.29}$$

avec $v_{x,i}$,$v_{y,i}$,$v_{z,i}$ les composantes de la vitesse $\vec{v}$ à la position i et v_i la vitesse totale. La trajectoire de chaque ion est donc déterminée de l'entrée de la gaine jusqu'à son arrivée en surface ($z_i = 0$). L'application de cette méthode a un grand nombre d'ions nous permet de résoudre le transport des ions à travers la gaine. Les fonctions de distribution ainsi déterminées vont alors servir de données d'entrée au modèle de surface.

TAB. II.23: Espèces prises en compte dans le modèle de surface de la gravure par procédé Bosch. Les espèces ajoutées sont notées en gras.

	Espèces provenant du plasma de SF_6/O_2	Espèces provenant du plasma de C_4F_8/O_2	Espèces de surface silicium	Espèces de surface polymère
Neutres	F,O	$\boldsymbol{CF_3}$,CF_2,CF, C,F, $\boldsymbol{O}$	SiF_3,SiF_2,SiF, Si,SiO,SiO_2, $SiOF$,SiO_2F, $SiOF_2$,SiO_2F_2	CF_3,CF_2,CF,C, $\boldsymbol{CO}$,$\boldsymbol{COF}$
Ions	SF_5^+,SF_4^+,SF_3^+, F^+,Ar^+,O_2^+,O^+	$\boldsymbol{C_4F_7^+}$,$\boldsymbol{C_3F_6^+}$, $\boldsymbol{C_3F_5^+}$,$\boldsymbol{C_2F_5^+}$, $\boldsymbol{C_2F_4^+}$,$C_2F_3^+$, CF_3^+, $\boldsymbol{O_2^+}$,$\boldsymbol{O^+}$		

5 Modèle de surface

Les travaux de Gregory Marcos [93] sur la simulation de la gravure cryogénique du silicium (par plasma de SF_6/O_2) constituent la base de notre modèle. Ce modèle est un modèle de type cellulaire Monte-Carlo, qui utilise les données fournies par les modèles cinétiques et de gaine pour fournir des informations sur les gravures. Les informations issues du modèle sont:

- l'évolution spatio-temporelle du profil des structures gravées,
- la rugosité de surface,
- l'évolution de la vitesse de gravure,
- la composition chimique le long des surfaces gravées.

Le tableau II.23 présente les différentes espèces neutres et ioniques prises en compte lors des processus de gravure et de dépôt, ainsi que les sites créés en surface des structures gravées.

Dans le cas du pulse de gravure par plasma de SF_6/O_2, le fluor atomique et l'oxygène atomique sont les deux espèces neutres prises en compte dans le processus de gravure chimique. Sept espèces ioniques sont prises en compte pour le processus de pulvérisation par bombardement ionique.

Dans le cas du pulse de dépôt par plasma de C_4F_8/O_2, le fluor atomique, l'oxygène atomique et les radicaux $CF_x(x = 0 - 3)$ sont les espèces neutres prises en compte pour les interactions entre neutres et surface, dans le cas de la gravure et du dépôt. Neuf espèces ioniques sont introduites dans les processus de pulvérisation.

Les flux de ces espèces neutres et ioniques sont calculés à partir des modèles cinétiques de plasma. Les $IEDFs$ sont déterminées par les modèles de gaine.

Pour connaître la composition chimique à la surface des structures gravées, les études réalisées principalement par spectrométrie photoélectronique X (XPS) nous fournissent des informations sur l'état de surface du silicium exposé à un plasma de SF_6/O_2 [94] ou pour un polymère déposé par plasma de C_4F_8 [95].

5.1 Approche Cellulaire

Le modèle de surface est basé sur une approche cellulaire. Le domaine de simulation, qui comprend le substrat de silicum, le masque et l'ouverture dans le masque, est un domaine bidimensionnel. Ce dernier est discrétisé en cellules uniformes appelées supersites où chaque cellule représente un nombre d'atomes réels. Chaque type de site est codé par une variable de type "caractère". A l'état initial, trois types de supersite sont présents : le silicium, le masque et le vide. Cette représentation cellulaire permet d'étudier les processus de gravure et de dépôt sur un domaine dont les dimensions sont supérieures au micromètre. Ce qui permet de simuler une gravure par procédé Bosch, qui atteint des profondeurs de plusieurs dizaines de microns pour des temps de gravure de plusieurs minutes. De tels profondeurs et temps de gravure seraient difficiles à simuler avec d'autres techniques particulaires comme la dynamique moléculaire. Dans notre étude, nous avons pris des cellules de surface $\delta \times \delta$ avec $\delta = 1nm$. Ce qui correspond à environ 22 atomes de silicium dans un supersite (une cellule) de silicium.

La gestion des flux d'espèces impliquées dans la gravure et le dépôt se fait d'une manière probabiliste en introduisant la technique de Monte-Carlo. La technique de Monte-Carlo sert aussi à la gestion des interactions entre les espèces provenant du plasma et les sites de surface.

Pendant les étapes alternées de gravure et de dépôt, les espèces neutres et ioniques sont tirées d'un plan (ligne dans le cas 2D) situé à faible distance (en général inférieure au micron) du plan supérieur du motif à graver.

Ces espèces neutres sont représentées par des superparticules. Ces superparticules représentent un nombre N d'atomes, avec N le nombre d'atomes qui constitue le supersite. Notre approche est inspirée des techniques de sondage. L'interaction (adsorption, réflexion, désorption, pulvérisation,...) entre une superparticule du plasma et un supersite de surface est considérée équivalente à N interactions identiques de N particules réelles du plasma avec N atomes réels de surface.

Lors de l'interaction entre une de ces superparticules et un des supersites, la surface peut être modifiée avec une certaine probabilité de réaction selon le type d'atome considéré dans le supersite et dans la superparticule. Pour représenter l'adsorption d'une superparticule de fluor sur un supersite de silicium, on modifie le caractère correspondant stocké dans la matrice et le nouveau caractère représente alors un nouveau supersite de SiF. À titre d'exemple, pour représenter la disparition d'un site en surface, par gravure chimique ou physique, le supersite correspondant est déclaré vide dans la matrice. Si par exemple un $CF_x(x = 0 - 3)$ se dépose sur la surface du matériau, la case de vide est remplacée par une case de $CF_x(x = 0 - 3)$ (figure II.4).

La figure II.4 nous montre comment est défini notre domaine ainsi que son évolution après une gravure par procédé Bosch de n pulses. La position de départ des superparticules est à une hauteur y fixée et une position x tirée aléatoirement sur toute la largeur du domaine de manière isotrope. Pour l'angle d'incidence ainsi que l'énergie initiale de la particule, les cas des neutres et des ions sont différents. Dans le cas des neutres, la distribution angulaire initiale est isotrope entre 0 et π et ils sont tous pris à l'énergie thermique ($0.036eV$). Pour les ions, l'angle ainsi que l'éner-

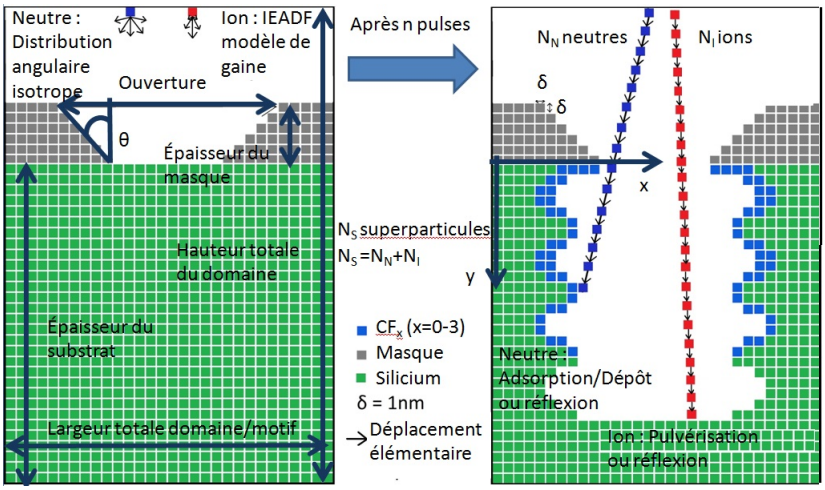


FIG. II.4: Illustration de la discrétisation d'un motif élémentaire à graver, représentation après plusieurs pulses durant un procédé Bosch.

gie sont sélectionnés depuis les fonctions de distribution fournies par le modèle de gaine. Enfin, le type de la superparticule est déterminé depuis les flux incidents de chaque espèce. Les superparticules considérées sont celles des espèces des plasmas présentées au tableau II.23. Une fois ces paramètres sélectionnés, la superparticule est déplacée pas à pas jusqu'à atteindre la surface (le pas est fixé à $2 \times \delta$ dans notre étude). Une fois la surface atteinte, l'interaction avec un supersite est déterminée de façon probabiliste. Le traitement par un algorithme de type Monte-Carlo de l'interaction individuelle d'un grand nombre N_S de superparticules avec la surface permet alors de reconstituer un profil de gravure. Pour déterminer la durée de procédé en fonction du nombre de tirage des particules, nous définissons le temps moyen écoulé entre deux particules incidentes:

$$\delta t = \frac{1}{S \times \Gamma_T} \tag{II.30}$$

S est la surface du domaine exposé au flux et Γ_T le flux incident total des espèces neutres et ioniques de plasma de SF_6 ou de C_4F_8. Une correction est effectuée en prenant en compte un certain nombre d'atomes par supersite propre au pulse de SF_6 et de C_4F_8.

5.2 Cinétique de surface

Les superparticules se déplacent selon un pas variable, réglable par l'utilisateur. Lorsque la superparticule s'approche de la surface, ce pas est divisé par 10 pour une plus grande précision dans l'interaction entre superparticule et supersite. Le déplacement est différent pour les neutres susceptibles de graver la surface, (F et O et les neutres susceptibles de se déposer sur la surface (CF_3, CF_2, CF, C).

La figure II.5 illustre l'agorithme de déplacement des superparticules jusqu'à la surface. Une fois arrivées en surface, leur interaction est traitée avec un site voisin sélectionné aléatoirement.

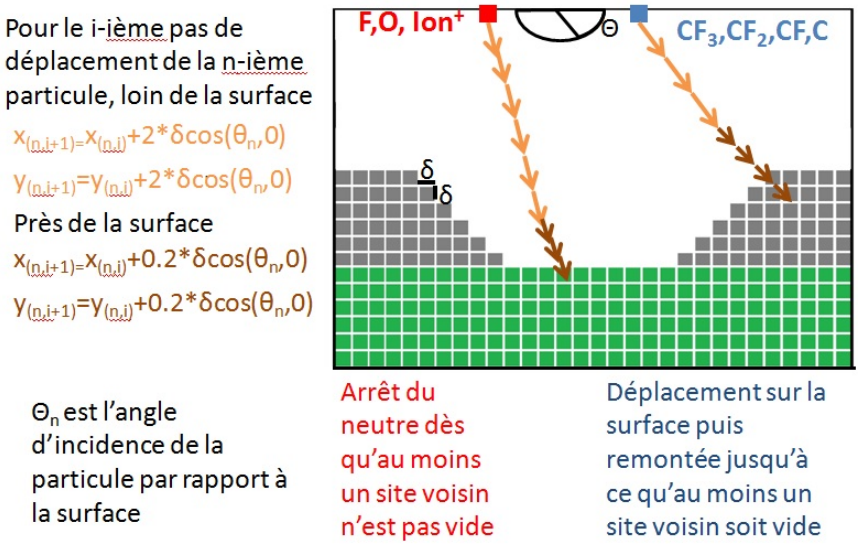


FIG. II.5: Schéma d'illustration de l'algorithme de déplacement des neutres et des ions jusqu'à leur contact avec la surface.

5.2.1 Cinétique des neutres du pulse de gravure

Les neutres pris en compte lors du pulse de gravure de SF_6/O_2 sont le fluor atomique et l'oxygène atomique. Lorsqu'une superparticule de F ou de O est tirée, son déplacement jusqu'à la surface est traité, puis l'interaction de cette superparticule avec un supersite de surface est traitée (figure II.5). Selon la nature du supersite avec lequel la superparticule interagit, une probabilité de réflexion est associée. Dans la majorité des cas, la superparticule est réfléchie en surface et son nouvel angle de déplacement est sélectionné aléatoirement. Dans les autres cas, le neutre s'adsorbe à un site de surface et vient en modifier la nature. Par exemple, un site de Si sur lequel une superparticule de F s'adsorbe devient un site de SiF. Si ce même site subit de nouveau l'adsorption de F, il devient un SiF_2. Le principe est identique pour l'O, qui va créer des SiO ou des $SiOF$ par exemple. Lorsque l'adsorption de F ou de O conduit à créer un site de SiF_4, nous considérons que le site disparaît. Pour ce faire, le caractère correspondant dans la matrice devient le caractère associé à un supersite vide. La gravure est modélisée suivant ce principe, qui est étendu à d'autres sites. Par exemple, le CF_4 est volatil, comme le SiF_4, de même pour le CO_2 et le COF_2. Si un supersite de surface est de cette composition, il disparaît. De plus, les supersites de surface possèdent une probabilité de désorption spontanée. Un site de SiF_2, par exemple, a 50 % de chance de désorber spontanément lors de sa création. Dans ce cas précis, la probabilité de désorption est élevée. Enfin, après la désorption d'un supersite, les sites voisins sont testés et peuvent aussi désorber spontanément. Une fois cette interaction résolue, une nouvelle superparticule est tirée et le processus recommence. La répétition d'un grand nombre de ces interactions permet de représenter la gravure chimique.

5.2.2 Cinétique des neutres du pulse de dépôt

Pour les neutres durant le pulse de dépôt, dans le cas du F ou de l'O, la cinétique est identique à celle du F et de l'O durant le pulse de gravure de SF_6/O_2. Dans le cas des $CF_x(x = 1-3)$, le transport de la superparticule est traité jusqu'à la surface (figure II.5). La superparticule interagit avec un supersite selon une probabilité de réflexion propre à chaque superparticule et chaque supersite. Dans le cas d'une réflexion, le nouvel angle de déplacement est sélectionné de manière aléatoire comme pour F et O. Cependant, contrairement au F et à l'O, le supersite de surface n'est pas modifé, c'est un supersite voisin vide qui est modifié. Le caractère dans la case de la matrice correspondant est remplacé par un caractère qui correspond au $CF_x(x = 1-3)$ traité. Par la suite, ce supersite peut désorber spontanément ou être gravé ensuite, comme les supersites de Si. Dans certains cas, un supersite de surface peut être redéposé, son déplacement et son interaction avec la surface sont traités comme dans le cas d'un $CF_x(x = 1-3)$.

5.2.3 Schéma réactionnel du modèle de surface

5.2.4 Cas particuliers

Bien que la probabilité de réflexion d'une superparticule neutre avec un supersite de surface soit renseignée constante dans le tableau II.24, elle peut varier. Pour représenter la synergie de la gravure chimique et de la gravure physique, aussi appelée gravure chimique assistée, nous devons faire varier cette probabilité. Dans les zones soumises au bombardement ionique, zone définie dans le modèle par les supersites voisins du supersite pulvérisé, la probabilité d'adsorption des neutres sur ces supersites voisins augmente. Ce phénomène est aussi vrai pour le dépôt des $CF_x(x = 1-3)$ et pour la désorption des supersites de surface. Par exemple si une superparticule F interagit avec un supersite SiF voisin d'un supersite pulvérisé, la probabilité de réflexion du F est de 0.82. La probabilité de désorption de ce supersite de SiF augmente de la même manière et la probabilité qu'un $CF_x(x = 1-3)$ soit réfléchi sur ce supersite diminue aussi.

Certains sites de polymère sont annotés (end) sur le tableau (II.24). Ce signe correspond à un site de polymère considéré isolé, nous prenons en compte dans le modèle la création de chaînes de supersites apparentées à du Teflon en surface du polymère (voir figure II.6). Ce phénomène vise à représenter la création de Teflon en surface du polymère sur les flancs de la tranchée dans le cas d'un procédé Bosch expérimental. Nous avons pris en compte ce phénomène car si le polymère présent sur les flancs peut être attaqué lors de la gravure, comme nous le verrons ultérieurement, cela se produit uniquement dans les zones exposées au bombardement ionique; ceci, uniquement dans le cas du procédé Bosch originel en SF_6 et en C_4F_8 purs. C'est aussi pour cette raison que nous avons mis une probabilité de réflexion égale à 1 pour le cas d'une superparticule de fluor qui interagit avec un site de CF_2 non isolé.

Réaction	Produit de la réaction	Probabilité de réflexion
$F(g) \rightarrow SiF_x(x = 0-3)(s)$	$SiF_{x+1}(s) or (g) for x = 3$	0.9
$F(g) \rightarrow C(s), CF(s)$	$CF(s), CF_2(s)$	0.8
$C(g) \rightarrow C(s)$	$C(s) + C(s)$	0.999
$C(g) \rightarrow CF(s)$	$C(s) + CF(s)$	0.999
$CF(g) \rightarrow C(s)$	$CF(s) + C(s)$	0.99
$CF(g) \rightarrow CF(s)$	$CF(s) + CF(s)$	0.99
$CF_2(g) \rightarrow C(s)$	$CF_2(s) + C(s)$	0.99
$CF_2(g) \rightarrow CF(s)$	$CF_2(s) + CF(s)$	0.99
$CF_3(g) \rightarrow C(s)$	$CF_3(s) + C(s)$	0.5
$CF_3(g) \rightarrow CF(s)$	$CF_3(s) + CF(s)$	0.5
$C(g) \rightarrow SiF_x(x = 0-3)(s)$	$C(s) + SiF_x(s)$	0.95
$CF(g) \rightarrow SiF_x(x = 0-3)(s)$	$CF(s) + SiF_x(s)$	0.95
$CF_2(g) \rightarrow SiF_x(x = 0-3)(s)$	$CF_2(s) + SiF_x(s)$	0.95
$CF_3(g) \rightarrow SiF_x(x = 0-3)(s)$	$CF_2(s) + SiF_x(s)$	0.9
$F(g) \rightarrow CF_2(s)$	$CF_3(s)$	1.0
$CF_x(x = 0-3)(g) \rightarrow CF_2(s)$	$CF_x(s) + CF_2(s)$	0.999
$F(g) \rightarrow CF_2(end)(s)$	$CF_3(s)$	0.999
$F(g) \rightarrow CF_3(s)$	$CF_4(g)$	0.9
$CF_x(x = 0-3)(g) \rightarrow CF_3(s)$	$CF_x(s) + CF_3(s)$	0.995
$CF_x(x = 0-2)(g) \rightarrow CF_2(end)(s)$	$CF_x(s) + CF_2(s)$	0.995
$CF_3(g) \rightarrow CF_2(end)(s)$	$CF_x(s) + CF_2(s)$	0.95
$O(g) \rightarrow Si(s)$	$SiO(s)$	0.9
$O(g) \rightarrow, SiO(s)$	$SiO_2(s)$	0.9
$O(g) \rightarrow C(s)$	$CO(s)$	0.98
$O(g) \rightarrow CF(s)$	$COF(s)$	0.98
$O(g) \rightarrow CO(s)$	$CO_2(g)$	0.98
$O(g) \rightarrow CF_2(s)$	$CF_2O(g)$	0.98
$O(g) \rightarrow CF_2(end)(s)$	$CF_2O(g)$	0.98
$O(g) \rightarrow SiOF_x(x = 1,2)(s)$	$SiO_2F_x(s)$	0.99
$F(g) \rightarrow CO(s)$	$COF(s)$	0.98
$F(g) \rightarrow COF(s)$	$CF_2O(g)$	0.995
$C(g) \rightarrow CO(s)$	$C(s) + CO(s)$	0.995
$C(g) \rightarrow COF(s)$	$C(s) + COF(s)$	0.995
$CF(g) \rightarrow CO(s)$	$CF(s) + CO(s)$	0.995
$CF(g) \rightarrow COF(s)$	$CF(s) + COF(s)$	0.995
$CF_2(g) \rightarrow CO(s)$	$CF_2(s) + CO(s)$	0.995
$CF_2(g) \rightarrow COF(s)$	$CF_2(s) + COF(s)$	0.995
$F(g) \rightarrow SiO_xF_y(x = 0-2, y = 0,1))(s)$	$SiO_xF_{y+1}(s)$	0.99
$C(g) \rightarrow SiO_xF_y(x = 1,2; y = 1,2)(s)$	$C(s) + SiO_xF_y(s)$	0.998
$CF(g) \rightarrow SiO_xF_y(x = 1,2; y = 1,2)(s)$	$CF(s) + SiO_xF_y(s)$	0.99
$CF_2(g) \rightarrow SiO_xF_y(x = 1,2; y = 1,2)(s)$	$CF_2(s) + SiO_xF_y(s)$	0.99
$CF_3(g) \rightarrow SiO_xF_y(x = 1,2; y = 1,2)(s)$	$CF_3(s) + SiO_xF_y(s)$	0.99

TAB. II.24: Réactions plasma-surface entre neutres et supersites de surface. Le signe (g) correspond aux espèces gazeuses qui proviennent du plasma et le signe (s) aux espèces de surface. Le signe (end) correspond à un site de polymère isolé.

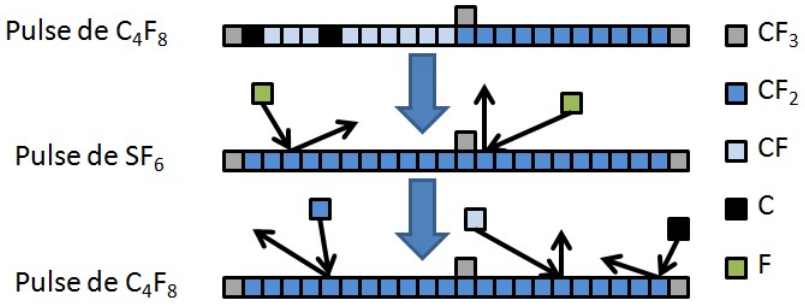


FIG. II.6: Schéma descriptif de la création d'une couche de Teflon protectrice en surface de la couche de polymère déposé. Cette couche est créée par l'action successive d'un dépôt par plasma de C_4F_8 et d'un enrichissement en fluor par adsorption de F depuis un plasma de SF_6. Les sites de CF_2 en milieu de chaîne forment une couche anti-adhésive qui bloque l'adsorption des neutres F,O et ralentit très fortement le dépôt des $CF_x(x = 0 - 3)$.

5.2.5 Cinétique des ions positifs

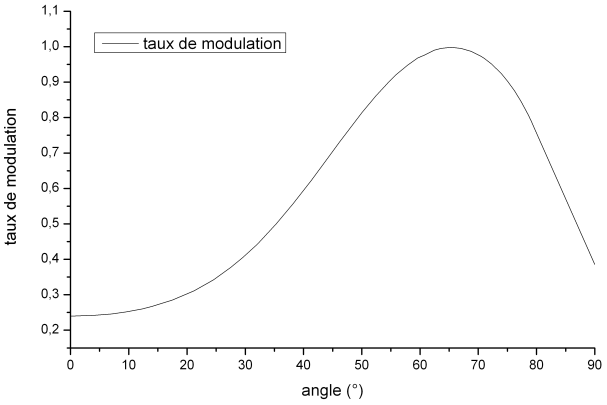
Dans le cas des ions, l'interaction entre un supersite de surface et une superparticule ion dépend de plusieurs paramètres, selon la formule suivante :

$$Y_s^0 = \alpha_i \Omega(\theta) \times \left(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{th}} \right) \tag{II.31}$$

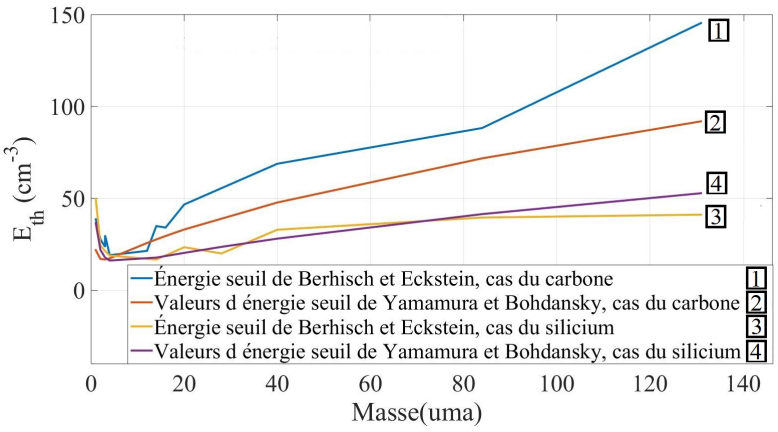
Y_s^0 est le taux de pulvérisation, α_i est un coefficient propre à chaque site qui permet d'ajuster le taux de pulvérisation dans l'approche mésoscopique, $\Omega(\theta)$ correspond à la modulation du taux de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence, E_i et E_{th} sont l'énergie de l'ion incident et l'énergie seuil de pulvérisation du site par cet ion. La modulation du taux de pulvérisation du silicium utilisée provient des travaux de Gregory Marcos [96] et les énergies seuils de pulvérisation sont estimées depuis les travaux de Behrisch et Eckstein [97] et depuis les travaux de Yamamura et Bohdansky [98] (voir figure II.7).

En cas d'impact avec la surface, l'énergie de l'ion est diminuée de l'énergie seuil de pulvérisation du supersite avec lequel l'ion interagit. Une fois l'énergie de l'ion trop faible, il est considéré perdu et une nouvelle superparticule est sélectionnée. La réflexion de l'ion est de type spéculaire, l'ion repart donc dans le sens opposé à son angle d'arrivée, avec une direction symétrique de sa direction incidente par rapport à la normale à la surface. Enfin, lors de la réflexion ou de la pulvérisation, deux phénomènes annexes sont pris en compte, la gravure chimique assistée et la pulvérisation du polymère (voir figure II.8).

Le phénomène de gravure chimique assistée par le bombardement ionique a été présenté au chapitre I. Pour le prendre en compte dans le modèle, nous avons une matrice de chiffres de même dimension que la matrice de caractère du modèle. Le coefficient stocké dans chaque case de la matrice modifie les propriétés d'adsorption des neutres qui interagissent avec le site correspondant. Si ce coefficient est supérieur à 1, le supersite désorbe automatiquement; s'il est compris entre 0 et 1, la probabilité



(a)



(b)

FIG. II.7: (a) Modulation du taux de pulvérisation du silicium en fonction de l'angle d'incidence par rapport à la normale à la surface [96]. (b) Énergies seuils de pulvérisation en fonction de la masse de l'ion pulvérisateur [97, 98].

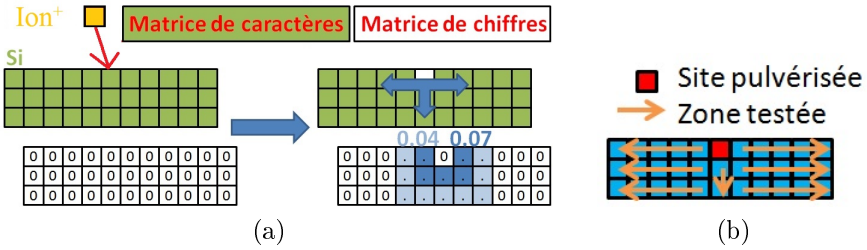


FIG. II.8: (a) Schéma représentatif de la gravure chimique assistée par le bombardement ionique. Une matrice de chiffre identique en taille à la matrice de caractère du domaine stocke les informations. Plus le chiffre contenu dans cette matrice est élevée, plus le site est suscpetible de désorber spontanément ou d'adsorber des neutres. (b) Schéma représentatif de la pulvérisation en chaîne du polymère.

de désorption spontanée est considérée non-nulle.

Le second phénomène est la pulvérisation en chaîne du polymère. Nous considérons dans le modèle que la structure du polymère déposé par plasma de C_4F_8 fait que l'énergie apportée par l'ion est susceptible de pulvériser plusieurs sites. En effet, dans le cas du silicium, la structure cristalline fait que l'énergie diffuse facilement aux voisins. Dans le cas du polymère, nous considérons que cette absence de structure fragilise le polymère en matière de résistance aux contraintes mécaniques. Les sites voisins du site d'interaction ont donc une probabilité de pulvérisation non-nulle.

5.3 Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie l'approche cellulaire utilisée dans le modèle de surface. Plusieurs interactions sont possibles entre les superparticules et les supersites de surface, les interactions simulées dans notre modèle permettent de prendre en compte un nombre important de phénomènes physico-chimiques lors d'une gravure par procédé Bosch. Notre schéma réactionnel tient compte des interactions entre neutres issus du plasma et neutres qui constituent la surface du matériau. Enfin l'approche probabiliste utilisée permet de reconstituer, une fois les interactions individuelles entre superparticules et supersites paramétrées, un profil de gravure. Ce profil de gravure peut nous fournir un grand nombre d'informations sur l'évolution temporelle et spatiale d'une tranchée gravée par procédé Bosch.

6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents modèles qui constituent notre approche multi-échelle :

- Modèles cinétiques de SF_6/O_2 et de C_4F_8/O_2;
- Modèles de gaine de SF_6/O_2 et de C_4F_8/O_2;
- Modèle de surface.

L'interaction entre ces trois modules nous permet de simuler le procédé Bosch dans son intégralité. Le point fort de notre simulateur est son aptitude à prédire l'évolution des profils gravés en fonction des conditions opératoires comme la pression, la puissance RF, les débits des gaz, les durées des pulses de gravure et de dépôt et les tensions d'auto-polarisation de substrat.

Il est possible, depuis chaque module, d'obtenir des informations sur l'évolution des paramètres d'une gravure en fonction des modifications des conditions opératoires. Les modèles cinétiques fournissent les densités et les flux d'espèces participant au processus de gravure et de dépôt ainsi que la température électronique. Les observations réalisées sur ces données permettent une première estimation de l'évolution des gravures (aspect prédictif) et améliorent notre compréhension des phénomènes physico-chimiques du plasma (aspect explicatif). De même, les fonctions de distribution fournies par les modèles de gaine permettent de trouver les paramètres machines les plus adaptés à une gravure par procédé Bosch. Enfin, le modèle de surface permet de prévoir l'évolution des paramètres géométriques d'une gravure par procédé Bosch (bowing, undercut, scalloping, profondeur, vitesse de gravure, facteur de forme) et permet une connaissance plus précise des interactions individuelles entre espèces issues du plasma et espèces en surface. Notre outil présente donc un intérêt certain dans la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu au long d'une gravure par procédé Bosch. Les tendances déterminées par notre modèle peuvent être validées par des mesures expérimentales dans certains cas. Mais diverses données ne sont pas accessibles expérimentalement (densités absolues d'ions dans le plasma, épaisseur de gaine, évolution de la composition chimique le long de la tranchée...). Pour ces données, le modèle de gravure constitue donc une source d'informations précieuse.

Bibliographie

[1] A. Pateau, *Simulation multi-échelle de la gravure profonde du silicium par procédé bosch* (2014).

[2] A. Rhallabi, *Modelisation cinetique d un plasma de methane pour le depot de couches minces de carbone hydrogene*, Ph.D. thesis, University of Nantes (1992).

[3] R. Chanson, R. Rhallabi, M. Fernandez, and C. Cardinaud, Plamsa Processes and Polymers (10) (2012).

[4] F. Laermer, A. Schilp, K. Funk, and M. Offenberg, in *IEEE Int.Conf. on MEMS* (1999), pp. 211–216.

[5] L. Lallement, A. Rhallabi, C. Cardinaud, M. Peignon-Fernandez, and L. Alves, Plasma Sources Sci. Technol. **18**, 025001 (2009).

[6] A. Pateau, A. Rhallabi, M. C. Fernandez, M. Boufnichel, and F. Roqueta, J. Vac. Sci. Technol. A **32**, 021303 (2014).

[7] G. Le Dain, A. Rhallabi, M.-C. Fernandez, M. Boufnichel, and F. Roqueta, J. Vac. Sci. Technol. A **35**, 03E113 (2017).

[8] G. Le Dain, A. Rhallabi, C. Cardinaud, A. Girard, M.-C. Fernandez, M. Boufnichel, and F. Roqueta, J. Vac. Sci. Technol. A **36**, 03E109 (2018).

[9] A. Rhallabi and Y. Catherine, IEEE Trans. Plasma. Sci. **19**(2), 270 (1991).

[10] C. Lee, D. B. Graves, M. A. Lieberman, and D. W. Hess, J. Electrochem. Soc. **141**, 1546 (1994).

[11] C. Lee and M. Lieberman, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 368 (1995).

[12] M. Lieberman and A. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, 2005), ISBN 9780471720010.

[13] A. Lichtenberg, V. Vahedi, M. Lieberman, and T. Rognlien, J. Appl. Phys. **75**(5), 2339 (1994).

[14] A. Lichtenberg, I. Kouznetsov, Y. Lee, M. Lieberman, I. Kaganovich, and L. Tsendin, Plasma Sources, Science and Technology **6**(3), 437 (1997).

[15] L. Christophorou and J. Olthoff, *Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases*, vol. 1 (Springer US, 2004), 1st ed., ISBN 978-1-4419-8971-0.

[16] D. Burgess, M. Zachariah, W. Tsang, and P. Westmoreland, Prog. Energy Combust. Sci. **21**, 453 (1995).

[17] A. Hickman, J. Chem. Phys. **70**(11), 4872 (1979).

[18] J. Moseley, R. Olson, and J. Peterson, Case Stud. At. Phys. **5**(1), 1 (1975).

[19] G. K. Jarvis, C. A. Mayhew, and R. P. Tuckett, J. Phys. Chem. **100**(43), 17166 (1996).

[20] P. Chantry, J. Appl. Phys. **62**, 1141 (1987).

[21] R. Bird, W. Stewart, and E. Lightfoot, *Transport Phenomena* (Wiley, 1976, pp511), ISBN 978-0470115398.

[22] G. Kokkoris, A. Goodyear, M. Cooke, and E. Gogolides, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**(19), 195211 (2008).

[23] G. Cartry, L. Magne, , and G. Cernogora, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**(11), 1303 (2000).

[24] G. Cartry, X. Duten, and A. Rousseau, Plasma Sources Sci. Technol. **15**, 479 (2006).

[25] G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 282 (1999).

[26] I. Plumb and K. Ryan, Plasma Chem. Plasma Process. **9**(3), 409 (1989).

[27] K. Ryan and I. Plumb, Plasma Chem. Plasma Process. **10**, 207 (1990).

[28] L. Lallement, *Gravure en plasmas denses fluores de verres de silice pour l elaboration de dispositifs microfluidiques. Etude experimentale et modelisation.*, Ph.D. thesis, University of Nantes (2009).

[29] J. Gudmundsson, A. Marakhtanov, K. Patel, V. Gopinath, and M. Lieberman, Journal of Physics D (Applied Physics) **33**, 1323 (2000).

[30] J. Gudmundsson, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 328 (2002).

[31] E. G. Thorsteinsson and J. T. Gudmundsson, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 055008 (2010).

[32] J. T. Gudmundsson., I. G. Kouznetsov, K. K. Patel, and M. A. Lieberman, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 1100 (2001).

[33] I. Stefanovic, N. K. Bibinov, A. A. Deryugin, I. P. Vinogradov, A. P. Napartovich, and K. Wiesemann, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 406 (2001).

[34] M. W. Kiehlbauch and D. B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 660 (2003).

[35] Y. Itikawa, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto, K. Takayanagi, Y. Hatano, M. Hayashi, H. Nishimura, and S. Tsurubuchi, J. Phys. Chem. Ref. Data **18** (1989).

[36] Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data **38**(1) (2009).

[37] J. Lee, A. Efremov, G. Y. Yeom, N. Lim, and K.-H. Kwon, Journal of Nanosciences and Nanotechnology **15**, 8749 (2015).

[38] A. Vasenkov, X. Li, G. Oehrlein, and M. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 511 (2004).

[39] R. Laher and F. Gilmore, J. Phys. Chem. Ref. Data **19**(1), 277 (1990).

[40] J. P.V., K. I, S. D. E., and L. X., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. (36), 3203–3218 (2003).

[41] P. D. Burrow, J. Chem. Phys. **59**(9), 4922 (1973).

[42] S. A. Rangwala, S. V. K. Kumar, E. Krishnakumar, and N. J. Mason, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, 3795 (1999).

[43] M. Allan, K. R. Asmis, D. B. Popovic, M. Stepanovic, N. J. Masonz, and J. A. Davies, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, 3487 (1996).

[44] N. C. M. Fuller, M. V. Malyshevdag, V. M. Donnelly, and I. P. Herman, Plasma Sources Sci. Technol. **9**, 116 (2000).

[45] L. Christophorou and J. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data **29**, 267 (2000).

[46] M. Ito, M. Goto, H. Toyoda, and H. Sugai, Contrib. Plasma Phys. **35**, 405 (1995).

[47] C. Riccardi, R. Barni, F. de Colle, and M. Fontanesi, IEEE Trans. Plasma. Sci. **28**, 278 (2000).

[48] T. Stanski and B. Adamczyk, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **46**, 31 (1983).

[49] V. Tarnovsky, H. Deutsch, K. Martus, and K. Becker, J. Chem. Phys. **109**, 6596 (1998).

[50] M. Ali, K. K. Irikura, and Y.-K. Kim, Int. J. Mass Spectrom. **201**, 187 (2000).

[51] R. Freund, R. Wetzel, R. Shul, and T. Hayes, Phys. Rev. A **41**, 3575 (1990).

[52] T. Hayes, R. Wetzel, and R. Freund, Phys. Rev. A **35**, 578 (1987).

[53] L. Christophorou and J. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data **30**(2), 449 (2001).

[54] G. Font, W. Morgan, and G. Mennenga, J. Appl. Phys. **91**(6), 3530 (2002).

[55] M. Hayashi and T. Nimura, J. Appl. Phys. **54**(9), 4879 (1983).

[56] K. Yoshida, S. Goto, H. Tagashira, C. Winstead, B. McKoy, and W. Morgan, J. Appl. Phys. **91**(5), 2637 (2002).

[57] C. Winstead and V. McKoy, J. Chem. Phys. **116**(4), 1380 (2002).

[58] D. Bose, S. Rauf, D. Hash, T. Govindan, and M. Meyyappan, J. Vac. Sci. Technol. A **22**(6), 2290 (2004).

[59] L. Christophorou and D. Bouldin, *Gaseous dielectrics V: proceedings of the Fifth International Symposium on Gaseous Dielectrics*, no. vol. 5 (Pergamon Press, Knoxville, Tennessee, U.S.A., 1987), ISBN 9780080346939.

[60] D. W. Flaherty, M. A. Kasper, J. E. Baio, D. B. Graves, H. F. Winters, C. Winstead, and V. McKoy, J. Phys. D Appl. Phys. **39**, 4393 (2006).

[61] M. Gryziński, Phys. Rev. A **138**, 336 (1965).

[62] R. Bonham, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **33**(7B), 4157 (1994).

[63] G. Kokkoris, A. Panagiotopoulos, A. Goodyear, M. Cooke, and E. Gogolides, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 055209 (2009).

[64] D. Bose, M. Rao, T. Govindan, and M. Meyyappan, Plasma Sources Sci. Technol. **12**(2), 225 (2003).

[65] C. Jiao, A. Garscadden, and P. Haaland, Chem. Phys. Lett. **297**(1-2), 121 (1998).

[66] V. Tarnovsky, H. Deutsch, and K. Becker, J. Phys. B **32**(20), 573 (1999).

[67] P. Haaland and C. Jiao, *Pressure Scaling of Non-Equilibrium Phenomena in Plasmas*, Tech. Rep. AFRL-PR-WP-TR-2001-2061, Air Force Research Laboratory (Dec. 2001).

[68] V. Tarnovsky, P. Kurunczi, D. Rogozhnikov, and K. Becker, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **128**(3), 181 (1993).

[69] V. Tarnovsky and K. Becker, J. Chem. Phys. **98**(10), 7868 (1993).

[70] E. Brook, M. Harrison, and A. Smith, J. Phys. B **11**(17), 3115 (1978).

[71] W. Morgan, Plasma Chem. Plasma Process. **12**, 449 (1992).

[72] P. Ho, J. Johannes, R. Buss, and E. Meeks, J. Vac. Sci. Technol. A **19**(5), 2344 (2001).

[73] V. Orkin and A. Chaikin, Kinet. Catal. **23**, 438 (1982).

[74] K. Ryan and I. Plumb, Plasma Chem. Plasma Process. **6**(3), 231 (1986).

[75] N. Butkovskaya, M. Larichev, I. Leipunskii, I. Morozov, and V. Talroze, Kinet. Katal. **21**, 263 (1980).

[76] N. Haider and D. Husain, Int. J. Chem. Kinet. **25**(6), 423 (1993).

[77] K. Okada, O. Kajimoto, and T. Fueno, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 443 (1978).

[78] I. Plumb and K. Ryan, Plasma Chem. Plasma Process. **6**(3), 205 (1986).

[79] E. Keating and R. Matula, J. Chem. Phys. **66**(3), 1237 (1977).

[80] P. K. Chowdhury, K. V. S. R. Rao, and J. P. Mittal, J. Phys. Chem. **92**(1), 102 (1988).

[81] R. A. Morris, A. A. Viggiano, and J. F. Paulson, J. Phys. Chem. **97**(23), 6208 (1993).

[82] R. A. Morris, A. A. Viggiano, J. M. Van Doren, and J. F. Paulson, J. Phys. Chem. **96**(6), 2597 (1992).

[83] G. Vinogradov, P. Nevzorov, L. Polak, and D. Slovetsky, Vacuum **32**(9), 529 (1982).

[84] L. Christophorou, A. Olthoff, and M. Rao, J. Phys. Chem. Ref. Data **25**(5), 1341 (1996).

[85] Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data **31**, 749 (2002).

[86] D. Rapp, P. Englander-Golden, and D. D. Briglia, J. Chem. Phys. **42**, 4081 (1965).

[87] L. R. LeClair and J. W. McConkey, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, 4039 (1994).

[88] P. C. Cosby, J. Chem. Phys. **98**, 7804 (1993).

[89] Y. Iitikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data **44**, 013105 (2015).

[90] T. Kozak and A. Bogaerts, Plasma Sources Sci. Technol. **23**, 045004 (2014).

[91] M. A. Mangan, B. G. Lindsay, and R. F. Stebbing, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, 3225 (2000).

[92] A. Manenschijn, G. C. A. M. Janssen, E. van der Drift, and S. Radelaar, J. Appl. Phys. **69**(3), 1253 (1991).

[93] G. Marcos, A. Rhallabi, and P. Ranson, J. Vac. Sci. Technol. A **21**(1), 87 (2003).

[94] J. Pereira, L. Pichon, R. Dussart, C. Cardinaud, C. Duluard, E.-H. Oubensaid, P. Lefaucheux, M. Boufnichel, and P. Pierre Ranson, Appl. Phys. Lett. **94**, 071501 (2009).

[95] C. B. Labelle, V. M. Donnelly, G. R. Bogart, R. L. Opila, and A. Kornblit, Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films **22**, 2500 (2004).

[96] G. Marcos, *Simulation numerique par methode Monte Carlo de la gravure du silicium en plasma fluore. Etude du role de l oxygene dans la passivation. Comparaison avec des resultats experimentaux.*, Ph.D. thesis, University of Nantes (2002).

[97] R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment* (2007), ISBN 978-3-540-44500-5.

[98] Y. Yamamura and J. Bohdansky, Vacuum **35**, 561 (1985).

Chapitre III

Techniques expérimentales

1 Introduction

Le but que nous poursuivons est de développer un simulateur capable de produire des résultats similaires à l'expérience dans les mêmes conditions opératoires et, finalement, de prédire les résultats de gravure par procédé Bosch. Dans cette optique, il est nécessaire de réaliser des comparaisons vis-à-vis des résultats expérimentaux. Nous avons donc réalisé deux campagnes expérimentales de validation des tendances du modèle. Une première campagne s'est déroulée sur le réacteur ICP présent à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN). Ces analyses concernent la phase plasma (sonde de Langmuir et spectroscopie d'émission optique). Une seconde campagne a eu lieu à STMicroelectronics Tours, sur le réacteur ICP dédié aux gravures profondes du silicium par procédé Bosch. Les analyses réalisées sur ces gravures concernent donc la phase plasma-surface (MEB et XPS). Nous allons donc présenter ici les techniques d'analyses plasma et surface utilisées lors de ces deux campagnes. Une première partie sera consacrée aux mesures effectuées dans le réacteur ICP de l'IMN sur les plasmas d'O_2, de C_4F_8 et de C_4F_8/O_2. La seconde partie est dédiée aux mesures effectuées sur les gravures réalisées à STMicroelectronics Tours, partagée entre imagerie MEB et analyse chimique par XPS.

2 Techniques d'analyses du plasma

2.1 Réacteur ICP (Inductively Coupled Plasma) de l'IMN

La figure III.1 présente un schéma descriptif du réacteur ICP (Inductively Coupled Plasma) utilisé lors de cette étude. La plupart des composantes de ce réacteur sont celles d'un ALCATEL 601 (version de développement), sur lequel des modifications ont été effectuées par la suite. L'antenne circulaire présente autour du tube en alumine permet l'allumage du plasma. Ce tube en aluminium a été installé au cours de cette étude. Auparavant, était présent un dôme en quartz et certaines analyses plasma ont été effectuées avant le remplacement de ce dôme (chapitre IV). Ce remplacement a eu lieu car le dôme était attaqué par les plasmas fluorés et était endommagé, ce qui a conduit à une fuite de l'enceinte. Le refroidissement est assuré

par un circuit d'eau et l'alimentation provient d'un générateur Dressler CESAR 1325 13.56MHz (Source RF). Cette puissance dite source délivre au maximum $2500W$, la boîte d'accord (ou boîtier d'impédance) sert à minimiser la puissance réfléchie. La puissance est absorbée, à hauteur de 75 % environ [1], par les électrons, confinés à l'aide d'un champ magnétique.

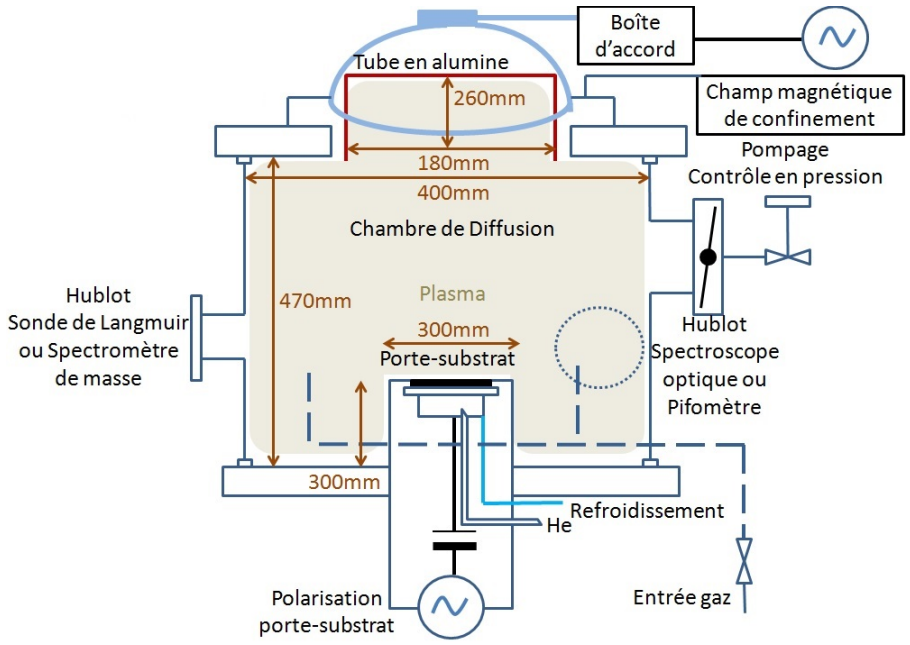


FIG. III.1: Schéma descriptif du réacteur ICP de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN). Ce schéma n'est pas à l'échelle.

La chambre de diffusion cylindrique GIR-200, dont les parois en acier inoxydable sont à la masse, a un volume et une surface supérieurs à ceux du tube en alumine, donc de la zone source de décharge. Pour le modèle, nous considèrerons donc un cylindre moyen entre chambre de diffusion et tube en alumine. Les débimètres de masse Brooks permettent de réguler l'injection des gaz à la base de la chambre (de 1 à $50sccm$, avec une précision de l'ordre d'$1sccm$). La présence de l'antenne radio-fréquence permet l'accélération des électrons présents dans la phase gazeuse par émission d'un champ électromagnétique. La bobine qui produit le champ magnétique sert à limiter les pertes aux parois des électrons libres. Une fois le plasma généré, les espèces qui y sont présentes diffusent dans toute la chambre, une enceinte cylindrique de $400mm$ de diamètre et de $170mm$ de hauteur. L'association conjointe d'une pompe primaire à palettes (DUO 65C) et d'une pompe secondaire turbomoléculaire (Pfeiffer Vacuum TPH 2101 PC) permet d'obtenir un vide résiduel suffisant (autour de $10^{-6}mbar$) dans toute la chambre. La régulation en pression est obtenue par une vanne à tiroir.

2.2 Sonde de Langmuir

Les concepts développés par Langmuir au début du XXeme siècle, en collaboration avec d'autres auteurs [2, 3], comprennent le principe de la sonde de Langmuir [4].

La sonde, une électrode conductrice de faible surface, attire les charges du plasma par la polarisation positive ou négative de l'électrode, qui permet l'attraction des espèces chargées du plasma vers la sonde. L'arrivée des charges sur l'électrode créé donc un courant dans celle-ci, courant mesuré par la suite. La pointe de la sonde, qui recueille les charges, peut être de plusieurs formes, cylindrique, sphérique ou plane, avec chacune leurs spécificités. Notons que cette technique d'analyse perturbe le plasma, de par la simple présence d'un corps dans le plasma et de par l'attraction de charges issues du plasma. Seule une sonde cylindrique sera présentée ici (figure III.2).

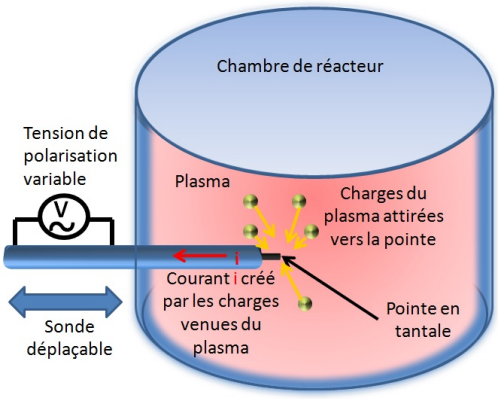


FIG. III.2: Schéma descriptif du principe d'une sonde de Langmuir. Cas d'une sonde cylindrique à pointe en Tantale dans une chambre cylindrique.

La sonde présente à l'IMN est une sonde dite Smart Probe (de Scientific System). Elle peut se déplacer radialement, depuis le bord de l'enceinte jusqu'au centre du réacteur. La pointe en tantale a un travail de sortie élevé (pour minimiser l'émission secondaire), elle résiste aux hautes températures et à la gravure par les espèces du plasma (radicaux, ions, électrons). Divers systèmes de filtrage neutralisent des effets parasites (bruit basse fréquence du plasma, variation de tension en RF...). L'électrode de référence de la sonde peut mesurer le potentiel flottant V_f, ce qui corrige la mesure des variations du potentiel plasma V_p. Pour diminuer au maximum l'impact de la présence de la pointe chargée sur le plasma, ses dimensions doivent être faibles tout en conservant une géométrie définie (ici cylindrique). La pointe de la sonde est donc un cylindre de $6mm$ de long pour un diamètre de $250\mu m$. Le courant collecté par cette pointe polarisée à l'aide d'une tension V variable permet l'estimation des paramètres électriques du plasma. Si le potentiel appliqué sur la sonde est inférieur au potentiel flottant, les ions positifs sont attirés par la sonde. Le courant mesuré correspond donc à la saturation ionique. Le potentiel flottant correspond au potentiel appliqué pour obtenir un courant collecté nul (ce qui signifie qu'il y a autant de charges négatives que de charges positives qui impactent la pointe). Si le potentiel appliqué est supérieur au potentiel flottant et inférieur au potentiel plasma, nous sommes dans une zone de transition où l'on capte à la fois des ions et des électrons et plus le potentiel augmente, plus le courant collecté dû aux électrons augmente. Le potentiel appliqué pour avoir un champ électrique nul correspond au potentiel plasma. La tangente à la courbe courant/tension en ce point

permet d'estimer la température électronique (tension pour laquelle se croisent la tangente et l'axe des abscisses (figure III.3). Ce point correspond à une inflexion sur la courbe du courant collecté en fonction de la tension (figure III.3). Une fois le potentiel appliqué supérieur au potentiel plasma, seules les charges négatives sont attirées par la pointe (électrons et ions négatifs). Le courant collecté dépend alors de ces charges. Ce régime est appelé la saturation électronique et permet d'estimer la densité électronique.

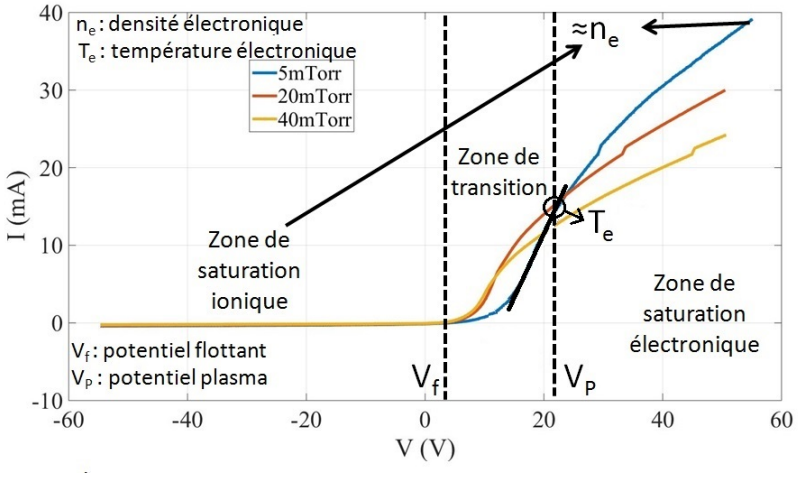


FIG. III.3: Courbe courant tension (I/V) caractéristique d'un plasma d'O_2 dans le réacteur de l'IMN présenté sur la figure III.1. La puissance RF de $1500W$ et débit de $40sccm$. La pointe de sonde est au centre du réacteur.

Dans le cas de la zone de saturation ionique, le courant collecté, noté I_i, correspond au courant apporté par les ions positifs. Dans la zone de saturation électronique, le courant collecté correspond à la somme du courant apporté par les ions négatifs, noté I_n et du courant apporté par les électrons, noté I_e. Les ions négatifs sont plus lourds que les électrons, ce qui conduit à une vitesse beaucoup plus élevée pour les électrons. Dans la zone de transition, cette différence de vitesse autorise à considérer $I_n = 0$. Au potentiel plasma, le courant dû aux électrons se note I_P et provient uniquement de l'agitation thermique des électrons. Toutes ces hypothèses nous permettent de calculer le courant total collecté I_{tot} si l'on fait l'hypothèse que la distribution en énergie des électrons est maxwellienne [5]:

$$I_{tot} = I_P e^{-(\frac{q(V_P-V)}{k_B T_e})} - I_i = qAn_e\sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}}e^{-(\frac{e(V_P-V)}{k_B T_e})} \tag{III.1}$$

avec n_e et T_e la densité et la température électronique, q et m_e la charge et la masse de l'électron, V_P le potentiel plasma, V le potentiel appliqué sur la sonde de surface collectrice A (surface de la pointe en tantale dans notre cas) et k_B la constante de Boltzmann. La fonction de distribution en énergie des électrons est notée $f(\epsilon)$ et $\epsilon = e(V_P - V)$. La densité électronique se note alors :

$$n_e = \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} f(\epsilon) d\epsilon = \int_0^\infty \sqrt{\epsilon}\frac{2\sqrt{2m_e}}{q^3 A}\frac{d^2 I_{tot}}{dV^2}d\epsilon \tag{III.2}$$

La température électronique vaut :

$$T_e = \frac{2}{3n_e}\int_0^\infty \epsilon^{3/2} f(\epsilon) d\epsilon = \int_0^\infty \epsilon^{3/2} \frac{2\sqrt{2m_e}}{q^3 A} \frac{d^2 I_{tot}}{dV^2} d\epsilon \tag{III.3}$$

Dans le cas des mesures de la sonde Smart Probe, un logiciel détermine le potentiel flottant puis extrait la température électronique, puis la densité électronique, depuis les formules démontrées par Laffosse *et al.* [6]. Cette méthode permet de s'affranchir de l'hypothèse d'une distribution en énergie maxwellienne pour les électrons. Le potentiel flottant se détermine au zéro de la dérivée seconde de la courbe $I(V)$. T_e se calcule alors depuis l'intégrale de la courbe $I(V)$ depuis le potentiel flottant jusqu'au potentiel plasma, soit :

$$\frac{k_B T_e}{q} = \frac{\int_{V_f}^{V_P} I(V) dV}{I(V_P)} \tag{III.4}$$

La formule utilisée pour le courant total (équation III.1) permet alors de déterminer n_e en considérant le cas du potentiel plasma :

$$n_e = \frac{I(V_P)}{qA}\sqrt{\frac{2\pi m_e}{k_B T_e}} \tag{III.5}$$

Nous avons donc ainsi accès aux paramètres électriques du plasma, T_e et n_e depuis les mesures de sonde Smart Probe. L'incertitude est liée à la détermination du potentiel plasma, qui est pris comme le potentiel pour lequel la dérivée seconde de la courbe $I(V)$ est nulle, ce qui correspond à un point d'inflexion de cette même courbe $I(V)$. Pour les plasmas électronégatifs, des instabilités sont présentes en général lors des mesures et la présence d'ions négatifs peut avoir un impact fort sur la forme de la courbe. Ces grandeurs permettent aussi de déterminer d'autres paramètres du plasma depuis la spectroscopie d'émission optique. Cette méthode de calcul ne fait pas d'hypothèse sur la forme de la fonction de distribution en énergie des électrons.

2.3 Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est une technique d'analyse non perturbatrice du plasma. Elle repose sur la détection de la lumière émise par un plasma au moyen d'un spectromètre optique. Les raies qui composent le spectre lumineux du plasma correspondent aux photons d'énergie $h\nu$ émis lors de la désexcitation radiative des espèces X_j^* vers l'espèce X_i (figure III.4).

Le spectromètre présent à l'IMN est un Jobin-Yvon iHR 550, qui dispose d'un réseau de $1800 traits/mm$, pour un maximum d'intensité sur une longueur d'onde de $250nm$. Il est équipé d'une caméra CCD Open Electrode 1024*256 produite par Synapse pour la mesure du signal lumineux (figure III.5).

Les mesures ont été effectuées pour un temps d'exposition de la CCD de $0.5s$ et une ouverture de fente de $50\mu m$, pour assurer un bon rapport signal/bruit et éviter la saturation du capteur CCD. Pour l'analyse des spectres obtenus, nous avons

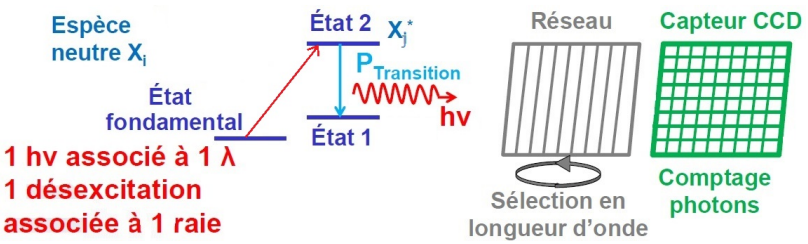


FIG. III.4: Schéma descriptif du principe de la spectroscopie d'émission optique.

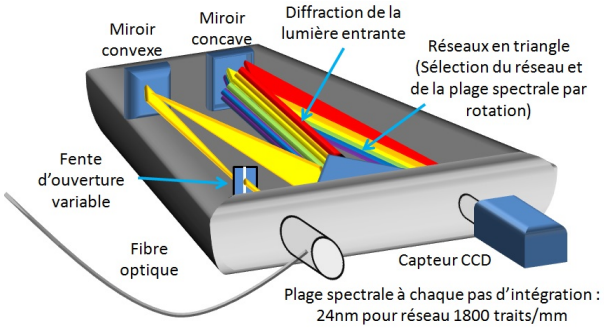


FIG. III.5: Schéma descriptif du spectromètre optique Jobin-Yvon iHR550. Le cycle d'ouverture/fermeture de la fente règle le temps d'exposition.

déterminé la réponse en transmission de la CCD et du réseau depuis les réponses fournies par Jobin-Yvon (figure III.6).

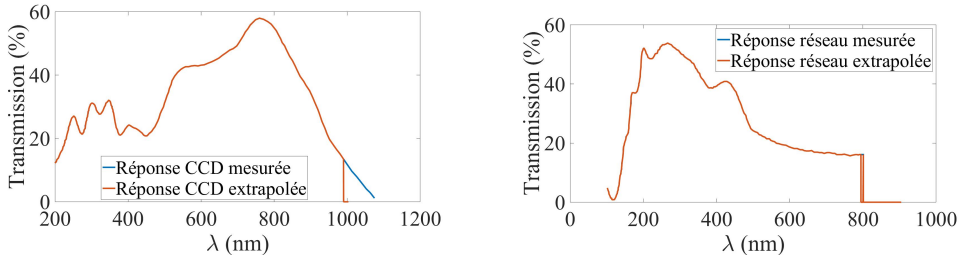


FIG. III.6: (a) Réponse du capteur CCD, (b) Réponse du réseau $1800 traits/mm$. La mesure extrapolée correspond à la courbe estimée par Jobin-Yvon avec des interpolations linéaires entre chaque point de cette courbe. Cette interpolation est due au fait que le pas en longueur d'onde de cette réponse est très supérieur au pas en longueur d'onde des spectres mesurés sur un plasma.

Ces réponses servent à déterminer l'intensité réelle du signal lumineux, par rapport à l'intensité mesurée et fournie par le spectromètre pour chaque longueur d'onde. Cette intensité mesurée provient du faisceau lumineux qui arrive de la chambre du réacteur jusqu'à l'entrée de la fibre optique. L'intensité mesurée n'est donc qu'une fraction de l'intensité réelle émise par le plasma, cette fraction est notée C et a été estimée dans notre cas à 2.6×10^{-7} par la comparaison du calcul de la densité d'argon depuis les spectres et depuis la loi des gaz parfaits. Ces paramètres expérimentaux

serviront par la suite à l'exploitation des résultats obtenus par la spectroscopie.

Plusieurs raies peuvent correspondre à la même désexcitation observée, qui est une transition électronique. En effet, l'espèce concernée peut posséder plusieurs états d'excitation vibrationnels, rotationnels associés à une même excitation électronique. De plus, l'espèce excitée peut être produite de différentes manières, excitation directe par impact électronique, excitation dissociative par impact électronique, excitation indirecte depuis un état métastable et excitation radiative par un photon. Pour l'analyse des spectres, il est donc nécessaire de sélectionner une raie avec un rapport d'embranchement favorable pour l'excitation directe par impact électronique. En effet, pour la quantification des espèces, il est indispensable de considérer une raie où l'espèce excitée est obtenue en grande majorité depuis l'excitation de l'état fondamental. Ceci sert pour l'estimation de la densité de l'espèce dans l'état fondamental. De plus, cette raie doit posséder un coefficient d'Einstein A_{ij} très proche de 1, ce qui signifie que la désexcitation se fera presque exclusivement de manière radiative par émission d'un photon $h\nu$ (pas ou peu de quenching). Les raies usuelles (raies atomiques et têtes de bande moléculaires) utilisées sont [7–9] :

- 844.8nm pour l'O (transition $3p^3P_{0,1,2} \rightarrow 3s^5S_2^0$);
- 750.41nm pour l'Ar (transition $2p_1 \rightarrow 1s_2$);
- 703.73nm pour le F (transition $3p^2P_{3/2}^0 \rightarrow 3s^2P_{3/2}$);
- 519.82nm pour le CO (transition $B \rightarrow A$);
- 251.88nm pour le CF_2 (transition $A \rightarrow X$);
- 202.4nm pour le CF (transition $B \rightarrow X$).

La plupart des molécules ne sont pas quantifiables depuis la spectroscopie d'émission optique. Si les premiers états excités de la molécule sont métastables, la désexcitation ne produira pas de photons (cas de l'O_2). L'énergie demandée pour les états excités suivants se rapproche alors de l'énergie seuil de dissociation et aucune raie ne dispose d'un bon rapport d'embranchement dans le cas de l'O_2. Rappelons que les raies observées correspondent à des transitions électroniques, ceci pour les molécules aussi. Donc pour les niveaux d'excitation des molécules, cette transition provient d'une désexcitation d'un électron de valence délocalisé dans la molécule. Or, un état lié implique une indiscernabilité des nuages électroniques des différents atomes. Il y a donc un nuage électronique correspondant à la molécule, les électrons de valence des différents niveaux sont alors susceptibles d'être excités donc d'émettre des photons par transition de niveaux d'énergie électronique. Ces transistions correspondront dans ce cas aux transitions électroniques des molécules. Donc les longueurs d'onde des photons qui proviennent de la désexcitation seront bien celles associées à la molécule. La quantification est donc possible pour ces molécules. Si les conditions favorables suivantes sont réunies, la quantification est possible :

- État excité X_j^* non métastable ;
- État excité X_j^* lié ;
- Énergie seuil d'excitation de X_i vers X_j^* par impact électronique très inférieure à l'énergie seuil de dissociation de la molécule ;
- Production de l'état excité X_j^* majoritairement depuis l'excitation par impact électronique de l'espèce dans l'état X_i;
- Coefficient d'Einstein A_{ij} de la raie correspondant à la désexcitation par

émission de photon proche du coefficient d'Einstein associé à l'excitation par impact électronique;

- Rapport d'embranchement Γ_i de la raie correspondant à la désexcitation, très proche de 1, où on suppose donc les processus de désexcitation autres que l'émission de photon négligeables devant celle-ci.

Dans ce cas, l'intensité de la raie correspond à la formule suivante, pour une transition de l'état excité j vers l'état fondamental i, avec $C(\lambda_X)$ la réponse instrumentale en longueur d'onde du système optique et C le facteur géométrique [10]:

$$I_{ji}(\lambda_X) = C \times C(\lambda_X) A_{ji} [X_j^*] \tag{III.6}$$

Or la densité de l'espèce excitée dans ce cas peut s'écrire en fonction du coefficient d'excitation k_{X_i} et de la densité d'espèce dans l'état fondamental $[X_i]$, après avoir supposé négligeable la production par dissociation excitative par exemple :

$$[X_j^*] = \frac{n_e(k_{X_i}(T_e)[X_i]}{\sum_k A_{jk} + k^X_{q,M}[M]} = \frac{n_e(\int_{\epsilon_{X_j}}^{\infty} \sigma_{X_i}(\epsilon) f_e(\epsilon) \sqrt{\frac{2\epsilon}{m_e}} d\epsilon)[X_i]}{\sum_k A_{jk} + k^X_{q,M}[M]} \tag{III.7}$$

avec σ_{X_i} la section efficace d'excitation électronique de l'état X_i vers l'état X_j^*, ϵ et m_e l'énergie et la masse de l'électron, $f_e(\epsilon)$ la fonction de distribution en énergie, T_e la température électronique ou énergie moyenne des électrons et n_e la densité électronique. $\sum_k A_{jk}$ est la somme des coefficients d'Einstein des désexcitations par émission de photon depuis l'état excité X_j^* vers différents états X_k et $k^X_{q,M}[M]$ le taux de perte d'excitation par quenching collisionnel. Les sections efficaces d'excitation proviennent de la littérature. Les raies correspondant aux désexcitations que l'on souhaite observer sont aussi extraites de la littérature.

Ramené dans l'équation III.6, ceci nous donne :

$$\begin{aligned} I_{ji}(\lambda_X) &= \frac{A_{ji}}{\sum_k A_{jk} + k^X_{q,M}[M]} C \times C(\lambda_X) n_e(k_{X_i}(T_e)[X_i] \\ &= \Gamma_i \times C \times C(\lambda_X) n_e(k_{X_i}(T_e)[X_i] \\ &\approx C \times C(\lambda_X) n_e(k_{X_i}(T_e)[X_i] \end{aligned} \tag{III.8}$$

Cette méthode permet d'obtenir une estimation de la densité absolue d'une espèce dans un plasma, à condition de connaître la densité électronique, la température électronique, les sections efficaces d'excitation par impact électronique de cette espèce et les termes d'appareillage. Une méthode indirecte consiste à utiliser un gaz actinomètre ajouté au mélange (de l'Ar typiquement). Dans le cas où les raies caractéristiques sont proches, le rapport d'embranchement et le coefficient d'Einstein valides, on peut alors écrire [11]. Cette méthode présente l'avantage de simplifier le terme lié à l'appareillage :

$$\frac{[X_i]}{[Ar]} \propto \frac{I_{X_i}}{I_{Ar}} \tag{III.9}$$

avec $[Ar]$ et I_{Ar} la densité d'argon et l'intensité de la raie caractéristique d'argon

observée. Ce calcul ne peut s'effectuer que si plusieurs hypothèses sont valides :

- la présence du gaz actinomètre ne doit pas modifier les paramètres électriques (n_e et T_e) et les espèces de ce gaz ne doivent pas interagir avec le plasma étudié ;

- l'état excité utilisé pour l'actinomètre doit être créé par impact électronique depuis l'état fondamental ;

- il n'y a pas de réabsorption du photon émis par les désexcitations depuis l'actinomètre ou le plasma étudié ;

- les sections efficaces d'excitation de l'actinomètre et de l'espèce du plasma étudié doivent avoir une énergie seuil proche et une allure identique en fonction de l'énergie des électrons.

3 Interaction plasma-surface

3.1 Réacteur ICP de STMicroelectronics Tours

Pour la réalisation de gravures profondes par procédé Bosch, un ALCATEL 601E ICP est présent à STMicroelectronics Tours. Ce réacteur utilise un tube en alumine pour la zone de décharge plasma, une antenne RF ceinture le tube de manière à allumer le plasma et un champ magnétique de confinement est produit par une bobine qui ceinture la chambre (figure III.7). Ce réacteur automatisé est situé en

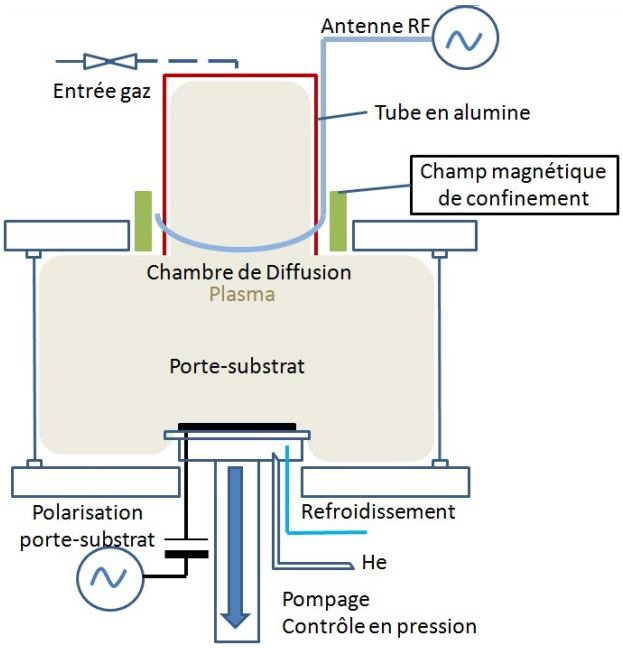


FIG. III.7: (a) Photo de face du réacteur ICP de STMicrolectronics Tours, issu de la thèse de Boufnichel [12], (b) Schéma descriptif de ce même réacteur.

salle blanche, un terminal externe permet à l'utilisateur de définir les conditions des gravures qu'il souhaite réaliser sur un ensemble de wafer de silicium.

3.2 Spectroscopie photoélectronique par rayon X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique par rayon X est une technique d'analyse de surface développée par Siegbahn *et al.* [13, 14] qui utilise l'effet photoélectrique [15]. Un faisceau de photons X monochromatique irradie une surface. Les atomes ainsi exposés au faisceau libèrent alors des électrons qui vont être récupérés par un analyseur spectral (figure III.8) qui trie les électrons en fonction de leur énergie cinétique [16]. Ces électrons correspondent aux électrons des atomes de surface du matériau. En effet, l'intensité du signal reçu suit une loi de type Beer-Lamber en fonction de la profondeur à laquelle l'électron est arraché dans l'échantillon. Ce phénomène est dû au libre parcours moyen inélastique des électrons arrachés au matériau.

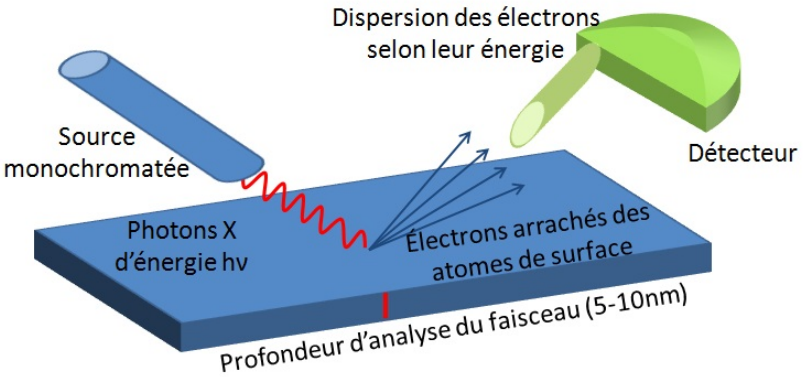


FIG. III.8: Schéma descriptif du principe de la spectroscopie photoélectronique X. La profondeur indiquée correspond à la profondeur d'analyse, la profondeur de pénétration des photons X est de l'ordre de quelques microns dans le Si pour la gamme d'énergie 1200-1500eV. La chambre d'analyse est sous ultra-vide pour empêcher les perte d'énergie d'électrons par collision inélastique.

Les électrons arrachés à la surface ont une énergie cinétique propre au type d'atome auquel ils ont été arrachés. En effet, le faisceau d'électrons est monochrome, tous les photons X incidents ont donc la même énergie $E_P = h\nu$. Le principe de conservation de l'énergie implique que l'électron arraché à un atome de surface a une énergie cinétique, notée E_C, qui correspond à l'énergie du photon X de laquelle on retire l'énergie de liaison E_L nécessaire pour ioniser l'atome et en arracher un électron. De là, on peut comprendre que l'énergie cinétique des électrons détectés sera propre à chaque atome auquel il a été arraché. Notons que l'énergie de liaison E_L demandée pour arracher un électron à un atome varie en fonction de :

- l'état d'excitation électronique du dit atome ;
- l'environnement chimique de l'atome (modification du nuage électronique due au partage d'électrons de valence) ;
- la nature de l'électron arraché (de valence ou de coeur).

L'analyse XPS en termes d'information chimique et de quantification se fait sur les électrons de coeur arrachés.

Les électrons de valence décrivent principalement la structure de bande du matériau. Il est donc plus délicat d'en obtenir une information individuelle sur chaque

atome.
De ce faitl'hydrogène et l'hélium, qui ne possèdent pas de niveau de coeur ne sont pas quantifiables par XPS.

La modification de l'énergie de liaison due à l'environnement chimique implique que nous observons en réalité à l'XPS uniquement des liaisons (sauf dans le cas d'un ensemble d'atomes indépendants). Plus la modification de l'environnement chimique sera importante en matière d'impact sur le nuage électronique des atomes, plus l'interprétation sur les liaisons présentes dans le matériau seront aisées. Dans le cas d'éléments fortement électronégatifs, tels que les halogènes (F,Cl,Br), qui vont fortement perturber le nuage électronique, l'analyse est facilitée. La présence d'un élément à forte électronégativité va en fait accroître l'énergie de liaison des électrons de coeur. Ce qui se traduit par un décalage du pic visible sur le spectre. Cette technique est donc particulièrement adaptée à l'étude de polymères fluorocarbonés. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le spectroscope Axis NOVA de la société Kratos, qui dispose d'une source monochromatique de rayons X $AlK\alpha$ ($1486.6eV$), le traitement des spectres a été effectué à l'aide du logiciel CasaXPS. La zone scannée peut aller de $15\times15\mu m^2$ à $110\times110\mu m^2$ et la chambre d'analyse est sous ultra-vide (pression de l'ordre de $10^{-9}mbar$).

L'intensité du signal mesuré dépend, proportionnellement de :

- la densité d'atomes dans le matériau,
- la section efficace de photoionisation des éléments,
- l'efficacité du détecteur,
- la transmission spectrale du spectromètre,
- l'angle entre le faisceau de photons incidents et la direction de sortie des électrons (60° pour le spectromètre NOVA utilisé, différent de l'angle magique Γ [17]).

Les analyses réalisées depuis ces spectres par Mr Jonathan Hamon ont permis de remonter à la composition chimique du polymère.

3.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage, acronyme MEB est une technique d'imagerie qui permet l'observation de motifs de faible taille (quelques nm le plus souvent, exemple [18]). Cette résolution est permise par l'utilisation d'électrons pour sonder l'échantillon, électrons qui disposent d'une longueur d'onde beaucoup plus faible que les photons. Les électrons sont émis par une pointe. Le faisceau d'électron est focalisé à l'aide de lentilles magnétiques. Les électrons sont accélérés par l'application d'une tension électrique de quelques kV, de 5 à $30kV$ typiquement.

Nous avons utilisé deux microscopes différents lors de cette étude, l'un présent sur le site de STMicroelectronics Tours et l'autre à l'IMN. La différence majeure entre ces deux microscopes est la source productrice d'électrons. Le MEB présent à STMicroelectronics Tours utilise une pointe à cathode froide. Cette technique soumet une pointe très fine à une tension électrique de plusieurs milliers de V, ce qui engendre un champ électrique très intense à l'extrémité de la cathode. La présence de ce champ électrique permet alors d'extraire des électrons de la pointe par effet tunnel. Dans le cas du JEOL 7600F, la pointe ou cathode est portée à haute température afin d'améliorer sa conductivité électrique. De là, le travail de sortie des

électrons est facilité et donc l'émission des électrons par effet Schottky aussi. Ces deux méthodes présentent des avantages et des inconvénients, la brillance est plus importante pour une cathode froide mais la stabilité de l'émission est plus élevée pour une cathode chaude.

Le faisceau d'électron ainsi produit va alors irradier la surface et en extraire des électrons (figure III.9). Dans notre cas, nous nous intéresserons aux électrons secondaires. Ces électrons secondaires sont des électrons qui proviennent de la bande de conduction des atomes de surface du matériau analysé, atomes auxquels ils sont faiblement liés avant irradiation. Cette émission secondaire est donc un processus d'ionisation, dans lequel les électrons primaires du faisceau irradiant transmettent une partie de leur énergie à des électrons des atomes de surface, ce qui conduit à leur éjection (figure III.9). L'énergie de ces électrons secondaires est faible, de l'ordre de quelques dizaines d'eV, ce qui permet d'en dévier et d'en collecter un grand nombre. De plus, cette faible énergie implique que la profondeur analysée par le MEB est de l'ordre de quelques nm.

L'origine de ces électrons, qui est la surface du matériau, implique alors une grande susceptibilité aux variations de surface du matériau (une faible variation de surface modifie grandement le nombre d'électrons collectés). Cette technique d'imagerie est donc particulièrement adaptée à l'observation de motifs micrométriques, voire nanométriques et aux échantillons de forte rugosité. Selon le microscope, il est aussi possible de réaliser des analyses depuis les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger ou les rayons X. L'observation d'électrons qui proviennent de la bande de conduction permet l'observation de métaux, voire de semiconducteurs mais les diélectriques vont accumuler des électrons en surface, empêchant la mesure. Pour remédier à ce problème, il est possible de métalliser les échantillons. Cette métallisation s'effectue par pulvérisation cathodique, des nanoparticules de métaux nobles (or, platine) sont alors déposés à la surface des échantillons. Les électrons primaires sont alors susceptibles de créer des électrons secondaires par interaction avec ces nanoparticules et l'imagerie est alors possible.

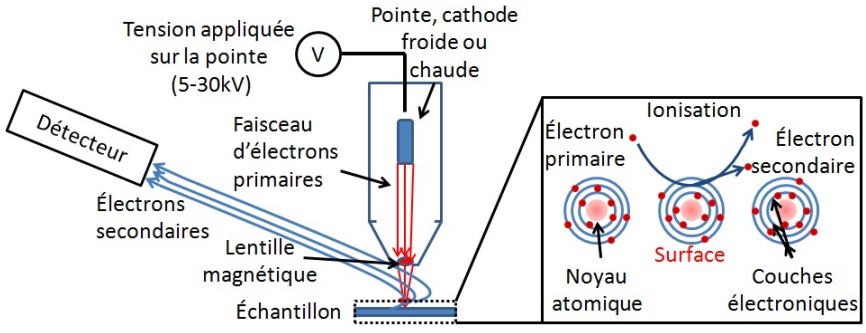


FIG. III.9: Schéma descriptif du principe de la microscopie électronique à balayage. Cas de l'imagerie par collecte des électrons secondaires.

4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les méthodes d'analyse qui ont été utilisées lors de cette thèse. Ces analyses expérimentales ont été réalisées en deux différentes phases. Une première phase était l'analyse du plasma par sonde de Langmuir et spectroscopie d'émission optique. Ce plasma était celui obtenu par le réacteur ICP présent à l'IMN. La seconde phase était constituée d'analyses de surface sur des substrats de silicium après gravure. La gravure a été réalisée sur le réacteur ICP présent à STMicroelectronics Tours, les images MEB ont été obtenues sur les microscopes présents à STMicroelectronics Tours et à l'IMN. L'acquisition des spectres XPS a été effectuée à l'IMN. La combinaison de ces 4 différentes techniques nous permet de suivre l'évolution d'une gravure par procédé Bosch. Ces techniques sont donc utilisées pour la validation de notre modèle multi-échelle.

Bibliographie

[1] E. G. Thorsteinsson and J. T. Gudmundsson, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 055008 (2010).

[2] H. M. Mott-Smith and I. Langmuir, Phys. Rev. **28**, 727 (1926).

[3] I. Langmuir and K. T. Compton, Rev. Mod. Phys. **3**, 191 (1931).

[4] I. Langmuir and H. Mott-Smith, Gen. Elec. Rev. **2**, 616 (1924).

[5] J. Mazzaschi and J. M. Rocard, Le J. Phys. Colloq. **29**(4), C3 (1968).

[6] E. Laffosse, J. Baylet, J. P. Chamonal, G. Destefanis, G. Cartry, and C. Cardinaud, J; Electron. Mater. **34**, 740 (2005).

[7] D. V. Lopaev, A. V. Volynets, S. M. Zyryanov, A. I. Zotovich, and A. T. Rakhimov, J. Phys. D Appl. Phys. (2017).

[8] G. Kokkoris, A. Goodyear, M. Cooke, and E. Gogolides, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**(19), 195211 (2008).

[9] T. Kozak and A. Bogaerts, Plasma Sources Sci. Technol. **23**, 045004 (2014).

[10] L. Lallement, *Gravure en plasmas denses fluores de verres de silice pour l elaboration de dispositifs microfluidiques. Etude experimentale et modelisation.*, Ph.D. thesis, University of Nantes (2009).

[11] J. W. Coburn and M. Chen, J. Appl. Phys. **51**, 3134 (1980).

[12] M. Boufnichel, *Gravure profonde cryogénique du silicium dans un réacteur ICP utilisant une chimie SF6/O2: application pour la mise au point d'un procédé d'isolation électrique sur plaquette SOI*, Ph.D. thesis (2002).

[13] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. Karlsson, I. Lindgren, *et al.*, Nov. Act. Uppsaliensis **20** (1967).

[14] K. Siegbahn, *Electron spectroscopy-an outlook* (1975).

[15] A. Einstein, Annalen der Physik **17**, 132 (1905).

[16] G. Hollinger, *Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS* (1986).

[17] D. Briggs and T. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (IMPublications, 2003), ISBN 1-901019-04-7.

[18] A. Chauvin, N. Stephant, K. Du, J. D. I. Wathuthanthri, C.-H. Choi, P.-Y. Tessier, and A.-A. El Mel, Micromachines **8**, 168← (2017).

Chapitre IV

Plasma de C_4F_8/O_2

1 Introduction

L'octafluorocyclobutane, ou C_4F_8, est un gaz étudié actuellement pour remplacer le SF_6 comme gaz isolant dans les circuits haute tension [1, 2], parfois mélangé à d'autres gaz [3]. Il est utilisé comme agent de gravure sous forme de plasma dans l'industrie de la microélectronique depuis plusieurs décennies [4–6]. Souvent, le but est de graver le SiO_2 avec une bonne sélectivité par rapport au Si [7–9]. Des additifs sont toutefois ajoutés à ce plasma afin de pouvoir réaliser des gravures. Sont utilisés dans cette optique l'Ar [10, 11], le H_2 [12] et l'O_2 [13]. Récemment, il est apparu que le mélange C_4F_8/O_2 pouvait servir d'agent de gravure dans un grand nombre de cas. Pour des contacts dans des circuits électroniques [14], de la lithographie à échelle nanométrique [15, 16], de la modification de films de HfO_2 [17] ou la gravure de nitrures [18]. Metzler *et al.* reviennent à la gravure du SiO_2 avec ce mélange, mais cette fois dans le cadre de l'Atomic Layer Etching [19, 20]. Quel que soit le cas, ces auteurs utilisent tous un plasma de C_4F_8. L'étude de ce plasma et la modélisation de sa cinétique sont donc un sujet d'actualité. C'est pourquoi nous avons travaillé de façon poussée sur la cinétique de ce plasma. De plus, certaines recettes de gravures par procédé Bosch utilisées actuellement à STMicroelectronics Tours injectent de l'O_2 au C_4F_8. Il était donc important de développer notre connaissance sur ce sujet. Nous avons donc pris en compte l'O_2 dans les modèles cinétique et de gaine du plasma de C_4F_8 de notre simulateur de gravure. Afin de réaliser ceci, nous avons commencé par créer et étudier un modèle cinétique consacré à l'O_2 seul, avant de l'ajouter au modèle cinétique du C_4F_8. Nous allons donc ici présenter notre étude en trois phases :

- une partie dédiée au plasma d'O_2,
- une partie dédiée au plasma de C_4F_8,
- une partie dédiée au plasma de C_4F_8/O_2.

Nous avons réalisé des mesures expérimentales dans le réacteur présent à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, décrit auparavant. Toutes les mesures ont été effectuées dans les conditions présentées dans le tableau IV.1.

Puissance (W)	300-900-1500
Pression (mTorr)	5-20-40
Débit O_2 ou C_4F_8 (sccm)	10-40
Débit C_4F_8/O_2 (sccm)	8/2-32/8
Cas OES : Débit Ar (sccm)	1-4
Position de sonde (mm)	0-100-200
Rayon/Hauteur du cylindre ICP considéré dans le modèle (cm)	14.5/46.2

TAB. IV.1: Conditions opératoires des mesures réalisées sur le réacteur Alcatel de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Mesures de sonde de Langmuir et de spectroscopie d'émission optique. Position de sonde: 0 Parois du réacteur, 200 Centre du réacteur

2 Plasma d'O_2

2.1 Introduction

Le plasma d'O_2 est l'un des plus couramment étudiés depuis plusieurs décennies. Nous allons présenter dans un premier temps nos résultats d'un plasma d'O_2 pur issus du modèle cinétique. Afin de pouvoir valider notre modèle, nous avons réalisé des mesures expérimentales par sonde de Langmuir et spectroscopie d'émission optique. Nous présentons ici les résultats de cette validation, en se référant aux travaux de Gudmundsson *et al.* [21–25]. Notre étude ici est une première étape dans la construction du modèle de C_4F_8/O_2, utilisé dans l'étape de dépôt. Notons que les mesures expérimentales ont été effectuées sur le réacteur avec le dôme en quartz, remplacé par la suite par un tube en alumine (chapitre III).

2.2 Paramètres électriques du plasma d'O_2

L'étude des paramètres électriques du plasma de O_2, telles que la température électronique et la densité électronique, est une excellente base de départ pour l'analyse des plasmas. Ces paramètres nous permettent de dresser un premier panel de comportements associés au plasma. Par exemple, les tendances de la température électronique nous fournissent une première information sur la production de radicaux, sur la production d'ions positifs ou négatifs, sur la dissociation de O_2. L'évolution de la densité électronique nous renseigne d'une manière indirecte sur la production d'espèces dissociées neutres ($O3p$,$O1d$) ou ionisées (O^+,O^-). D'un point de vue pratique, la comparaison entre données expérimentales et résultats de simulation nous permet de connaître la validité de notre modèle. Dans le cadre de notre étude, nous avons fait varier la puissance, la pression du réacteur ainsi que le débit de O_2. En moyenne, nous avons effectué une dizaine de scan (mesure individuelle) pour chaque point expérimental. De même, la densité électronique mesurée varie moins en fonction de la position que la température électronique. La température électronique est calculée en fonction du potentiel plasma, déterminé depuis la dérivée seconde de la courbe $I(V)$ (chapitre III). Or, la détermination de ce point peut souffrir d'une

grande incertitude. Cette incertitude s'observe dans certaines conditions expérimentales qui donnent des valeurs de T_e aberrantes. Les comparaisons de T_e estimée expérimentalement et calculée par le modèle sont donc à prendre avec précaution. En effet, T_e et n_e sont des grandeurs moyennées dans le cas du modèle mais locales pour les mesures de sonde. La mesure est moins précise près des parois du réacteur, ce qui engendre de plus grandes incertitudes sur la mesure de T_e et n_e dans cette zone. Or, n_e et T_e sont normalement plus basses dans cette zone. Pour T_e, ce peut être totalement l'inverse d'après la mesure aux parois, il est donc plus pertinent de comparer les valeurs au centre du réacteur.

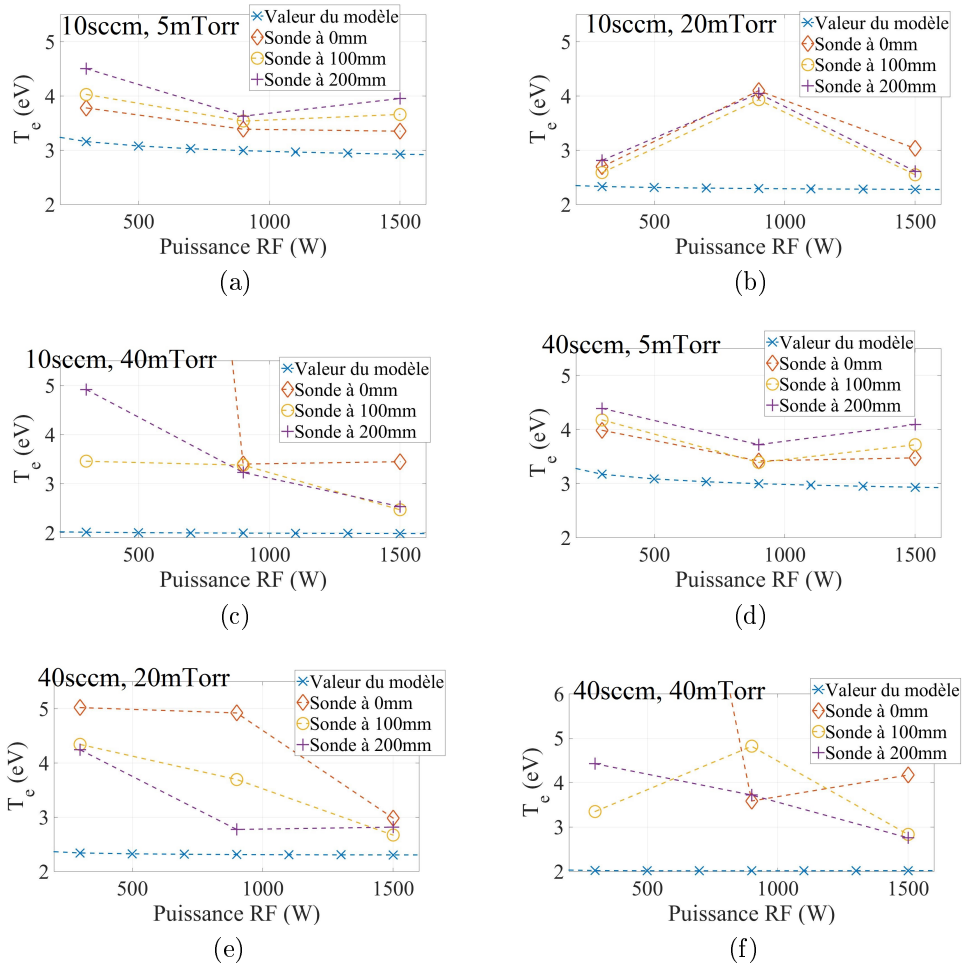


FIG. IV.1: Évolution de la température électronique T_e en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Positions de sonde variables pour les mesures de sonde de Langmuir. Conditions du tableau IV.1.

La figure IV.1 présente la variation de la température électronique T_e en fonction de la puissance pour différentes valeurs de débit et de pression. Quels que soient la pression et le débit, les résultats du modèle cinétique montrent une faible variation de T_e avec la puissance. Ce résultat caractérise bien les plasmas ICP où la température T_e varie peu sur de larges gammes de puissance. Les résultats du modèle

montrent aussi une diminution de T_e lorsque la pression augmente. Ceci est dû à l'augmentation des processus de collision par impact électronique qui font perdre de l'énergie aux électrons. Ainsi, l'énergie moyenne des électrons va diminuer. Cependant, les mesures issues de la sonde de Langmuir montrent un fort écart entre les T_e déduites de la sonde et celles du modèle. La figure IV.1 montre des écarts importants entre les T_e calculés selon la position de la sonde. Les résultats expérimentaux les plus fiables sont obtenus au centre du réacteur (position 200mm). Dans cette zone, la température électronique est la plus élevée. Or, notre modèle calcule des valeurs moyennées sur l'ensemble du réacteur, qui seront donc plus faibles que les valeurs au centre. Enfin, le calcul du T_e expérimentalement est entaché d'approximations importantes (chapitre III).

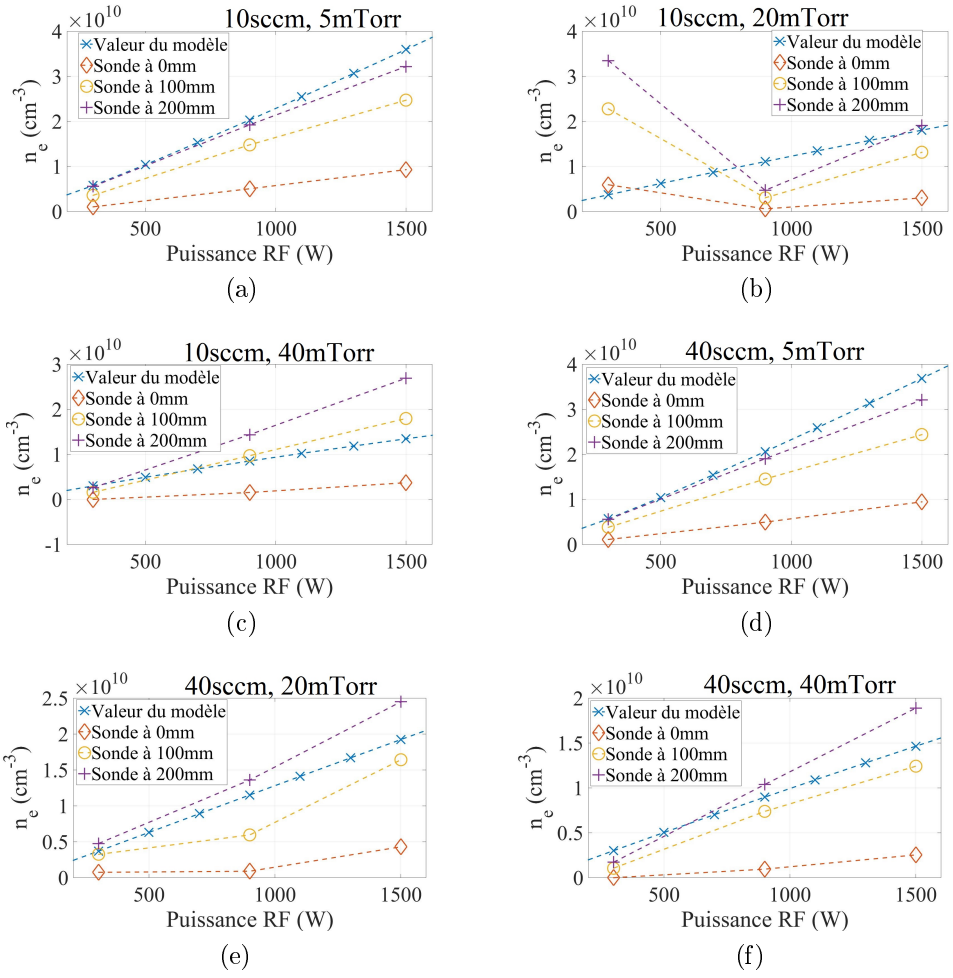


FIG. IV.2: Évolution de la densité électronique n_e en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Résultats obtenus par mesures de sonde de Langmuir (SmartProbe (positions de sonde variables) et par le modèle cinétique. Conditions du tableau IV.1.

La figure IV.2 présente l'évolution de la densité électronique en fonction de la puissance pour trois valeurs de pression: 5, 20 et $40mTorr$ et deux valeurs de débit:

10 et $40sccm$. Les figures IV.2-a,c,d,e,f montrent une variation presque linéaire de n_e en fonction de la puissance aussi bien pour les n_e déterminées par le modèle cinétique que pour celles déduites par la sonde de Langmuir à différentes positions par rapport à la surface. La diminution de n_e avec la pression est due à l'augmentation des processus d'attachement électronique en fonction de la pression. Contrairement aux résultats de l'évolution de la température électronique où un grand écart entre la simulation et l'expérience est observé, la comparaison entre n_e mesurée et simulée présente un écart faible. Cet écart moins important provient d'un calcul de n_e plus fiable que celui de T_e depuis les mesures de sonde de Langmuir (chapitre III). Le cas particulier de la figure IV.2-b montre des tendances opposées entre n_e déterminée par le modèle et n_e mesurée par sonde de Langmuir entre 300 et $900W$. L'absence de points intermédiaires entre 300 et $900W$ ne permet pas d'avancer de conclusions tangibles sur cette zone. De plus, pour des pressions modérées et des puissances faibles, les plasmas électronégatifs sont instables. Cette instabilité, due à une forte concurrence entre les phénomènes de détachement et d'attachement électronique, peut fortement perturber les mesures.

2.3 Plasma d'O_2 et spectroscopie d'émission optique

Comme nous l'avons expliqué au chapitre III, chaque plasma émet un certain spectre dans le domaine du visible (visible élargi au proche UV et IR). Les raies caractéristiques de ce spectre d'émission correspondent à la désexcitation par émission de photons de certaines espèces. Dans le cas de O_2, les raies observables sont celles qui correspondent à l'oxygène atomique. Il n'est pas possible d'observer l'évolution de l'O_2 ou de l'ozone O_3 en spectroscopie d'émission optique pour plusieurs raisons exposées dans le chapitre III.
Pour calculer directement la densité d'une espèce depuis l'intensité de la raie observée sur le spectre obtenu, il est nécessaire de connaître :

- n_e,
- T_e,
- le coefficient d'excitation par impact électronique k,
- la raie la plus adaptée pour le calcul.

Pour les densités d'espèces que nous avons calculées, les paramètres électriques viennent des mesures moyennées de sonde de Langmuir, exception fait du cas peu fiable d'un débit de $10sccm$ et d'une pression de $20mTorr$. Dans les cas des pressions modérées (20-$40mTorr$) et de faible puissance ($300W$), nous utilisons les valeurs estimées par le modèle. La raie considérée est celle à $844.8nm$ [26] et le coefficient d'excitation estimé est $k_e = 4.5 \times 10^{-9} e^{-2.29/T_e} cm^3 s^{-1}$ [24, 27]. L'ouverture de fente est constante à $50\mu m$ et le temps d'intégration variable (0.1, 0.5, $2.5s$). Nous avons donc calculé de cette manière la densité d'oxygène atomique et son évolution (figure IV.3).

À l'exception de la figure IV.3-d, les tendances observées sont similaires entre le modèle et l'expérience. Sur cette figure, la densité d'oxygène atomique est presque constante en fonction de la puissance. Les incertitudes de mesures expérimentales, pour la sonde de Langmuir et la spectroscopie d'émission optique peuvent alors expliquer cette différence de tendance. Globalement, la densité d'$O(3p)$ augmente

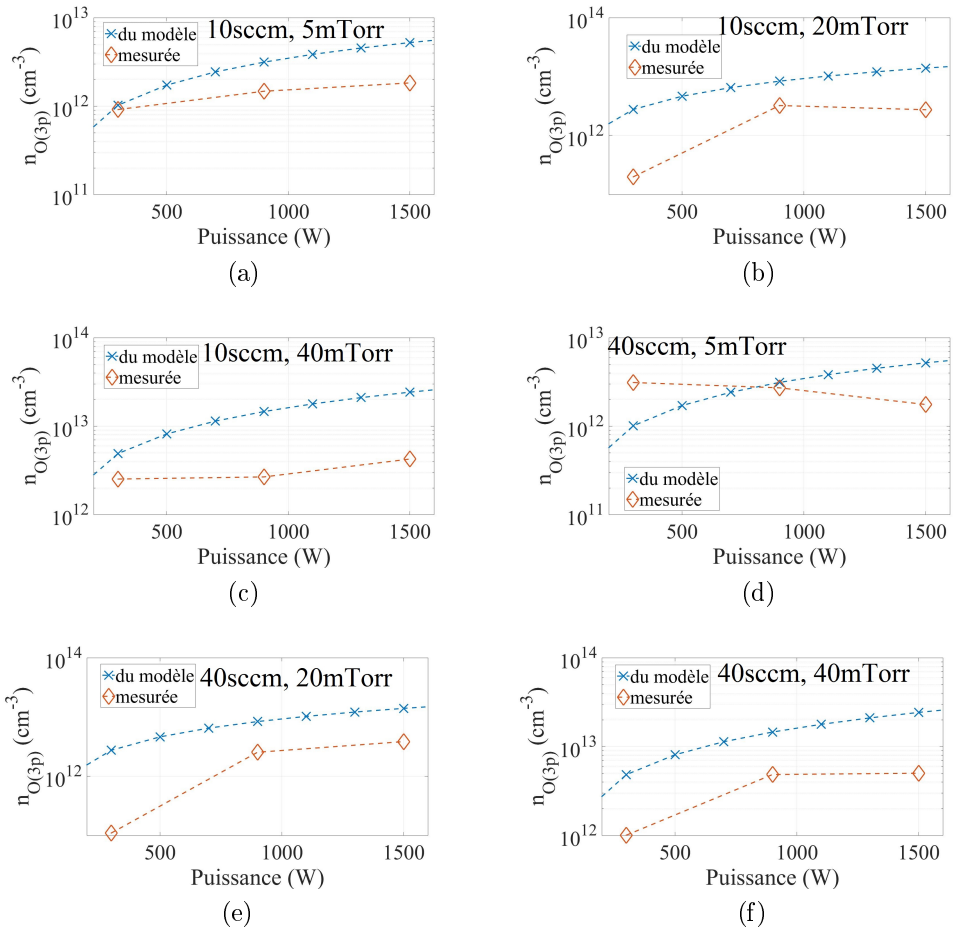


FIG. IV.3: Évolution de la densité d'$O(3p)$ $n_{O(3p)}$ en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Résultats obtenus par mesures de spectroscopie d'émission optique sur iHR550 et par le modèle cinétique. Conditions du tableau IV.1.

lorsque la puissance augmente, ce qui correspond bien à l'évolution de la densité électronique et donc à l'augmentation de la dissociation. Les valeurs sont proches dans la plupart des cas, bien qu'une exception notable puisse être constatée sur les figures IV.3-e,f dans le cas $300W$. Il semble que, dans ce cas, le plasma est plus instable et diffuse de façon moins efficace dans le réacteur. L'approximation du modèle, qui calcule une valeur moyennée par rapport à la géométrie du réacteur, semble alors moins pertinente dans ces cas. La variation de pression semble par contre faire assez peu varier cette densité d'$O(3p)$. Nous pouvons expliquer ceci en considérant plusieurs phénomènes :

- la densité d'O_2 injectée initialement augmente ;
- l'attachement électronique est favorisé, donc la densité électronique diminue ;
- la température électronique diminue, ce qui diminue la dissociation.

La conjugaison de ces différents phénomènes permet donc d'expliquer pourquoi la densité d'oxygène atomique non excité augmente finalement assez peu avec la pression.
La figure IV.4 montre l'évolution de la densité d'$O(1d)$ déterminée par le modèle en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et pour deux débits: 10 sccm et 40 sccm.

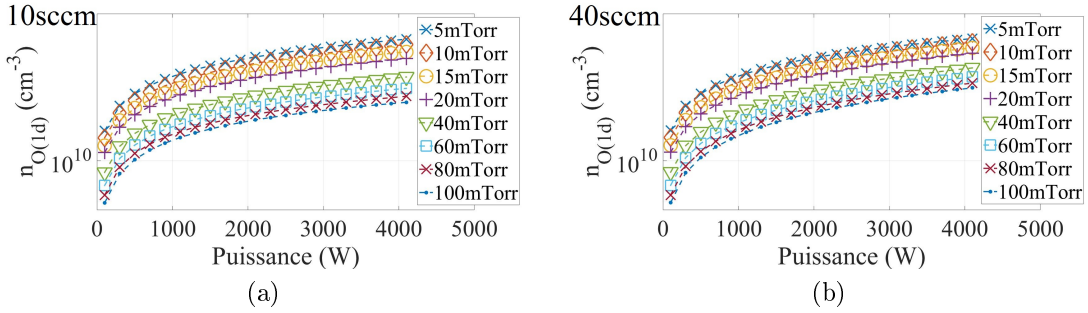


FIG. IV.4: Évolution de la densité d'O excité (État $1d$) $n_{O(1d)}$ en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Valeurs estimées par le modèle. Conditions initiales du tableau IV.1, étendues en puissance et en pression.

Les tendances de l'$O(1d)$ semblent suivre celles de l'$O(3p)$, ce qui semble assez logique car la production d'$O(1d)$ provient majoritairement de l'excitation par impact électronique de l'$O(3p)$. La densité d'$O(1d)$ tend à diminuer lorsque la pression augmente. Ceci est explicable car la température électronique va assez fortement diminuer, tout comme la densité électronique, ce qui va diminuer la dissociation et l'excitation. Dans le cas de l'oxygène excité, nous arrivons dans un régime où l'augmentation de la quantité d'espèces injectées ne suffit pas à contrebalancer ou inverser ce phénomène. D'autre part, l'attachement puis le détachement électronique ne produit pas d'$O(1d)$ dans notre modèle et enfin les collisions entre neutres tendent à produire de l'oxygène à l'état fondamental et la production d'ozone par recombinaison produit plus d'oxygène atomique à l'état fondamental qu'à l'état excité.

2.4 Conclusion

L'ensemble de cette étude nous montre globalement un bon accord des résultats issus du modèle et ceux estimés expérimentalement, notamment ceux qui concernent la densité électronique. Nous avons présenté des résultats de simulation portant sur l'évolution des espèces excitées dans le plasma d'O_2. Ces résultats nous montrent le premier intérêt du modèle cinétique, l'étude de l'évolution des densités d'espèces dont les valeurs sont inaccessibles expérimentalement.

3 Plasma de C_4F_8

3.1 Introduction

Pour les plasmas fluorocarbonés, les premiers modèles concernent le CF_4 [28], le CHF_3 et le C_2F_6 [29]. Un grand nombre de réactions qui ont lieu dans ces plasmas, ont aussi lieu dans un plasma de C_4F_8. Ils ont donc constitué une base pour l'étude du plasma de C_4F_8. Les travaux de Ryan et Plumb [30,31] ont, par exemple, été utilisés par Bose *et al.* [32], Vasenkov *et al.* [33,34] et Kokkoris *et al.* [35] pour leurs modèles plasma du C_4F_8. Ces modèles ayant constitué pour nous une base de travail, nous avons repris en partie leur schéma réactionnel et recalculé plusieurs coefficients de réaction depuis d'autres travaux [36–41]. Les études les plus récentes sur la simulation d'un plasma de C_4F_8 ont été effectuées par Zhao *et al.* [42,43]. Des analyses expérimentales ont été effectuées sur un plasma de C_4F_8 dans un réacteur ICP [35, 44–48]. Nous avons comparé dans un premier temps les résultats de notre modèle avec ces résultats. Cependant, dans la plupart des cas, nous avions uniquement des valeurs relatives, or nous cherchons à obtenir des valeurs absolues, pour un panel de conditions assez large (voir tableau IV.1), nous avons donc effectué des mesures de sonde de Langmuir ainsi que des mesures de spectroscopie d'émission optique. Notons que les résultats de sonde sont obtenus pour une source avec un dôme en quartz et les résultats de spectroscopie d'émission optique pour un tube en alumine (chapitre III).

3.2 Paramètres électriques du plasma de C_4F_8

Les plasmas électronégatifs (*e.g.* O_2, SF_6, C_4F_8) présentent de fortes instabilités de diverses natures. Ces instabilités perturbent grandement les mesures, en particulier les mesures des paramètres électriques [49]. En plus de ces instabilités présentes dans le plasma, la capacité du C_4F_8 à déposer un polymère ajoute une perturbation temporelle [50]. Ce dépôt de polymère est une gêne pour les mesures de sonde de Langmuir car la pointe va aussi être recouverte par ce polymère, ce qui va perturber la mesure. Les mesures des paramètres électriques dans un plasma de C_4F_8 sont donc particulièrement délicates. Nous avons effectué des mesures de sonde dans le réacteur plasma de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Comparons d'abord les résultats du modèle et de l'expérience sur l'évolution de la température électronique.

Les mesures de sonde hors du centre du plasma ne donnent pas de résultat probants. Les résultats ne sont pas exploitables pour un débit de $10 sccm$ ou pour une

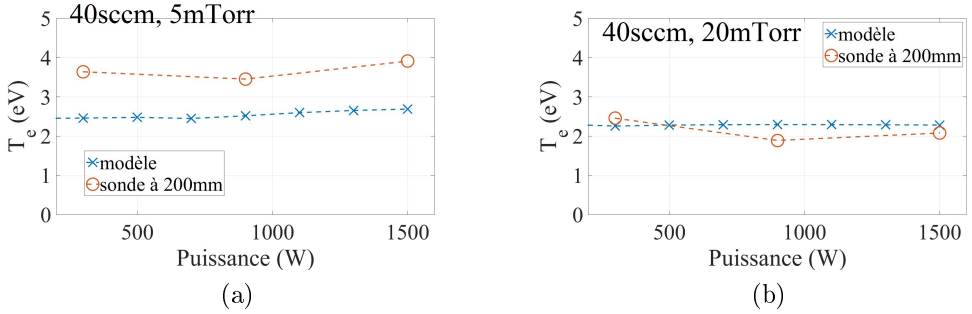


FIG. IV.5: Évolution de la température électronique T_e en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Résultats obtenus par mesures de sonde de Langmuir (SmartProbe (positions de sonde variables) et par le modèle cinétique. Conditions du tableau IV.1.

pression de $40mTorr$. Les cas où les mesures de sonde semblent pertinentes sont celles avec un débit de $40sccm$ et une pression faible ($5mTorr$, figure IV.5-a) à modérée ($20mTorr$, figure IV.5-b). Dans ces deux cas, les résultats du modèle sont proches des mesures expérimentales en ce qui concerne T_e. Dans ces deux cas, il est intéressant de noter une inflexion sur les courbes de T_e. Cette inflexion est à considérer avec précaution car l'incertitude de mesure est très forte.

L'évolution de la densité électronique est présentée sur la figure IV.6.

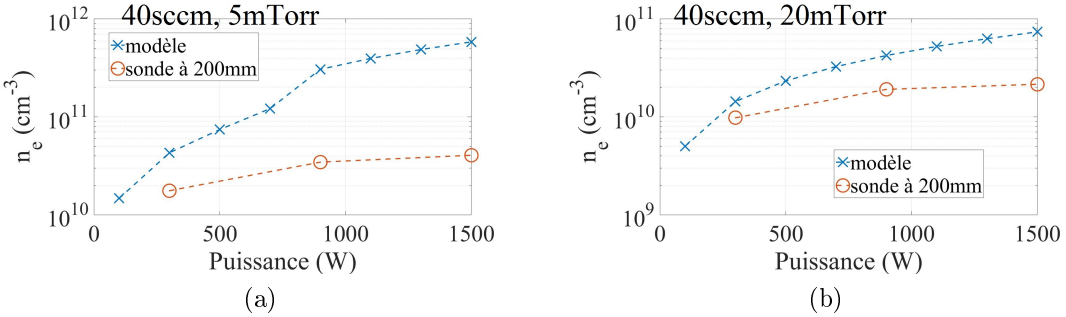


FIG. IV.6: Évolution de la densité électronique n_e en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Résultats obtenus par mesures de sonde de Langmuir (SmartProbe (positions de sonde variables) et par le modèle cinétique. Conditions du tableau IV.1.

L'évolution de n_e en fonction de la puissance est présentée sur la figure IV.6. Qu'il s'agisse de 5 ou $20mTorr$, n_e croit en fonction de la puissance. Cette tendance est observée aussi bien pour les n_e mesurées par sonde de Langmuir ou déterminées par le modèle. Cependant, les densités électroniques déterminées par le modèle sont relativement élevées par rapport à celles estimées par la sonde de Langmuir. L'écart entre l'expérience et le modèle se réduit en allant vers les faibles puissances. D'autre part, les résultats de simulation révèlent une transition au niveau de n_e vers $700W$ (figure IV.6-a). Cette transition pourrait être attribuée à une augmentation signifi-

Puissance (W)	100 à 4100, pas de 200
Pression (mTorr)	5-10-15-20-40-60-80-100
Débit (sccm)	10-40-70-100
Température du gaz (K)	300
Rayon du cylindre du réacteur ICP (cm)	14.5
Hauteur du cylindre du réacteur ICP (cm)	46.2

TAB. IV.2: Conditions opératoires considérées pour le modèle cinétique du plasma de C_4F_8. Dimensions estimées du réacteur ICP de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel.

cative des processus d'ionisation au détriment des processus d'attachment au delà de $700W$.

Les figures IV.7 et IV.8 montrent l'évolution de la densité électronique calculée par le modèle pour deux gammes de pression: faibles pressions (figure IV.7, 5 à $20mTorr$) et pressions modérées (figure IV.8, 40 à $100mTorr$).

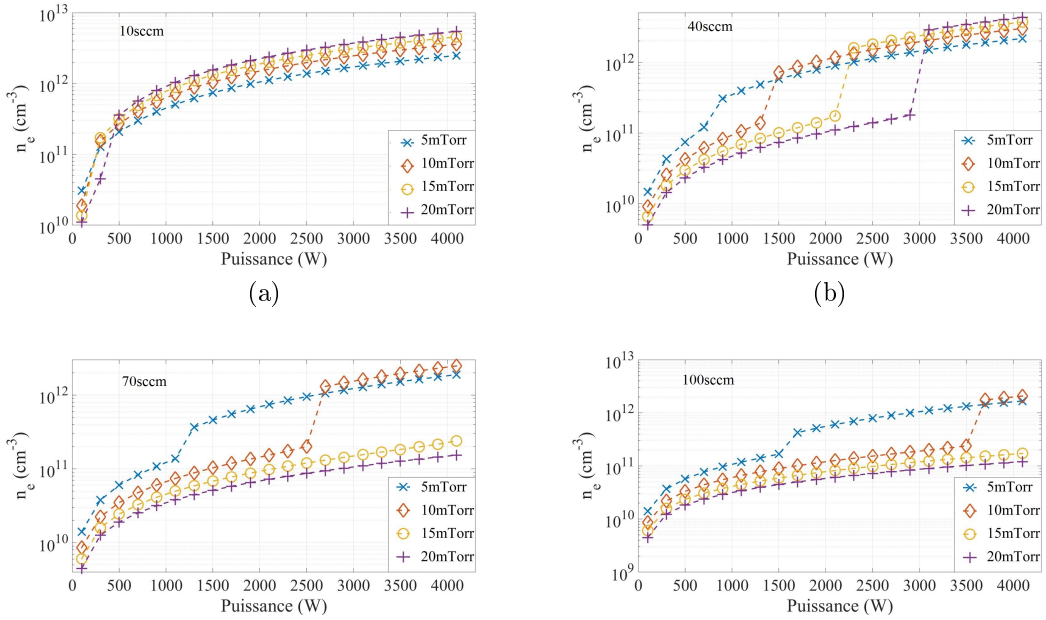


FIG. IV.7: Évolution de la densité électronique n_e dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Pression inférieure ou égale à $20mTorr$. Résultats du modèle.

Nous pouvons constater qu'à pression constante, n_e augmente avec l'augmentation de la puissance. Ceci est dû à un processus d'ionisation plus important à puissance plus élevée. Il y a une transition importante de n_e dans la majorité des conditions opératoires. Cette transition amène la densité électronique à une valeur supérieure à $10^{12}cm^{-3}$ pour les hautes puissances et arrive à une valeur de plus en plus élevée lorsque le débit ou la pression augmente. Dans le cas d'un débit de $10sccm$, elle

n'est pas visible, nous pouvons supposer qu'elle a lieu à une très faible puissance. Donc avec l'échelle logarithmique et l'augmentation très rapide de n_e entre 100 et $1000W$, la transition est masquée. Pour une puissance plus faible que celle à laquelle la transition apparaît, par exemple $1000W$ pour un débit de $100sccm$ (figure IV.7), n_e diminue lorsque la pression augmente. Cette diminution est due à un plus fort processus d'attachement électronique. Pour des puissances plus élevées que cette puissance de transition, la densité électronique augmente lorsque la pression augmente. Cette tendance correspond à celle d'un plasma atomique électropositif, elle implique donc une modification importante de la cinétique du plasma de C_4F_8. Cette transition n'est pas visible à partir de $40mTorr$ pour un débit supérieur ou égal à $40sccm$, figure IV.8-a.

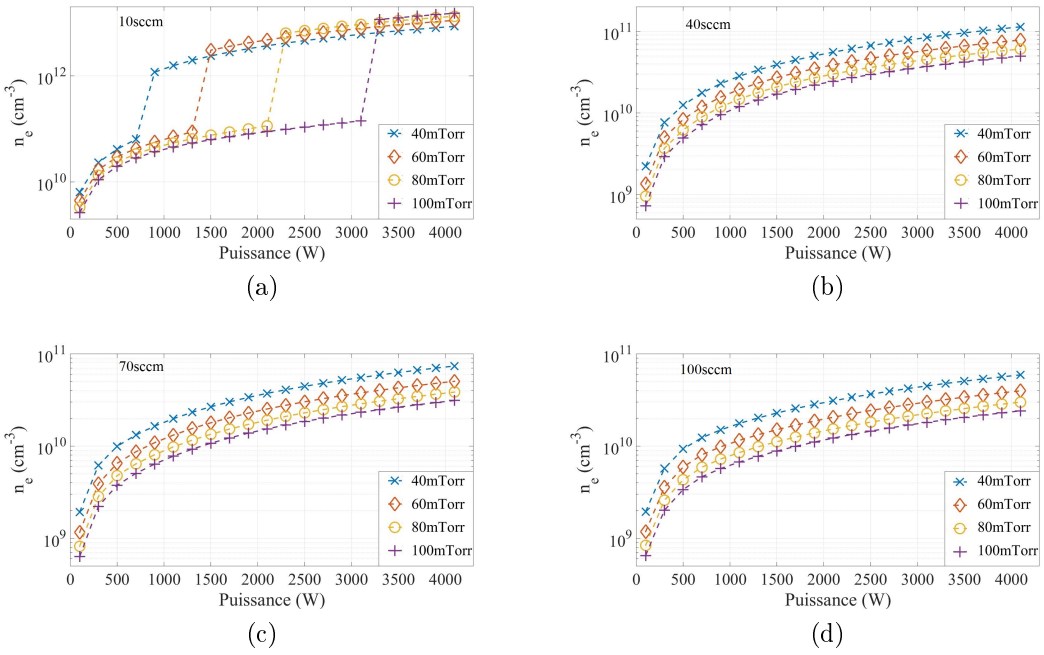


FIG. IV.8: Évolution de la densité électronique n_e dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Pression supérieure ou égale à $40mTorr$. Résultats du modèle.

Cette transition n'est pas visible sur les courbes IV.8-b,c,d. Ceci signifie que pour une pression trop élevée cette transition apparaît au-delà de l'intervalle de puissance étudié. L'attachement électronique semble donc retarder l'apparition de ce phénomène. Nous pouvons donc supposer que ce phénomène est retardé par la création d'ions négatifs au détriment de n_e. Ce phénomène apparaît pour de plus faibles puissances à faible débit. Or, plus le débit est faible, plus le temps de résidence est grand et plus les pertes des espèces par pompage sont faibles, en particulier celles des ions positifs. Cette transition est visible pour la température électronique calculée par le modèle, pour des pressions basses (inférieures ou égales à $20mTorr$, figure IV.9) ou hautes (supérieures ou égales à $40mTorr$, figure IV.10). La température électronique varie de façon moins importante que la densité électronique. Les cas de

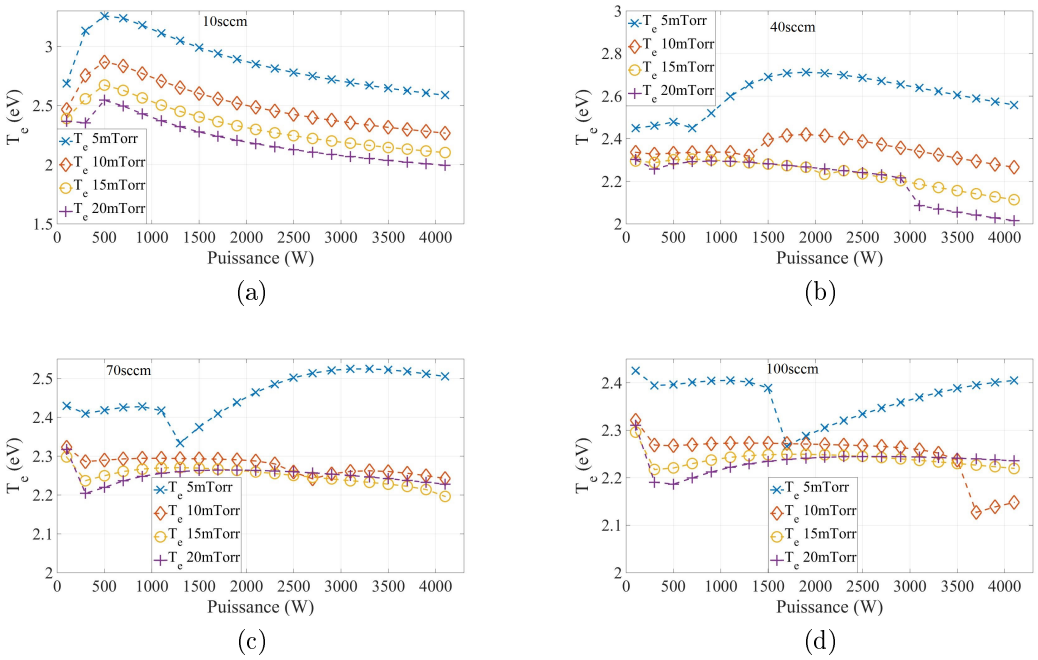


FIG. IV.9: Évolution de la température électronique T_e dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Pression inférieure ou égale à $20mTorr$. Résultats du modèle.

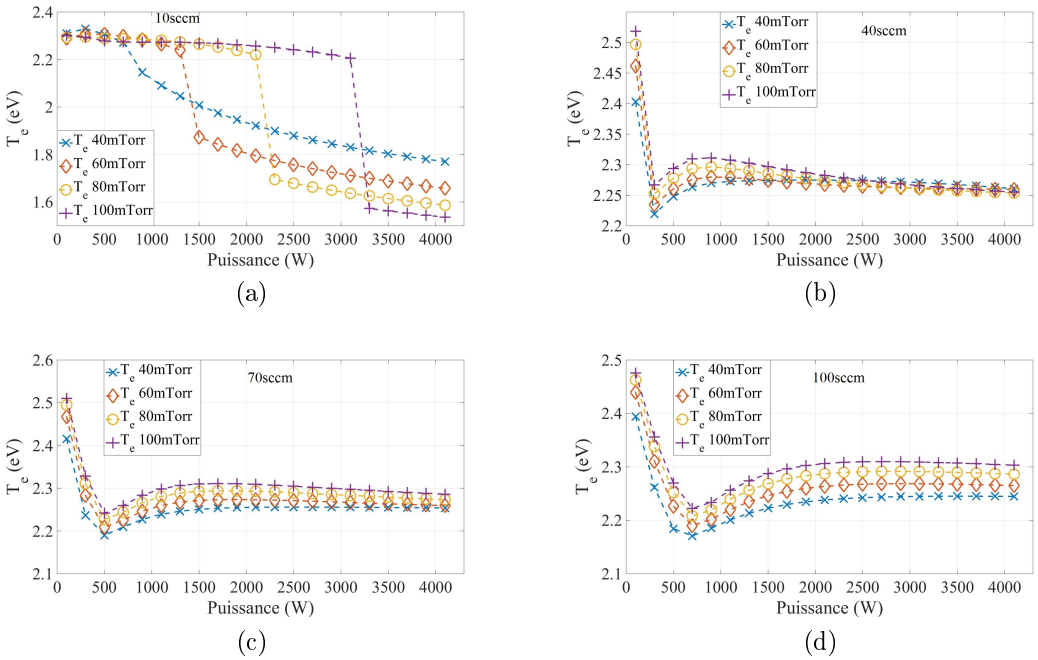


FIG. IV.10: Évolution de la température électronique T_e dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Pression supérieure ou égale à $40mTorr$, résultats du modèle.

variations significatives en matière de valeur absolue sont observées pour un débit de $10sccm$ (figures IV.9-a et IV.10-a). Dans tous les autres cas, elle est toujours comprise entre 2 et $2.6eV$. Plusieurs facteurs ont un impact sur l'évolution de T_e :

- la puissance, dont l'augmentation va augmenter l'énergie apportée aux électrons;

- n_e, dont l'augmentation va impliquer une augmentation du nombre d'électrons. Si la puissance injectée est constante, ceci conduit à diminuer leur énergie cinétique moyenne et donc T_e;

- la densité d'ions positifs, qui implique des pertes d'énergie des électrons par ionisation ainsi que la production d'électrons. Si la densité d'ions positifs augmente, le nombre d'électrons et les pertes subies par les électrons vont augmenter. Donc l'énergie des électrons va diminuer;

- la densité d'ions négatifs, qui implique des pertes d'énergies pour les électrons mais aussi une consommation d'électrons. Les réactions d'attachement électronique sont celles qui impliquent le moins de perte d'énergie pour les électrons. Une augmentation du nombre d'ions négatifs va donc impliquer une augmentation de l'énergie moyenne des électrons, par minimisation des pertes et du nombre d'électrons.

La juxtaposition de ces différents phénomènes conduit à des variations de T_e. Dans le cas d'un débit de $10sccm$ (figures IV.9-a et IV.10-a), les variations de T_e sont opposées à celles de n_e, sauf dans le cas de faibles puissances (100 à $500W$). Dans ce cas, ceci signifie que la puissance transmise aux électrons augmente plus vite que leur nombre, donc T_e augmente. Par la suite, la puissance transmise augmente moins vite que la densité électronique et donc T_e diminue. Dans le cas de pressions inférieures ou égales à $20mTorr$ avec un débit supérieur ou égal à $40sccm$ (figures (figures IV.9-b,c,d), T_e montre plusieurs évolutions. Pour des puissances inférieures à celle à laquelle la transition apparaît, T_e apparaît presque constante pour chaque pression. Ceci signifie que, dans cette zone, l'augmentation de la puissance favorise l'augmentation de la densité électronique alors que T_e est relativement stable. Ceci signifie aussi que les rapports entre ions négatifs, positifs et électrons évoluent assez peu dans cette zone. Dans la zone où la transition apparaît pour n_e (figures IV.7-b,c,d), la température électronique diminue brutalement. Ceci peut être attribué à l'augmentation brutale de n_e, qui peut provenir de la création d'un grand nombre d'ions positifs ou du détachement d'électrons depuis des ions négatifs. Ensuite, nous constatons que la température électronique augmente (figures IV.9-b,c,d). Or, dans ces conditions, n_e augmente aussi (figures IV.7-b,c,d). Cette évolution nous montre que, dans cette zone, les ions négatifs augmentent de manière plus importante que les ions positifs. Les pertes d'énergies sont plus faibles pour l'attachement que pour l'ionisation, ce qui implique qu'en moyenne, l'énergie des électrons sera plus élevée. Enfin, pour les pressions les plus faibles, pour une puissance suffisamment élevée, T_e diminue lorsque la puissance augmente (figures IV.9-b,c,d).

Pour obtenir des informations sur l'évolution de la température électronique, une première étape est d'observer l'évolution de l'énergie de création d'une paire électron-ion. Cette énergie s'écrit comme la fraction de deux sommes. Le numérateur représente les pertes d'énergies par collision. Le dénominateur représente le taux de

production des différents ions. Cette valeur peut-être vue comme l'énergie minimale que demande l'ionisation dans un plasma à un instant donné.

$$\epsilon_C = \frac{\sum_i \epsilon_{S,ion} k_i n_e[X_i] + \sum_j \epsilon_{S,neutres} k_j n_e[X_j] + \sum_k \epsilon_{S,exc} k_k n_e[X_k] + \sum_l \epsilon_{S,att} k_l n_e[X_l]}{\sum_i k_i n_e[X_i]} \tag{IV.1}$$

avec ϵ_C l'énergie de création de paire électron-ion et n_e la densité électronique. Les processus de pertes par impact électronique sont divisés en quatre parties.

$\sum_i \epsilon_{S,ion} k_i n_e[X_i]$ est la somme des pertes dues aux réactions par impact électronique de coefficient k_i et d'énergie seuil $\epsilon_{S,ion}$, qui produisent un ion positif depuis l'espèce X_i.

$\sum_j \epsilon_{S,neutres} k_j n_e[X_j]$ est la somme des pertes dues aux réactions par impact électronique de coefficient k_j, d'énergie seuil $\epsilon_{S,neutres}$, qui produisent des fragments neutres depuis l'espèce X_j.

$\sum_k \epsilon_{S,neutres} k_k n_e[X_k]$ est la somme des pertes dues aux réactions par impact électronique de coefficient k_k, d'énergie seuil $\epsilon_{S,exc}$, qui produisent des espèces excitées depuis l'espèce X_k.

$\sum_l \epsilon_{S,att} k_l n_e[X_l]$ est la somme des pertes dues aux réactions par impact électronique de coefficient k_l, d'énergie seuil $\epsilon_{S,att}$, qui produisent des ions négatifs depuis l'espèce X_l.

$\sum_i k_i n_e[X_i]$ représente le taux de production de l'ion i.

Le tracé de cette perte d'énergie en fonction de la puissance va nous renseigner sur l'efficacité atteinte du processus d'ionisation. Plus cette énergie est faible, plus le plasma est ionisé efficacement. Dans ce cas on tend vers un plasma composé d'ions positifs et d'électrons.

L'énergie de création de paire électron-ion présente un maximum quelque soit les conditions étudiées. Pour des puissances inférieures à ce maximum, l'énergie augmente avec la puissance. Pour des puissances supérieures à ce maximum, l'énergie de création diminue avec la puissance. Les positions des différents maximum sont présentés dans le tableau IV.3.

L'énergie de création de paire électron-ion augmente lorsque la pression augmente pour un débit et une puissance quelconques.

L'énergie de création de paire électron-ion augmente lorsque le débit augmente.

En plus du maximum, nous pouvons observer sur la plupart des courbes une baisse brutale de l'énergie de création de paire électron-ion. Cette baisse brutale est atteinte pour les mêmes conditions que la hausse brutale de la densité électronique (figures IV.7 et IV.8).

L'augmentation de la puissance augmente l'énergie apportée aux électrons. Si l'énergie de création de paire électron-ion augmente, cela signifie que l'augmentation de la puissance favorise la dissociation et l'excitation des espèces présentes dans le plasma plutôt que l'ionisation. Si l'énergie de création de paire électron-ion diminue, cela signifie que l'ionisation est favorisée au détriment des autres processus.

Lorsque la pression augmente, le nombre de collisions augmente, ainsi que l'attachement électronique. Ceci va défavoriser le processus d'ionisation et donc augmenter l'énergie de création de paire électron-ion.

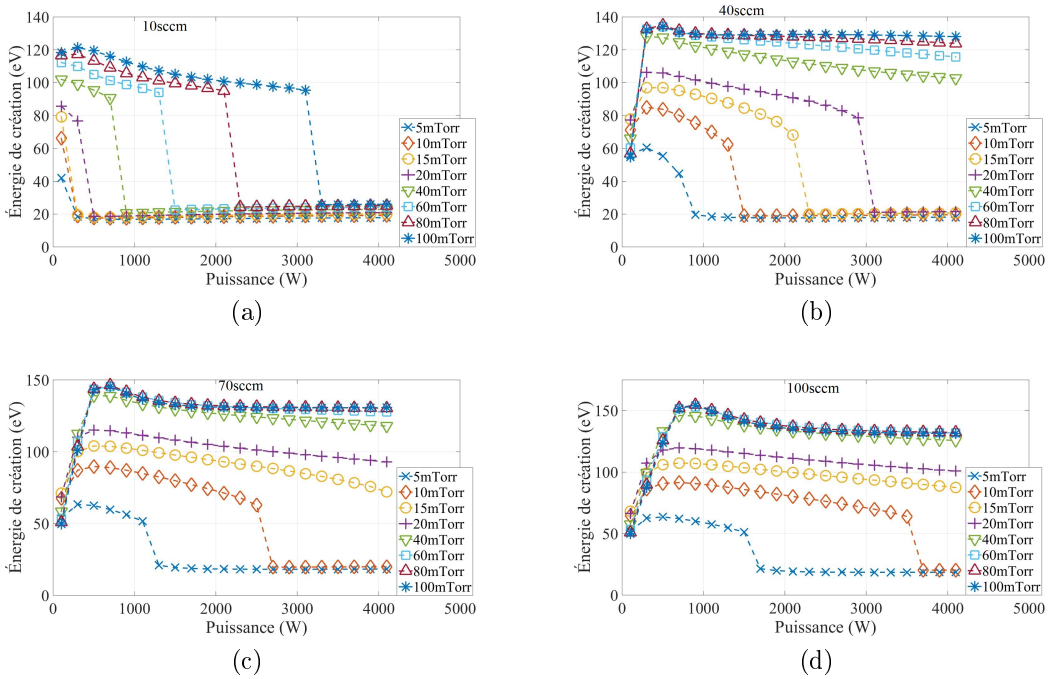


FIG. IV.11: Évolution de l'énergie de création d'une paire électron-ion dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Résultats du modèle.

Lorsque le débit augmente, le temps de résidence diminue et les pertes par pompage augmentent. Ceci implique une augmentation du nombre de collisions et favorise les pertes autres que par ionisation.

La présence de maxima indique les conditions opératoires pour lesquelles le processus de création d'une paire électron-ion est le moins efficace. Ceci signifie que dans ces conditions nous sommes dans un régime où les processus d'excitation, de dissociation et d'attachement sont dominants.

La baisse brutale observée dans certaines conditions implique que le plasma atteint un régime où l'ionisation est particulièrement efficace. Ceci implique un régime où les processus d'ionisation sont dominants. Au vu de la densité électronique très élevée dans ces conditions, on peut supposer que le plasma contient un grand nombre

Puissance (W)	$Q = 10sccm$	$Q = 40sccm$	$Q = 70sccm$	$Q = 100sccm$
$100W$	5 à $60mTorr$			
$300W$	80 et $100mTorr$	5 à $40mTorr$	$5mTorr$	
$500W$		60 à $100mTorr$	10 à $20mTorr$	$5mTorr$
$700W$			40 à $100mTorr$	10 à $20mTorr$
$900W$				40 à $100mTorr$

TAB. IV.3: Récapitulatif des puissances pour laquelle le maximum de l'énergie de création d'une paire électron-trou est atteint selon le débit et la pression de travail.

d'ions positifs. Dans ce régime, il semble donc que les espèces neutres, excitées, ou les ions négatifs soient moins présentes.

Nous devons donc aussi observer l'évolution de la densité totale d'ions positifs (n_{Ions^+} pour vérifier nos hypothèses (figures IV.12 et IV.13).

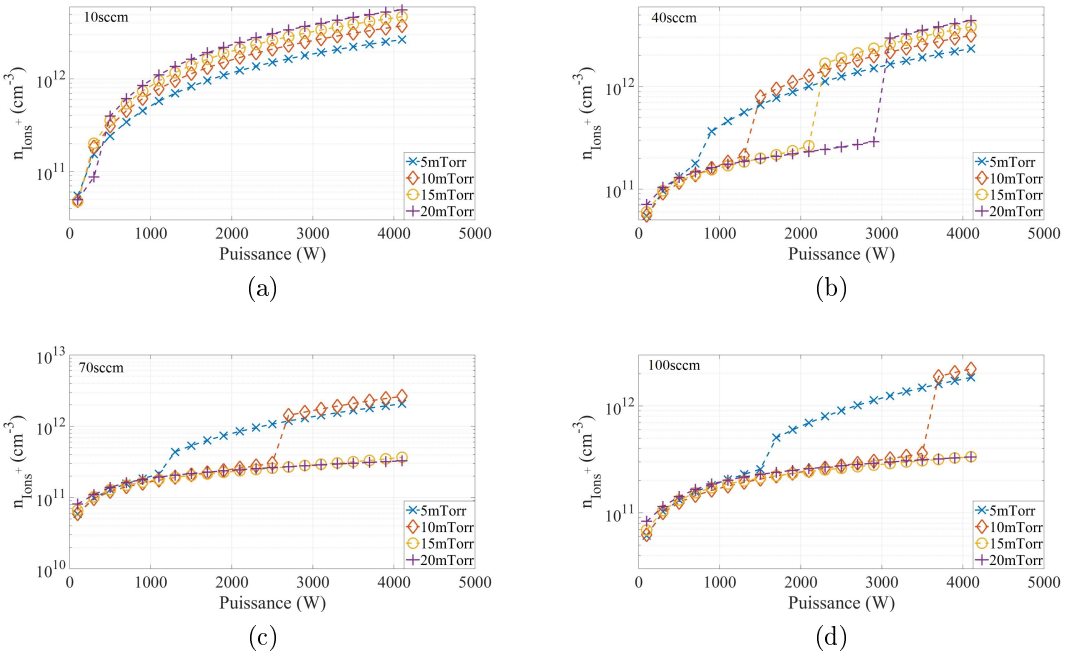


FIG. IV.12: Évolution de la densité totale d'ions positifs n_{Ions^+} dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Pression inférieure ou égale à $20mTorr$. Résultats du modèle.

Nous pouvons observer que la densité totale d'ions positifs augmente avec la puissance, ce qui correspond bien à l'évolution de la densité électronique (figures IV.7 et IV.8). Avant la transition, la densité d'ions positifs diminue avec la pression et ceci s'inverse après la transition. Enfin pour une même puissance et une même pression, la densité totale d'ions positifs diminue avec le débit. Ces tendances correspondent bien à celles observées précédemment. L'augmentation de la pression augmente les collisions, ce qui favorise l'attachement des électrons et diminue donc la densité totale d'ions positifs. L'augmentation de la puissance augmente l'énergie apportée aux électrons, ce qui va favoriser les processus d'ionisation. Enfin, la diminution du débit augmente le temps de résidence, ce qui réduit les pertes par pompage des ions positifs.

Après la transition, nous pouvons constater que la densité totale d'ions positifs augmente lorsque la pression augmente. Dans un gaz électronégatif, l'augmentation de la pression favorise l'attachement électronique et conduit alors normalement à une baisse de la densité totale d'ions positifs. De plus, n_e augmente aussi avec la pression après la transition. Ce comportement est normalement associé à un plasma électropositif, où n_e augmente avec la pression car les processus d'attachement engendrant la production des ions négatifs au détriment d'électrons est négligeable.

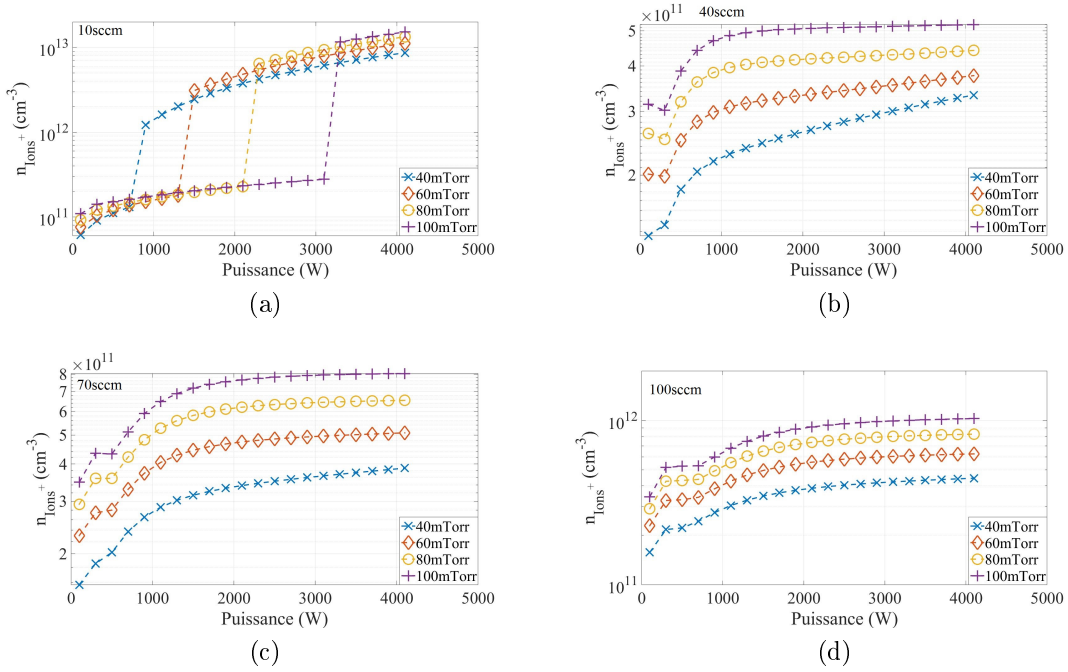


FIG. IV.13: Évolution de la densité totale d'ions positifs n_{Ions^+} dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Pression supérieure ou égale à $40mTorr$. Résultats du modèle.

Enfin, après la transition, nous avons pu observer que T_e augmente puis diminue dans la plupart des cas. La transition est alors caractérisée par une chute plus ou moins brutale de T_e. Pour comprendre ce phénomène, il est nécessaire de tracer le produit de la fréquence d'ionisation et de la densité de l'espèce productrice de l'ion. Dans le cas de l'ionisation directe du F_2, nous allons donc observer l'évolution du produit $n_e \times k_i \times n_{F_2}$ en fonction de la puissance. Nous prendrons uniquement le cas d'une pression de $5mTorr$ pour quatre débits (10,40,70,100$sccm$). Le produit tracé se nomme le taux de production d'ions, ce taux est propre à chaque ion positif étudié (figure IV.14). Ce taux permet d'étudier l'évolution du processus d'ionisation en prenant en compte la densité de l'espèce productrice. Ceci permet de consolider l'étude, car une fréquence d'ionisation peut être très élevée, mais si la densité de l'espèce productrice est très faible, l'ion ne sera que peu produit.

La transition est observable pour la plupart des taux de production, sous forme d'une hausse ou d'une chute brutale du taux de production. Les tendances sont différentes selon que la puissance est inférieure ou supérieure à la puissance de transition. Dans le cas d'une puissance inférieure à la puissance de transition, les taux de production d'ions augmentent lorsque la puissance augmente. Pour une puissance constante, une augmentation du débit ne modifie pas sensiblement les taux de production. Enfin, dans cet intervalle de puissance qui précède la puissance de transition, les taux de production dominants sont ceux des ions $CF_x^+(x = 1,2,3)$, avec les taux des ions lourds $C_3F_z^+(z = 5,6)$, $C_2F_y^+(y = 3,4,5)$ et le taux de production de l'ion C^+. Les taux de production de l'ion F_2^+ et $C_4F_7^+$ sont beaucoup

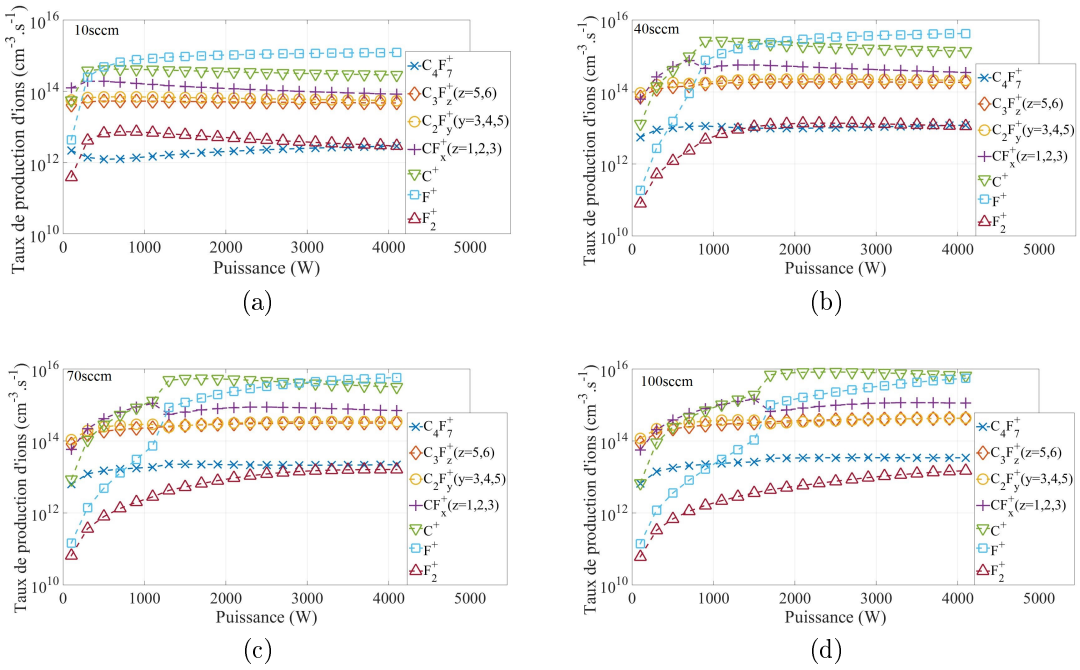


FIG. IV.14: Évolution du taux de production d'ion dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de débit et une pression de $5mTorr$. Résultats du modèle.

plus faibles. Après la transition, nous observons que les taux de production de C^+ et F^+ deviennent dominants. Les taux de production des autres espèces diminuent légèrement lorsque la puissance augmente. Globalement, les taux sont relativement stables après la transition sauf pour les ions atomique C^+ et F^+. Le fait d'obtenir comme ions dominants après la transition des ions atomiques nous permet de comprendre pourquoi n_e et n_{Ions^+} augmentent lorsque la pression augmente après la transition. Nous arrivons dans un régime dominé par C^+ et F^+. C^+ est produit uniquement par ionisation directe du C. Quant à F^+, il est essentiellement produit par ionisation directe du F. Dans le cas d'un T_e de $2.5eV$, les coefficients d'ionisation qui produisent F^+ valent respectivement $1.29 \times 10^{-15} cm^3 s^{-1}$ pour l'ionisation dissociative depuis la molécule de C_4F_8 et $1.29 \times 10^{-11} cm^3 s^{-1}$ pour l'ionisation directe depuis le F.

Après la transition, nous observons donc une chimie qui se rapproche de celle d'un gaz atomique. Ce qui explique pourquoi n_e augmente avec la pression. Plus la quantité d'espèces injectées augmente, plus il y a d'espèces qui produisent des ions positifs.

Enfin l'évolution de ces différents taux nous montre aussi que l'augmentation du T_e observée après la transition (figures IV.9-a,b,c,d) correspond à un taux de production maximum de C^+. La diminution correspond au moment où le taux de production dominant est celui de F^+. Or, l'énergie seuil d'ionisation de ces deux espèces est différente, elle est de $11.3eV$ pour le C (ionisation directe) et de $15.0eV$ pour le F (ionisation directe). Donc un taux de production dominant de C^+ conduit

à de plus faibles pertes par ionisation que dans le cas d'un taux de production dominant de F^+. Ceci conduit à observer un maximum pour T_e dans une zone où les pertes d'énergie des électrons par collision sont minimales.

La puissance, la pression et le débit pour lesquels la transition des différents taux de production apparaît correspondent bien à ceux pour lesquels une transition est observée pour n_e (figures IV.7 et IV.8), T_e (figures IV.9 et IV.10) et la densité totale d'ions positifs n_{Ions^+} (figures IV.12 et IV.13).

3.3 Mesures par spectroscopie d'émission optique d'un plasma de C_4F_8

Nous avons effectué des mesures de spectroscopie d'émission optique dans le réacteur ICP de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Ces mesures ont été effectuées dans des conditions identiques à celles réalisées avec la sonde de Langmuir (tableau IV.1). Nous avons observé l'évolution de la densité de CF_2 et de F dans un plasma de C_4F_8. Le réacteur pris en compte pour les simulations est un ICP cylindrique de $14.5cm$ de rayon et de $46.2cm$ de hauteur. La figure IV.15 présente le spectre optique obtenu pour un plasma de C_4F_8 avec un spectroscope optique iHR550. L'ouverture de fente est fixée à $50\mu m$ et le temps d'intégration fixé à $0.5s$. Pour une longueur

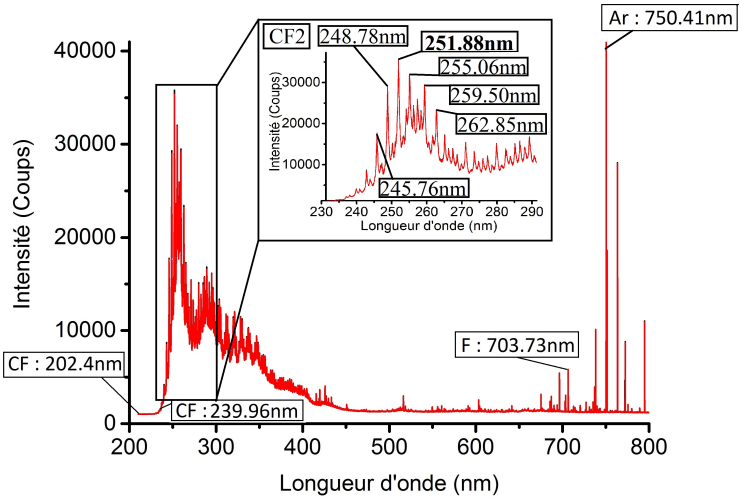


FIG. IV.15: Spectre d'un plasma de C_4F_8 pour un débit de $40sccm$, une pression de $20mTorr$ et une puissance de $900W$. Réacteur ICP de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, spectroscope iHR550. Les positions des raies proviennent du livre de Pearse et Gaydon [51]

d'onde inférieure à $220nm$, nous n'obtenons pas de signal. La raie de CF à $202.4nm$ n'est donc pas utilisable. La raie de CF à $239.96nm$ est utilisable. Cette raie ne possède pas un bon rapport d'embranchement (ou coefficient d'Einstein, voir chapitre III). Les deux raies choisies, à 251.88 et $703.73nm$, associées respectivement à CF_2 et F ont été aussi utilisées par Kokkoris *et al.* [35]. Nous avons pris le coefficient d'excitation suivant :

- $k_e(CF_2) = 8.0 \times 10^{-11} T_e^{-1.1} e^{-8.4/T_e} cm^3 s^{-1}$ (depuis [52], excitation de X vers A, chapitre III).

Dans le cas du CF_2, il existe d'autres excitations mais qui ne sont pas exploitables (voir chapitre III).

Les courbes (figure IV.16) nous montrent 3 choses :

- la densité de CF_2 diminue lorsque la puissance augmente,
- la densité de CF_2 augmente lorsque la pression augmente,
- la densité de CF_2 augmente lorsque le débit augmente.

La comparaison des résultats expérimentaux et des résultats du modèle nous

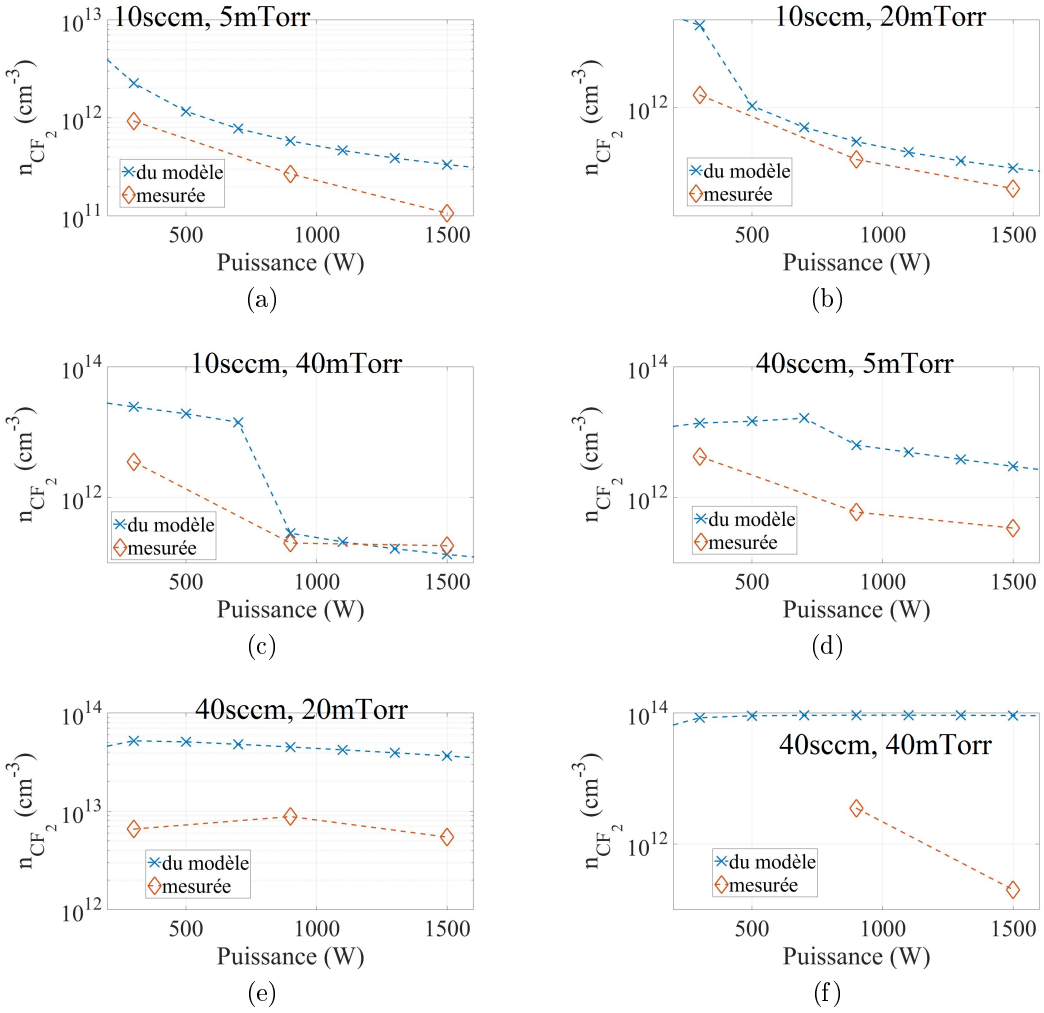


FIG. IV.16: Évolution de la densité de CF_2 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Résultats obtenus par mesures de spectroscopie d'émission optique sur iHR550 et par le modèle cinétique. Conditions du tableau IV.1.

montre un bon accord pour un débit de $10sccm$ quelque soit la pression ou la puissance (figures IV.16-a,b,c). Pour un débit plus élevé de $40sccm$, avec des pressions de $5mTorr$ et de $20mTorr$ (figures IV.16-d,e) l'écart entre les résultats du modèle et ceux de mesure de sonde augmente. L'évolution de la densité de CF_2 en fonction de la puissance est toutefois similaire entre celle prévue par le modèle et celle observée expérimentalement. Dans le cas d'un débit de $40sccm$ et d'une pression de $40mTorr$ (figure IV.16-f), la densité de CF_2 déduite des mesures de spectroscopie d'émission optique est incohérente.

Les mesures de spectroscopie d'émission optique (figures IV.16) nous montrent une forte diminution de la densité de CF_2 en fonction de la puissance. Cette forte diminution est bien visible sur la figure IV.16-c. Elle illustre l'existence d'une transition dont la position varie selon les valeurs de débit et de pression. La puissance de transition est difficile à repérer expérimentalement faute d'un nombre suffisant de points expérimentaux sur la gamme de puissance étudiée. Ce phénomène de transition est donc bien présent dans le plasma de C_4F_8. Pour compléter cette étude nous avons tracé, en fonction de la puissance, l'évolution de la densité de CF_2 (figures IV.17 et IV.18), calculée par le modèle dans les conditions du tableau IV.2. Ces courbes sont à mettre en relation avec celles de la densité électronique dans les mêmes conditions (figures IV.7 et IV.8).

Dans le cas de pressions supérieures ou égales à $40mTorr$, la transition n'apparaîtra que pour un faible débit ($10sccm$). Dans les autres cas, la densité de CF_2 augmente avec une pression ou une puissance plus élevée. Pour observer l'évolution de la densité de CF_2 au-delà de cette transition, nous avons utilisé les résultats du modèle. L'intervalle en puissance, en pression et en débit a été augmenté par rapport à celui des mesures de spectroscopie d'émission optique (figures IV.17 et IV.18) . Dans le cas des basses pressions, la densité de CF_2 (figure IV.17) évolue de façon opposée à la densité électronique (figure IV.17), à savoir :

- n_{CF_2} augmente lorsque la pression augmente;
- n_{CF_2} augmente dans un premier temps lorsque la puissance augmente, puis elle diminue (cas IV.17-b,c,d);
- n_{CF_2} augmente lorsque le débit augmente.

La forte diminution observée pour les basses pressions et un débit supérieur à $40sccm$ (figure IV.17-b cas 5, 10, 15, $20mTorr$, figure IV.17-c,d, cas 5, $10mTorr$) correspond à la forte augmentation de la densité électronique. Nous estimons qu'il s'agit d'un régime où le CF_2 commence à être fortement dissocié. L'évolution de n_{CF_2} pour des valeurs de puissance supérieures à la valeur de transition et pour des pressions élevées corroborent cette hypothèse. En effet, l'augmentation de la pression favorise les recombinaisons entre neutres. Cette observation correspond bien aussi à l'évolution très différente de la densité de CF_2 pour des pressions élevées (supérieures à $40mTorr$) pour différents débits et puissances (figure IV.18).

La production de CF_2 dans les conditions étudiées ici (tableau IV.2) est due à la dissociation par impact électronique de molécules plus lourdes, telles que le C_4F_8 ou le C_2F_4. Chacune de ces dissociations par impact électronique possède un coefficient de réaction qui dépend de T_e. La fréquence de production correspond au produit de n_e et du coefficient de réaction; elle permet d'estimer la production d'une espèce.

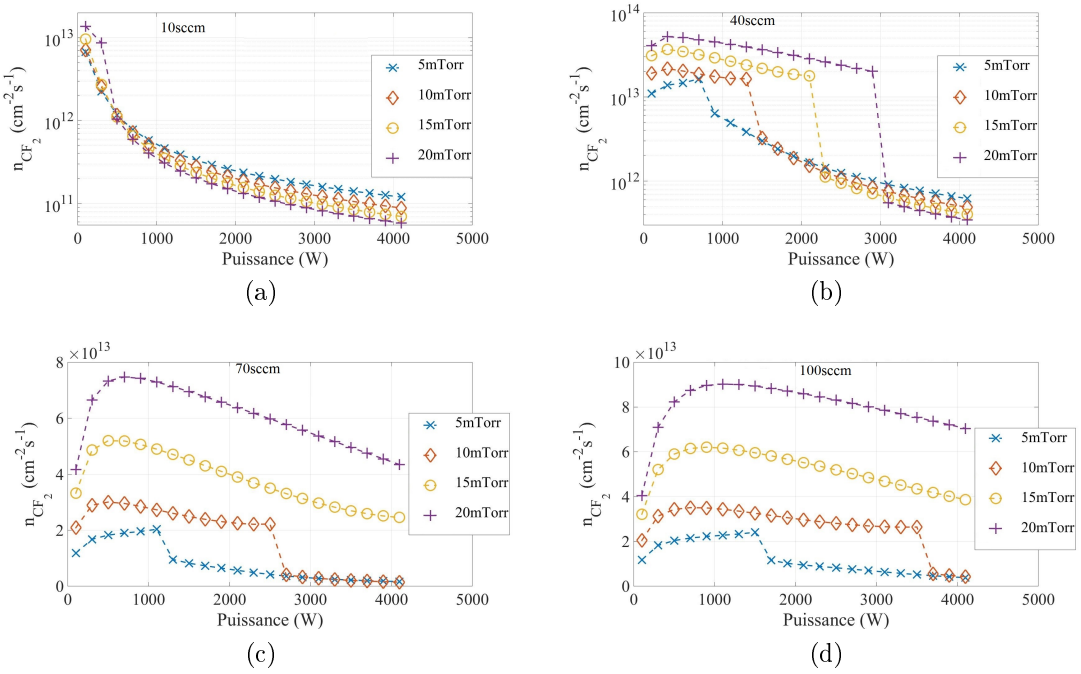


FIG. IV.17: Évolution de la densité de CF_2 (n_{CF_2}) dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Pression inférieure ou égale à $20mTorr$. Résultats du modèle dans les conditions du tableau IV.2.

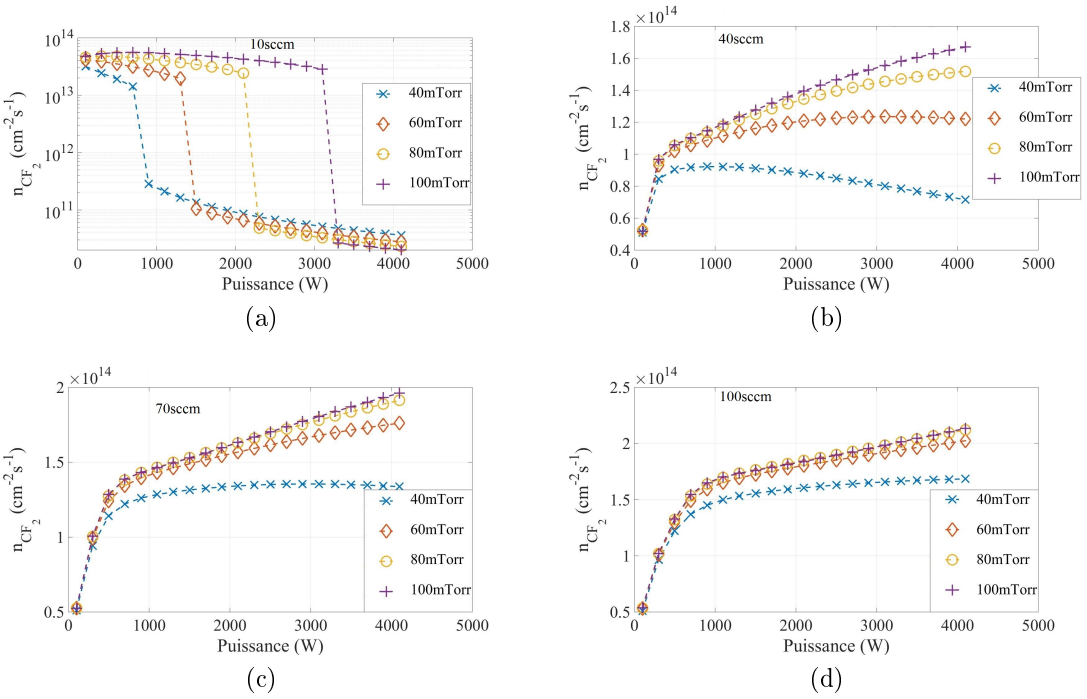


FIG. IV.18: Évolution de la densité de CF_2 (n_{CF_2}) dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Pression supérieure ou égale à $40mTorr$. Résultats du modèle dans les conditions du tableau IV.2.

Il existe plusieurs réactions de production pour le CF_2, qui impliquent plusieurs espèces primaires. Nous avons sélectionné 4 conditions opératoires pour lesquelles nous avons tracé l'évolution de la fréquence de production propre à chaque espèce productrice (figure IV.19).

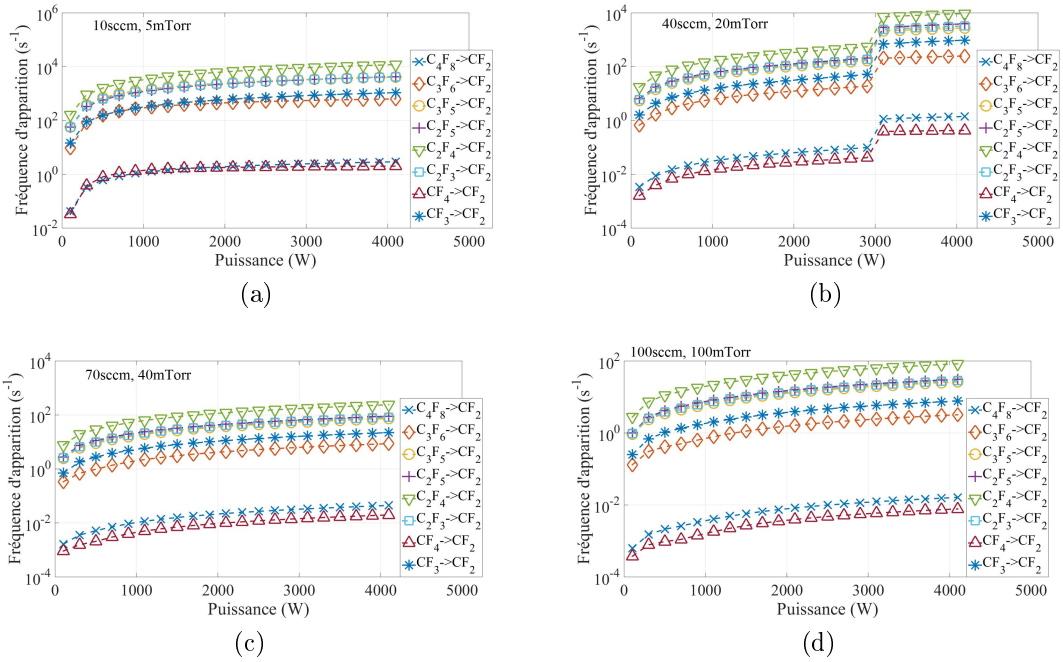


FIG. IV.19: Évolution de la fréquence de production du CF_2 par espèce dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Résultats du modèle.

La fréquence de production la plus élevée est celle qui correspond à la dissociation du C_2F_4, qui produit deux CF_2. Les fréquences les plus élevées ensuite concernent la dissociation de molécules lourdes instables, pour lesquelles une liaison covalente est disponible (C_3F_5, C_2F_5, C_2F_3). Les fréquences de production depuis les molécules C_3F_6 et CF_3 sont dix fois plus faibles. Enfin, deux ordres de grandeur plus faibles, les fréquences de production du CF_2 depuis les molécules de type C_4F_8 et CF_4. La hausse brutale des fréquences de production qui correspond à la transition de n_e (figure IV.7-b) est bien visible (figure IV.19-b). La fréquence de production du CF_2 augmente avec la puissance, ce qui correspond à une n_e plus élevée, qui conduit à un plus grand nombre de collisions et donc à un plus grand nombre de dissociations par impact électronique. Les fréquences tracées sont représentatives de l'ensemble des cas. La figure IV.20 montre l'évolution de la fréquence de production totale du CF_2 en fonction de la puissance. Cette fréquence est la somme des différentes fréquences présentées auparavant sur la figure IV.19.

Cette fréquence de production totale représente la somme des fréquences d'apparition/production. Cette fréquence augmente lorsque la puissance augmente et diminue lorsque la pression ou le débit augmente. Les hausses brutales observables sur ces courbes correspondent aux hausses brutales de n_e (figures IV.7 et IV.8). Ce-

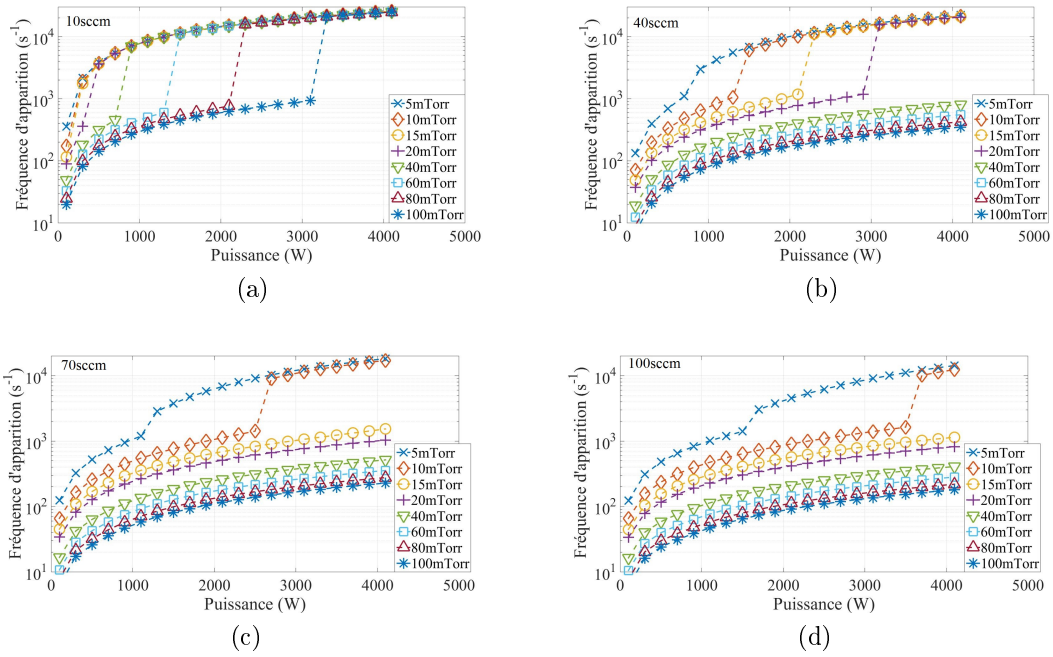


FIG. IV.20: Évolution de la fréquence de production totale du CF_2 dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Résultats du modèle.

pendant, dans le cas d'un débit de $10sccm$, nous pouvons observer que la fréquence de production augmente avec la puissance alors que la densité de CF_2 diminue avec la puissance (figures IV.17-a et IV.18-a). Ces comportements sont contradictoires. Cette fréquence ne représente, toutefois, que la fréquence de production du CF_2 depuis les réactions par impact électronique. Le CF_2 peut lui-même être dissocié; il y a donc aussi une fréquence de disparition à étudier.

Nous devons donc observer l'évolution de la fréquence de disparition totale en fonction de la puissance (figure IV.21).

La fréquence de disparition totale augmente avec la puissance et diminue avec la pression. Ceci correspond bien aux évolutions de n_e (figures IV.7 et IV.8) et de la fréquence de production totale (figure IV.21). Toutefois, quels que soient la puissance, le débit ou la pression, la fréquence de production est très supérieure à la fréquence de disparition. Donc, les comportements contradictoires entre fréquence de production et densité de CF_2 ne peuvent pas être expliqués par cette voie.

Toutefois, la fréquence de production comme la fréquence de disparition ne prennent pas en compte les quantités d'espèces disponibles. Par exemple, la fréquence de production du CF_2 depuis le C_2F_4 est la plus élevée. Toutefois, si la densité de C_2F_4 diminue plus fortement que la fréquence de production n'augmente, la production du CF_2 va baisser. Pour connaître l'évolution de la production de CF_2, il faut donc tracer ce que nous nommerons le taux de production de CF_2. Ce taux correspond au produit de la fréquence de production d'une réaction et de la densité de l'espèce productrice. Par exemple, pour la production de CF_2 depuis le C_4F_8, ce produit se

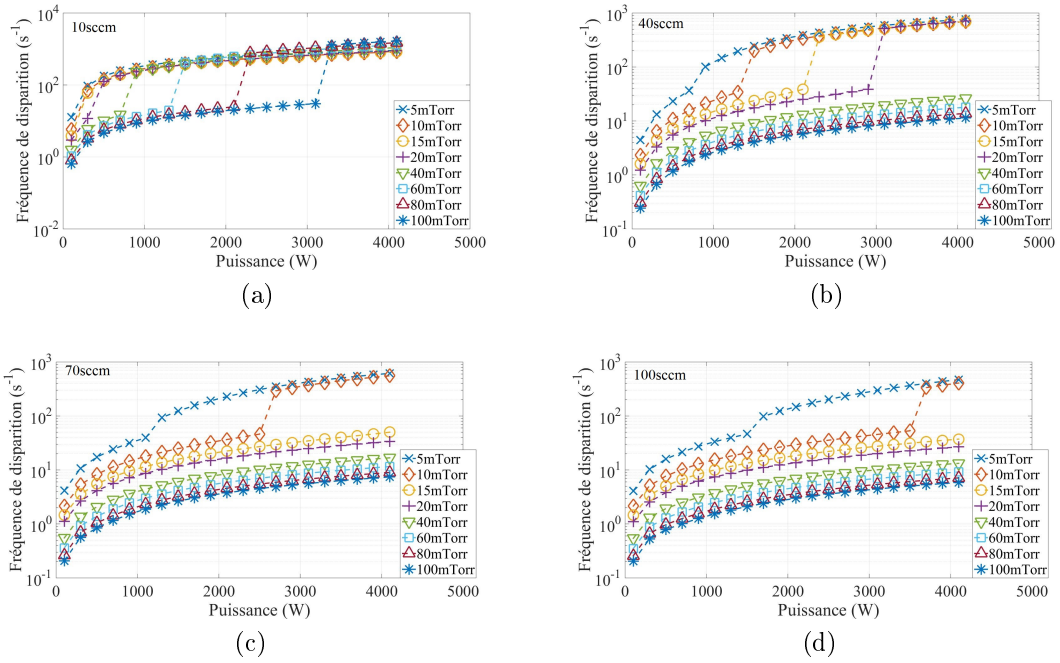


FIG. IV.21: Évolution de la fréquence de disparition totale du CF_2 dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Résultats du modèle.

note $n_e \times k_a \times n_{C_4F_8}$. Le taux de production totale représente alors la somme de ces différents produits (figures IV.23 et IV.23). Dans le cas de réactions consommatrices de CF_2, nous faisons donc la différence. Ce taux de production total s'écrit donc :

$$Taux = n_e(\sum_i k_{i,l} \times n_i - \sum_j k_j \times n_{CF_2}) \tag{IV.2}$$

Nous pouvons observer que ce taux de production présente un maximum pour des puissances inférieures à celle à laquelle apparaît une baisse brutale de la fréquence. Cette baisse brutale explique la diminution brutale de la densité de CF_2 (figures IV.17 et IV.18-a) et correspond à la hausse brutale de n_e(figures IV.7 et IV.8). Dans le cas de pressions supérieures ou égales à $40mTorr$ et d'un débit supérieur à $10sccm$ (figures IV.23-b,c,d), les tendances observées pour le taux de production correspondent bien à l'évolution de la densité de CF_2. Nous observons une augmentation de ce taux avec la puissance, qui explique l'augmentation de la densité de CF_2. Toutefois, pour le cas d'un débit de $10sccm$ (figure IV.23-a), bien que nous observons une baisse brutale qui correspond bien à la baisse brutale de la densité de CF_2 (figure IV.18-a), le taux de production a plutôt tendance à augmenter là où la densité de CF_2 diminue. Ces tendances opposées sont aussi présentes entre l'évolution de la densité de CF_2 (figure IV.17) pour le cas d'une pression inférieure ou égale à $20mTorr$ et l'évolution du taux de production dans les mêmes conditions (figure IV.22). Cette différence provient en fait des réactions de surface. Le taux de production représenté ici montre la concurrence entre dissociation d'espèces lourdes

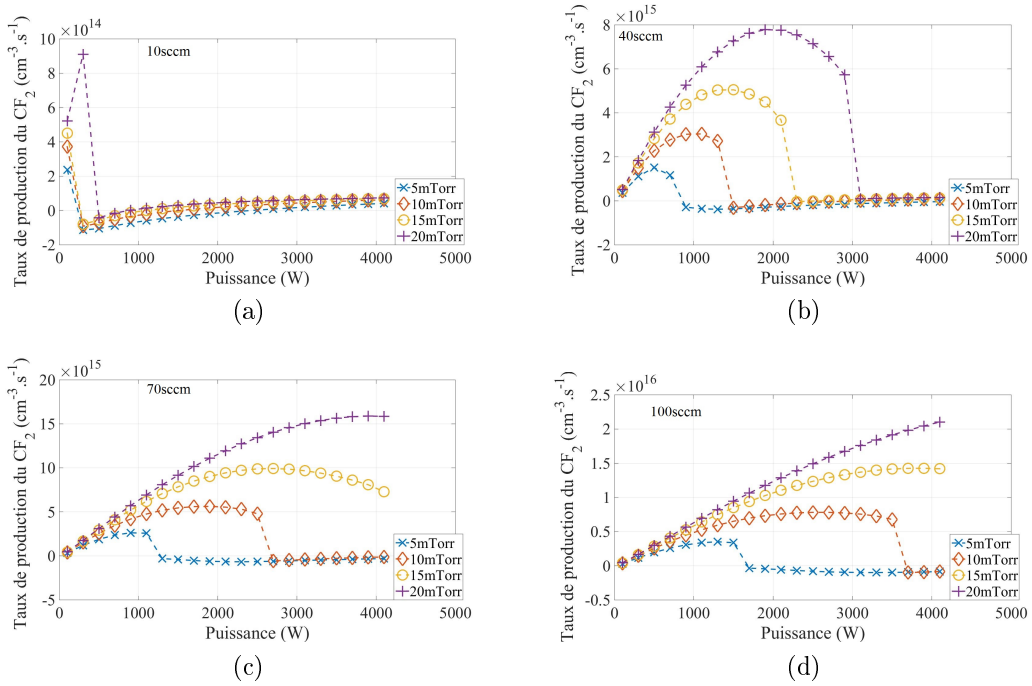


FIG. IV.22: Évolution du taux de production de CF_2 dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de débit et de pression. Pression inférieure ou égale à $20mTorr$. Résultats du modèle.

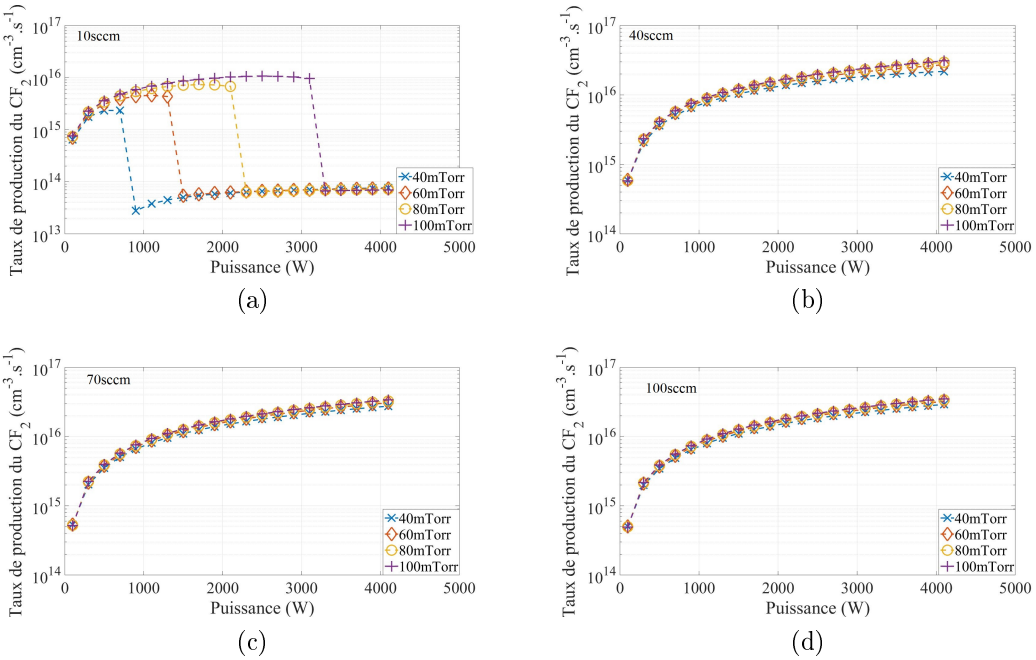


FIG. IV.23: Évolution du taux de production de CF_2 dans un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de débit et de pression. Pression supérieure ou égale à $40mTorr$. Résultats du modèle.

en molécules de CF_2 et la dissociation du CF_2. C'est pour cette raison que nous observons, avant la transition, des maximums, particulièrement visibles à $40sccm$ (figure IV.22-b). Ce maximum nous montre le moment où les molécules lourdes de type C_4F_8, C_2F_4 sont fortement dissociées et le CF_2 faiblement dissocié. La transition montre alors le moment où le CF_2 commence à être fortement dissocié. Ceci correspond aussi aux observations réalisées sur les taux de production d'ions (figure IV.14). Si nous comparons maintenant le maximum du taux de production de CF_2 (figure IV.22) et le maximum de la densité de CF_2 (figure IV.17), nous pouvons observer que le maximum de la densité de CF_2 est décalé vers de plus faibles puissances que le maximum du taux de production. Ceci signifie qu'il y a d'autres réactions qui sont consommatrices de CF_2. Le fait que cette différence soit plus marquée pour des pressions inférieures ou égales à $20mTorr$ nous oriente vers des réactions de surface. Le fait que ce maximum apparaisse pour le taux de production pour un débit de $10sccm$ et une pression supérieure ou égale à $40mTorr$ (figure IV.23-a), mais pas pour la densité de CF_2 dans les mêmes conditions (figure IV.18-a), corrobore cette hypothèse.

Les valeurs négatives de ces taux de production signifient que nous sommes dans un régime où les réactions dominantes sont celles qui consomment du C_4F_8. L'évolution du taux de dissociation du C_4F_8 (figure IV.24) nous montre qu'après la transition, le C_4F_8 est presque entièrement dissocié (taux supérieur à 99%).

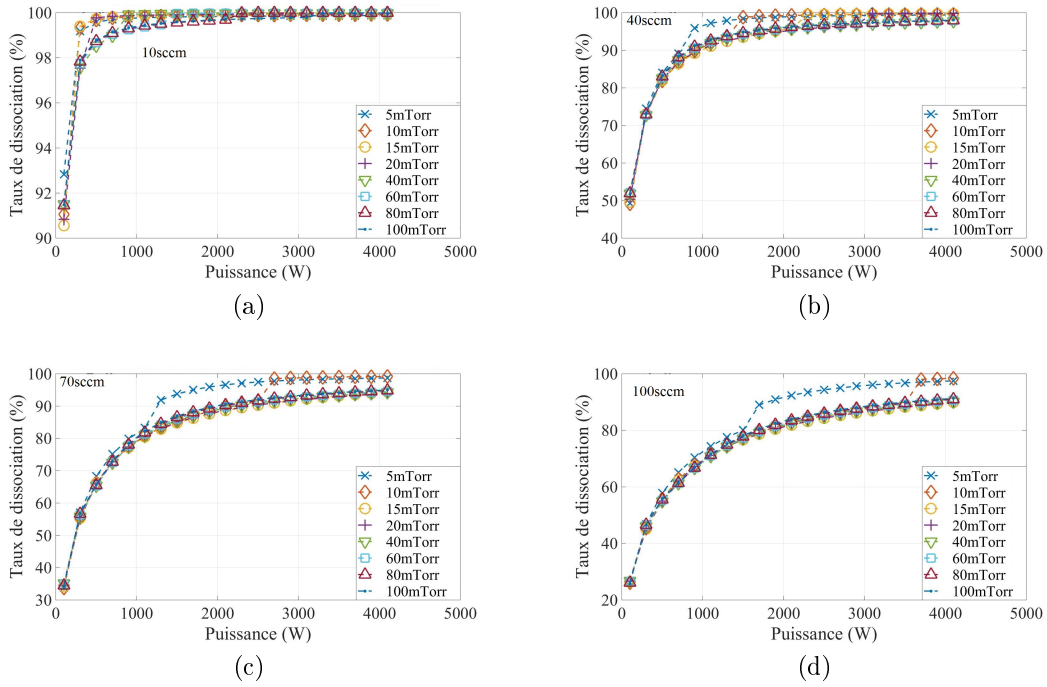


FIG. IV.24: Évolution du taux de dissociation d'un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Résultats du modèle, conditions IV.2.

Pour un taux aussi élevé, il n'y a donc pratiquement plus d'espèces productrices

de CF_2, ce qui explique que le taux de production soit négatif. Le décalage du maximum de la densité de CF_2 par rapport au maximum du taux de production du C_4F_8 peut s'expliquer par des réactions électron-ion ainsi que par des réactions de surface. Dans le cas de faibles pressions et faibles débits, les réactions de surfaces ont une grande importance. Nous avons expliqué au chapitre II que le modèle cinétique considère des taux de couverture. Ces taux représentent la surface excitée, oxygénée et fluorée. Nous considérons qu'un neutre qui provient du plasma est plus susceptible d'interagir avec une surface excitée. Cette excitation provient de l'impact des ions en surface. Plus le taux de couverture excité est élevé, plus les parois seront donc consommatrices de neutres. Ceci signifie que plus ce taux est élevé, plus les parois consommeront de CF_2.

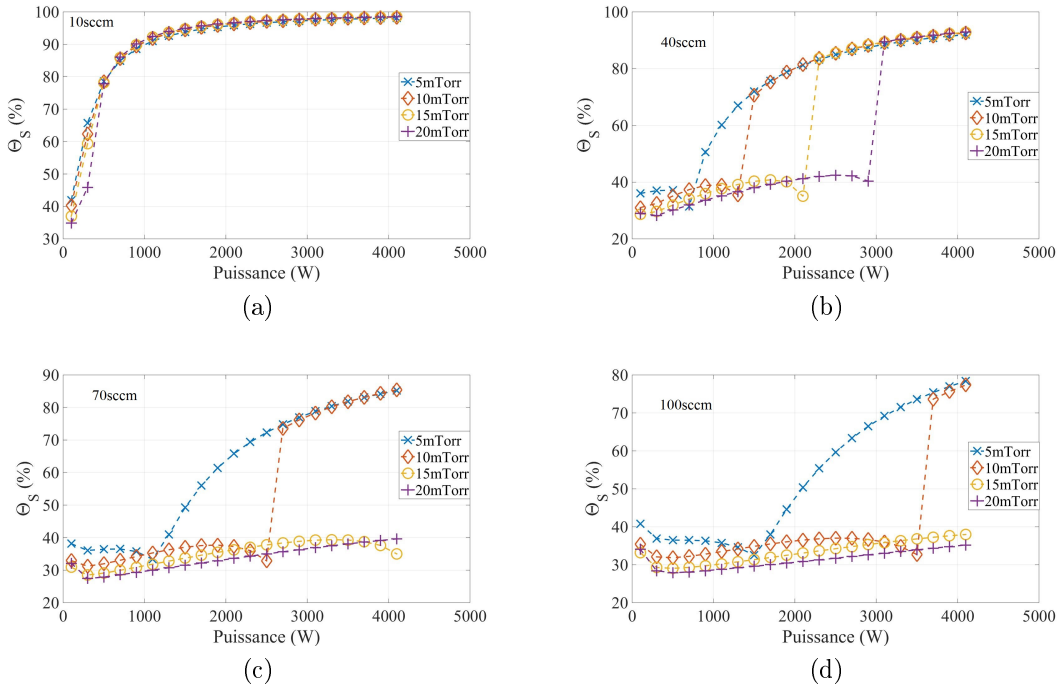


FIG. IV.25: Évolution du taux de couverture d'excitation des parois (θ_S) d'un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit. Résultats du modèle, conditions IV.2.

Globalement, le taux de couverture d'excitation de la surface Θ_S augmente avec la puissance et diminue lorsque la pression augmente. Nous pouvons constater qu'il présente un minimum pour une puissance qui précède la puissance pour laquelle il y a une transition de n_e (figures IV.7 et IV.8) ou une transition de la densité totale d'ions positifs (figures IV.12 et IV.13). La disparition en surface de CF_2 va donc tendre à augmenter, globalement, avec la puissance. Toutefois, nous pouvons observer que dans les cas de débits de 70 et $100 sccm$ et d'une pression de 15 ou $20 mTorr$, il y a un minimum de ce taux vers les basses puissances donc avant la transition. La présence de ce minimum a un impact sur la densité de CF_2 et l'augmentation par la suite de Θ_S avec la puissance va augmenter la disparition de CF_2 en surface. Le

maximum de la densité de CF_2 (figure IV.18) va donc être décalé par rapport au maximum du taux de production (figure IV.22) dans ces conditions. Nous pouvons aussi constater que, pour un débit de $10sccm$ (figure IV.25), Θ_S est très élevé et est supérieur à 90 % pour des puissances modérées de 1200 à $1500W$. Ce taux de couverture très élevé, conjugué à un taux de dissociation très élevé dans les mêmes conditions (figure IV.24) permet d'expliquer pourquoi la densité de CF_2 atteint des valeurs très faibles pour des puissances modérées, autour de $1000W$. Dans ce cas, la disparition en surface du CF_2 est très élevée et le CF_2 est dissocié en espèces atomiques C et F. Pour obtenir une chimie favorable à la gravure, il est donc préférable de travailler à faible pression et faible débit, la puissance de travail requise pour produire ions positifs et espèces atomiques est alors moindre.

3.4 Évolution de la chimie d'un plasma de C_4F_8

Le plasma de C_4F_8 tend à produire essentiellement des espèces de type $CF_x(x = 1-3)$. Toutefois, la production de ces espèces implique aussi la production d'espèces intermédiaires de type $C_2F_y(y = 3-6)$, $C_3F_z(z = 5-7)$ ou C_4F_7. Une pression de travail élevée implique un plus grand nombre de recombinaisons entre neutres. Ceci conduit à augmenter la production d'espèces telles que CF_4 ou F_2. De plus, à faible débit, la présence d'ions positifs et négatifs est particulièrement marquée. Les évolutions de ces deux types d'espèces seront dépendantes de la pression, qui régule l'attachement électronique, ainsi que de la puissance, qui va réguler le détachement. En effet, la condition de neutralité implique qu'un plasma est un milieu globalement neutre. Donc, une augmentation de la densité d'ions négatifs implique une augmentation de la densité d'ions positifs pour une densité électronique constante. Pour le plasma de C_4F_8, avant la transition, la densité totale d'ions négatifs est très supérieure à la densité électronique. La condition de neutralité est, dans ces conditions, guidée essentiellement par les ions positifs et négatifs. Lorsque la densité électronique augmente, la densité d'ions positifs augmente du même coup. Ceci peut alors engendrer en réaction une augmentation de la densité d'ions négatifs. Afin d'étudier ces phénomènes, nous avons représenté pour chaque point (débit et pression constants), l'évolution des différentes densités d'espèces en fonction de la puissance.

La figure IV.26 présente la variation d'espèces neutres et chargées issues d'un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour des pressions inférieures ou égales à $20mTorr$ et un débit de $10sccm$. Les simulations montrent que pour ces gammes de pression et de puissance, le fluor atomique et le carbone atomique sont majoritaires. Les densités d'ions positifs et négatifs augmentent rapidement avec la puissance pour des puissances relativement faibles alors que leur augmentation devient moins rapide pour les fortes puissances. Pour les autres populations de neutres, nous observons une diminution rapide dans le cas des faibles puissances, suivie d'un ralentissement vers les fortes puissances. La transition se situe au même endroit que celle des électrons par rapport à la variation de la puissance (figure IV.7-a).

La transition est plus visible dans le cas des pressions supérieures ou égales à $40mTorr$, figure IV.27.

La transition désignée se produit à une puissance de plus en plus élevée en fonction de la pression, jusqu'à une puissance entre 3100 et $3300W$ pour une pression de $100mTorr$ (figure IV.26-d). Cette transition semble donc bien provenir d'une dissociation importante des CF_x qui n'apparaît qu'une fois que la densité électronique atteint une certaine valeur.

Cette modification de la composition du plasma de C_4F_8 s'observe visuellement par un changement de couleur du plasma lors des expériences. Ce changement de couleur est visible à l'oeil nu, ce qui implique que la lumière émise par le plasma est modifiée. Or, une modification de la lumière émise par le plasma va impliquer des changements sur les spectres d'émission du plasma.

Nous avons donc comparé les spectres obtenus par le spectromètre connecté au réacteur ICP de l'IMN durant nos mesures. La modification de la chimie du plasma après la transition aura un impact sur les raies observées des différentes espèces. En l'occurrence, le F, le CF_2 et le C_2. Nous sélectionnons ici le C_2 car il constitue

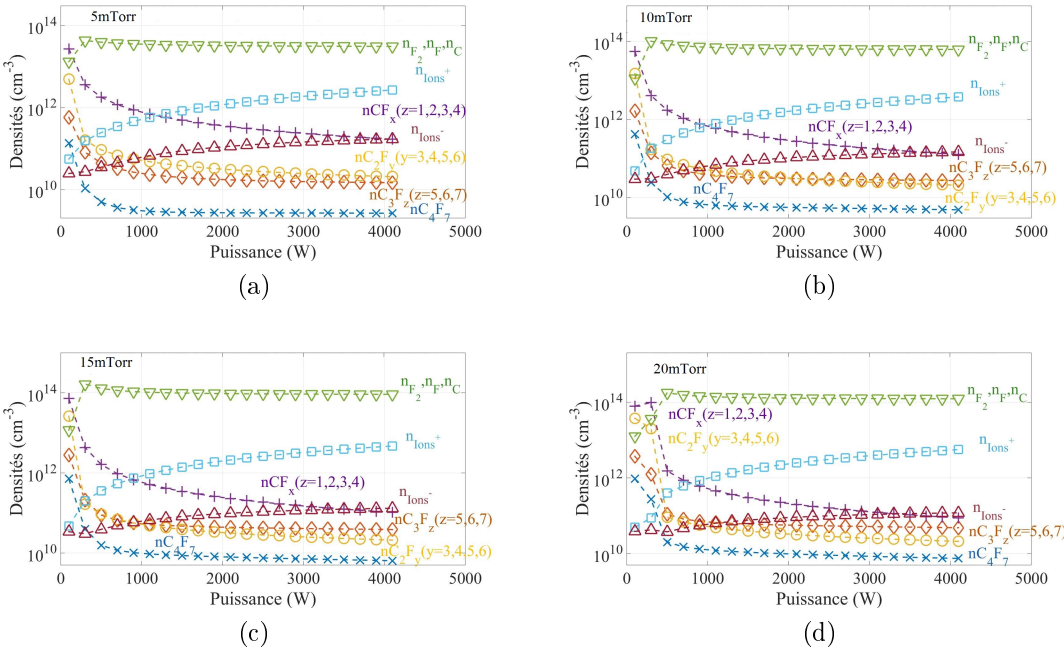


FIG. IV.26: Évolution des densités d'espèces d'un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et un débit de $10sccm$. Résultats du modèle, conditions IV.2.

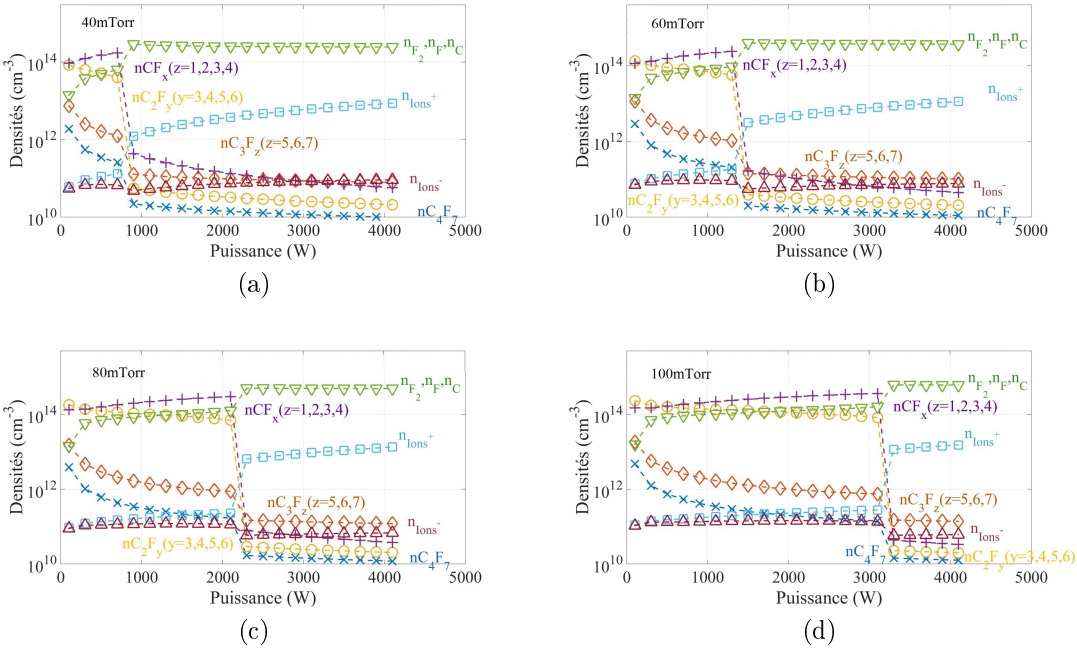


FIG. IV.27: Évolution des densités d'espèces d'un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et un débit de $10sccm$. Résultats du modèle, conditions IV.2.

un bon indicateur de la présence de carbone atomique, qui n'est pas observable en spectroscopie d'émission optique dans nos conditions de travail.

Nous pouvons observer que dans ces différentes conditions, avant la transition, nous ne détectons qu'une très faible présence de F et de C_2 (figure IV.28). Après la transition, les raies correspondant à ces espèces sont plus intenses. L'intensité de ces raies se rapproche alors de celle de la raie de CF_2 alors qu'elle était auparavant beaucoup plus faible.

Les rapports entre l'intensité de la raie de CF_2 et celle de F ou de C_2 évolue donc fortement après la transition. Le fait que ce rapport indique une augmentation de la quantité de F et de C_2 par rapport à la quantité de CF_2 va tout à fait dans le sens de nos observations réalisées sur la chimie du plasma de C_4F_8 (figure IV.27).

Les densités absolues de ces espèces sont calculées depuis les intensités des raies présentées mais demandent aussi de connaître les paramètres électriques et coefficients d'excitation de ces espèces. Notre observation ici est donc qualititative et sert à montrer que les mesures expérimentales corroborent l'évolution observée de la chimie du plasma de C_4F_8.

De là, nos observations réalisées sur les paramètres électriques du plasma de C_4F_8 (figures IV.7 et IV.8 pour n_e, figures IV.9 et IV.9 pour T_e) peuvent être considérées comme cohérentes avec les résultats expérimentaux. La transition observée sur les différentes courbes n'est donc pas un artefact de simulation.

Pour compléter notre étude sur l'évolution des densités d'espèces dans un plasma de C_4F_8, nous devons étudier l'évolution des densités d'ions négatifs. En effet, l'augmentation de la pression favorise l'attachement électronique et peut donc retarder l'apparition de cette transition (figure IV.29(a)).

Pour un plasma de C_4F_8 pur, nous prenons en compte 3 ions négatifs dans notre modèle cinétique, $C_4F_8^-$ (figure IV.29-b), CF_3^- (figure IV.29-c), et F^- (figure IV.29-d). Pour les faibles puissances, F^- et CF_3^-sont les deux ions négatifs majoritaires alors que pour les fortes puissances, F^- devient le seul ion négatif majoritaire. L'évolution de la densité totale d'ions négatifs, à haute puissance en particulier, est donc dépendante de l'évolution de la densité de F^-. Nous observons que cette densité de F^- diminue lorsque la pression augmente pour des puissances élevées (une fois la transition passée, figure IV.29-d), de même pour la densité totale d'ions négatifs. Ce résultat est surprenant car l'attachement électronique augmente lorsque la pression augmente.

Nous observons aussi que la densité électronique augmente avec la pression une fois la transition passée (figures IV.7-a,b,c,d, IV.8-a). Cette évolution correspond habituellement à un plasma électropositif [45]. Elle provient du fait que les processus d'attachement deviennent relativement faibles par rapport à l'ionisation. Lorsque la puissance fournie est suffisamment élevée pour atteindre ce stade, le processus d'ionisation est rendu plus efficace. Les figures IV.26 et IV.27 nous montrent qu'une fois la transition passée, le plasma est très nettement dominé par les espèces atomiques et les ions positifs. Nous pouvons en déduire que le plasma de C_4F_8 est très fortement dissocié, avec un taux de dissociation (figure IV.24) et un degré d'ionisation élevés (figure IV.14). Une fois ce régime atteint, la densité électronique devient de plus en plus dépendante de la densité de C_4F_8 injectée. De plus, la dissociation devient de

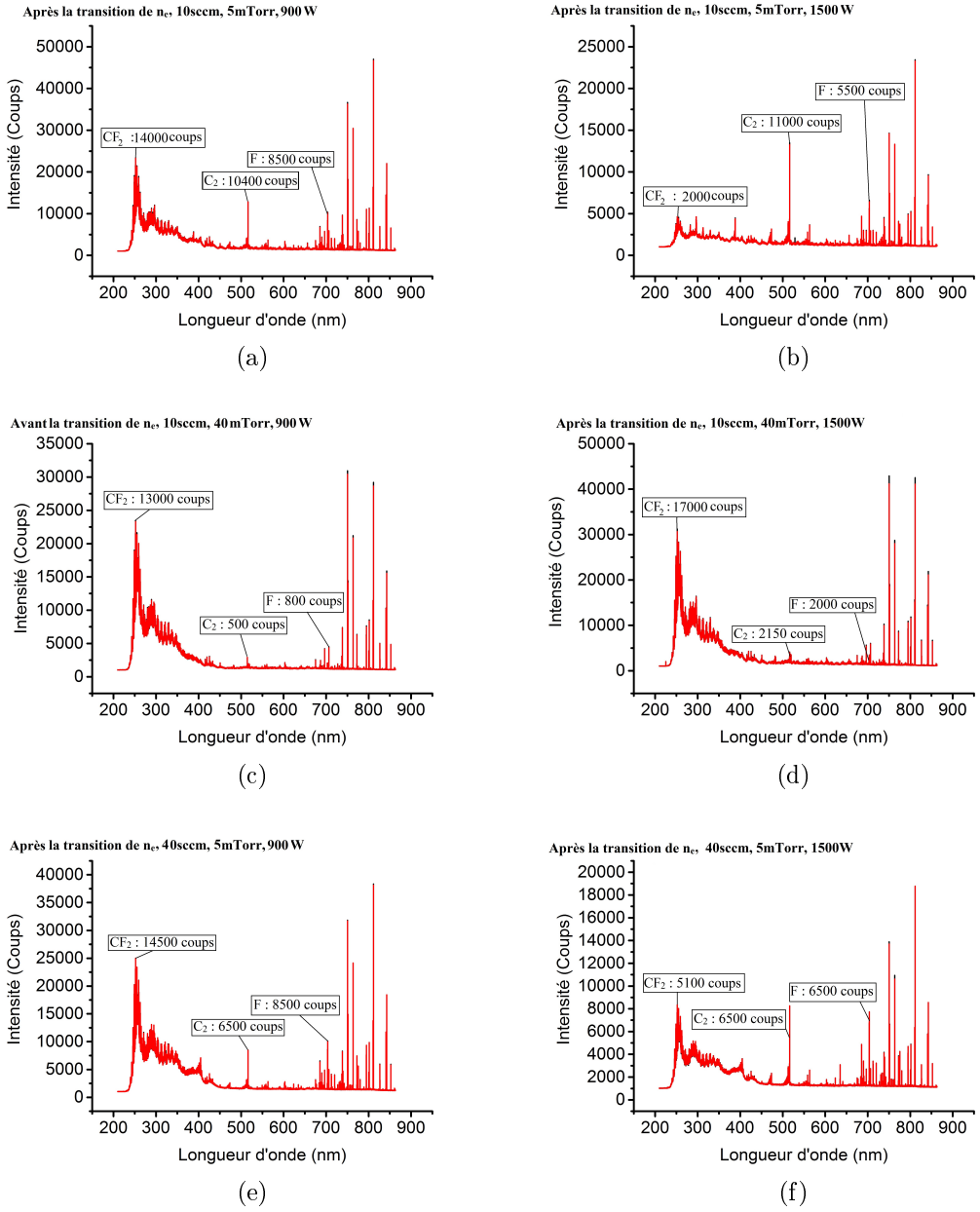


FIG. IV.28: Spectres d'un plasma de C_4F_8/O_2 pour une ouverture de fente de $50\mu m$ et un temps d'exposition de $0.05s$. Réacteur ICP de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, spectroscope iHR550. Les positions des raies proviennent du livre de Pearse et Gaydon [51], la raie du C_2 est localisée à $516.5nm$. L'intensité indiquée à côté de l'espèce correspond à la différence de l'intensité du pic et du fond continu.

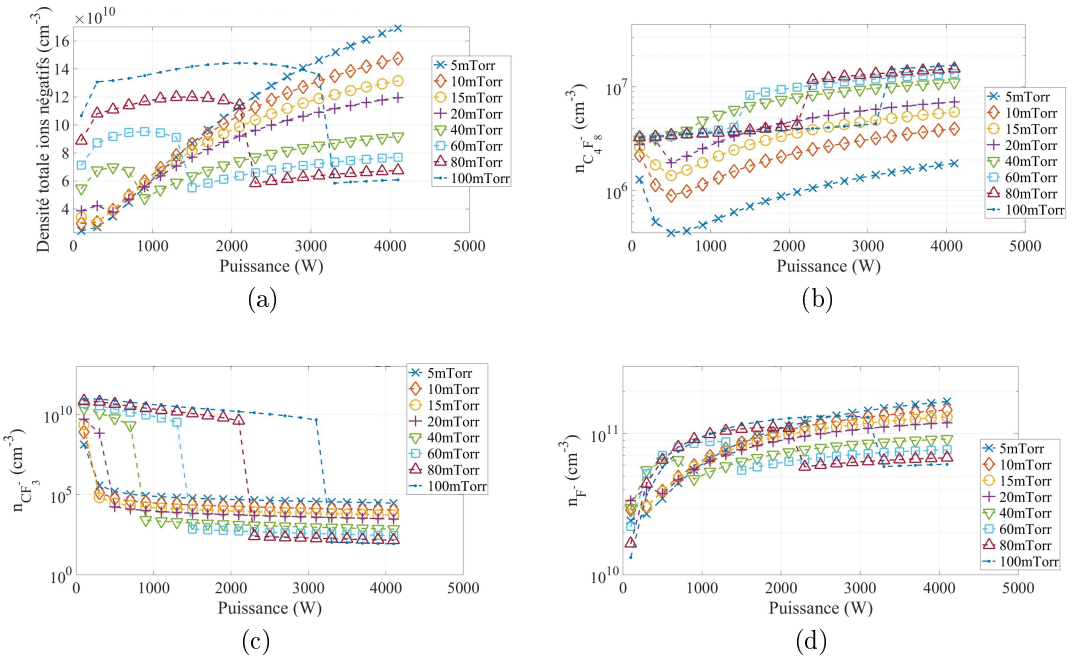


FIG. IV.29: Évolution des densités d'ions négatifs d'un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et un débit de $10sccm$. (a) Densité totale, (b) $n_{C_4F_8^-}$, (c) $n_{CF_3^-}$ et (d) n_{F^-}.Résultats du modèle, conditions IV.2.

plus en plus rare, car les espèces atomiques ne sont pas dissociables. Les densités d'espèces atomiques dépendent là aussi de plus en plus de la densité d'espèce injectée.

Ceci est à nuancer par le fait que le carbone atomique s'ionise plus facilement que le fluor atomique. Leurs coefficients d'ionisation et énergies seuils sont les suivants :

- $k_i(C) = 7.86 \times 10^{-11} cm^3 s^{-1}$ pour $T_e = 2eV$ et $k_i(C) = 5.68 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$ pour $T_e = 3eV$, énergie seuil de $11.3eV$,

- $k_i(F) = 2.39 \times 10^{-12} cm^3 s^{-1}$ pour $T_e = 2eV$ et $k_i(F) = 4.1 \times 10^{-11} cm^3 s^{-1}$ pour $T_e = 3eV$, énergie seuil de $15.69eV$.

Les évolutions des densités de carbone atomique, de l'ion carbone, de fluor atomique et de l'ion fluor en fonction de la puissance sont présentées sur la figure IV.30.

Nous pouvons constater sur la figure IV.30-a que la densité de carbone atomique décroît finalement avec la puissance, à l'inverse de la densité de fluor atomique et même de l'ion carbone. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ceci :

- le carbone est plus aisément ionisé, les pertes en carbone atomique par ionisation sont donc plus importantes;

- la masse du fluor est 33 % plus élevée que celle du carbone, ce qui fait que l'ion carbone disparaît plus par phénomène de diffusion;

- le fluor déposé en surface peut se recombiner avec des espèces qui proviennent du plasma, en l'occurrence CF_3, CF_2, CF, C et F;

- malgré un coefficient de diffusion beaucoup plus élevé pour le fluor atomique que pour le carbone atomique, leurs coefficients de pertes en surface sont

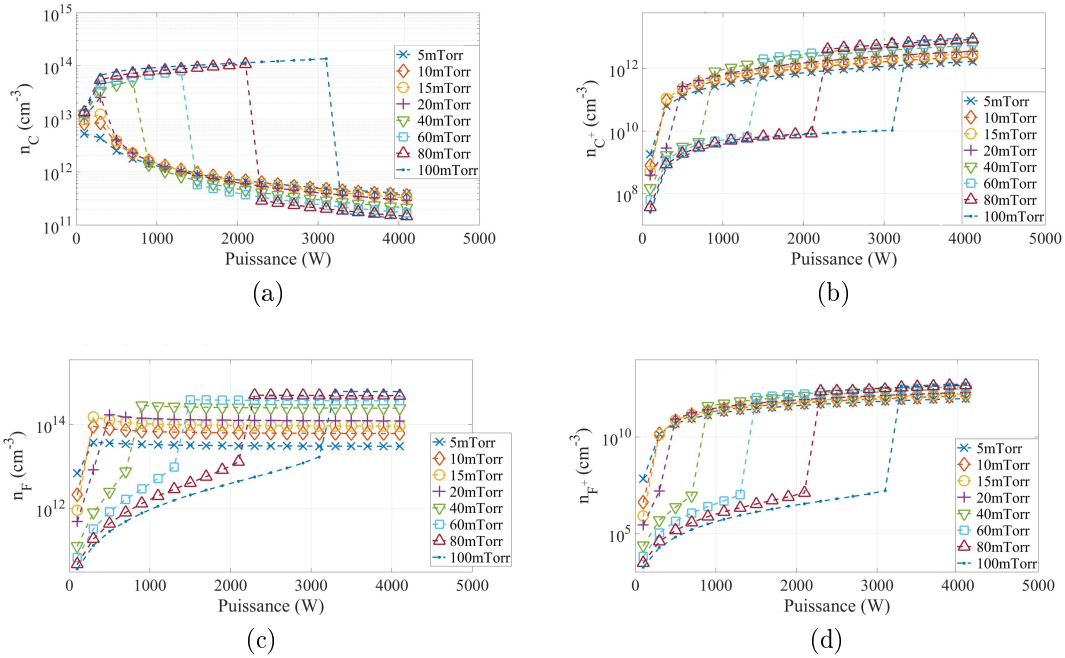


FIG. IV.30: Évolution des densités d'espèces atomiques d'un plasma de C_4F_8 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et un débit de $10sccm$. (a) n_C, (b) n_{C^+}, (c) n_F et (d) n_{F^+}.Résultats du modèle, conditions IV.2.

assez proches (20 et $28s^{-1}$ respectivement sur une surface non excitée, 27 et $28s^{-1}$ sur une surface excitée pour une pression de $5mTorr$, un débit de $10sccm$, une puissance de $900W$ et une température du gaz de $300K$).

Dans des conditions de faible débit, le temps de résidence est très élevé, ce qui favorise grandement les réactions de surface au détriment du pompage. Ces phénomènes sont donc une source de perte importante. La libération de fluor des parois est donc un phénomène important à ne pas négliger. Ces explications nous permettent de comprendre l'évolution de la composition chimique d'un plasma de C_4F_8 ainsi que l'évolution de ses paramètres électriques.

3.5 Conclusion

Le plasma de C_4F_8 est complexe, sa composition chimiqueest dominée par les espèces de type CF_x, les espèces les plus lourdes de type C_3F_z et C_4F_7 ont de plus faibles concentrations à faible débit. Bien que les ions positifs soient favorisés par un débit faible, leurs densités restent relativement faibles jusqu'au franchissement d'une certaine puissance. Une des caractéristiques de cette étude est l'apparition d'une transition en allant vers les fortes puissances. Cette transition apparaît sur les résultats des simulations ainsi que sur les résultats des mesures de spectroscopie d'émission optique. Nous avons attribué cette transition à une dissociation très importante du C_4F_8 qui conduit à une chimie dominée par les espèces atomiques, en particulier le fluor atomique. Il apparaît donc que dans ces conditions, le plasma de C_4F_8 pourrait être utilisé pour des gravures au fluor, ionique ou atomique. Pour

compléter notre modèle cinétique du plasma de C_4F_8, nous avons étudié le mélange C_4F_8/O_2, que nous allons maintenant présenter.

4 Plasma de C_4F_8/O_2

4.1 Introduction

L'addition d'O_2 au plasma de C_4F_8 tend à faire diminuer la densité ainsi que la température électronique. Il apparaît que les interactions entre oxygène moléculaire et carbonofluorés sont surtout des recombinaisons entre neutres [53]. Ces constats ont été faits pour des débits importants (supérieurs à $200sccm$), nous allons ici étudier des débits beaucoup plus faibles (conditions IV.1).

Notre première partie est consacrée à une étude expérimentale d'un plasma de $C_4F_8(80\%)/O_2(20\%)$ par spectroscopie d'émission optique, dans un objectif de validation du modèle. Les simulations nous fournissent des informations sur les paramètres électriques de ce plasma.

Notre première partie est donc consacrée à une étude comparative entre les résultats de simulation et ceux de l'expérience. Par la suite nous réaliserons une étude, à l'aide du modèle, de l'impact de l'ajout d'O_2.

4.2 Mesures par spectroscopie d'émission optique d'un plasma de C_4F_8/O_2

Les mesures de spectroscopie d'émission optique ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles des plasmas d'O_2 et de C_4F_8. Dans le cas du mélange C_4F_8/O_2 nous avons étudié l'évolution du CF_2. La figure IV.31 présente les spectres d'émission d'un plasma de C_4F_8/O_2 pour deux conditions de puissance et de pression différentes.

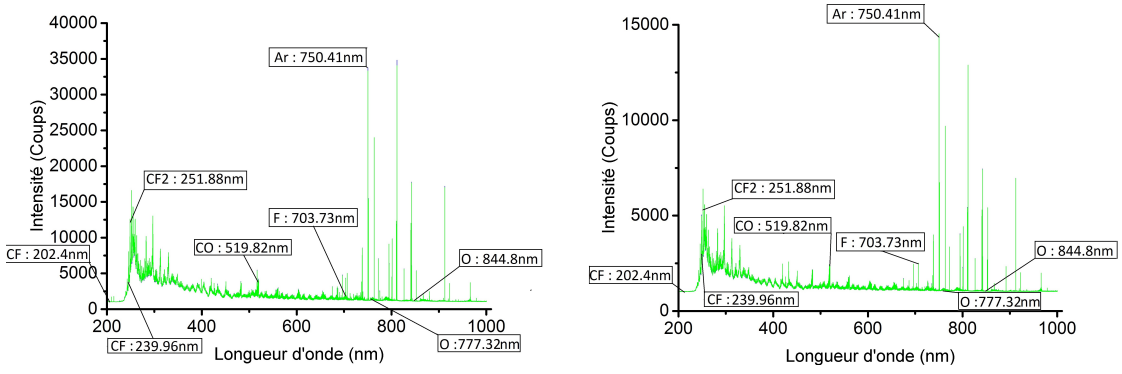


FIG. IV.31: Spectres d'un plasma de C_4F_8/O_2 pour un débit de $40sccm$, (a) pression de $20mTorr$, une puissance de $900W$ et (b) pression de $40mTorr$, une puissance de $300W$. Réacteur ICP de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, spectroscope iHR550. Les positions des raies proviennent du livre de Pearse et Gaydon [51].

Sur ces spectres (figures IV.31-a,b), les raies qui correspondent à l'oxygène atomique (triplet à 777.32, 777.54, 777.67nm et 844.8nm) sont très faibles en matière d'intensité, voire nulles. Dans ces conditions, le plasma d'O_2 pur montre des raies

très intenses pour l'oxygène atomique, avec un temps d'intégration et une ouverture de fente similaire. Nous pouvons observer que la raie correspondant au CO à $519.82nm$ ([54]) est bien visible, il y a donc bien une présence d'oxygène atomique dans le mélange. Ceci signifie que l'oxygène atomique se recombine de façon très importante avec les espèces issues du plasma de C_4F_8. Les espèces de type COF,COF_2, CO_2 FO et F_2O ne sont pas détectables par spectroscopie d'émission optique. Nous allons donc étudier uniquement le CF_2. Son coefficient d'excitation en fonction de la température électronique est :

- $k_e(CF_2) = 8.0 \times 10^{-11} T_e^{-1.1} e^{-8.4/T_e} cm^3 s^{-1}$ (depuis [52], excitation de X vers A, chapitre III),

Il semble que dans nos conditions d'acquisition des spectres de C_4F_8/O_2 (soit $0.5s$ de temps d'intégration, une ouverture de fente de $50\mu m$ et $8sccm$ de C_4F_8 pour $2sccm$ d'O_2) nous ne puissions pas obtenir de densité d'$O(3p)$ correcte. En effet, la densité d'$O(3p)$ calculée depuis les mesures est négative dans un certain nombre de cas. Ceci provient d'un trop mauvais rapport signal/bruit. Pour connaître T_e et n_e, nous avons utilisé ceux déterminés par le modèle. Nous avons étudié en premier lieu l'évolution de la densité de CF_2, n_{CF_2} (voir figure IV.32).

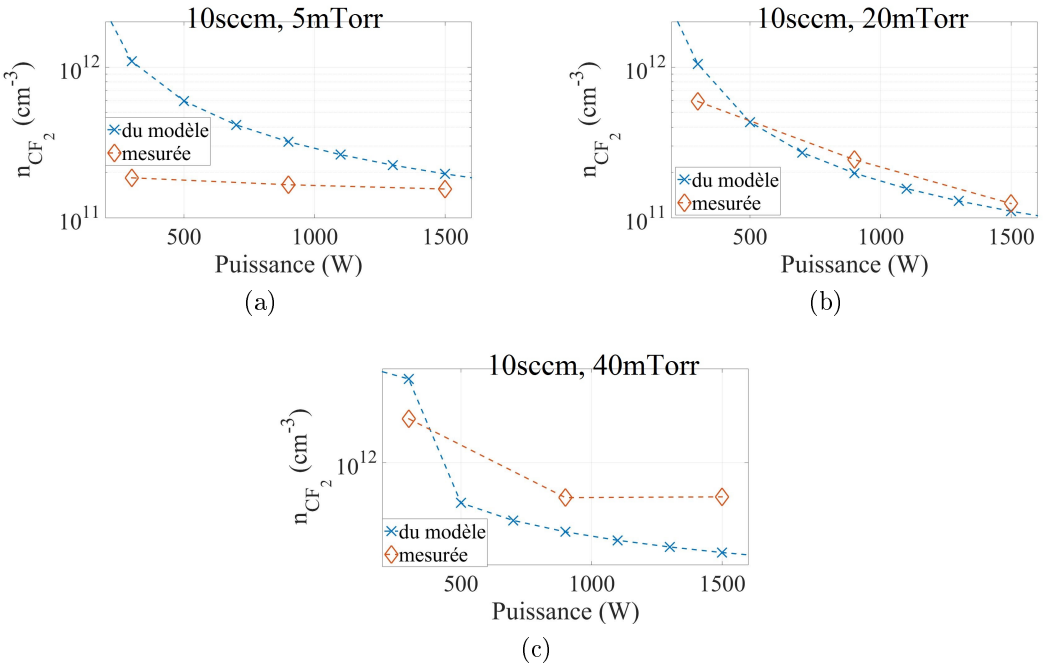


FIG. IV.32: Évolution de la densité de CF_2 en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit total. Résultats obtenus par mesures de spectroscopie d'émission optique sur iHR550 et par le modèle cinétique. Conditions du tableau IV.1.

Pour un débit total de $10sccm$, la tendance observée pour les résultats du modèle est identique à celle déterminée par les mesures de spectroscopie (figures IV.32-a,b,c). Les écarts en valeur absolue sont assez faibles pour ce débit (figures IV.32-a,b,c). L'évolution de la densité de CF_2 en fonction de la puissance est similaire à celle

observée pour le C_4F_8 pur (figures IV.32-a,b,c).

Toutefois, la puissance à partir de laquelle on observe une chute brutale de la densité de CF_2, qui correspond à la transition observée pour la densité électronique (figures IV.7-a et IV.6), est plus faible que dans le cas du C_4F_8 pur (figures IV.32-a,b,c).

Dans le cas des densités déterminées expérimentalement pour un débit total de $40sccm$, la densité de CF_2 calculée est extrêmement faible. Cette densité est de l'ordre de grandeur des densités d'ions. Pour d'aussi faibles pressions, les recombinaisons ne sont pas le phénomène dominant, les réactions entre neutres et ions issus du C_4F_8 et de l'O_2 ne semblent donc pas à mettre en cause. Pour un débit total de $10sccm$, la variation de pression ne conduit pas à une augmentation de l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques. Ceci exclut les réactions de surface comme responsable de cet écart. Nous n'avons pas pu réaliser de mesures de sonde de Langmuir pour effectuer une comparaison entre les paramètres électriques déterminés par le modèle cinétique et ceux déterminés expérimentalement. Nous pouvons, en revanche, observer des écarts assez forts pour le C_4F_8 pur (figures IV.6 et IV.5) entre expérience et modèle. Si ces écarts augmentent, en particulier pour la température électronique, la densité de CF_2 calculée depuis les mesures de spectroscopie est incohérente. D'autre part, nous avons pu constater sur les spectres d'émission optique qu'il y a une très faible présence d'oxygène atomique. Les recombinaisons sont donc assez fortes et le manque de données sur les réactions concernant COF_2 et COF peuvent conduire à des écarts assez importants pour la simulation. Ces espèces ne possèdent pas de raies connues en émission optique et nous ne pouvons donc pas les étudier expérimentalement. Le CO peut être observé mais les résultats de nos mesures ne sont pas concluants. Il serait là aussi utile de disposer de mesures de sonde de Langmuir dans ces conditions pour établir l'évolution de la densité de cette espèce.

Les résultats présentés pour la densité de CF_2 nous montrent que pour un débit de $10sccm$, les résultats de l'expérience concordent avec ceux du modèle. Ce qui n'est pas le cas pour un débit plus élevé. L'absence de mesures de sonde de Langmuir, ainsi que de résultats issus de la bibliographie à ce sujet, ne nous permet pas de nous prononcer de manière certaine sur les tendances. Les incertitudes expérimentales comme les approximations du modèle peuvent expliquer des écarts importants en matière de densités d'espèces. La seule observation de la densité de CF_2 nous permet toutefois d'observer la transition décrite pour le C_4F_8 pur. La puissance à laquelle apparaît cette transition varie lorsque O_2 est ajouté. Ceci implique que les paramètres électriques du mélange vont subir des variations, que nous allons étudier.

Puissance (W)	100 à 1500, pas de 200
Pression (mTorr)	5-10-15-20-40-60-80-100
Débits C_4F_8/O_2 (sccm), cas $Q_{(Total)} = 10sccm$	8/2
Pourcentages C_4F_8/O_2 (%), cas $Q_{(Total)} = 10sccm$	80/20
Débits C_4F_8/O_2 (sccm), cas $Q_{(Total)} = 40sccm$	32/8
Pourcentages C_4F_8/O_2 (%), cas $Q_{(Total)} = 40sccm$	80/20
Température du gaz (K)	300
Rayon du cylindre du réacteur ICP (cm)	14.5
Hauteur du cylindre du réacteur ICP (cm)	46.2

TAB. IV.4: Conditions du modèle cinétique du plasma de C_4F_8/O_2. Dimensions estimées du réacteur ICP de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel.

4.3 Évolution des paramètres électriques et des densités d'espèces d'un plasma de C_4F_8/O_2

Nous avons pu étudier l'évolution des paramètres électriques en fonction des paramètres "machine" (pression, puissance et débit total) pour des plasmas de C_4F_8 pur et d'O_2 pur. Nous allons désormais étudier l'évolution de ces paramètres électriques dans un plasma de C_4F_8/O_2 en faisant varier les débits injectés de C_4F_8 et d'O_2, soit le % de chaque espèce dans le mélange (tableau IV.4). Cette étude est limitée à la simulation, car nous n'avons pas pu effectuer de mesures de sonde de Langmuir sur ces mélanges.

Des mesures de sonde de Langmuir réalisées par Kimura et Hanaki [55] ont montré des paramètres électriques quasi constants en fonction des ratios entre C_4F_8 et O_2. Précisons que leur mélange contenait 80% d'Ar et les expériences ont lieu dans un CCP à une puissance de $140W$ et une pression de $30mTorr$. Li *et al.* [10] ont montré que la densité de courant ionique évolue faiblement avec le $\%O_2$ dans un plasma de C_4F_8/O_2 pour des pressions de 6 et $20mTorr$ (pour un débit de $40sccm$ et une puissance de $1000W$ dans un réacteur ICP similaire à celui de l'IMN). Vasenkov *et al.* [34] ont montré une augmentation du courant de saturation ionique avec l'augmentation de $\%O_2$ (débit de $40sccm$, puissance RF de $1400W$, pression de $20mTorr$). Dans les mêmes conditions, ils ont montré que n_e et T_e sont presque constants en fonction du $\%O_2$ ($n_e \approx 3.5 \times 10^{11} cm^3 s^{-1}$ et $T_e \approx 3.5eV$).

Nos simulations révèlent que pour de forts pourcentages d'O_2, supérieurs à 50%, le mélange est très instable, en particulier pour un débit de $10sccm$. Dans ces conditions le plasma ne devient stable qu'à des pressions fortes (supérieures à $40mTorr$). Nous avons donc réduit notre champ d'études. Dans un premier temps, nous avons étudié un mélange de 80% de C_4F_8 et de 20% d'O_2 (tableau IV.4 pour les autres conditions "machine"). Pour ce mélange le plasma est stable sur une plage identique à celle des mesures de spectroscopie d'émission optique, nous avons donc pu en extraire les paramètres électriques (figure IV.33).

La figure IV.33 montre l'évolution de n_e et de T_e en fonction de la puissance, pour un intervalle de pression de 5 à $100mTorr$ et pour deux débits totaux de 10 et $40sccm$. Les pourcentages de C_4F_8 et d'O_2 sont respectivement fixés lors de cette

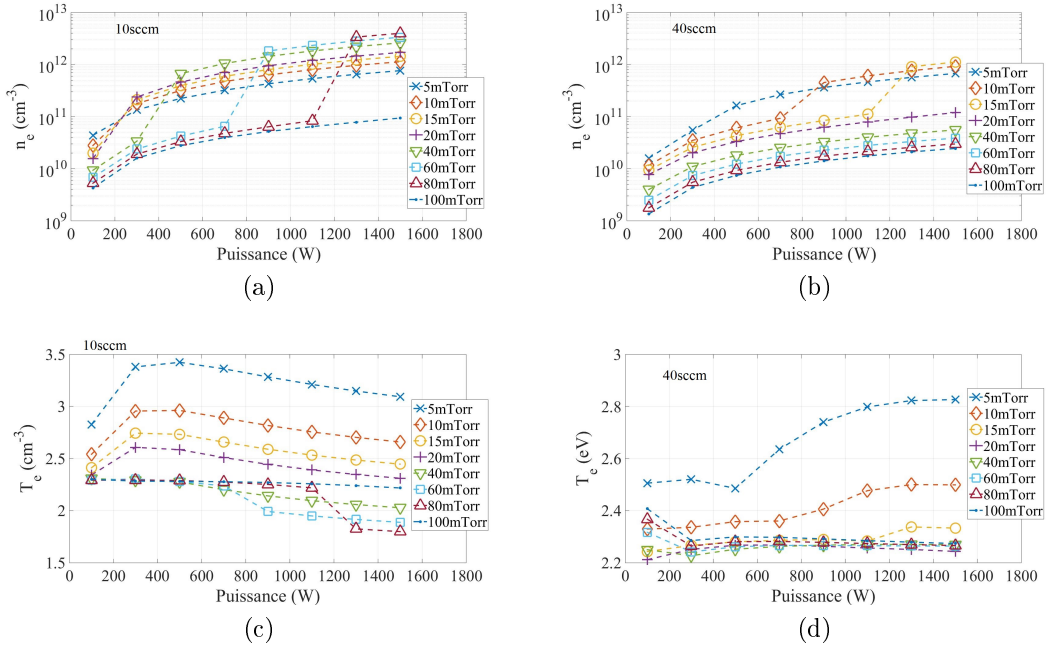


FIG. IV.33: Évolution de la densité électronique n_e et de la température électronique T_e dans un plasma de C_4F_8/O_2 (80%/20% soit $8sccm$, $2sccm$ ou $32scc$, $8sccm$) en fonction de la puissance pour différentes valeurs de pression et de débit total. Pression supérieure ou égale à $40mTorr$, résultats du modèle.

étude à 80% et 20%. Pour toute valeur de pression et de débit, la densité électronique augmente en fonction de la puissance (figures IV.33-a,b). Cependant, il y a une augmentation brutale de n_e dans un intervalle de puissance variable selon la pression et le débit de travail. Cette puissance pour laquelle une hausse brutale de n_e, caractéristique de la transition, augmente lorsque la pression ou le débit augmente. D'autre part, la hausse est d'autant plus forte que la pression et le débit sont élevés. Dans le cas d'un débit total de $10sccm$ (figure IV.33), les transitions n'apparaissent que pour une pression supérieure ou égale à $40mTorr$. Sachant que la puissance à laquelle apparaît cette transition diminue lorsque la pression diminue, nous pouvons supposer que pour des pressions inférieures ou égales à $20mTorr$ cette transition n'est pas visible sur la figure.

Dans le cas d'un débit total de $40sccm$ (figure IV.33-b), la transition est visible pour un intervalle de pression de 5 à $20mTorr$. Nous pouvons supposer que pour des pressions plus élevées, la puissance demandée est supérieure à l'intervalle en puissance représenté sur les figures. Nous pouvons donc supposer que la transition est bien présente pour ces conditions mais n'est pas représentée sur les courbes.

La transition modifie l'évolution de la densité électronique en fonction de la pression. Avant cette transition, n_e décroît avec la pression, ce qui est dû à un plus grand attachement électronique, favorisé par un nombre plus important de collisions lorsque la pression augmente. Après la transition, cette tendance s'inverse et la densité électronique augmente lorsque la pression augmente. Nous attribuons cette évolution à un plus grand nombre de molécules primaires injectéee lorsque la pres-

sion est plus élevée, comportement similaire à celui d'un plasma électropositif. Or nous avons pu observer que pour le C_4F_8, une fois la transition passée, le plasma est majoritairement composé d'espèces atomiques (C,F), d'ions positifs et d'électrons. Cette forte dissociation du C_4F_8 en espèces atomiques, qui deviennent alors majoritaires dans le plasma, semble donc se reproduire ici (figures IV.26 et IV.27 pour le C_4F_8 pur). Dans le cas de T_e, l'évolution obéit moins aux règles de variations observées pour n_e (figures IV.33-c,d). Cependant, des transitions s'observent sur les courbes de T_e, dans les mêmes conditions de puissance, de débit et de pression que les transitions observées pour n_e. T_e augmente lorsque la pression diminue, ce qui correspond à un plus grand nombre de collisions lorsque la pression augmente, donc des pertes en énergie d'électrons plus importantes. Cette augmentation des collisions implique aussi une augmentation de l'ionisation par impact électronique. Ce qui correspond bien à une densité électronique plus élevée pour les hautes pressions une fois la transition passée (figures IV.33-a,b).

Nous pouvons donc considérer, qu'après la transition, une forte proportion de la puissance RF contribue à la multiplication des électrons par des processus d'ionisation au détriment des processus d'excitation, d'attachement ou de dissociation. Ceci n'est pas le cas pour une puissance inférieure à la puissance de transition. Le décalage vers les hautes puissances de cette transition lorsque la pression augmente se justifie alors par l'augmentation, avec la pression, des processus d'attachement au détriment de ceux d'ionisation.

T_e subit des variations faibles dans l'intervalle de puissance étudié à pression et débit constant, de l'ordre de $0.5eV$ au maximum pour une pression de $5mTorr$ et un débit de $10sccm$. Avant la transition, ces variations sont très faibles et T_e est presque constante sur l'intervalle de puissance étudié. Les principales variations se situent après la transition. Dans un premier temps, nous observons une diminution puis une augmentation de T_e. Nous avons attribué ce phénomène à une évolution des taux d'ionisation d'espèces du plasma dans le cas du C_4F_8 (figure IV.14). Cette explication semble valide pour un plasma de C_4F_8/O_2 dans le cas d'un débit de $40sccm$ et d'une pression de $5mTorr$ (figure IV.34).

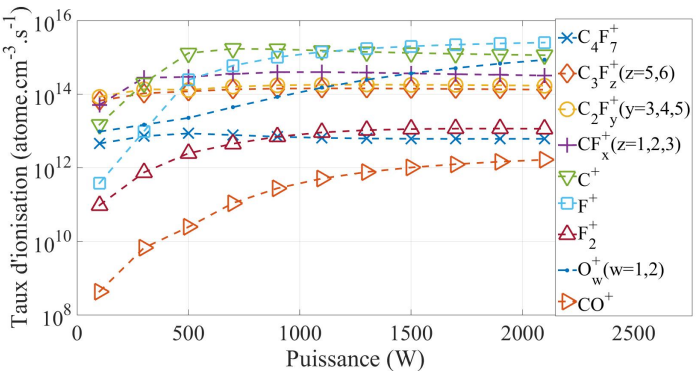


FIG. IV.34: Évolution des taux d'ionisation des différents ions dans un plasma de C_4F_8/O_2 (80%/20%) en fonction de la puissance pour un débit total de $40sccm$ et une pression de $5mTorr$. Résultats du modèle.

Nous pouvons constater sur cette courbe une évolution similaire à celle réalisée pour les taux d'ionisation du C_4F_8 pur (figure IV.14). L'augmentation de T_e après la transition correspond au moment où l'ion le plus produit est le C^+ et sa diminution par la suite correspond à la domination du F^+ en matière de taux de production d'ions et la diminution de la production de C^+. Ceci est dû à une plus grande énergie seuil d'ionisation de C que celle de F. Cette différence engendre alors un plus grand nombre de pertes dans le cas de F^+. Ce plus grand nombre de pertes conduit à une diminution de T_e. Nous pouvons toutefois constater que le taux d'ionisation total des CF_x^+ est pratiquement constant pour une puissance supérieure ou égale à $300W$. Or, dans le cas du C_4F_8 pur, nous observons une diminution brutale de ce taux après la transition (figure IV.14). Enfin, nous pouvons observer que les ions de l'oxygène ($O_w^+(w = 1,2)$) ont un taux d'ionisation élevé, qui égale celui des $CF_x^+(x = 1,2,3)$ pour une puissance de $1500W$.

Pour déterminer l'impact de l'ajout d'O_2 sur les différentes densités d'espèces dans le plasma, nous avons sélectionné un cas moyen, pour lequel nous avons comparé l'évolution des densités d'ions positifs dans un plasma de C_4F_8 pur et dans un plasma de C_4F_8/O_2 (80%/20%). Nous obtenons donc les densités d'ions positifs communs aux plasmas de C_4F_8 et de C_4F_8/O_2, soient $C_4F_7^+$, $C_3F_7^+$, $C_3F_6^+$, $C_3F_5^+$ (figure IV.35-a),$C_2F_5^+$, $C_2F_4^+$, $C_2F_3^+$, CF_3^+, CF_2^+, CF^+ (figure IV.35-b),C^+, F^+, F_2^+ (figure IV.35-c).

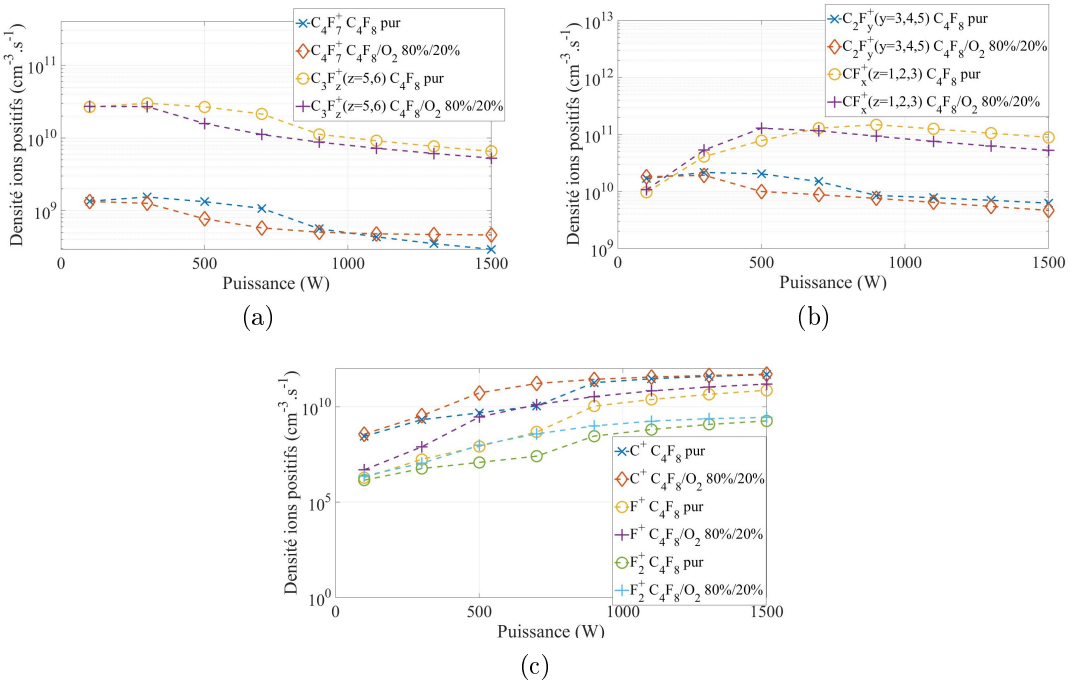


FIG. IV.35: Évolution des densités d'ions positifs entre le C_4F_8 pur et le mélange C_4F_8/O_2 (80%/20%). Débit total de $40sccm$ ($30sccm$ de C_4F_8 et $10sccm$ d'O_2 pour le mélange), pression de $5mTorr$. (a) Cas du $C_4F_7^+$ et des $C_3F_z^+$ $(z = 5-7)$, (b) Cas de $C_2F_y^+$ $(y = 3-5)$ et des CF_x^+ $(x = 1-3)$, (c) Cas et des $C^+ + F^+ + F_2^+$

Les densités d'ions lourds, soient $C_4F_7^+$,$C_3F_z^+$ $(z = 5-7)$ et $C_2F_y^+$ $(y = 3-5)$ (fi-

Conditions opératoires	n_e (cm^{-3}) C_4F_8 pur	n_e (cm^{-3}) C_4F_8/O_2	T_e (eV) C_4F_8 pur	T_e (eV) C_4F_8/O_2
$10sccm$, $5mTorr$, $300W$	1.27×10^{11}	1.36×10^{11}	3.13	3.38
$10sccm$, $20mTorr$, $900W$	7.97×10^{11}	9.51×10^{11}	2.43	2.45
$10sccm$, $40mTorr$, $1500W$	2.38×10^{12}	2.61×10^{12}	2.01	2.03
$40sccm$, $5mTorr$, $300W$	4.31×10^{10}	5.5×10^{10}	2.46	2.52
$40sccm$, $20mTorr$, $900W$	4.23×10^{10}	6.24×10^{10}	2.30	2.26
$40sccm$, $40mTorr$, $1500W$	3.91×10^{10}	5.57×10^{10}	2.27	2.27

TAB. IV.5: Comparaison pour certains points entre les densités et températures électroniques du C_4F_8 pur et du mélange C_4F_8/O_2 (80%/20%, soient $8sccm$ de C_4F_8 et $2sccm$ d'O_2 pour $10sccm$ de débit total et $32sccm$ de C_4F_8 et $8sccm$ d'O_2 pour un débit total de $40sccm$)

gures IV.35-a,b) décroissent lorsque la puissance augmente. L'ajout d'O_2 au plasma de C_4F_8 contribue à la diminution des densités par rapport au C_4F_8 pur. Toutefois, cette diminution est faible et peut être attribuée à la diminution de la quantité de C_4F_8 injectée par rapport à un plasma de C_4F_8 pur. Entre 500 et $900W$, le plus grand écart entre ces densités correspond à une transition de la densité électronique obtenue à de plus faibles puissances pour le C_4F_8/O_2 (80%/20%, figures IV.33-a,b) que pour le C_4F_8 pur (figures IV.7-a,b et IV.8-a,b).

Dans le cas des CF_x^+ $(x = 1 - 3)$ (figure IV.35), leur densité dans un plasma de C_4F_8 pur est plus élevée que dans un plasma de C_4F_8/O_2 après la transition et moins élevée avant. Une valeur plus élevée peut être attribuée à une densité et une température électronique plus élevée pour le C_4F_8/O_2 (tableau IV.5). De plus, nous pouvons observer que le maximum de cette densité se situe à une puissance de $500W$, soit au niveau de la puissance de transition.

Le taux d'ionisation des $CF_x^+(x = 1,2,3)$ garde une valeur presque constante après la transition (figure IV.34).

La baisse de la densité de CF_x^+ $(x = 1-3)$ entre un plasma de C_4F_8 et un plasma de C_4F_8/O_2 n'est donc pas liée à une baisse du taux d'ionisation. Nous pouvons supposer que la densité de $CF_x(x = 1,2,3)$ diminue donc après la transition, ce qui a été constaté pour le C_4F_8 (figure IV.27). Pour les ions plus légers, soient F_2^+, F^+ et C^+, les densités sont plus élevées pour le mélange que pour le C_4F_8 pur (figure IV.35). Ceci peut s'expliquer par des n_e et T_e plus élevées, donc une forte dissociation et une forte ionisation pour le mélange (tableau IV.5).

Nous pouvons donc conclure ici que l'ajout d'O_2 favorise l'ionisation et la dissociation du C_4F_8. Pour un certain intervalle de puissance propre à chaque pression et débit de travail, une hausse brutale de T_e et n_e est observée dans le cas du mélange C_4F_8/O_2 (figure IV.33).

Cette hausse est présente dans le cas du C_4F_8 pur (figures IV.7 et IV.8) et a été attribuée à une dissociation très élevée du C_4F_8 (figures IV.26 et IV.27) et une ionisation importante des espèces présentes. En particulier les fréquences d'ionisation de F^+ et C^+ sont très élevées, l'ionisation des atomes de carbone et de fluor est donc l'ionisation dominante après la transition (figure IV.34). Ce phénomène a été

aussi observé pour le C_4F_8 pur (figure IV.14). Toutefois, il est nécessaire d'observer l'évolution de la densité totale d'ions positifs et de la densité totale d'ions négatifs afin de conclure (figures IV.36).

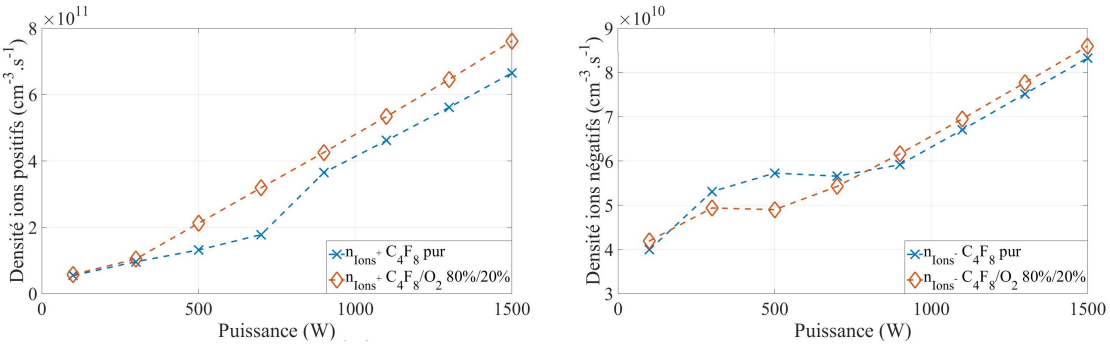


FIG. IV.36: Évolution des densités d'ions positifs et négatifs entre le C_4F_8 pur et le mélange C_4F_8/O_2 (80%/20%). Débit total de $40sccm$ ($30sccm$ de C_4F_8 et $10sccm$ d'O_2 pour le mélange), pression de $5mTorr$. (a) Ions positifs, (b) Ions négatifs.

La figure IV.36 montre l'évolution des densités totales d'ions positifs et négatifs en fonction de la puissance pour un plasma de C_4F_8 pur et un plasma de C_4F_8/O_2. Au-dessus de $800W$, ces densités varient linéairement avec la puissance. Nous pouvons constater que sur cette gamme de puissance les densités d'ions positifs sont 6 à 9 fois supérieures à celles des ions négatifs. D'autre part, la densité totale d'ions positifs dans le cas de plasma C_4F_8/O_2 est supérieure à celle de C_4F_8 pur, de même pour la densité totale d'ions négatifs pour des puissances supérieures à $900W$.

Pour des puissances inférieures à $900W$, la densité totale d'ions négatifs est plus élevée dans le cas de C_4F_8 pur que dans le cas de C_4F_8/O_2. Cette différence peut être attribuée à des valeurs élevées de n_e pour des puissances inférieures à $900W$ (figure IV.33-b). Ceci implique un phénomène d'ionisation important, qui va avoir une influence négative sur la concentration d'ions négatifs dans le plasma.

La hausse de la densité totale d'ions négatifs (figure IV.36-b) avec l'augmentation de la puissance peut être attribuée à l'augmentation de la densité totale d'ions positifs. Par respect de la condition de neutralité, si l'augmentation de la densité totale d'ions positifs est plus rapide que celle de la densité électronique (figure IV.33-b), la densité totale d'ions négatifs va augmenter.

Cette augmentation de la concentration d'ions positifs est bénéfique pour le procédé Bosch, car les ions positifs permettent d'affaiblir le polymère au fond de la tranchée. Ainsi il est possible de gagner en vitesse de gravure.

4.4 Évolution des densités de neutres dans un plasma de C_4F_8/O_2

Les espèces neutres les plus importantes dans le cas du procédé Bosch sont $CF_x(x = 1,2,3)$, F et O. Dans le cas des $CF_x(x = 0,1,2,3)$, ils constituent les espèces de dépôt qui vont passiver les flancs et ainsi les protéger. Dans le cas du F, il peut graver le polymère et le silicium et ainsi conduire à une passivation moins efficace.

La figure IV.37 présente l'évolution des densités de $CF_x(x = 0-3)$ et de F en fonction de la puissance, pour une pression et un débit total fixé. Deux cas sont étudiés, celui d'un plasma de C_4F_8 pur et celui d'un mélange de C_4F_8/O_2 (80%/20% ou $30sccm/10sccm$).

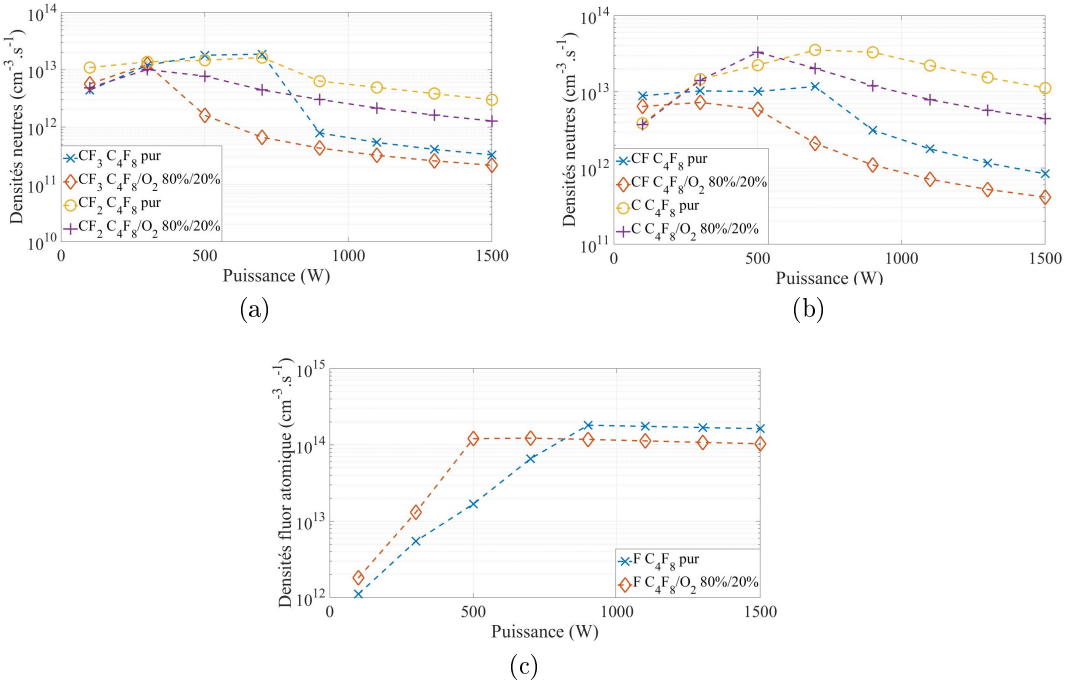


FIG. IV.37: Évolution des densités de neutres entre le C_4F_8 pur et le mélange C_4F_8/O_2 (80%/20%). Débit total de $40sccm$ ($30sccm$ de C_4F_8 et $10sccm$ d'O_2 pour le mélange), pression de $5mTorr$. (a) n_{CF_3},n_{CF_2} (b) n_{CF},n_C (c) n_F.

Les densités des $CF_x(x = 0-3)$ augmentent tout d'abord avec la puissance puis diminuent (figures IV.37-a,b), pour le C_4F_8 pur comme pour le mélange. Dans le cas de C_4F_8, c'est à partir d'une puissance de $900W$ que les densités diminuent. Dans le cas de C_4F_8/O_2, c'est à partir de $500W$ que ces densités diminuent. La densité de fluor augmente rapidement avec l'augmentation de la puissance puis se stabilise autour de $10^{14}cm^{-3}$ (figure IV.37-c). Pour le C_4F_8 pur, cette augmentation s'arrête pour une puissance de $900W$, pour le C_4F_8/O_2 c'est à partir d'une puissance de $500W$.

Selon la puissance de travail, les densités des $CF_x(x = 0-3)$ sont supérieures pour le C_4F_8 pur. C'est le cas pour une puissance supérieure ou égale à $900W$. En-

dessous de cette puissance, les densités de CF_3, CF_2 et de CF sont plus élevées dans le cas d'un plasma de C_4F_8 pur que dans celui de C_4F_8/O_2. La densité de C est équivalente dans les deux cas pour une puissance comprise entre 100 et $300W$ puis est supérieure dans le cas de C_4F_8/O_2 pour une puissance de $500W$. La densité de fluor est plus élevée dans le cas du C_4F_8/O_2 pour une puissance inférieure à $900W$. Au-delà de cette puissance, la densité de F est supérieure dans le cas de C_4F_8.

Des densités de $CF_x(x = 0-3)$ plus élevées correspondent à une meilleure dissociation de C_4F_8 et une densité de F plus élevée correspond à une meilleure dissociation des $CF_x(x = 0 - 3)$.

La puissance à laquelle on observe une inflexion dans l'évolution des densités de $CF_x(x = 0 - 3)$ et de F pour le plasma pur et le mélange correspond à la puissance à laquelle la densité électronique augmente fortement (cas de C_4F_8 pur figure IV.7-b et cas de C_4F_8/O_2 figure IV.33-b). La dissociation de C_4F_8 et des $CF_x(x = 0 - 3)$ est donc favorisée par l'ajout d'O_2 au plasma de C_4F_8.

La stabilité de la densité de F au-delà de cette puissance de transition signifie que nous approchons du maximum d'efficacité de la dissociation de C_4F_8 et des $CF_x(x = 0 - 3)$. La densité de F sera donc supérieure pour le C_4F_8 pur car la quantité de C_4F_8 injecté est plus importante. Pour un plasma de C_4F_8/O_2, si l'on souhaite graver des matériaux il est donc préférable de travailler à une puissance supérieure à $500W$ ($900W$ pour le C_4F_8 pur dans les mêmes conditions). Pour déposer du polymère, il est préférable d'utiliser une puissance inférieure.

4.5 Conclusion

L'ajout d'O_2 au plasma de C_4F_8 favorise les processus de dissociation et d'ionisation. Les changements de régime observés pour le C_4F_8 pur, caractérisés par une forte hausse de n_e, de n_F et de n_{Ions^+} sont aussi présentes pour un mélange de C_4F_8/O_2 (figure IV.33 pour n_e, figure IV.37-c pour n_F et figure IV.35 pour n_{Ions^+}). L'ajout d'O_2 dans ce cas diminue la puissance pour laquelle cette hausse brutale apparaît. L'évolution des taux d'ionisation dans un plasma de C_4F_8/O_2 (figure IV.34) nous a montré que les ions dominants, une fois cette transition passée, étaient les ions atomiques, F^+, C^+ et O^+. Ce qui correspond bien aux observations réalisées pour le C_4F_8 pur (figure IV.14). La comparaison des résultats du modèle avec les mesures de spectroscopie d'émission optique a montré un accord satisfaisant pour les conditions opératoires étudiées (figure IV.32).

5 Conclusion

La comparaison des données expérimentales et des résultats du modèle cinétique du plasma de C_4F_8/O_2 nous a montré des accords satisfaisants pour l'O_2 pur en termes de paramètres électriques (figures IV.2 et IV.1) et de densité d'$O(3p)$ (figure IV.3). Pour le C_4F_8 pur, les mesures de densité électronique (figure IV.6) et de densité de CF_2 (figure IV.32) sont proches de celles déterminées par le modèle. Dans le cas de C_4F_8 pur, l'évolution de la température électronique mesurée par la sonde de Langmuir est assez proche de celle déterminée par le modèle (figure IV.5). Toutefois les mesures de sonde de Langmuir pour le calcul de la température électronique nous démontrent aussi une grande instabilité du plasma de C_4F_8. Le modèle cinétique nous a permis d'observer une transition dans les valeurs des densités déterminées par ce même modèle qui correspondent au moment où les molécules de CF_2 sont fortement dissociées. Dans ce cas, le comportement du plasma de C_4F_8 s'approche de celui d'un plasma électropositif (figure IV.29) et la chimie du plasma de C_4F_8 est dominée par la présence de carbone et de fluor atomique (figure IV.26 et IV.27).

Les résultats de simulation montrent que l'ajout d'O_2 dans un plasma de C_4F_8 peut favoriser l'augmentation des densités d'ions positifs et, par conséquent, leurs flux. Ceci suppose que le bombardement ionique serait plus efficace en ajoutant une proportion d'O_2, ce qui favoriserait la fragilisation de la couche de passivation au fond de la tranchée tout en maintenant les couches de passivation intactes sur les flanc. L'enlèvement de la couche de passivation au fond de la tranchée serait plus facile pendant le pulse de gravure par plasma de SF_6. L'ajout d'O_2 devrait donc permettre dans ces conditions d'augmenter la vitesse de gravure du silicium par procédé Bosch et constitue une voie intéressante pour l'amélioration de ce procédé.

Bibliographie

[1] N. H. Malik and A. H. Qureshi, IEEE. T. Dielect El. In. **EI-14**, 1 (1979).

[2] O. Yamamoto, T. Takuma, S. Hamada, Y. Yamakawa, and M. Yashima, IEEE. T. Dielect El. In. **8**, 1075 (2001).

[3] L. Zhong, Y. Cressault, and P. Teulet, Phys. Plasmas **25**, 033502 (2018).

[4] K. Kubota, H. Matsumoto, H. Shindo, S. Shingubara, and Y. Horiike, Japan. J. Appl. Phys **48**, 2119 (1995).

[5] T. E. F. M. Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph, and G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A p. 53 (2004).

[6] V. Krastev, I. Reid, C. Galassi, G. Hughes, and E. McGlynn, Journal of Materials Science : Materials in Electronics pp. 541–547 (2005).

[7] T. Tatsumi, M. Matsui, M. Okigawa, and M. Sekine, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1897 (2000).

[8] M. Kawakami, J. Vac. Sci. Technol. A **34**, 040603 (2016).

[9] S. Rauf and A. Balakrishna, J. Vac. Sci. Technol. A **35**, 021308 (2017).

[10] X. Li, X. Hua, L. Ling, and G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 2052 (2002).

[11] D. Metzler, C. Li, S. Engelmann, R. L. Bruce, E. A. Joseph, and G. S. Oehrlein, J. Chem. Phys. **146**, 052801 (2017).

[12] H.-H. Doh, J.-H. Kim, and K.-W. Whang, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 1088 (1996).

[13] X. Li, X. Hua, M. Fukasawa, and G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 284 (2003).

[14] G. H. Kim, TRANSACTIONS ON ELECTRICAL AND ELECTRONIC MATERIALS **16**(2), 90 (2015).

[15] J. Lee, A. Efremov, G. Y. Yeom, N. Lim, and K.-H. Kwon, Journal of Nanosciences and Nanotechnology **15**, 8749 (2015).

[16] J. Lee, A. Efremov, G. Y. Yeom, N. Lim, and K.-H. Kwon, Journal of Nanosciences and Nanotechnology **15**, 8340 (2015).

[17] H. Y. Zhang, C. Ye, C. G. Jin, M. Z. Wu, Y. Y. Wang, Z. Zhang, T. Y. Huang, Y. Yang, H. J. He, L. J. Zhuge, *et al.*, Applied Surface Science **311**, 117 (2014).

[18] G. Garozzo, S. Colombo, S. F. Lombardo, and A. L. Magna, IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing **28**, 337 (2015).

[19] D. Metzler, S. Engelmann, R. L. Bruce, E. A. Joseph, and G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A **32**, 020603 (2014).

[20] D. Metzler, C. Li, S. Engelmann, R. L. Bruce, E. A. Joseph, and G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A **34**, 01B101 (2016).

[21] J. T. Gudmundsson, Science Insitute University of Iceland p. 1 (1999).

[22] J. Gudmundsson, A. Marakhtanov, K. Patel, V. Gopinath, and M. Lieberman, Journal of Physics D (Applied Physics) **33**, 1323 (2000).

[23] J. T. Gudmundsson., I. G. Kouznetsov, K. K. Patel, and M. A. Lieberman, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 1100 (2001).

[24] J. Gudmundsson, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 328 (2002).

[25] J. T. Gudmundsson, J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, 2073 (2004).

[26] D. V. Lopaev, A. V. Volynets, S. M. Zyryanov, A. I. Zotovich, and A. T. Rakhimov, J. Phys. D Appl. Phys. (2017).

[27] C. Lee, D. B. Graves, M. A. Lieberman, and D. W. Hess, J. Electrochem. Soc. **141**, 1546 (1994).

[28] D. Edelson and D. Flamm, J. Appl. Phys. **56**(5), 1522 (1984).

[29] P. Ho, J. Johannes, R. Buss, and E. Meeks, J. Vac. Sci. Technol. A **19**(5), 2344 (2001).

[30] I. Plumb and K. Ryan, Plasma Chem. Plasma Process. **6**(3), 205 (1986).

[31] K. Ryan and I. Plumb, Plasma Chem. Plasma Process. **6**(3), 231 (1986).

[32] D. Bose, S. Rauf, D. Hash, T. Govindan, and M. Meyyappan, J. Vac. Sci. Technol. A **22**(6), 2290 (2004).

[33] A. V. Vasenkov and M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **95**, 834 (2003).

[34] A. Vasenkov, X. Li, G. Oehrlein, and M. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 511 (2004).

[35] G. Kokkoris, A. Goodyear, M. Cooke, and E. Gogolides, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**(19), 195211 (2008).

[36] D. Burgess, M. Zachariah, W. Tsang, and P. Westmoreland, Prog. Energy Combust. Sci. **21**, 453 (1995).

[37] C. Jiao, A. Garscadden, and P. Haaland, Chem. Phys. Lett. **297**(1-2), 121 (1998).

[38] L. Christophorou and J. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data **28**(4), 967 (1999).

[39] L. Christophorou and J. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data **30**(2), 449 (2001).

[40] K. Yoshida, S. Goto, H. Tagashira, C. Winstead, B. McKoy, and W. Morgan, J. Appl. Phys. **91**(5), 2637 (2002).

[41] C. Winstead and V. McKoy, J. Chem. Phys. **116**(4), 1380 (2002).

[42] S. X. Zhao, Y. R. Zhang, F. Gao, Y. N. Wang, and A. Bogaerts, J. Appl. Phys. **117**, 243303 (2015).

[43] S. X. Zhao, Y. R. Zhang, F. Gao, Y. N. Wang, and A. Bogaerts, J. Appl. Phys. **118**, 033301 (2015).

[44] L. G. Christophorou, Environ. Health Persp. **36**, 3 (1980).

[45] A. Schwabedissen, E. C. Benck, and J. R. Roberts, Phys. Rev. E **55**, 3450 (1997).

[46] M. T. Radtke, W. Coburn, and D. B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 1038 (2003).

[47] R. L. Bates, P. L. S. Tamban, M. J. Goeckner, and L. J. Overzet, J. Vac. Sci. Technol. A **32** (2014).

[48] M. Fradet, *Analyse des processus de derive lors de la gravure profonde du silicium dans des plasmas SF6 et C4F8*, Master's thesis (2014).

[49] D. L. Goodman and N. M. P. Benjamin, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**(22), 2845 (2003).

[50] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, and R. dAgostino, Plasma Processes and Polymers **1**, 164 (2004).

[51] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra* (1976), 4th ed.

[52] P. Rozum, I. Limao-Vieira, S. Eden, J. Tennyson, and N. J. Mason, J. Phys. Chem. Ref. Data **35**(1), 267 (2006).

[53] G. Le Dain, A. Rhallabi, C. Cardinaud, A. Girard, M.-C. Fernandez, M. Boufnichel, and F. Roqueta, J. Vac. Sci. Technol. A **36**, 03E109 (2018).

[54] N. Krstulovic, I. Labazan, S. Milosevic, S., U. Cvelbar, A. Vesel, and M. Mozetic, J. Phys. D Appl. Phys. **39**, 3799 (2006).

[55] T. Kimura and K. Hanaki, Japan. J. Appl. Phys (9R) (2009).

Chapitre V

Interactions Plasma-Surface

1 Introduction

Les modèles cinétiques et de gaine sont dédiés à la phase plasma alors que le modèle de surface étudie l'évolution temporelle d'une surface soumise à une gravure par procédé Bosch. Une fois les données de sortie de la phase plasma confrontées à l'expérience, il reste encore à calibrer le modèle de surface. Alors que le modèle de plasma tient compte d'un nombre important d'espèces, le modèle de surface considère un nombre limité d'espèces. En effet, la réactivité à la surface ou le flux de certaines molécules crées dans le plasma sont faibles. Cela permet de négliger leurs contributions dans les processus de dépôt ou dans les processus de gravure. Afin d'estimer la valeur de certains paramètres physiques de plasma et de surface, il est donc indispensable de comparer les données expérimentales avec celles provenant de la simulation. Pour ce faire, nous avons fait varier l'ensemble des conditions opératoires, telles que la pression, la puissance, le débit, la tension d'autopolarisation et les temps de pulse. Cette étude nous a aussi amené à considérer l'existence de phénomènes nouveaux, présents ou non dans la littérature.Une fois ces différents paramètres étudiés, le modèle permet d'obtenir des informations sur l'évolution des profils de gravure en fonction des paramètres machines. Pour observer les profils de gravure, le MEB reste l'outil privilégié et permet un accès assez aisé aux paramètres géométriques des gravures, comme l'undercut, le bowing ainsi qu'à la vitesse de gravure. Toutefois, la présence de polymères dans le cas du procédé Bosch ainsi que la forte rugosité sur les flancs peut rendre plus complexe l'accès à des informations plus détaillées. En particulier, l'évolution de la vitesse de gravure en fonction du temps, les variations du scalloping sont difficilement accessibles, voire inaccessibles. Enfin, le modèle permet d'obtenir des informations sur la composition chimique du matériau le long des surfaces gravées. Une telle information reste difficile à déterminer expérimentalement. Nous allons donc présenter ici les comparaisons entre quelques résultats issus du modèle et de l'expérience. Les données de sortie du modèle de surface vont nous servir à analyser plus en détail l'évolution des gravures. Les gravures que nous présenterons ont toutes été réalisées sur le réacteur ICP Alcatel 601E sur le site de STMicroelectronics Tours.



FIG. V.1: Photo avec échelle du réacteur ICP utilisé pour les gravures, un Alcatel 601E présent à STMicroelectronics Tours.

2 Influence des conditions opératoires

2.1 Introduction

Les paramètres machine usuellement modifiés lors d'une gravure par plasma sont :
- la puissance,
- la pression,
- le débit,
- la tension d'autopolarisation.

Les trois premiers paramètres concernent directement la phase plasma et vont donc modifier en premier lieu les flux d'espèces arrivant en surface. La variation de ces paramètres va aussi avoir un impact sur l'épaisseur de la gaine et le potentiel plasma. Les distributions angulaires et énergétiques des ions en surface vont donc aussi être modifiées. Ces distributions seront toutefois modifées prioritairement par la variation de la tension d'autopolarisation du substrat. Pour le procédé Bosch, il est nécessaire de rajouter deux autres paramètres qui sont les temps de pulse de plasma de SF_6 et celui de C_4F_8. Enfin il est possible de rajouter des additifs (Ar ou O_2 par exemple) aux plasmas de SF_6 ou de C_4F_8, ce qui ajoute de nouveaux paramètres variables. Ces additifs peuvent servir à augmenter le taux de dissociation du SF_6 ou du C_4F_8, à augmenter la densité électronique ou encore augmenter les flux d'ions.

Dans cette section nous considèrerons un plasma de SF_6 pur et un plasma de C_4F_8/O_2 avec une proportion d'O_2 fixe. Le débit de SF_6 ainsi que le débit total de C_4F_8/O_2 resteront constants. Un point opératoire utilisé à STMicroelectronics a constitué notre référence (tableau V.1). Pour étudier l'impact des conditions opératoires, nous avons fait varier séparément la pression, la puissance, le bias et les temps de pulses de cette référence.

Dans les conditions précédentes (V.1), nous obtenons une composition chimique dominée par les CF_2 et les CF avec une proportion non négligeable de CF_3 et de

Puissance (W)	1500
Presion (mTorr)	22.5
Débit SF_6 (sccm)	250
Débit C_4F_8/O_2 (sccm)	250/10
Temps de pulse $SF_6/(C_4F_8 + O_2)$ (s)	3/1
Température considérée du gaz (K)	300
V_{DC} (V)	60
Rayon/Hauteur du cylindre ICP considéré dans le modèle (cm)	18.5/50.0

TAB. V.1: Conditions opératoires d'une gravure par procédé Bosch réalisée à STMicroelectronics Tours.

C. Ce point sera exposé dans la partie consacrée aux gravures $SF_6/(C_4F_8 + O_2)$. Il existe des liaisons intermoléculaires à l'intérieur du polymère. Toutefois il s'agit d'un polymère plasma. Or ce type de polymère ne possède pas ou peu de chaînes de polymère contrairement à un polymère classique. La proportion de carbone atomique peut être estimée en prenant en compte la proportion de liaisons $C - CF_x$ et $C - C$ ainsi qu'en considérant les résultats obtenus depuis les spectres larges par XPS. Nous développerons cette étude dans la partie consacrée à l'influence du $\%O_2$ durant le pulse de C_4F_8.

2.2 Impact de la pression et de la puissance

Le premier paramètre que nous avons étudié est la puissance. Nous avons réalisé trois gravures à 1000W, 1500W et 2000W pour les plasmas de SF_6 et de C_4F_8/O_2. Les autres conditions opératoires sont présentées tableau V.1. La variation de la puissance agit directement sur l'énergie et la densité de la population électronique, ce qui engendre des variations des taux de dissociation et d'ionisation des plasmas de SF_6 et C_4F_8/O_2. Une première étude sera effectuée sur les flux d'espèces qui participe au dépôt et à la gravure, soient :

- le fluor atomique,
- les ions positifs,
- les CF_x.

Dans les conditions présentées ici, le flux d'oxygène atomique n'est pas suffisament élevé pour justifier son étude, de même pour les flux d'O^+ et d'O_2^+. La figure V.2 présente l'évolution des flux incidents (qui sont des paramètres d'entrée du modèle de surface) en fonction de la puissance injectée et de l'espèce considérée.

Nous pouvons voir sur cette figure une domination assez importante des radicaux CF_2 et CF dans la composition du flux incident en surface. Le flux de CF_3 est beaucoup plus faible, ce qui ne correspond pas aux analyses de surface sur la composition chimique du polymère [1]. L'explication est en deux parties : d'une part, l'adsorption du fluor atomique va contribuer à augmenter la quantité de CF_3; d'autre part, le CF_3 doit avoir une probabilité de réflexion beaucoup plus faible que celle des autres espèces. Ceci implique que la proportion de CF_3 dans le polymère déposé diffère de sa proportion dans le flux incident total des neutres. Malgré un flux important, la

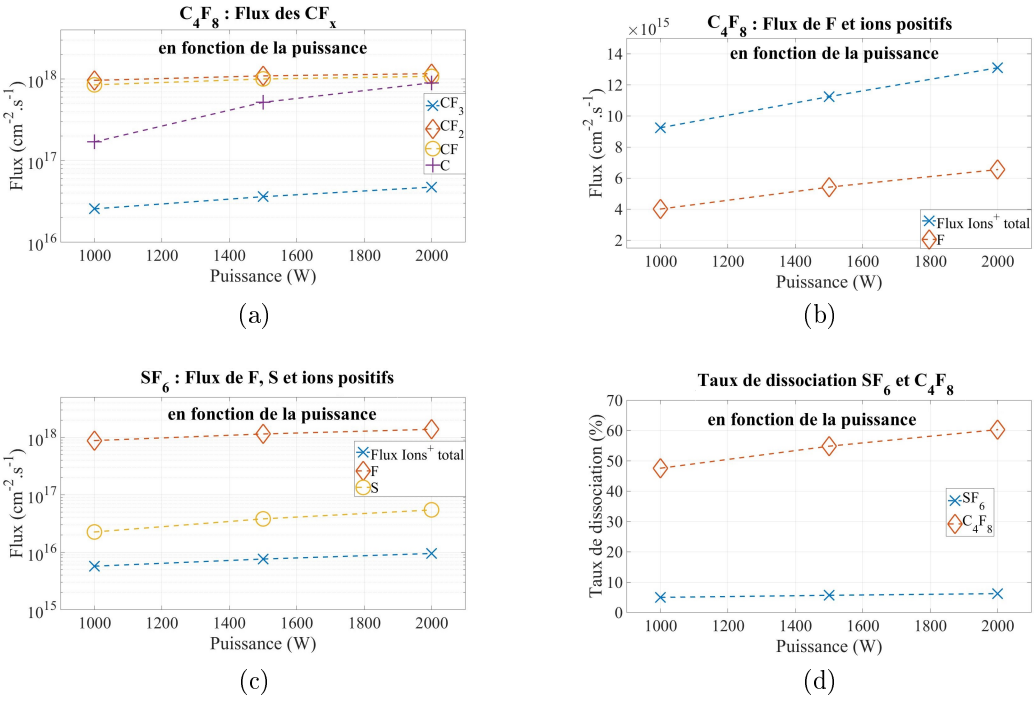


FIG. V.2: Évolution des flux incidents et des taux de dissociation du SF_6 et du C_4F_8 en fonction de la puissance. Conditions opératoires de V.1. *Nota Bene* : La figure (b) a une échelle linéaire, les autres une échelle logarithmique pour des questions de lisibilité.

proportion de C est assez faible dans la composition chimique du polymère. Ceci signifie donc probablement que la probabilité de réflexion du carbone est beaucoup plus élevée que celle des autres espèces neutres impliquées dans le dépôt. Nous pouvons observer sur ces courbes (figure V.2) que tous les flux d'espèces pris en compte augmentent avec l'augmentation de la puissance. Les flux de CF_2 et de CF sont moins sensibles à la variation de la puissance que ceux de CF_3 et de C. Pour le carbone, cela signifie que le degré de dissociation va en augmentant. C'est donc un régime où les espèces de type CF_2 et CF sont fortement dissociées. Nous avons pu observer ce phénomène au chapitre précédent. Ceci explique aussi pourquoi le CF_3 augmente, le fluor atomique augmente et à pression constante, les recombinaisons entre CF_x et F vont donc augmenter. Ces évolutions devraient permettre une passivation plus efficace des flancs mais aussi augmenter l'épaisseur du polymère déposé, de par l'augmentation importante du flux de C. Cette évolution de l'épaisseur du polymère est toutefois à nuancer, car l'augmentation du flux d'ions positifs va favoriser la dégradation du polymère dans les zones exposées au bombardement ionique. Nous devrions donc voir conjointement une amélioration de la vitesse de gravure et de la passivation des flancs (voir figures V.3 et V.4). Ces tendances peuvent être confirmées par l'évolution des flux de F et d'ions positifs, dans le plasma de SF_6, qui vont avoir un impact positif sur la gravure du silicium ainsi que du polymère en fond de tranchée. Les taux de dissociation présentés augmentent avec la puissance, ce qui est normal, mais nous constatons une plus forte dissociation pour le C_4F_8 que pour le SF_6. La pression modérée utilisée dans cette étude conduit à une contribution non négligeable des recombinaisons neutre-neutre, ce qui permet d'expliquer en partie pourquoi le plasma de SF_6 est faiblement dissocié et que le flux de S est très inférieur au flux de fluor atomique. La différence s'explique aussi par une plus forte éléctronégativité du SF_6, ainsi que par une plus forte sensibilité du C_4F_8 aux collisions électroniques.

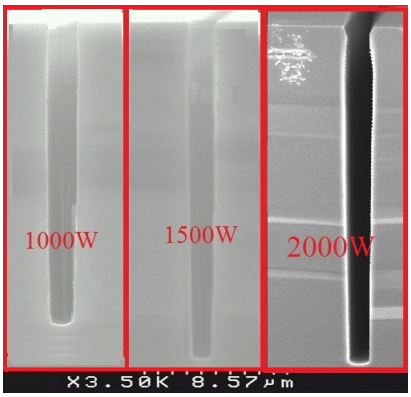
Les profils observés au MEB, qui correspondent aux gravures dans ces conditions, sont présentées figure V.3.

Les images MEB corroborent nos hypothèses effectuées depuis les résultats du modèle cinétique, à savoir :

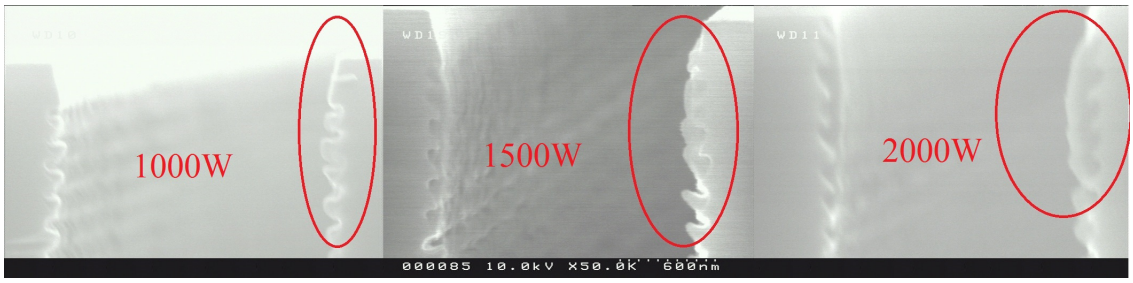
- une vitesse de gravure qui augmente avec la puissance,
- une épaisseur du polymère sur les flancs qui augmente avec la puissance, à nuancer par l'impact des effets de charge sur l'observation au MEB.

Un paramètre que nous ne pouvions pas forcément extraire directement des résultats du modèle cinétique est l'anisotropie. Cette dernière est liée à une augmentation de la vitesse de gravure du silicium. L'augmentation de la vitesse de dépôt du polymère va augmenter l'épaisseur déposée de polymère pour un temps de pulse de C_4F_8 fixe. Ceci va ralentir la suppression du polymère au fond de la tranchée et donc ralentir la vitesse de gravure totale. Il est intéressant maintenant de comparer ces images MEB aux profils simulés par notre modèle (figure V.4).

Nous pouvons observer une augmentation significative de la vitesse de gravure avec l'augmentation de la puissance. La tranchée présente un meilleur facteur de forme (rapport profondeur sur ouverture) lorsque la puissance augmente, mais ceci est à nuancer par l'augmentation du bowing lors des pulses de gravure de SF_6. La



(a)



(b)

FIG. V.3: Images MEB de gravures du silicium en fonction de la puissance (le tableau V.1 présente les autres conditions opératoires)). (a) Grandissement de 3500, (b) Grandissement de 50000, haut de la tranchée.

rugosité des flancs tend donc à augmenter avec l'augmentation de la puissance. Enfin le long des flancs, la conformité du polymère entre des pulses successifs semble se détériorer lorsque la puissance augmente. Toutefois ces changements semblent relativement légers, la puissance ne semble donc pas être le meilleur paramètre à faire varier pour améliorer une gravure par procédé Bosch.

Intéressons-nous maintenant à l'impact de la pression sur les gravures par procédé Bosch. Nous avons étudié 3 pressions (soient $15mTorr$, $22.5mTorr$ et $30mTorr$). Les autres conditions opératoires sont présentées dans le tableau V.1.

La figure V.5 présente la variation de flux de certaines espèces neutres participant aux processus de dépôt et de gravure ainsi que l'évolution des taux de dissociation de SF_6 et C_4F_8 en fonction de la pression.

Nous pouvons voir que les taux de dissociation diminuent avec l'augmentation de la pression. Ceci est dû à l'augmentation de l'attachement électronique avec la pression conduisant à une augmentation des ions négatifs au détriment de la densité électronique. La diminution de cette dernière justifie la diminution des taux de dissociation aussi bien dans le plasma de SF_6 que celui de C_4F_8 (figure V.5(d)). Toutefois, on peut constater une augmentation importante des flux de CF_2 et CF ainsi qu'une légère augmentation du flux d'ions positifs pour le C_4F_8. Ceci devrait conduire à une couche de polymère plus épaisse. La diminution des flux de fluor atomique et d'ions positifs pour le SF_6 devrait, quant à elle, faire diminuer la vitesse

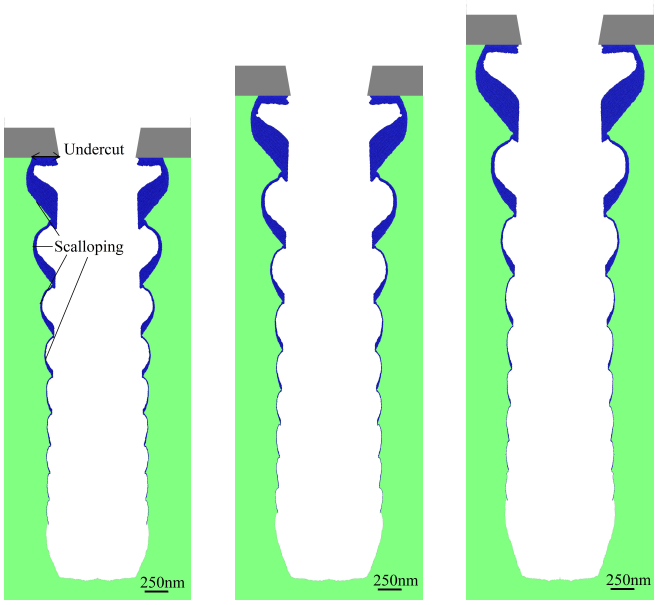


FIG. V.4: Profils de gravure obtenus par le modèle de surface, Cas du 10eme pulse conditions V.1. (a) $1000W$ (b) $1500W$ et (c) $2000W$

de gravure. Observons donc les images MEB des profils obtenus dans ces conditions (figure V.6).

De $15mTorr$ à $22.5mTorr$, la vitesse de gravure augmente. Cette augmentation pourrait s'expliquer par la forte augmentation du flux d'ions lors du pulse de dépôt par plasma de C_4F_8. Cette augmentation tend à amincir la couche de polymère au fond de la tranchée ce qui rend plus facile la suppression de cette couche durant le pulse de gravure par plasma de SF_6. De 22.5 au $30mTorr$, la vitesse de gravure diminue. Cette diminution pourrait être expliquée par la forte augmentation des flux de radicaux CF_x, rendant la couche de passivation plus épaisse. En particulier, au fond de la tranchée, l'augmentation du flux d'ions positifs durant le pulse de dépôt n'est pas suffisante pour compenser l'augmentation de l'épaisseur déposée. Enfin nous pouvons observer la variation de l'épaisseur de la gaine en fonction de la pression, dans le tableau V.2. Si on reste dans les conditions d'une gaine non collisionnelle, l'augmentation de l'épaisseur permet l'étrécissement des pics des IEDF autour de l'énergie moyenne qV_{DC}. Cet étrécissement rend plus efficace la pulvérisation de la couche de passivation située au fond de la tranchée durant le pulse de gravure par plasma de SF_6 et, par conséquent, favorise l'augmentation de la vitesse de gravure.

Dans le cas d'une pression à $30mTorr$, la tranchée est très fortement dégradée. Nous pouvons observer sur la figure V.6 que cette dégradation semble cependant intervenir uniquement au delà d'une certaine profondeur. Nous pouvons attribuer ceci à l'augmentation de l'épaisseur du polymère déposé ainsi qu'à la diminution des flux d'ions de fluor lors du pulse de SF_6. Cette augmentation est légèrement observable sur les profils à un grandissement de 50000. La composition chimique du

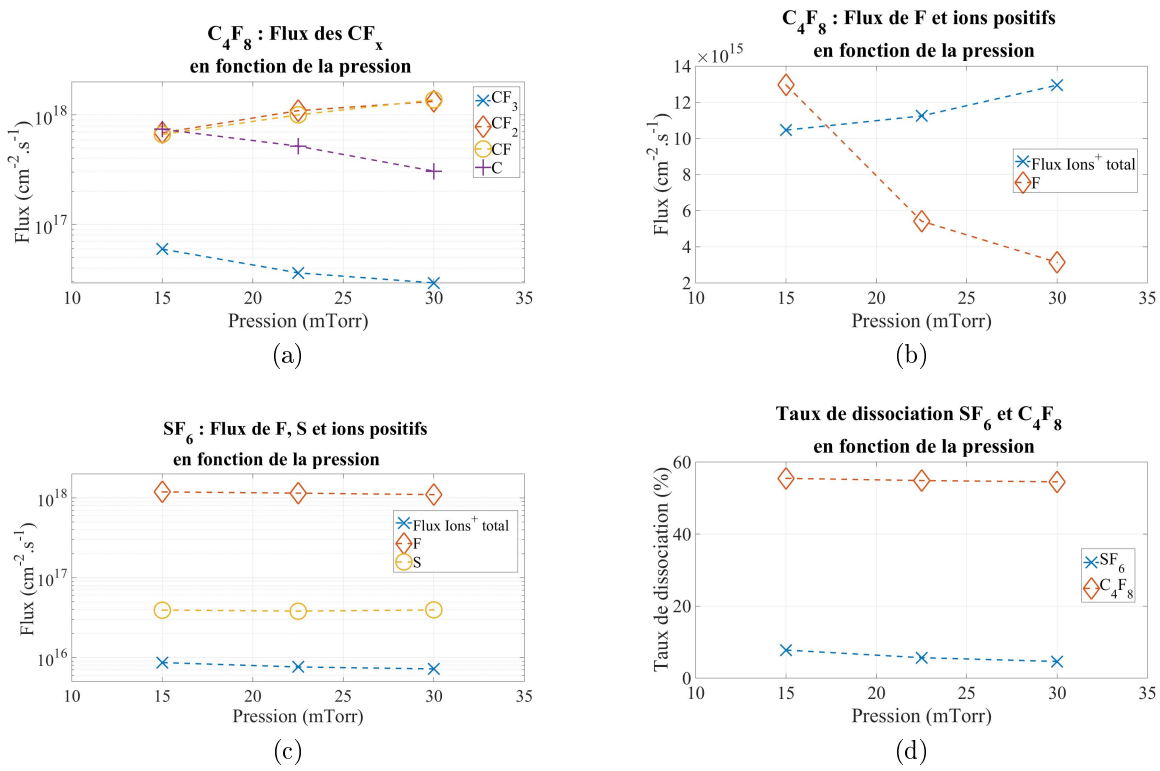
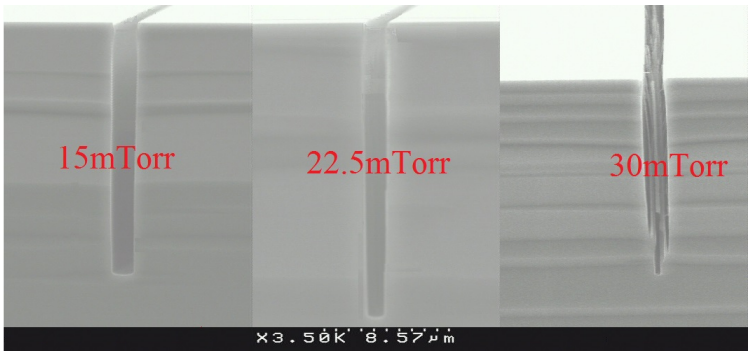


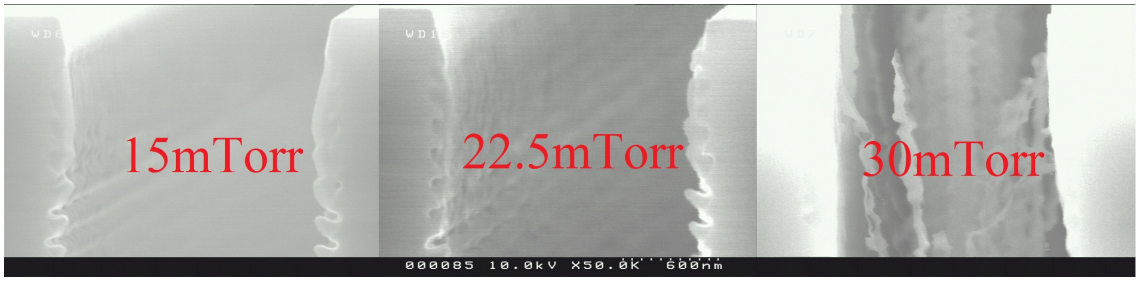
FIG. V.5: Évolution des flux incidents et des taux de dissociation du SF_6 et du C_4F_8 en fonction de la pression, autres conditions identiques à V.1.

Pression ($mTorr$)	Longueur de gaine l_c (cm)
15	0.096
22.5	0.12
30	0.14

TAB. V.2: Variation de la longueur de gaine l_c dans le cas d'un plasma de SF_6



(a)



(b)

FIG. V.6: Images MEB des gravures réalisées avec une pression variable, conditions autres V.1. Deux grandissements, les profils à $30mTorr$ sont observés pour un tilt de 15 degrés. (a) Grandissement de 3500, (b) Grandissement de 50000, haut de la tranchée.

	Sites C	Sites CF	Sites CF_2	Sites CF_3
Masque, Pression $15mTor$	41660	52027	57589	23953
Masque, Pression $22.5mTor$	31099	80923	89619	14960
Masque, Pression $30mTor$	30873	79711	88879	15127
Tranchée, Pression $15mTor$	1558	1883	1982	503
Tranchée, Pression $22.5mTor$	1124	2888	2948	319
Tranchée, Pression $30mTor$	1234	2956	3256	319

TAB. V.3: Variation de la composition chimique du polymère sur le masque et au fond de la tranchée en fonction de la pression. Données extraites du modèle de surface : cas du 10e pulse.

polymère déposé (tableau V.3) explique cette baisse de vitesse de gravure pour une pression de $15mTorr$. Cette explication repose essentiellement sur le phénomène de la gravure chimique. Il ne faut pas négliger qu'avec une épaisseur de gaine plus faible à $15mTorr$, le faisceau d'ions sera plus large et perdra en efficacité pour la gravure du polymère.

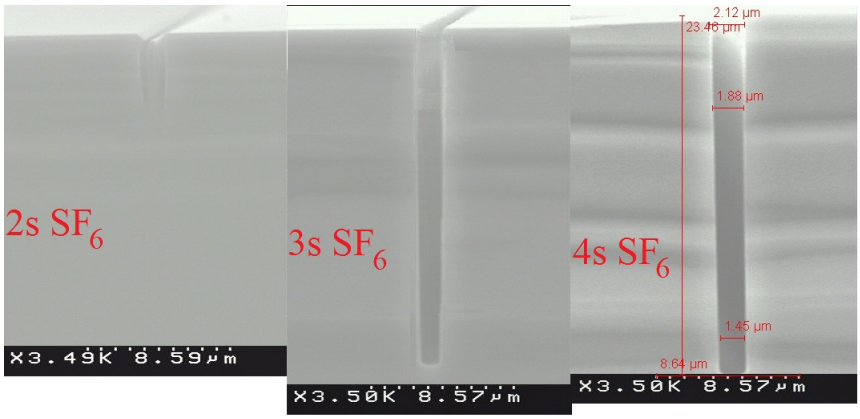
Les flux provenant du modèle plasma de C_4F_8 nous permettent de comprendre pourquoi l'augmentation de la pression diminue la proportion de carbone atomique et de CF_3. La composition chimique est similaire dans les deux cas, mais le polymère est plus riche en carbone atomique et en CF_3 sur le masque qu'au fond de la tranchée. L'explication tient au fait que nous considérons ici le 10eme pulse de dépôt. Il y aura donc moins de fluor atomique qui interagira avec le polymère au fond de la tranchée que sur le masque. Cet écart semble suffisamment élevé pour expliquer la différence dans la composition en supersites du dépôt de polymère (table V.3).

2.3 Impact des durées de pulse

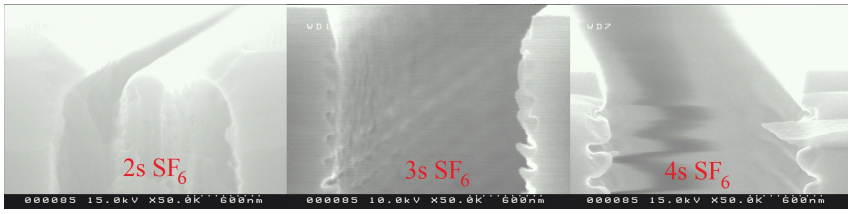
Les temps des pulses de gravure et de dépôt sont des paramètres critiques dans l'optimisation du procédé Bosch. En effet, le temps de pulse de gravure doit être suffisant pour éliminer la couche de passivation au fond de la structure sans la détruire sur les flancs. Un temps de pulse de gravure élevé aura pour conséquence d'augmenter le bowing et l'undercut. Au contraire, un temps de pulse de gravure court sera insuffisant pour éliminer la couche de passivation au fond de la tranchée et donc provoquera l'arrêt de la gravure. D'autre part, plus le temps de pulse de dépôt sera grand plus la couche de passivation au fond de la tranchée sera épaisse et donc difficile à éliminer durant l'étape de gravure; ce qui, à terme, provoquera l'arrêt de la gravure. Dans cette étude, l'étude paramétrique sur le temps de pulse de SF_6 est faite dans les conditions opératoires définies dans le tableau V.1. Dans un cas, nous avons diminué le temps de pulse de SF_6, à $2s$. Dans l'autre cas, ce temps a été augmenté à $4s$. La figure V.7 présente les images MEB des gravures réalisées dans ces conditions sur le réacteur Alcatel 601E de STMicroelectronics Tours.

Dans les mêmes conditions opératoires que ces profils, nous avons réalisé des simulations (figure V.8).

Les simulations nous montrent que l'augmentation du temps de pulse de SF_6 va

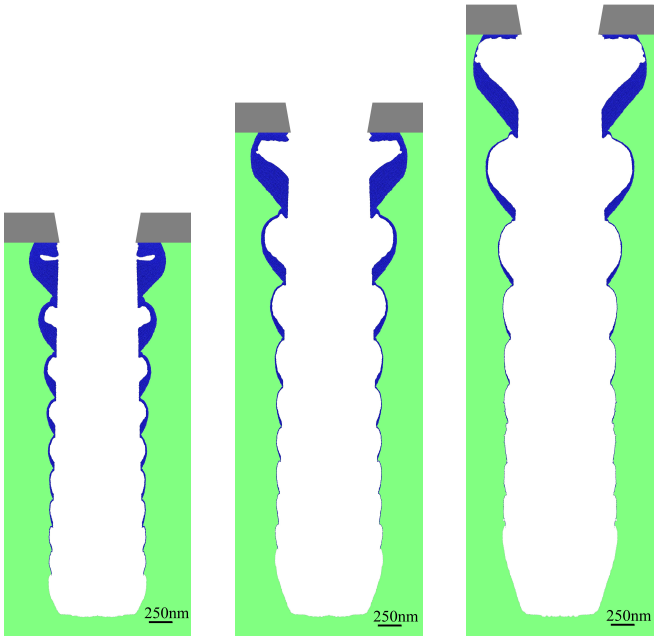


(a)



(b)

FIG. V.7: Images MEB des gravures réalisées avec un temps de pulse de SF_6 variable, conditions autres V.1. (a) Grandissement de 3500, (b) Grandissement de 50000, haut de la tranchée.



(a) (b) (c)

FIG. V.8: Profils de gravure obtenus par le modèle de surface, Cas du 10e pulse conditions V.5. Temps de pulse de SF_6 variable (a) $2s$ (b) $3s$ et (c) $4s$.

augmenter :

- la profondeur gravée, donc la vitesse de gravure ;
- le bowing, donc la rugosité sur les flancs ;
- la pulvérisation du masque, ce qui explique la diminution de l'épaisseur du masque et l'augmentation de l'ouverture dans le masque ;
- l'undercut, donc la gravure latérale due au fluor atomique.

Ces observations sont cohérentes avec les profils expérimentaux visualisés par imagerie MEB.

La principale différence entre profils obtenus expérimentalement (figure V.7) et par la simulation (figure V.8) concerne le cas d'un temps de pulse de SF_6 de $2s$. Dans le cas expérimental, cette diminution conduit à une tranchée très dégradée et une absence de gravure au centre de l'ouverture dans le masque. Dans le cas de la simulation, nous observons une augmentation de l'épaisseur du polymère sur les flancs et une diminution de la profondeur gravée. Toutefois dans le cas de la simulation, la tranchée n'est pas totalement dégradée.

Cette différence implique que certains phénomènes physico-chimiques n'ont pas été correctement paramétrés dans le modèle de surface.

Cette tranchée, très dégradée, pour un temps de pulse de SF_6 de $2s$, ne présente pas d'intérêt pour des comparaisons entre expérience et simulation.

L'observation que nous pouvons réaliser pour les profils observés au MEB (figure V.7) ou ceux présentés par la simulation (figure V.8) est que la profondeur de gravure gravée augmente (de 10% d'après les profils expérimentaux et de 18 % d'après les profils simulés). Toutefois, cette augmentation est plus faible qu'attendue. En effet, nous avons augmenté de 33 % le temps de pulse de gravure et la profondeur de gravure n'augmente que de 10 % d'après les observations MEB.

Pour des comparaisons plus précises sur les motifs et l'évolution du polymère en fonction du temps de pulse de SF_6, nous n'allons étudier que deux cas, soit un temps de pulse de SF_6 de $3s$ et de $4s$.

Nous avons observé l'état du scalloping suivant deux grandissements sur les tranchées obtenues expérimentalement (figure V.9).

L'anisotropie de la tranchée, sa largeur ainsi que sa rugosité latérale ne varient pas sur les images MEB présentées ici. Toutefois il semble que l'épaisseur du polymère sur les flancs diminue lorsque le temps de pulse de SF_6 augmente, malgré la netteté plus faible de l'image V.9. Une mesure de l'épaisseur de ce polymère sur des images MEB est délicate. En effet, ce polymère est un diélectrique, ce qui implique un effet de charge des électrons en surface. Il y a donc une incertitude élevée sur la mesure de l'épaisseur sur des images MEB.

Par la simulation, l'incertitude de mesure de l'épaisseur du polymère est nettement moins importante, nous avons donc tracé l'évolution de l'épaisseur de polymère le long des flancs (figure V.10).

Pour le premier pulse, l'épaisseur du polymère est plus importante pour un pulse de SF_6 d'une durée de $4s$ que pour une durée de $3s$. Sur les profils de gravure simulés (figure V.8) nous avons pu observer que l'undercut est plus élevé pour un pulse de SF_6 d'une durée de $4s$ (il est de $378nm$) que pour une durée de $3s$ (il est de $338nm$). Un undercut plus élevé implique une plus large zone protégée du bombardement

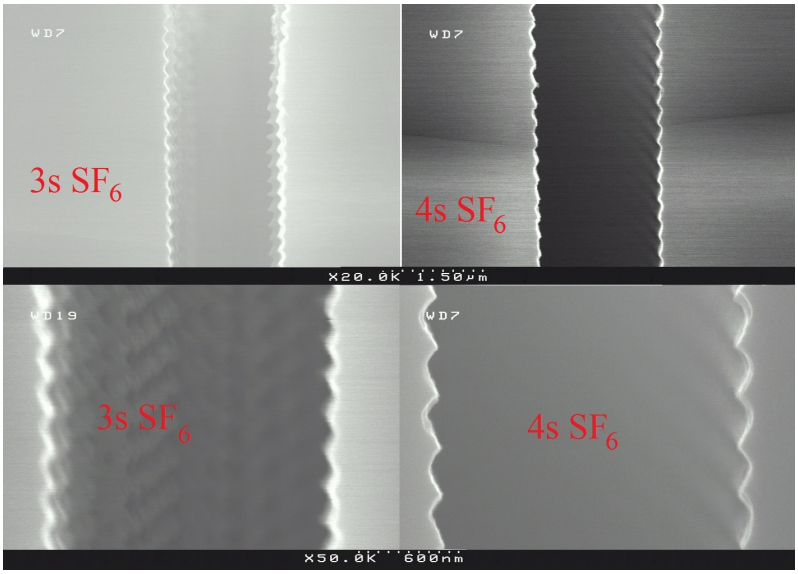


FIG. V.9: Images MEB des gravures réalisées avec un temps de pulse de SF_6 variable, conditions autres V.1. (a) Grandissement de 20000, milieu de la tranchée, (b) Grandissement de 50000, milieu de la tranchée.

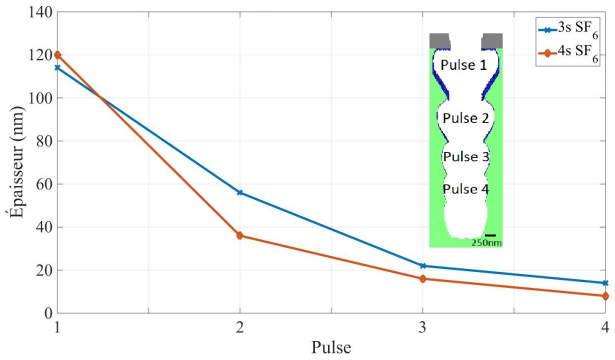


FIG. V.10: Évolution de l'épaisseur du polymère sur les flancs, deux temps de pulse, mesure de l'épaisseur au 5e pulse. Valeurs extraites du modèle de surface.

ionique où le polymère peut être déposé. Ceci peut induire une augmentation de l'épaisseur du polymère déposé.

Dans les autres cas, l'épaisseur du polymère sur les flancs est plus élevée pour un temps de pulse de SF_6 plus faible. Ceci corrobore les observations réalisées sur les images MEB (figure V.9).

Sous certaines conditions, il est possible d'observer le polymère sur les flancs par imagerie MEB avec une netteté correcte. Nous pouvons estimer à ce momement l'épaisseur du polymère sur les flancs avec une précision correcte (figure V.11).

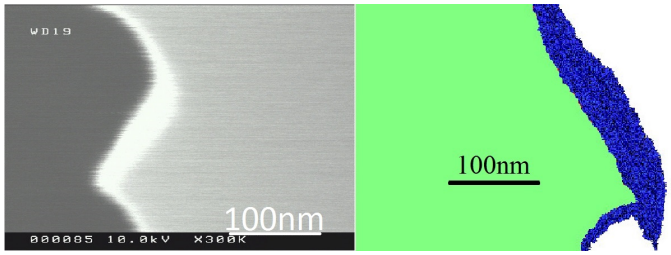


FIG. V.11: Comparaison entre une image MEB, grandissement de 300000, et un scalloping obtenu par la simulation, observation de la variation d'épaisseur du polymère, conditions V.1.

Cette observation plus précise nous montre que l'épaisseur du polymère observé par la simulation est assez proche de celle estimée par imagerie MEB. Toutefois, les formes du motif observé au MEB et celui observé par la simulation diffèrent. La balance entre gravure verticale et gravure latérale doit donc encore être travaillée dans notre modèle.

D'après les images MEB, la largeur de la tranchée semble légèrement augmenter lorsque le temps de pulse de SF_6 augmente. L'augmentation de la pulvérisation du masque, qui va augmenter la taille de l'ouverture (figure V.7(b)) peut expliquer ce phénomène. Cette augmentation de l'ouverture dans le masque implique que la zone exposée au bombardement ionique au fond de la tranchée sera plus importante. Cette observation peut être confirmée par l'observation du fond des tranchées obtenues expérimentalement (figure V.12).

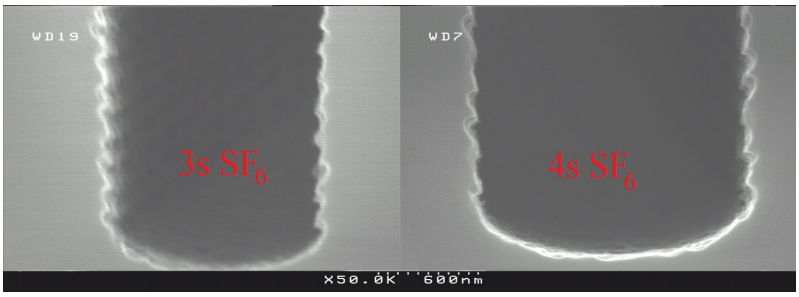


FIG. V.12: Images MEB des gravures réalisées avec un temps de pulse de SF_6 variable, conditions autres V.1. Grandissement de 50000, fond de la tranchée.

Les flancs de la tranchée sont nettement plus dégradés pour un temps de pulse de SF_6 de $4s$. Cette dégradation correspond bien à une augmentation de la zone exposée

Tension d'autopolarisation (V)	Épaisseur de gaine C_4F_8 (cm)	Épaisseur de gaine SF_6 (cm
40	0.063	0.089
60	0.086	0.12
80	0.11	0.15

TAB. V.4: Variation de l'épaisseur de gaine l_c en fonction de la tension d'autopolarisation (V_{DC}). Valeurs déterminées par le modèle de gaine.

au bombardement ionique. En effet, passé une certaine profondeur, les ions peuvent pulvériser des atomes sur les flancs de la tranchée. Plus l'ouverture du masque est élevée, plus cette profondeur minimum, pour laquelle les ions pulvérisent des atomes sur les flancs, est faible.

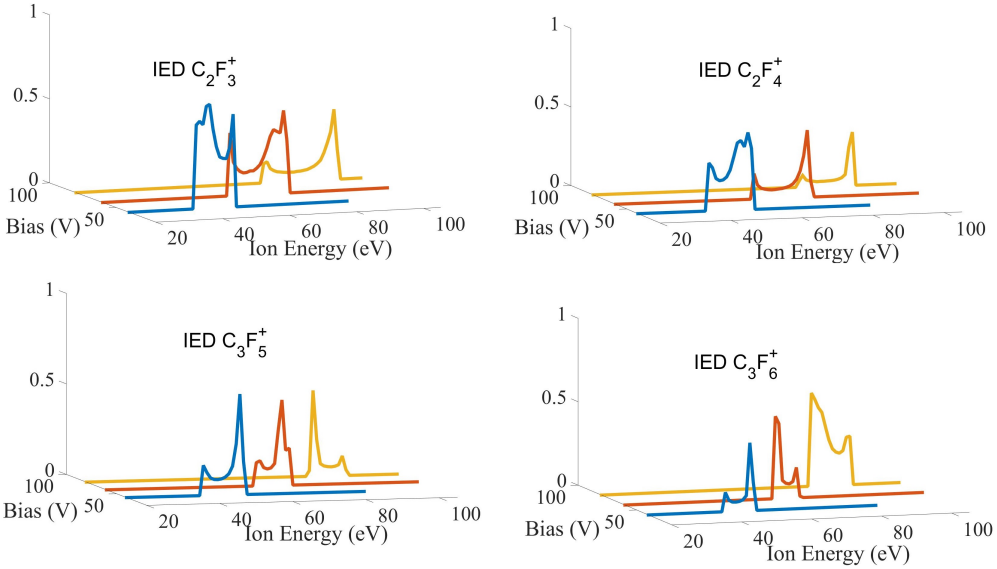
2.4 Effet de la tension d'autopolarisation

Dans le cas du procédé Bosch, la tension d'autopolarisation (V_{DC}) est l'un des paramètres les plus importants. En effet, une augmentation significative du temps de pulse ne suffit pas à supprimer latéralement le polymère. Ceci implique que la gravure de polymère provient en grande partie du bombardement ionique. Donc cette gravure est obtenue par pulvérisation directe des atomes de polymère, ou par la gravure chimique assistée par le bombardement ionique. Dans notre simulateur, nous n'avons pas tenu compte de l'influence de la puissance de polarisation de substrat sur les propriétés de plasma en supposant que son effet reste faible. Seules l'épaisseur de la gaine et les $IEDF$ sont affectées par la variation de V_{DC}. Nous avons fait varier la tension d'autopolarisation (V_{DC}) entre $40V$ et $80V$ pour les deux plasma (SF_6 et C_4F_8). La valeur initiale de $60V$ correspond aux conditions opératoires du tableau V.1. Les fonctions $IEDF$ des ions positifs, aussi bien du plasma de C_4F_8 que du plasma de SF_6, ont été tracées en fonction de ce V_{DC} (figure V.13).

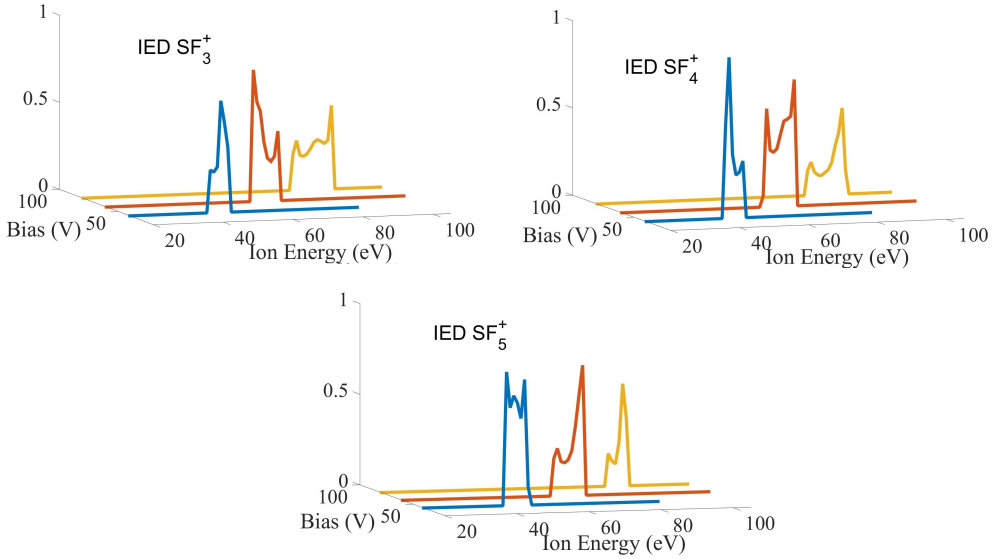
Les distributions présentent deux pics, dus à la composante RF superposée à V_{DC} aux bornes du substrat. Les distributions sont centrées autour d'une valeur d'énergie qui correspond à $q(V_{DC} + V_P)$, q étant la charge de l'électron et V_P le potentiel plasma. Le premier point que nous pouvons observer est que l'augmentation de la tension d'autopolarisation tend à élargir les $IEDF$. Ceci ne correspond pas à l'évolution des épaisseurs de gaine (tableau V.4).

En effet, cette épaisseur a tendance à augmenter avec l'augmentation de la tension d'autopolarisation, ce qui augmente logiquement les temps de transit des ions à travers la gaine et devrait donc contribuer à resserrer les distributions par l'harmonisation de l'énergie totale fournie aux ions. Nous voyons ici en fait l'impact de l'oscillation RF, dépendante de la tension appliquée. Plus cette tension sera élevée, plus l'oscillation sera importante. Le transport des ions à travers la gaine est affecté par cette oscillation, en particulier l'énergie qu'acquièrent les ions lors de la traversée de la gaine. Une oscillation plus importante implique que l'énergie des ions en sortie des gaines va plus fortement varier. Ceci conduit donc à un élargissement des distributions énergétiques.

L'évolution des distributions en fonction de la masse de l'ion est importante. Nous



(a)

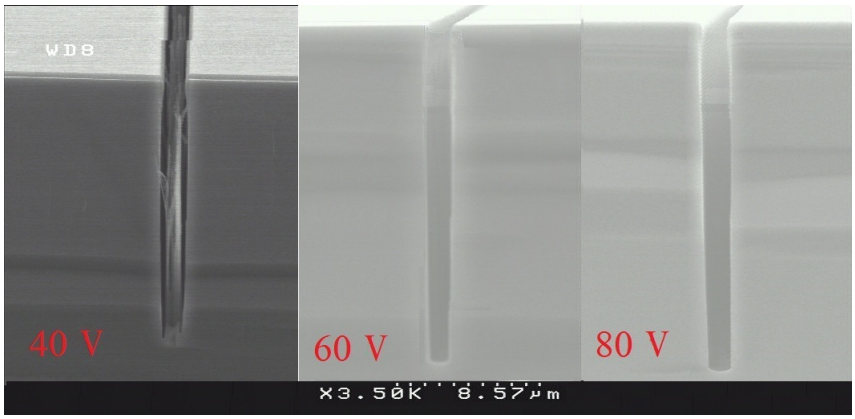


(b)

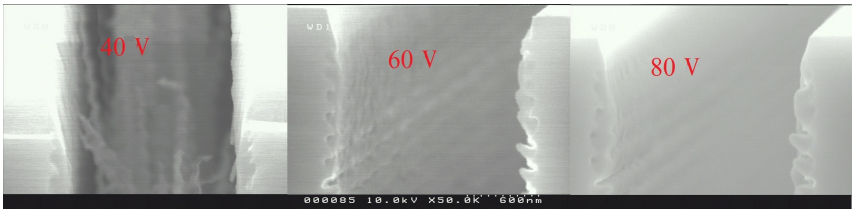
FIG. V.13: Fonctions de distribution énergétique des ions positifs pour un V_{DC} variable. (a) Cas du C_4F_8 (b) Cas du SF_6. Conditions autres V.1.

considérons ici le cas d'une gaine non-collisionnelle, donc l'énergie de l'ion provient ici uniquement de sa vitesse initiale et de l'énergie apportée par le champ. Les distributions énergétiques proviennent donc de l'énergie cinétique des ions en sortie de gaine. Or l'énergie cinétique vaut $1/2 m_{ion} v^2$, et v est dépendante de la vitesse initiale de l'ion à l'entrée de la gaine ainsi que de l'énergie apportée par le champ électrique. Le champ électrique est dépendant de la position de l'ion dans la gaine ainsi que du temps. Pour deux ions situés à même distance z de la surface, à un même temps t, l'énergie de chaque ion sera donc inversement proportionnelle à sa masse. Plus clairement, plus l'ion est lourd, plus sa vitesse est faible, donc plus son temps de transit est important à longueur de gaine constante. Or plus le temps de transit est important, plus les ions vont pouvoir s'aligner sur le champ et donc tendre vers une valeur moyenne d'énergie, ce qui va conduire à étrécir les fonctions de distributions. Enfin, nous pouvons remarquer que l'épaisseur de gaine est plus importante dans le cas de plasma de SF_6 que celui de C_4F_8, ce qui implique des pics d'$IEDF$ plus étroits dans un plasma de SF_6 que dans celui de C_4F_8 et donc des coefficients de pulvérisation, dépendant de l'énergie des ions, plus homogènes. Rappelons aussi que l'énergie seuil de pulvérisation est dépendante de la masse de l'ion (chapitre II).

Ces observations proviennent des résultats du modèle de gaine. Nous allons donc désormais observer et comparer les résultats des tranchées obtenues expérimentalement. Les images MEB des gravures nous montrent qu'un V_{DC} de $40V$ est trop faible pour pulvériser efficacement le polymère (figure V.14).



(a)

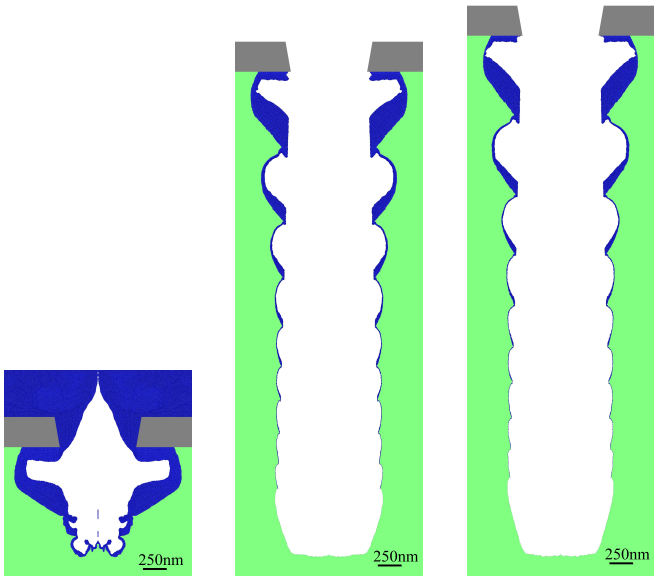


(b)

FIG. V.14: Images MEB des gravures réalisées avec une tension d'autopolarisation variable pour le SF_6 et le C_4F_8, conditions autres V.1. Angle d'observation différent pour le cas $40W$. (a) Grandissement de 3500, (b) Grandissement de 50000, haut de la tranchée.

Nous pouvons observer sur ces images qu'un V_{DC} de $40V$ semble trop faible pour graver de façon suffisamment efficace le polymère. Ceci signifie que pour cette tension, il y a trop peu d'ions qui atteignent la surface avec une énergie suffisante pour pulvériser les atomes de polymère.

Dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées expérimentalement, nous avons réalisé des simulations. Les profils fournis par le modèle de surface ne nous montrent pas la formation d'aiguilles dans la tranchée. Toutefois, nous constatons une pulvérisation insuffisante pour obtenir une gravure satisfaisante du polymère (figure V.15).



(a) (b) (c)

FIG. V.15: Profils de gravure obtenus par le modèle de surface, cas du 10eme pulse conditions V.5. V_{DC} variable (a) $40V$ (b) $60V$ et (c) $80V$.

Les simulations montrent une gravure fortement dégradé dans le cas d'un V_{DC} de $40V$, ce qui illustre bien l'importance de tenir compte de l'énergie seuil dans le processus de pulvérisation par les ions positifs. Nous pouvons constater une légère augmentation de la vitesse de gravure sur les images MEB (figure V.14), comme sur les profils obtenus par le modèle (figure V.15) en fonction du V_{DC}. La pulvérisation est donc améliorée mais il ne semble pas que l'augmentation en énergie des ions soit suffisante pour accentuer fortement la vitesse de gravure et l'anisotropie.

2.5 Conclusion

Des comparaisons ont été effectuées entre les profils des tranchées observés par imagerie MEB et les profils de gravure déterminés par la simulation. Ces comparaisons montrent un accord satisfaisant dans l'évolution des tranchées en fonction des conditions opératoires. L'utilisation de notre simulateur permet d'approfondir

notre connaissance de l'impact des conditions opératoires sur les tranchées gravées par procédé Bosch. L'étude des flux d'espèces calculés par le modèle cinétique ou des fonctions de distribution déterminées par le modèle de gaine permet d'expliquer l'évolution des tranchées obtenues expérimentalement. Le modèle de surface permet de mieux comprendre les phénomènes physico-chimique qui prennent place lors d'une gravure par procédé Bosch.

En plus de ces comparaisons et de cet aspect explicatif, notre simulateur a démontré sa capacité à prédire dans certains cas la dégradation d'une tranchée, la variation des paramètres géométriques (profondeur, undercut, bowing, scalloping) ou les modifications subies par le polymère.

En plus de ces aspects (explicatif et prédictif), notre simulateur permet de développer l'analyse des tranchées. Nous avons présenté dans ce chapitre des comparaisons de simulations avec les images MEB de gravure obtenues expérimentalement. La comparaison se fait alors sur des paramètres géométriques. Mais le modèle de surface permet de déterminer l'évolution de la composition chimique dans la tranchée. Par exemple la différence de composition chimique entre le polymère déposé sur les flancs, sur le masque ou au fond de la tranchée. Ou encore l'évolution spatiale de la composition de surface du Si le long de la tranchée ou l'évolution temporelle d'une zone dans la tranchée. Cet aspect temporel permet aussi d'observer l'évolution d'une surface de silicium gravée, là où les images MEB des tranchées montrenet le plus souvent uniquement le résultat final.

3 Influence de l'O_2 dans un plasma de C_4F_8/O_2

3.1 Introduction

Dans cette partie, nous étudions l'effet de O_2 dans un plasma de C_4F_8/O_2 en faisant varier le %O2. Les autres paramètres machines restent fixes (tableau V.1). D'autre part, les durées des pulses de SF_6 et de C_4F_8/O_2 sont respectivement fixées à $3s$ et $1s$. La phase plasma étant traitée dans le chapitre précédent (chapitre IV), nous allons donc maintenant nous intéresser aux interactions entre plasma et surface. Nous nous appuierons aussi sur les résultats du modèle de gaine pour traiter les résultats. Dans un premier temps, nous pouvons mesurer l'impact de l'ajout d'O_2 sur la composition chimique du polymère, puis son effet sur les profils de gravure avant de terminer par une étude sur la pulvérisation du polymère. Les conditions opératoires sont données dans le tableau V.5. Le procédé utilisé est le suivant :

- une gravure est réalisée dans du silicium dans les conditions V.5,
- le substrat gravé est extrait du réacteur et plongé dans du HF, pour supprimer le masque et le polymère encore présent dans la tranchée,
- le subtrat sans masque et sans polymère est remis dans le réacteur et exposé à un pulse de C_4F_8/O_2 de $2s$ (dans des conditions identiques à la gravure). Un polymère est donc déposé sur toute la surface exposée au plasma.

Nous pouvons ainsi réaliser des analyses XPS sur ce polymère déposé sur la surface du substrat. Le polymère déposé sur les flancs est très difficile d'accès par cette technique. Nous pouvons donc ainsi réaliser des comparaisons entre la composition

Puissance (W)	1500
Pression (mTorr)	22.5
Débit SF_6 (sccm)	250
Débit C_4F_8/O_2 (sccm)	260/0-247/13-234/26-208/52-182/78-160/100
Temps de pulse $SF_6/(C_4F_8 + O_2)$ (s)	3/1
Température considérée du gaz (K)	300
Bias (V/W)	60/60

TAB. V.5: Conditions machine d'une gravure par procédé Bosch réalisée à STMicroelectronics Tours.

Débit C_4F_8/O_2 (sccm)	$\%O_2$	%F 1s	%O 1s	%C 1s	%Si 2p
260	0%	60.5	1.13	38.37	0.0
260	5%	61.42	1.05	37.53	0.0
260	10%	61.44	1.0	37.46	0.0
260	20%	61.54	1.08	37.38	0.0
260	30%	58.99	2.26	37.74	4.01
260	38%	52.45	5.02	29.87	12.65

TAB. V.6: Composition chimique des plaques étudiées par XPS, cas XPS NOVA.

chimique en matière de supersites fournis par le modèle et la composition chimique du polymère par XPS. La suppression du masque en SiO_2 sert à minimiser la présence d'oxygène en surface du substrat. En effet, nous voulons ici observer l'impact de l'O_2 sur la composition chimique du polymère. La présence d'une grand quantité d'oxygène sous le polymère risque donc de perturber nos mesures.

Les dépôts de ces couches sont obtenus par un plasma de C_4F_8/O_2 avec un $\%O_2$ variableO_2 (conditions opératoires du tableau V.5). Les mesures ont été alors effectuées sur cette couche de polymère par XPS. Une première étude permet de faire ressortir les pourcentages atomiques, ce qui nous permet d'obtenir des informations sur la détection d'oxygène atomique dans les couches (tableau V.6). Ces mesures ont été effectuées à deux dates différentes sur l'XPS NOVA présent à l'IMN.

3.2 Composition chimique du polymère en surface du silicium

Du silicium est détecté pour un $\%O_2$ supérieur ou égal à 30. Ce signal provient du substrat sur lequel est déposé le polymère après la gravure. Cette détection signifie que la profondeur d'échantillonnage de l'XPS est supérieure à l'épaisseur du polymère déposé. Nous pouvons donc conclure que l'augmentation du $\%O_2$ diminue l'épaisseur du polymère déposé lors du pulse de plasma de C_4F_8/O_2. Le signal de l'oxygène est constant de 0 à 20% d'O_2, ce qui indique qu'il s'agit probablement d'une contamination de surface. L'augmentation du % d'$O1s$ détecté correspond à l'augmentation du signal du silicium. Ceci indique la présence d'une couche d'oxyde natif (SiO_2) en surface du substrat, sous le dépôt de polymère.

L'augmentation du $\%O1s$ (tableau V.6) déterminé depuis les analyses XPS avec le $\%O_2$ peut donc être attribuée à cette couche d'oxyde natif. Notre conclusion ici

est que le polymère ne semble pas contenir d'oxygène atomique dans des proportions détectables par XPS.

Dans le même temps le flux d'oxygène atomique déterminé par le modèle cinétique augmente fortement en fonction du $\%O_2$ (figure V.16). L'oxygène atomique

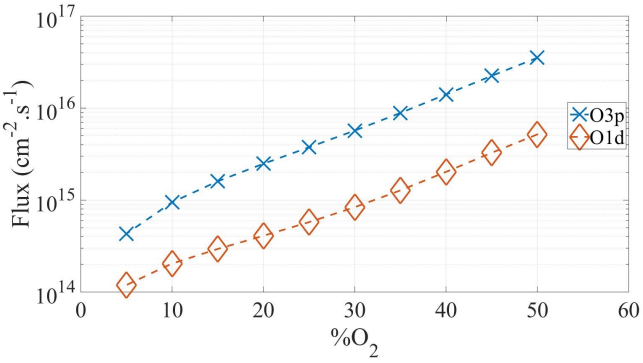


FIG. V.16: Flux incident d'oxygène atomique (état fondamental $O(3p)$ et état excité $O(1d)$ calculés par le modèle cinétique du C_4F_8/O_2 pour un pourcentage d'O_2 variable V.5.

n'agit donc pas comme un agent de dépôt d'après les données XPS et les flux déterminés par le modèle cinétique. Toutefois, cela ne veut pas dire qu'il n'interagit pas avec le polymère déposé. En l'occurrence, il est possible qu'il agissse comme un agent de gravure. Là où le fluor atomique va graver le silicium par créatoin de SiF_4, l'oxygène peut graver les $CF_x(x = 1 - 3)$. En effet les espèces que peut créer l'oxygène atomique lors de son interaction avec le polymère sont presque toutes volatiles (CO, CO_2 et COF_2), exception faite du COF. Une étude sur l'impact de l'oxygène comme agent de gravure sera donc menée. Nous pouvons observer l'évolution de la composition de ce polymère sur les spectres de carbone (figure V.17).

Les pics observés correspondent au C qui présente les liaisons mentionnées (le pic de CF_2 correspond au carbone détecté qui possède deux liaisons covalentes avec du fluor). Nous obtenons donc ici des proportions de carbone lié à d'autres éléments. Ceci nous permet d'estimer la composition chimique du polymère. Le polymère est composé en majorité de CF_3, CF_2 et CF. Une faible proportion de liaisons $C - C$ est observée mais une proportion de liaisons $C - CF_x$. est constatée. Il y a donc présence de chaînes dans le polymère, bien qu'un polymère plasma présente souvent une absence de chaînes [2].

La faible proportion de liaisons $C - C$ nous indique que le carbone atomique seul (sans liaisons covalentes avec du fluor) est présent en proportion plus faible. En considérant un polymère composé uniquement de CF_3,CF_2 et CF dans les proportions du cas V.17(c), nous obtenons 64% de F et 36% de C. Cette proportion diffère légèrement de celle du tableau V.6. La différence est attribuée à la présence de carbone atomique isolé, qui ne forme pas de liaison avec du fluor (visible par la présence de liaisons $C - C$). La proportion élevée de $C - CF_x$ correspond alors aux liaisons $CF_x(x = 1 - 3)$ entre elles.

Enfin, nous pouvons aussi voir apparaître des liaisons $C - Si$ pour de forts pourcentages d'O_2, qui correspondent à l'apparition du signal du $Si2p$ sur les spectres.

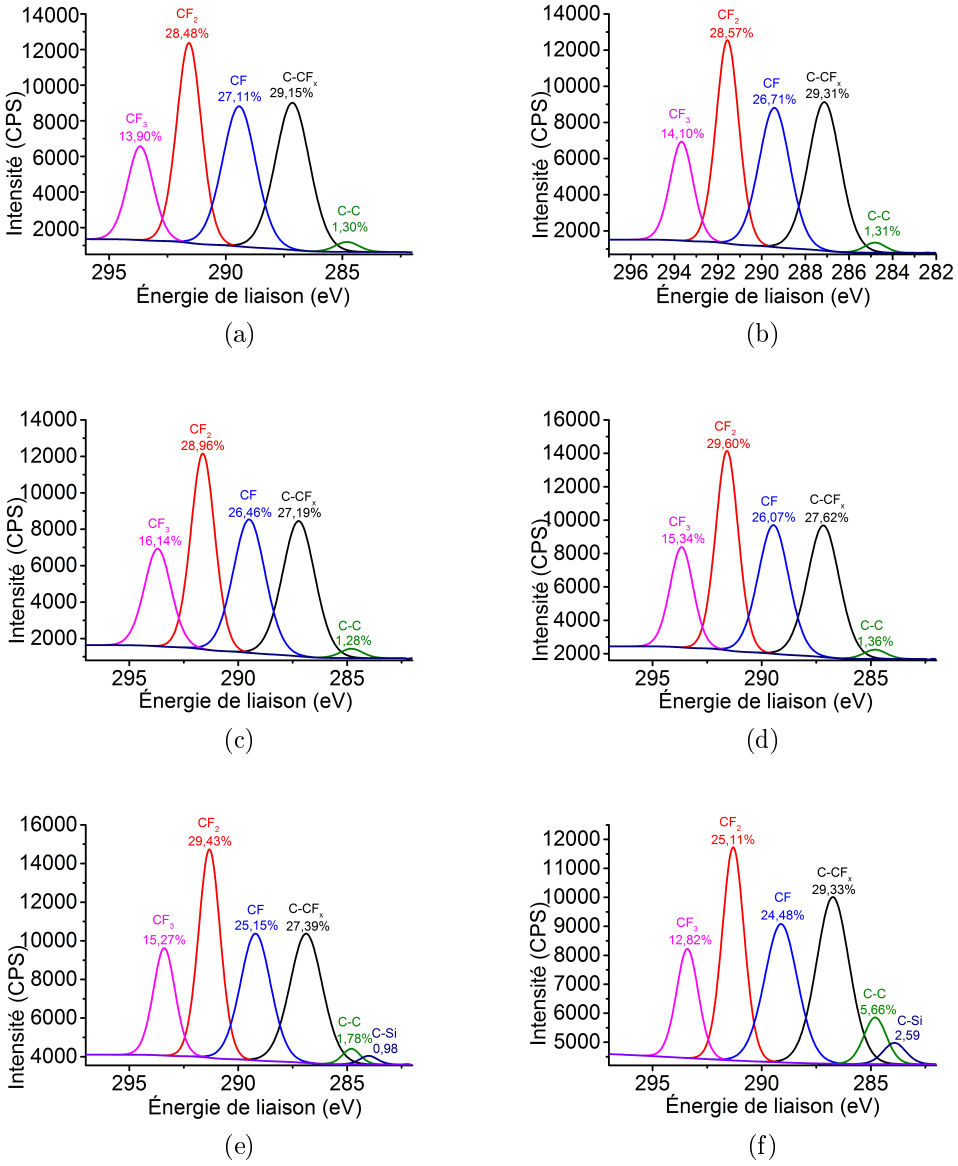


FIG. V.17: Décomposition effectuée sur les spectres XPS NOVA, étude sur le carbone, composition chimique du polymère déposé en fonction du $\%O_2$. (a) $0\%O_2$ (b) $5\%O_2$ (c) $10\%O_2$ (d) $20\%O_2$ (e) $30\%O_2$ (f) $38\%O_2$

Le polymère déposé a une composition chimique stable en fonction du pourcentage d'O_2 jusqu'à 38% d'O_2.

Pour 38% d'O_2 il semble que la part des liaisons entre CF_x dans la composition du polymère augmente. Le pic de $C-C$ augmente lui aussi. Nous pouvons donc considérer que la part de carbone atomique dans le flux incident total augmente. Cette augmentation conduit à la formation d'un plus grand nombre de liaisons entre les différentes espèces. Si elle est associée à une diminution des flux incidents de $CF_x(x=1-3)$, ceci permet d'expliquer pourquoi le pic de $C-CF_x$ augmente en proportion.

Les flux incidents fournis par le modèle cinétique du C_4F_8/O_2 (figure V.18) nous confirment la domination du CF_2 et du CF pour de faibles $\%O_2$ (tableau V.5) dans le flux total d'espèces réactives.

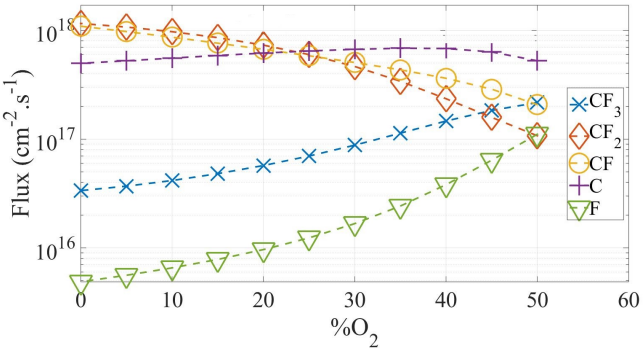


FIG. V.18: Flux incidents des neutres calculés par le modèle cinétique du C_4F_8/O_2 pour un pourentage d'O_2 variable V.5.

Notons qu'au-delà de 25 % d'O_2, le carbone atomique est dominant dans les flux incidents, notons aussi que les flux deCF_3 et de F tendent à fortement augmenter. Cette diminution des flux de CF_2 et CF conjuguée à une augmentation du flux de C explique l'augmentation du pic de $C-C$ pour de forts pourcentages d'O_2. L'analyse de l'évolution des flux de $CF_x(x=1-3)$ en fonction de $\%O_2$ n'est pas suffisante pour comprendre la faible sensibilité des pics de $CF_x(x=1-3)$ au pourcentage d'O_2. Les interprétations sont aussi liées aux interactions entre $CF_x(x=1-3)$ issus du plasma de C_4F_8/O_2 et espèces présentes en surface du substrat. Nous devons donc considérer que le CF_3 a une probabilité de réflexion plus faible que celle des autres CF_x. Inversement, la proportion de carbone atomique retrouvée ne correspond pas au flux incident, nous devons donc considérer une probabilité de réflexion plus élevée pour le carbone que pour les autres CF_x.

Le modèle de surface nous permet d'obtenir la composition du polymère en matière de supersites. Nous avons donc comparé l'évolution de la composition fournie par le modèle de surface avec celle issue des analyses XPS (figure V.19).

Les résultats obtenus sont relativement proches pour le CF_3 à faible pourcentage d'O_2. Les concentrations de CF_2 et de CF semblent par contre surestimées de façon importante par le modèle de surface, environ 30 % plus élevées. Cette tendance et ces différences peuvent provenir d'une mauvaise estimation de l'interaction du carbone atomique avec la surface ou avec le fluor atomique.

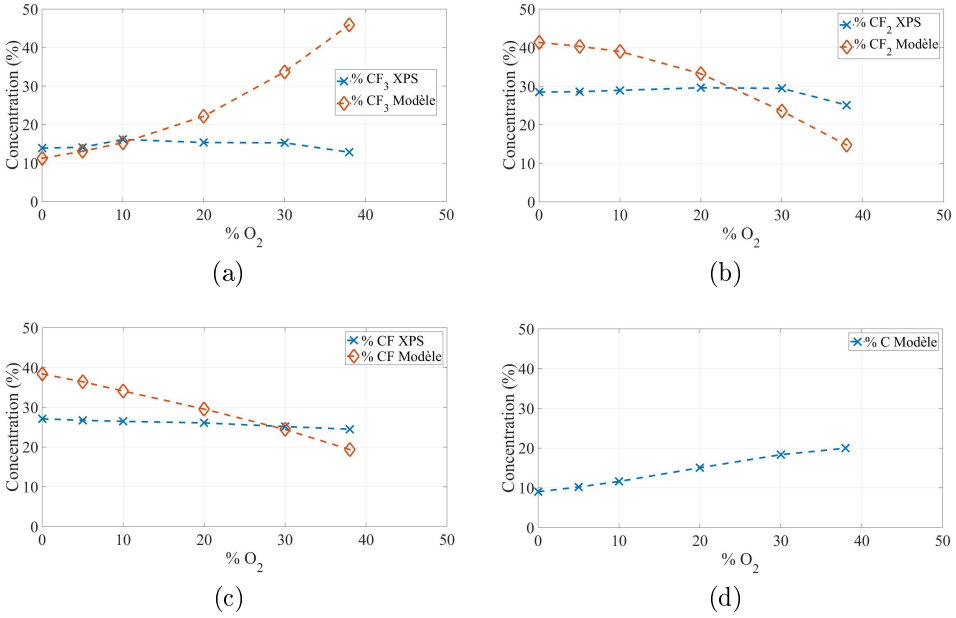


FIG. V.19: Composition chimique de la couche de polymèreen pourcentage en fonction du $\%O_2$. Comparaison entre les résultats du modèle de surface et les résultats obtenus par analyse XPS. Le pourcentage pour l'XPS représente une concentration en pourcentages atomiques quand il représente une fraction de supersites sur le nombre total de supersites pour le modèle. (a) CF_3 (b) CF_2 (c) CF (d) C

Ces comparaisons doivent être prises avec précaution étant donné la difficulté d'accéder à la composition chimique du polymère sur les flancs par analyse XPS. De plus, les flancs ne sont pas attaqués par le bombardement ionique, excepté pour des tranchées profondes avec un fort facteur de forme. Or, il y a une différence importante entre le polymère présent sur les flancs et celui déposé directement, sur le masque ou au fond de la tranchée. Le polymère présent sur le masque ou au fond de la tranchée est totalement supprimé après un pulse de SF_6. Ce n'est pas le cas du polymère présent sur les flancs de la tranchée. Ce polymère est donc le résultat d'une succession de pulses de C_4F_8/O_2 et de SF_6. Les deux polymères ne sont donc pas équivalents, les comparaisons des résultats du modèle de surface sur la composition chimique du polymère et celle obtenue par XPS tiennent compte de cette différence. Nous avons étudié l'évolution temporelle (figure V.20) de la composition chimique du polymère sous le masque, ainsi que l'évolution spatiale en fonction de la profondeur (figure V.21).

Ces évolutions nous révèlent plusieurs choses :

- la composition chimique du polymère sous le masque semble tendre vers une valeur fixe après plusieurs alternances gravure/dépôt ;
- le polymère s'enrichit globalement en fluor lors de la gravure ;
- la composition chimique présente une stabilité relative au cours du temps, les pourcentages des différents supersites varient tout de même de quelques pourcents ;
- de même, la composition chimique ne présente pas de variation significative

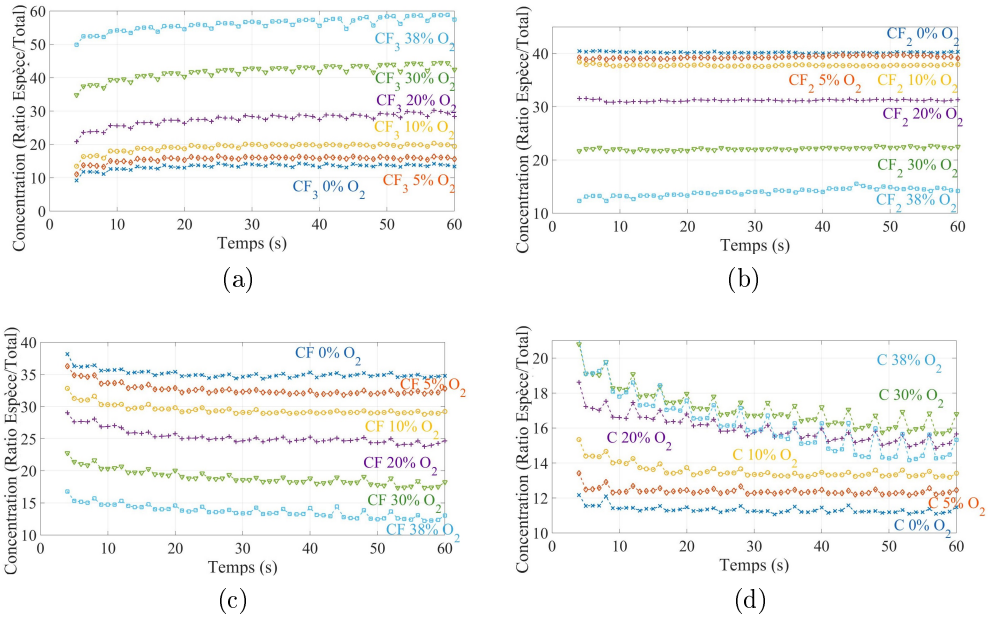


FIG. V.20: Composition chimique du dépôt de polymère de 0 à $50nm$ de profondeur sous le masque en pourcentage en fonction du $\%O_2$ et du temps. Durée de pulse de SF_6 de $3s$, durée de pulse de C_4F_8/O_2 de $1S$. Données du modèle de surface. (a) CF_3 (b) CF_2 (c) CF (d) C

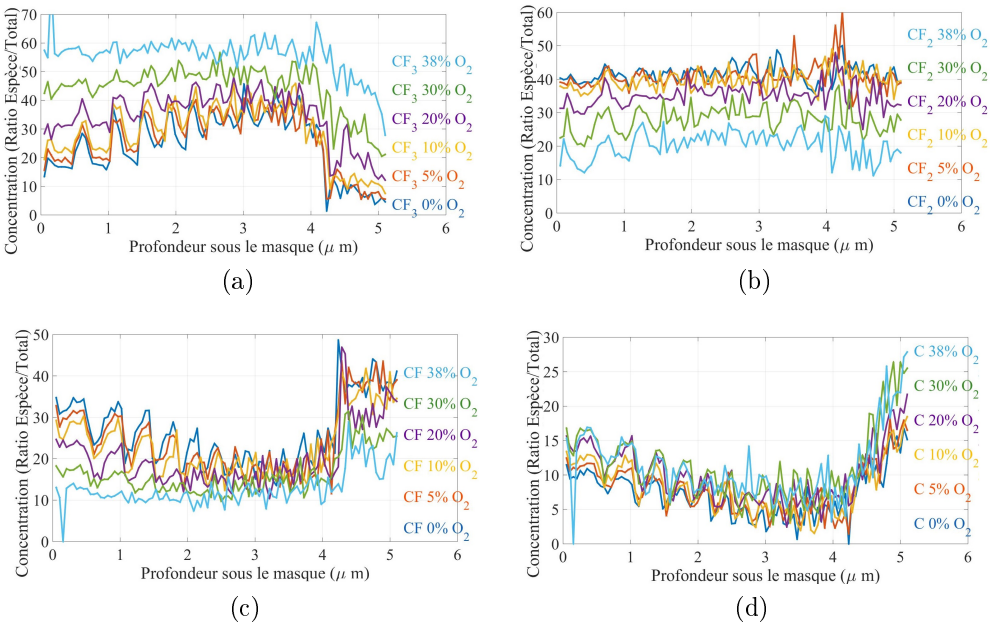


FIG. V.21: Composition chimique en pourcentage en fonction du $\%O_2$ et de la profondeur dans la tranchée. Données du modèle de surface. $60s$ de gravure, ou 15 cycles SF_6 et C_4F_8/O_2 (a) CF_3 (b) CF_2 (c) CF (d) C

en fonction de la profondeur pour de faibles profondeurs ;

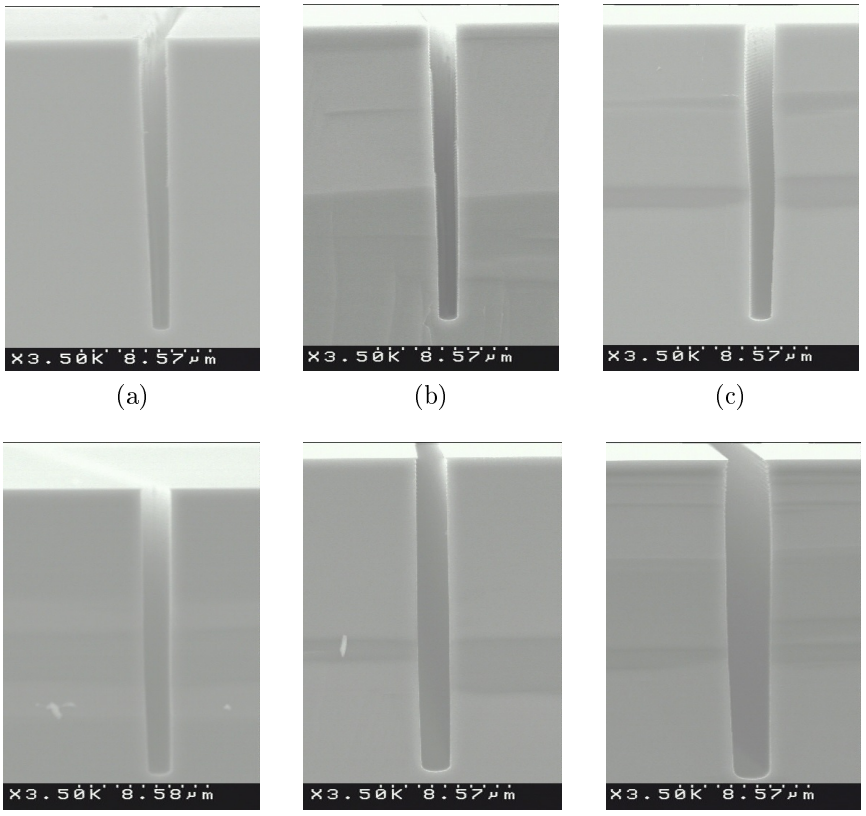
- pour de fortes profondeurs, le polymère présente une forte augmentation du nombre de CF et C accompagnée d'une diminution du nombre de CF_3.

Ces constats possèdent plusieurs sources d'explication. Tout d'abord, le polymère présente une sensibilité faible à la gravure chimique ; la variation du rapport F/C est donc assez faible au cours du temps. Nous pouvons tout de même observer une légère augmentation de ce rapport au cours du temps. Cette augmentation est liée à l'augmentation du pourcentage de CF_3 dans la composition chimique déterminée par le modèle de surface. D'autre part, les interactions entre le fluor atomique provenant du pulse de plasma de SF_6 vont enrichir la couche de polymère en fluor. Enfin, les flux ne varient pas selon le pulse considéré. Ceci explique pourquoi la composition chimique du polymère évolue peu en fonction du temps mais aussi de la profondeur. Les variations plus significatives observées à de fortes profondeurs sont dues au bombardement ionique. Ce point implique plusieurs phénomènes. Tout d'abord, bien que la gravure physique soit directionnelle, les distributions angulaires des ions en sortie de gaine ne sont pas une fonction de Dirac en 0. Les distributions sont bien centrées en 0 mais peuvent être approximées par une gaussienne, voire une distribution de Von-Mises dans un premier temps [3]. Ceci signifie que sous le masque, les flancs proches du masque sont susceptibles d'être attaqués par le bombardement ionique. Ceci signifie que le polymère, sur les flancs, sera de plus faible épaisseur et que des liaisons pendantes sont présentes sur les flancs. La présence de liaisons pendantes augmente les interactions entre espèces réactives issues du plasma et espèces présentes en surface du matériau. L'impact de ces liaisons pendantes sera plus fort pour les espèces peu réactives (probabilité d'adsorption plus faible). En effet les espèces avec une forte probabilité d'interaction ne peuvent pas voir augmenter cette probabilité de façon significative. Au contraire, des espèces avec une faible probabilité d'adsorption initiale verront cette même probabilité augmenter de façon importante.

3.3 Oxygène atomique et gravure du polymère

L'oxygène atomique est connu pour affaiblir ou dégrader les polymères et les milieux carbonés [4, 5]. D'après la décomposition des spectres XPS réalisés sur nos dépôts (figure V.17), nous n'avons pas constaté la présence de liaisons $C-O$ en nombre significatif. Nous n'observons pas non plus la présence de liaisons $F-O$ sur les spectres XPS réalisés. Nous pouvons donc supposer que l'oxygène atomique interagit très peu voire pas du tout avec la surface ou qu'il agit comme un agent de gravure. Au vu de son utilisation courante comme délaquant de résine (voir chapitre I), nous pouvons raisonnablement supposer qu'il interagit avec le polymère. L'absence de détection de liaisons O par XPS provient donc du fait que les produits formés sont très volatils pour la majorité (CO, CO_2, COF, COF_2). D'autre part, les flux incidents d'$O3p$ ou d'$O1d$ restent très inférieurs à ceux des $CF_x(x=0-3)$ pour de faibles pourcentages d'O_2 lors du pulse de C_4F_8/O_2. Au vu de l'évolution temporelle de la composition du polymère présentée précédemment (figure V.20), nous pouvons donc comprendre pourquoi les analyses XPS ne montrent que de faibles variations jusqu'à $30-38\%$ O_2 lors du pulse de C_4F_8/O_2 (tableau V.6 et figures V.17,

V.19). Ces données sont par ailleurs confirmées par l'observation des tranchées au MEB, tout d'abord en vue large (figure V.22).



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

FIG. V.22: Images MEB des tranchées, grandissement de 3500, conditions V.5. (a) $0\%O_2$ (b) $5\%O_2$ (c) $10\%O_2$ (d) $20\%O_2$ (e) $30\%O_2$ (f) $38\%O_2$

Nous n'observons pas de différence claire entre les tranchées jusqu'à 30% d'O_2 dans le pulse de C_4F_8/O_2.

Pour 30% d'O_2 nous observons un léger bowing se former sur l'ensemble de la tranchée, qui correspond à un élargissement visible sur l'ensemble de la tranchée. Cependant, c'est pour 38% d'O_2 que ce bowing est réellement visible. Ceci implique obligatoirement une gravure du polymère, qui peut avoir lieu pendant le pulse de gravure ou de dépôt. En effet, il est possible que cette gravure soit induite par une diminution de l'épaisseur du polymère déposé ou par un affaiblissement de ce polymère par modification de sa composition. Nous savons que l'épaisseur de polymère déposé sur le substrat diminue (figure V.17). Toutefois la composition chimique change peu (figure V.19). Il est important de retenir que les images MEB sont celles des gravures finales, il est donc aussi possible que la gravure se dégrade au cours du temps, avec l'alternance des cycles de gravure/dépôt. Notons aussi que le facteur de forme des gravures reste élevé. Ce qui implique une gravure verticale plus importante que la gravure latérale. Donc le polymère est attaqué dans la zone exposé au bombardement ionique mais pas sur les flancs. Enfin nous constatons un élargissement maximal au milieu, vertical, de la tranchée (figure V.22 (f)).

Cette exposition est due aux distributions angulaires des ions, qui ne sont pas nulles pour des angles supérieurs à 0. Pour des profondeurs assez importantes, le masque ne protège donc plus les flancs du bombardement ionique. La zone d'élargissement de la tranchée correspond à la zone où ce bombardement sur les flancs est maximal. D'une part, plus la profondeur est importante, plus l'angle d'incidence requis pour qu'un ion puisse atteindre le flanc est faible (voir chapitre I). D'autre part, plus la profondeur est faible, plus la zone concernée sur les flancs a une durée d'exposition au bombardement ionique importante. La conjugaison de ces deux phénomènes conduit à observer ce phénomène de bowing.

Le bombardement ionique implique une gravure physique du polymère ainsi qu'une gravure chimique. Pour savoir si l'impact est uniquement lié au bombardement, observons le haut des tranchées à plus fort grandissement (figure V.23).

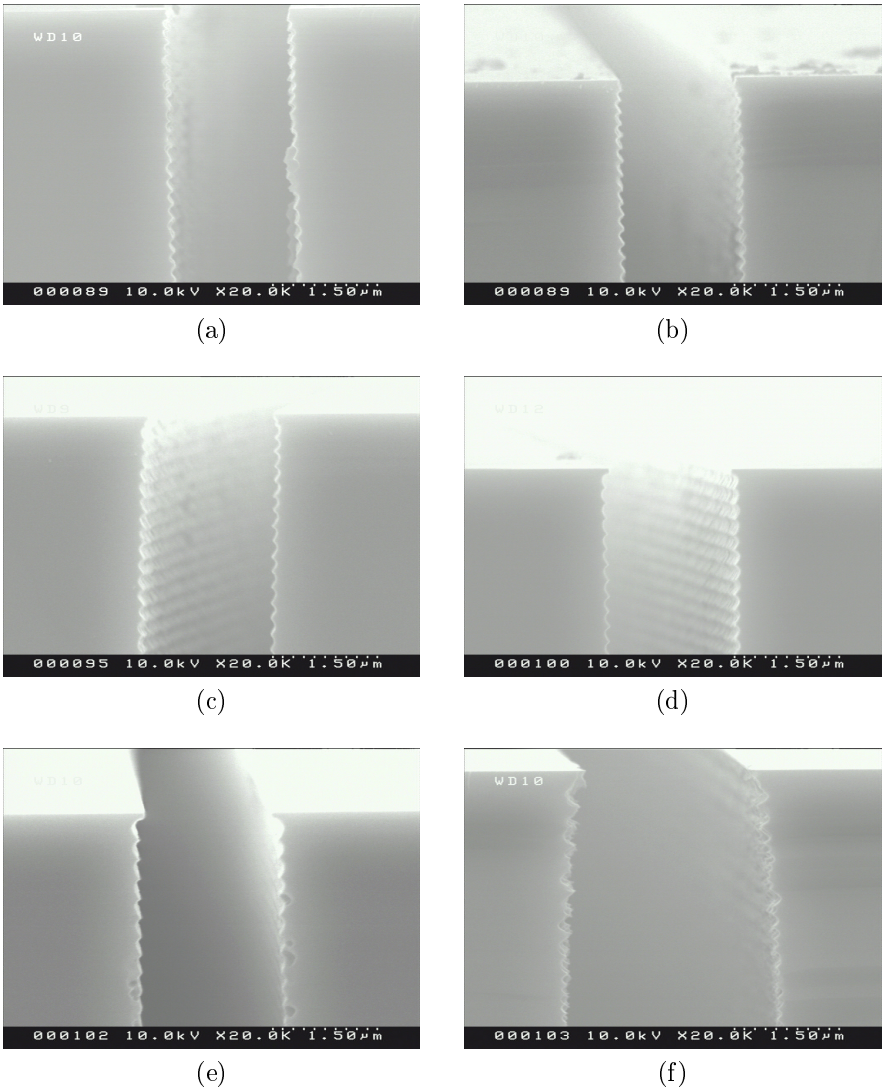


FIG. V.23: Images MEB des tranchées, grandissement de 20000, conditions V.5. (a) $0\%O_2$ (b) $5\%O_2$ (c) $10\%O_2$ (d) $20\%O_2$ (e) $30\%O_2$ (f) $38\%O_2$

Réaction	Site de surface créé	Probabilité de désorption spontanée du site
$O \rightarrow C$	CO	0.7
$O \rightarrow CO$	CO_2	1.0
$O \rightarrow CF$	COF	0.0
$O \rightarrow CF_2$	COF_2	1.0
$F \rightarrow CO$	COF	0.0
$F \rightarrow COF$	COF_2	0.0

TAB. V.7: Réactions de surface d'espèces oxygénées considérées dans le modèle de surface.

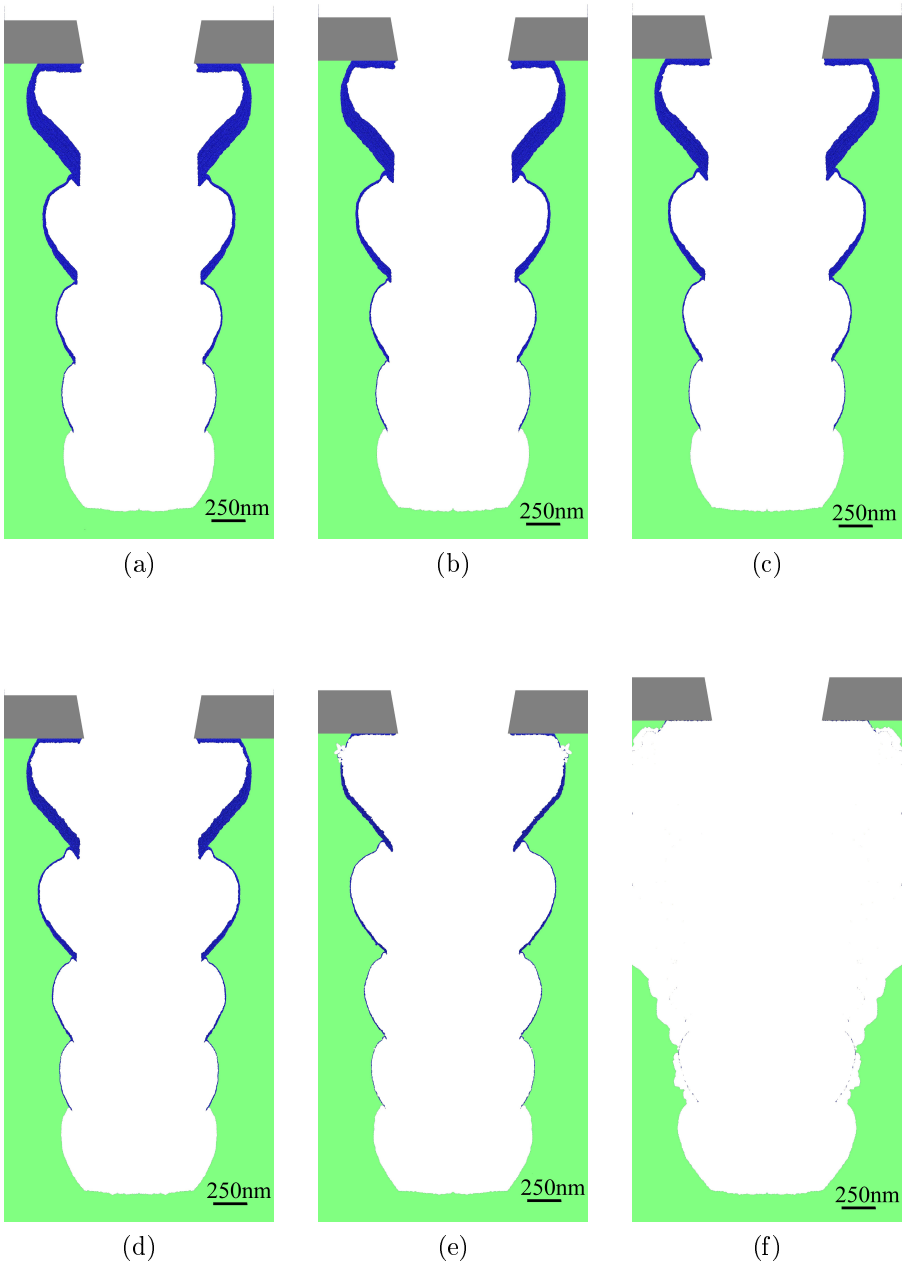
Ces figures nous montrent que même hors de la zone exposée au bombardement ionique, le flanc est sévèrement dégradé à $38\%O_2$. Toutefois, la forme du flanc présente une répétition de bowing, relativement proche dans la forme du phénomène de scalloping. Ceci nous montre que le bombardement ionique n'est pas le seul impliqué dans la gravure du polymère. Nous avons donc pris en compte l'oxygène comme agent de gravure du polymère et considéré de nouvelles réactions dans le modèle de surface, tableau V.7.

Une fois ces réactions (tableau V.7) ajoutées dans le modèle de surface, nous avons obtenu des profils qui montrent la même tendance que celle des images MEB (figure V.24).

Ces profils nous montrent que le comportement simulé de l'oxygène atomique envers les CF_x est cohérent avec les phénomènes qui ont lieu lors d'une gravure obtenue expérimentalement. En effet, la vitesse de gravure, le facteur de forme, le scalloping ne subissent des modifications qu'à partir de $30\%O_2$. Nous pouvons observer une petite morsure sous le polymère, constatée aussi sur l'image MEB correspondante (figure V.23(e)). Notre but ici était de montrer que les prémices des défauts sont visibles dès les premiers pulses de gravure et que la dégradation des flancs provient d'une succession de pulses de gravure/dépôt autant que des modifications des flux incidents en fonction du $\%O_2$. Les profils de gravure déterminés par la simulation ou par l'expérience ne sont pas strictement identiques dans les mêmes conditions. L'impact de la variation du $\%O_2$ sur l'évolution des profils de gravure est par contre similaire entre les profils fournis par le modèle et par l'imagerie MEB. Notre outil de simulation donne donc des résultats adéquats en matière d'évolution des profils de gravure en fonction des conditions opératoires, ici le $\%O_2$. Enfin nous pouvons prédire des conditions où les tranchées seront réellement dégradées et donc inexploitables.

3.4 Pulvérisation du polymère

L'un de nos premiers constats issu des analyses XPS (figure V.17) est que l'apparition du signal du Si nous montre que l'épaisseur de polymère diminue lorsque le $\%O_2$ augmente. Cette diminution peut provenir d'une diminution des flux de $CF_x(x = 1-3)$ durant les pulses de dépôt. Le flux de dépôt diminue avec l'augmentation du $\%O_2$ (tableau V.8).



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

FIG. V.24: Profils de gravure obtenus par le modèle de surface, Cas du 5e pulse, conditions V.5. (a) $0\%O_2$ (b) $5\%O_2$ (c) $10\%O_2$ (d) $20\%O_2$ (e) $30\%O_2$ (f) $38\%O_2$

$\%O_2$	Flux total de dépôt ($cm^{-2}s^{-1}$)
0	2.78×10^{18}
5	2.6×10^{18}
10	2.43×10^{18}
15	2.25×10^{18}
20	2.08×10^{18}
25	1.9×10^{18}
30	1.73×10^{18}
35	1.57×10^{18}
40	1.42×10^{18}
45	1.26×10^{18}
50	1.06×10^{18}

TAB. V.8: Flux total Γ_T de dépôt lors du pulse de C_4F_8/O_2. Γ_T=$\Gamma_{CF_3} + \Gamma_{CF_2} + \Gamma_{CF} + \Gamma_C$. Conditions V.5

Le flux de fluor atomique a une importance relative dans ce cas. En effet, il présente un maximum de $10^{17}cm^{-2}s^{-1}$ pour 50 $\%O_2$ (figure V.18). Or, durant le pulse de plasma de SF_6, ce flux vaut environ $10^{18}cm^{-2}s^{-1}$ et le polymère n'est pas attaqué sur les flancs. Nous pouvons donc supposer que ce flux n'a pas d'impact fort sur le polymère. Notre hypothèse ici consiste donc à exclure le fluor atomique des causes de cette diminution d'épaisseur. Deux hypothèses restent possibles, la première est que la cause de l'attaque du polymère est chimique par l'oxygène ou physique par le bombardement ionique. Nous avons vu que l'oxygène atomique grave le polymère et participe donc à la diminution de son épaisseur. Toutefois, nous observons aussi que cette gravure tend à être plus importante sur les flancs dans la zone exposée au bombardement ionique. Afin de compléter notre étude il est donc nécessaire d'étudier l'évolution du phénomène de pulvérisation en fonction du $\%O_2$.

La figure V.25 présente l'évolution de flux d'ions positifs en fonction du pourcentage d'O_2 dans le cas du plasma de dépôt de C_4F_8/O_2.

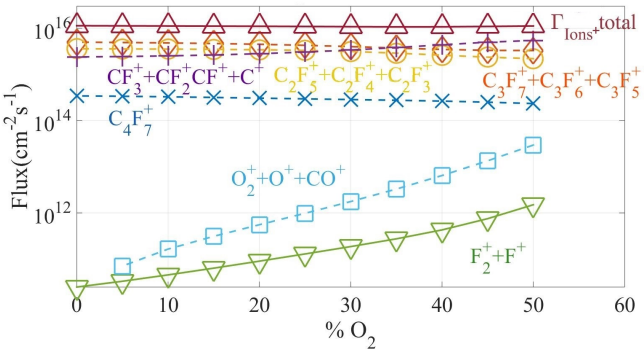


FIG. V.25: Flux incidents d'ions positifs calculés par le modèle cinétique du C_4F_8/O_2 pour un pourentage d'O_2 variable dans les conditions opératoires du tableau V.5.

Le flux d'ions total semble finalement assez stable. Cependant, sa composition

varie. Nous constatons une augmentation des flux d'ions légers, $CF_x^+(x = 0 - 3)$,F^+,F_2^+, O^+, O_2^+ et CO^+ alors que les flux d'ions lourds, $C_4F_7^+$, $C_3F_6^+$, $C_3F_5^+$, $C_2F_5^+$, $C_2F_4^+$, $C_2F_3^+$ diminuent. Or, l'énergie seuil de pulvérisation a tendance à décroître lorsque la masse de l'ion décroît (bien qu'elle croisse lorsque la masse de l'ion devient très faible, par exemple N^+,F^+ ou C^+ [6]). Bien que le flux total d'ions soit constant, nous changeons sa constitution, ce qui va conduire à augmenter la pulvérisation physique du polymère. Les distributions énergétiques des ions vont nous fournir d'autres informations et permettre de valider notre théorie (figure V.26).

Les $IEDF$ (figure V.26) ne subissent pas de variations significatives avec la variation du pourcentage d'O_2. Les distributions montrent un élargissement, cet élargissement conduit à augmenter le nombre d'ions avec une haute énergie, ainsi que le nombre d'ions avec une basse énergie. Toutefois si l'énergie de l'ion est inférieure à l'énergie seuil de pulvérisation du matériau, la pulvérisation n'aura théoriquement pas lieu. Augmenter le nombre d'ions à haute énergie conduit à augmenter le nombre d'ions avec une énergie supérieure à l'énergie seuil de pulvérisation du matériau. Les énergies seuils dépendent de l'ion incident, du matériau et de l'état de surface. Nous avons pu observer qu'une diminution de la tension d'autopolarisation à $40V$ suffit à dégrader considérablement les profils. Une augmentation du nombre d'ions à forte énergie va donc, au contraire, favoriser la gravure du polymère et améliorer les profils de gravure de prime abord. Pour compléter cette affirmation d'une meilleure gravure du polymère à forts pourcentages d'O_2, il est nécessaire d'utiliser le modèle de surface. Il présente l'avantage de pouvoir connaître l'épaisseur du polymère déposé à chaque pulse en tout point de la tranchée. Nous pouvons donc observer si lors du pulse de C_4F_8/O_2, l'épaisseur du polymère déposé sur le masque, sur le flanc et au fond de la tranchée présente des différences importantes (figure V.27). Nous pouvons voir que l'épaisseur du polymère est au final plus faible sur les flancs que sur le fond. Le dépôt n'est donc pas homogène, ce qui correspond au fait que le dépôt sur le masque va diminuer l'ouverture de la tranchée et augmenter l'épaisseur du masque en quelque sorte.

Ceci explique donc pourquoi le dépôt est systématiquement plus fin sur les flancs que sur le masque. D'autre part nous pouvons constater une diminution significative de l'épaisseur de polymère déposé avec le pourcentage d'O_2. Ceci correspond bien aux observations réalisées précédemment. En particulier, nous voyons une meilleure efficacité de la pulvérisation. En effet, nous pouvons constater que l'épaisseur du polymère sur les flancs diminue mais la diminution est moins importante que sur le masque.

3.5 Conclusion

L'ajout d'O_2 au plasma de C_4F_8 est intéressant si l'on souhaite diminuer de façon sensible l'épaisseur du polymère, sur les flancs comme sur le masque. Toutefois, nous ne voyons pas d'augmentation de la vitesse de gravure en dessous d'un certain pourcentage d'O_2, mais dans ce cas la protection des flancs par le polymère est moins efficace. Cette perte d'efficacité engendre un phénomène de bowing sur le profil de gravure. De plus, passé un certain $\%O_2$, de nouvelles augmentations de ce pourcentage favorisent les processus de gravure au lieu des processus de dépôt lors du

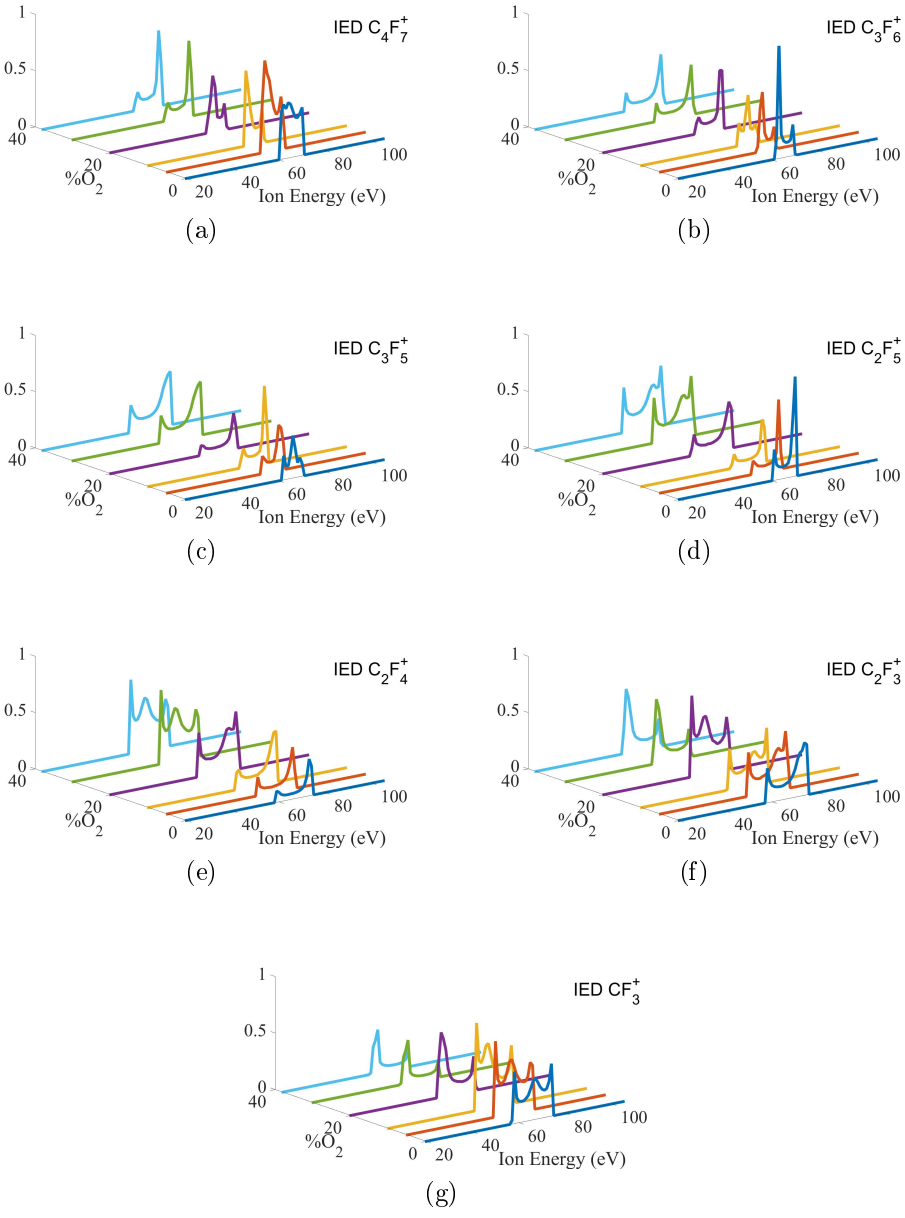


FIG. V.26: Fonctions de distribution énergétique des ions positif pour un $\%O_2$ variable dans un plasma de C_4F_8/O_2. (a) $C_4F_7^+$, (b) $C_3F_6^+$, (c) $C_3F_5^+$, (d) $C_2F_5^+$, (e) $C_2F_4^+$, (f) $C_2F_3^+$ et (g) CF_3^+. Conditions autres V.1.

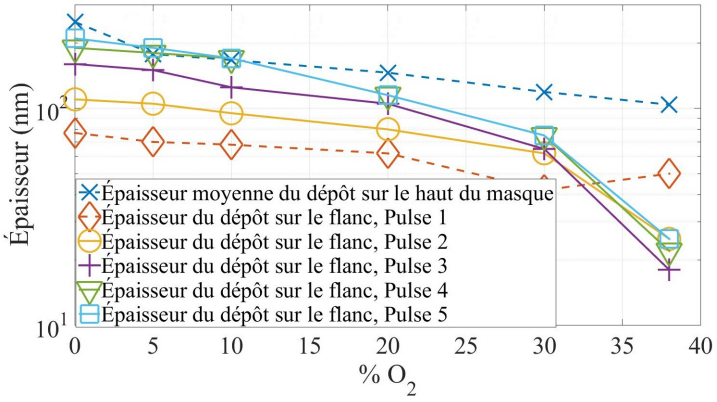


FIG. V.27: Évolution de l'épaisseur du polymère selon la zone considérée et le temps dans les conditions opératoires du tableau V.5..

pulse de plasma de C_4F_8/O_2. Rappelons que le mélange C_4F_8/O_2 a été d'abord utilisé pour graver le SiO_2, matériau pouvant servir comme masque en microélectronique. Il serait intéressant d'approfondir l'étude sur le rôle de l'O_2, pour plusieurs raisons :

- la diminution de l'épaisseur du polymère déposé permet de mieux respecter des exigences de conformité de dépôt ;

- l'évolution des flux incidents d'ions et de $CF_x(x = 1 - 3)$ en fonction du $\%O_2$ est assez faible, ce qui permet de réutiliser des conditions opératoires connues ;

- l'évolution de ces flux incidents, bien que légère, permet de trouver des conditions optimales pour le retrait du polymère après gravure ;

Le modèle de surface montre tout son intérêt pour l'évolution temporelle et nous montre que des flux incidents considérés optimaux peuvent engendrer au cours du temps une gravure du polymère sur les flancs et l'apparition d'un phénomène de bowing sur les profils de gravure. Ceci à cause du grand nombre de pulses de gravure et de dépôt auquel sera soumise la surface.

4 Conclusion

L'approche multiéchelle permet une étude complète de la gravure par procédé Bosch. Chaque étape du modèle fournit des résultats qui peuvent appuyer ou construire une analyse. D'un point de vue expérimental, il est très délicat d'obtenir des valeurs absolues de densité et de flux d'espèces pour des plasmas aussi instables que le SF_6 et le C_4F_8. C'est pourquoi le modèle cinétique présente l'avantage de fournir des valeurs absolues ainsi que des tendances. Une première étape d'analyse est donc d'étudier les résultats de ce modèle. Par la suite, les tendances fournies par le modèle de gaine apportent des informations complémentaires spécifiquement dédiées aux interactions des ions positifs avec la surface. Nos résultats ont montré le rôle primordial du bombardement ionique dans la gravure du polymère. La tension d'autopolarisation est un paramètre important pour la gravure du polymère. En effet, sa diminution dégrade fortement les profils des tranchées et son augmentation n'augmente que légèrement la vitesse de gravure du silicium.

L'augmentation de la puissance, qui favorise la production de fluor et d'ions positifs pour les plasma de C_4F_8/O_2 est indiquée pour augmenter la vitesse de gravure du silicium. Dans ce cas, les phénomènes de bowing et d'undercut vont aussi augmenter, ce qui va augmenter la rugosité sur les flancs de la tranchée. L'uniformité du dépôt est par contre meilleure dans ce cas, avec une augmentation de l'épaisseur du polymère.

Nous avons aussi fait varier la pression, pour les pulses de SF_6 et de C_4F_8. L'augmentation de la pression pour le C_4F_8 augmente le flux de CF_x, donc l'épaisseur du polymère d'une part et d'autre part, diminue les flux d'ions positifs et de fluor atomique pour le SF_6. La conjugaison de ces deux phénomènes est préjudiciable aux gravures par procédé Bosch, car ils vont diminuer la vitesse de gravure du silicium et du polymère. La pression de travail est, pour ces raisons, le paramètre le plus sensible.

Le temps de pulse est un paramètre utile mais une augmentation du temps de pulse de SF_6 augmente la rugosité sur les flancs (donc la gravure latérale du silicium) sans augmenter de façon significative la vitesse de gravure verticale du silicium. L'uniformité, la continuité du dépôt de polymère sur les flancs n'est pas ou peu impactée par l'augmentation du temps de pulse de SF_6. Nous pouvons conclure que le rapport idéal de temps de pulse de SF_6 et de C_4F_8 doit être proche de 1 pour obtenir des profils de gravure optimaux pour la gamme de flux étudiés.

Enfin, le pourcentage d'O_2 durant le pulse de C_4F_8/O_2 a un impact léger sur les profils de gravure pour de faibles pourcentages. Toutefois nous pouvons souligner que l'oxygène atomique favorise la gravure chimique du polymère. La faible sensibilité des gravures au $\%O_2$ dans le plasma de C_4F_8/O_2 peut alors servir comme paramètre de réglage fin pour diminuer l'épaisseur du polymère sur les flancs de la tranchée et assurer une meilleur continuité du dépôt le long des flancs.

Pour optimiser un procédé de gravure par procédé Bosch, il faut donc :

- favoriser les fortes puissances ;
- travailler à faible pression pour le pulse de SF_6 ;
- prendre une tension d'autopolarisation comprise entre 60 et $80V$;

- utiliser des temps de pulse proches pour le pulse de plasma de SF_6 et celui de C_4F_8 ;

- faire varier le pourcentage d'O_2 dans le plasma de C_4F_8/O_2 pour modifier plus finement les profils de gravure.

Le résultat de notre étude a permis de dresser un nouvel ensemble de conditions opératoires pour lesquelles la gravure par procédé Bosch sera améliorée. Ces conclusions proviennent à la fois de nos observations expérimentales et des résultats de notre simulateur.

Notre simulateur a montré lors de cette étude plusieurs capacités :

- une capacité de reproduction des résultats expérimentaux. En particulier, sur l'évolution des profils de gravure (images MEB et profils obtenus par le modèle de surface) et de la composition chimique du polymère en fonction des conditions opératoires;

- une capacité d'explication des résultats expérimentaux. Les flux d'espèces déterminés par le modèle cinétique, les distributions fournies par le modèle de gaine et les profils et compositions en supersites du modèle de surface ont permis d'approfondir notre connaissance du procédé Bosch;

- une capacité de prédiction. Une fois les deux points précédents démontrés, nous pouvons affirmer que notre modèle est capable de reproduire et d'expliquer l'évolution des gravures par procédé Bosch dans certaines conditions opératoires. Notre outil constitue donc une source fiable pour l'étude de la gravure par procédé Bosch. Ceci implique que les résultats des simulations dans des conditions opératoires différentes de celles présentées ici peuvent être considérés comme une bonne indication du résultat d'une gravure par procédé Bosch dans un réacteur ICP.

Bibliographie

[1] C. B. Labelle, V. M. Donnelly, G. R. Bogart, R. L. Opila, and A. Kornblit, Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films **22**, 2500 (2004).

[2] P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Third Edition: Science, Applications and Technology* (William Andrew, 2010), 3rd ed., ISBN 978-0815520313.

[3] A. Hossinger, Z. Djuric, and A. Babayan, Simulation of Semiconductor Processes and Devices **12**, 53 (2007).

[4] M. A. Hartney, H. D. W., and D. S. Soane, J. Vac. Sci. Technol. B **7**, 1 (1989).

[5] C. Vallée, A. Granier, K. Aumeilea, C. Cardinaud, A. Goullet, N. Coulomb, and G. Turban, Appl. Surf. Sci. **138-139**, 57 (2000).

[6] R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment* (2007), ISBN 978-3-540-44500-5.

Conclusion et perspectives

Le procédé Bosch est un procédé de gravure par plasma largement utilisé dans l'industrie, en particulier à STMicroelectronics Tours. Afin de développer la connaissance des phénomènes physico-chimique qui ont lieu durant cette gravure, une collaboratrion a été mise en place avec l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Cette collaboration a pour objectif le perfectionnement d'un simulateur de gravure, qui est capable de fournir l'évolution spatio-temporelle des motifs créés dans le silicium en fonction des conditions opératoires d'un réacteur ICP. Le modèle développé permet alors d'obtenir des informations difficilement accessibles expérimentalement, telles que les flux d'espèces en surface du substrat, la composition chimique et l'épaisseur du polymère le long des flancs de la tranchée. Le modèle a été initialement développé lors de la thèse d'Amand Pateau et, durant cette thèse, nous avons amélioré et enrichi ce modèle initial. De plus, des campagnes expérimentales ont été menées afin de calibrer cet outil de simulation.

Le simulateur développé s'appuie sur l'utilisation d'une approche multi-échelle où les résultats des modèles cinétiques et de gaine sont utilisés comme données d'entrée du modèle de surface. Les modèles cinétiques du $SF_6/O_2/Ar$ et du C_4F_8/O_2 sont basés sur la résolution d'un système d'équations qui comprend les bilans de masse, la condition de neutralité et le bilan de puissance. Ces modèles calculent aussi bien les densités d'espèces que la température électronique, moyennées sur la géométrie du réacteur, dans le cas de plasma de gravure (SF_6/O_2) et de dépôt (C_4F_8/O_2). Cette approche suppose aussi que les phases transitoires entre ces deux plasmas sont négligeables. De par l'importance fondamentale du bombardement ionique lors d'une gravure par procédé Bosch, il est nécessaire de tenir compte de l'impact du transport des ions dans la gaine aussi bien dans les phases de gravure que de dépôt. Nous considérons dans ce cadre deux modèles de gaine différents adaptés à chaque plasma. Pour le $SF_6/O_2/Ar$ et le C_4F_8/O_2, nous simulons donc le transport des ions positifs, dont les flux sont majoritaires dans le flux total d'ions positifs, à l'aide d'une approche de type Monte-Carlo. Ces modèles déterminent les fonctions de distribution énergétiques des ions, ou $IEDF$, pour différents angles d'incidence. Ces fonctions de distribution sont injectées comme des paramètres d'entrée au modèle de surface. Le modèle de surface est un modèle cellulaire, basé sur une approche mésoscopique, qui utilise un algorithme de type Monte-Carlo. Les flux d'espèces fournis par le modèle cinétique et les $IEDF$ déterminés par le modèle de gaine sont utilisés pour résoudre les interactions entre les espèces du plasma et la surface du substrat. Cette approche n'est pas auto-cohérente, les résultats déterminés par les modèles de gaine et de surface n'ont pas d'influence sur les simulations des modèles cinétiques.

Les différents modèles ont été améliorés lors de cette étude, par rapport à ceux développés lors de la thèse précédente, en particulier le modèle cinétique du C_4F_8/O_2 et le modèle de surface. Ces modifications avaient pour but de calibrer les différents modèles, par la prise en compte de nouveaux phénomènes, le réglage des paramètres numériques ou le nouveau calcul des coefficients cinétiques. Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude bibliographique pour appréhender le travail à effectuer sur le simulateur. Cette étude nous a permis de confirmer la validité de nos choix en matière d'approches de simulation. De plus, il est ressorti que les différents modèles développés sont parmis les outils les plus performants actuellement utlisés pour la simulation de la gravure par procédé Bosch. Par la suite deux campagnes expérimentales ont été menées, une première à STMicroelectronics Tours dédiée à l'évolution des motifs gravés en fonction de conditions opératoires et une seconde à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel qui visait à étudier l'évolution des paramètres d'un plasma de C_4F_8/O_2 en fonction des conditions opératoires. La comparaison des résultats de ces études et des résultats de notre simulateur a contribué à la calibration de notre outil et nous a permis d'explorer en profondeur les phénomènes physiques inhérents à une gravure par plasma.

Le plasma de C_4F_8/O_2 a été assez peu étudié dans les conditions du procédé Bosch, aussi bien sur le plan expérimental que de simulation. La littérature à ce sujet est moins riche que celle qui concerne le SF_6 ou l'O_2. Ceci justifie l'effort consacré à l'étude du plasma de C_4F_8/O_2, à l'aide de mesures de sonde de Langmuir et de spectroscopie d'émission optique. Cette étude nous a permis de montrer que l'augmentation de la puissance favorise dans un premier temps la production de $CF_x(x = 1-3)$, qui sont les espèces majoritaires qui composent le polymère servant à la passivation des flancs. Dans un second temps, la production de carbone et de fluor atomique est favorisée par la dissociation des $CF_x(x = 1-3)$ produits depuis la dissociation de C_4F_8. Cette transition est alors caractérisée par une forte hausse de la densité électronique, qui est de l'ordre de grandeur de la densité totale des ions positifs. La densité totale d'ions positifs augmente alors de façon importante en conséquence de cette hausse de la densité électronique. Nous avons aussi pu montrer que, sous certaines conditions, l'ajout d'O_2 au C_4F_8 favorise la dissociation et l'ionisation des espèces présentes dans ce plasma. Nous avons pu constater l'intérêt de la simulation plasma, en particulier sur l'évolution des paramètres électriques qui sont difficiles à déterminer pour un plasma électronégatif. Par exemple, l'évolution des taux d'ionisation à l'aide du modèle fournit des informations détaillées utiles pour l'analyse de l'évolution de la température électronique. La comparaison des densités d'ions positifs et d'ions négatifs, ainsi que de la densité électronique, donne des informations poussées sur les processus d'ionisation et d'attachement électronique. De plus, les résultats déterminés par ce modèle cinétique nous ont permis de comprendre et de fournir une première estimation de l'évolution d'une gravure par procédé Bosch en fonction des conditions opératoires.

D'autre part, les principaux résultats que nous souhaitons déterminer concernent les motifs gravés dans le silicium, en particulier leurs évolutions sous l'effet de la puissance, de la pression, du débit. La réalisation de gravures dans un réacteur ICP présent à STMicroelectronics Tours consitue donc une phase importante de l'étape

de calibration. La comparaison d'images MEB et d'analyses XPS des gravures réalisées avec les résultats du modèle de surface nous a permis de comprendre plus en détail les mécanismes d'une gravure par procédé Bosch. De plus, les quelques paramètres cinétiques inclus dans le modèle ont pu ainsi être calibrés à l'aide d'informations sur la vitesse de gravure et la composition chimique du polymère notamment. En particulier, un développement important a été effectué sur les effets du bombardement ionique. Ceci nous a permis d'expliquer pourquoi la diminution du bias ou l'augmentation de la pression peut conduire à une forte dégradation des motifs de gravure obtenus. L'observation des résultats du modèle de gaine nous a apporté des informations sur l'impact de la traversée de la gaine par les ions sur la pulvérisation des sites de surface du matériau. Dans ce cadre, l'impact du $\%O_2$ dans un plasma de C_4F_8/O_2, à la fois au niveau des flux incidents du plasma, au niveau des paramètres géométriques des motifs gravés et de la composition chimique du polymère a été étudié. Nous avons ainsi pu démontrer l'influence de l'oxygène atomique sur la gravure par voie chimique du polymère de passivation, l'augmentation du bombardement ionique et les faibles variations de la composition chimique du polymère.
Ces études ont montré la capacité d'explication et de reproduction de notre simulateur. Les tendances observées sur les flux d'espèces calculés par le modèle cinétique, les distributions déterminées par le modèle de gaine ont contribué à expliquer l'évolution des motifs gravés en fonction des conditions opératoires. Ces résultats ont aussi permis de développer le modèle de surface, en améliorant notre connaissance des interactions physico-chimiques entre les espèces issues du plasma et les atomes de surface. Cette campagne de calibration a donc démontré la capacité de notre modèle à déterminer le résultat d'une gravure par procédé Bosch sous certaines conditions. Nous pouvons donc estimer que le simulateur de gravure que nous avons développé au sein de l'équipe PCM en partenariat avec STMicroelectronics Tours présente des résultats très encourageants. Les résultats du modèle de surface obtenus lors de cette étude démontre que notre simulateur est un outil très intéressant pour obtenir une première estimation du résultat d'une gravure par procédé Bosch. Dans ce sens, le simulateur présente une capacité prédictive sur l'évolution des motifs gravés par procédé Bosch.

D'autres études expérimentales et de simulation sont encore nécessaires pour s'approcher davantage des aspects prédictifs à tous les niveaux de l'approche multi-échelle. En effet, s'agissant des modèles cinétiques des plasmas de gravure et de dépôt, des études paramétriques sur les effets de certains paramètres cinétiques et de surface comme les principaux coefficients de réaction par impact électronique, les coefficients de disparition des radicaux à la surface, sont nécessaires pour reproduire avec fidélité les résultats de simulation en conformité avec ceux de l'expérience sur une large gamme de conditions opératoires.

Il est aussi intéressant de remplacer l'approche semi-empirique du modèle de gaine par une approche plus auto-cohérente en remplaçant le profil semi-empirique du champ électrique par un modèle basé sur la résolution de l'équation de Poisson à chaque pas d'intégration afin de mieux prédire les $IEDFs$. Ceci ne pourrait pas se faire sans un coût important au niveau du temps de calcul qui deviendrait plus important.

L'approche cellulaire que nous avons développée reste la technique la mieux placée pour modéliser des phénomènes de surface aussi complexes comme dans le cas du procédé Bosch. Cependant, une telle technique souffre d'un temps de calcul exorbitant pour la simulation d'une gravure par procédé Bosch de plusieurs minutes. Il est donc important de se pencher sur le développement de nouveaux algorithmes permettant de réduire les temps de calcul. La parallélisation du modèle de surface pourrait être une bonne alternative.

Enfin, la convivialité de notre simulateur n'a pas été oubliée. Un travail d'ingénierie de logiciel pour rendre le simulateur plus convivial a été effectué en collaboration avec des stagiares de la filière EEA de l'université de Nantes. Cette interface pourrait être améliorée pour satisfaire davantage les besoins des utilisateurs concernant l'exploitation et le dépouillement des résultats issus des différents modules du simulateur.

Annexe

Cette annexe présente les coefficients de réaction du schéma réactionnel de $SF_6/O_2/Ar$ qui n'ont pas été modifés depuis la thèse d'Amand Pateau [1].

Le tableau réactionnel du plasma d'argon (tableau V.12) n'a pas été modifié depuis [14] et est toujours identique à celui utilisé par Lee et Liebermann [9]. Les réactions d'interaction argon/oxygène sont tirées de cette même référence.

Enfin, les réactions mixtes de recombinaison des neutres SF_x/O_y (tableau V.13) sont issues du modèle global de SF_6/O_2 développé par Ryan et Plumb [4].

TAB. V.9: Schéma réactionnel du plasma de SF_6 : Réactions d'attachement et détachement électronique, recombinaisons neutre/neutre, ion/neutre et ion/ion, collisions élastiques et excitations.

Reaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	ref
Réactions d'attachement et détachement électronique			
R_{29} : $e + SF_6 \rightarrow SF_6^-$	0	$k_{29} = 2.45 \times 10^{-10}/Te^{1.49} cm^3.s^{-1}$	[2]
R_{30} : $e + SF_6 \rightarrow SF_5^- + F$	0.1	$k_{30} = 2.02 \times 10^{-11}/Te^{1.46} cm^3.s^{-1}$	[2]
R_{31} : $e + SF_6 \rightarrow SF_4^- + 2F$	5.4	$k_{31} = 3.9 \times 10^{-12} e^{0.45Te - 0.04Te^2} cm^3.s^{-1}$	[2]
R_{32} : $e + SF_6 \rightarrow SF_3^- + 3F$	11.2	$k_{32} = 1.2 \times 10^{-13} e^{0.7Te - 0.05Te^2} cm^3.s^{-1}$	[2]
R_{33} : $e + SF_6 \rightarrow SF_2^- + 4F$	12	$k_{33} = 5.4 \times 10^{-15} e^{0.77Te - 0.05Te^2} cm^3.s^{-1}$	[2]
R_{34} : $e + SF_6 \rightarrow F^- + SF_5$	2.9	$k_{34} = 2.45 \times 10^{-9}/Te^{0.75} cm^3.s^{-1}$	[2]
R_{35} : $e + SF_6 \rightarrow F^- + SF_4 + F$	5.4	$k_{35} = 3.4 \times 10^{-11} e^{0.46Te - 0.04Te^2} cm^3.s^{-1}$	[2]
R_{36} : $e + SF_6 \rightarrow F_2^- + SF_4$	5.4	$k_{36} = 2.2 \times 10^{-13} e^{0.71Te - 0.05Te^2} cm^3.s^{-1}$	[2]
R_{37} : $e + F_2 \rightarrow F^- + F$	0	$k_{37} = 3.05 \times 10^{-9}/Te^{0.87} cm^3.s^{-1}$	[3]
R_{38} : $X^- + Y \rightarrow X + Y + e$ [a]		$k_{38} = 5.27 \times 10^{-14} cm^3.s^{-1}$	[2]
Recombinaisons neutre/neutre			
R_{39} : $S + F \rightarrow SF$		$k_{39} = 2.0 \times 10^{-16} cm^3.s^{-1}$	[4]
R_{40} : $SF + F \rightarrow SF_2$		$k_{40} = 2.9 \times 10^{-14} cm^3.s^{-1}$	[4]
R_{41} : $SF_2 + F \rightarrow SF_3$		$k_{41} = 2.6 \times 10^{-12} cm^3.s^{-1}$	[4]
R_{42} : $SF_3 + F \rightarrow SF_4$		$k_{42} = 1.6 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[4]
R_{43} : $SF_4 + F \rightarrow SF_5$		$k_{43} = 1.7 \times 10^{-12} cm^3.s^{-1}$	[4]
R_{44} : $SF_5 + F \rightarrow SF_6$		$k_{44} = 1.0 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[4]
R_{45} : $SF + SF \rightarrow S + SF_2$		$k_{45} = 2.5 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[4]
R_{46} : $SF_3 + SF_3 \rightarrow SF_2 + SF_4$		$k_{46} = 2.5 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[4]
R_{47} : $SF_5 + SF_5 \rightarrow SF_4 + SF_6$		$k_{47} = 2.5 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[4]
R_{48} : $SF_x + F_2 \rightarrow SF_{x+1} + F$; $x = (0,5)$		$k_{48} = 7.0 \times 10^{-15} cm^3.s^{-1}$	[5]
Réactions Ion/neutre			
R_{49} : $SF_5^+ + SF_6 \rightarrow SF_3^+ + SF_6 + F_2$		$k_{49} = 6.0 \times 10^{-12} cm^3.s^{-1}$	[6]
Recombinaisons ion/ion			
R_{50} : $X^+ + Y^- \rightarrow X + Y$ [b]		$k_{50} = 1.0 \times 10^{-7} cm^3.s^{-1}$	[5,7]
Collisions élastiques et excitations			
R_{51} : $e + SF_x \rightarrow SF_x + e$; $x = (0,6)$	0	$k_{51} = 2.8 \times 10^{-7} e^{\frac{-1.5}{Te}} cm^3.s^{-1}$	[2]
R_{52} : $e + SF_6 \rightarrow SF_6(vib) + e$	0.09	$k_{52} = 7.9 \times 10^{-8} e^{-0.1Te + 0.002Te^2} cm^3.s^{-1}$	[2]
R_{53} : $e + F \rightarrow F + e$	0	$k_{53} = 1.1 \times 10^{-7} e^{\frac{-1.93}{Te}} cm^3.s^{-1}$	[3,8]
R_{54} : $e + F_2 \rightarrow F_2 + e$	0	$k_{54} = 2.5 \times 10^{-7} e^{\frac{-0.5}{Te}} cm^3.s^{-1}$	[3,8]
R_{55} : $e + F_2 \rightarrow F_2(vib) + e$	0.11	$k_{55} = 1.8 \times 10^{-10} Te^{-1.72} e^{\frac{-1.55}{Te}} cm^3.s^{-1}$	[3,8]

[a] X = SF_6,SF_5,SF_4,SF_3,SF_2,F or F_2 and Y = SF_6,SF_5,SF_4,SF_3,SF_2,SF,S,F or F_2

[b] X = SF_5,SF_4,SF_3,SF_2,SF,S,F or F_2 and Y = SF_6,SF_5,SF_4,SF_3,SF_2,F or F_2

TAB. V.10: Schéma réactionnel du plasma de SF_6 : réactions à la surface.

Reaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	ref
Réactions à la surface			
R_{56} : $SF_5^+ + wall \rightarrow SF_5$		$k_{56} = 2\mu_{B,SF_5^+}\left(\frac{h_L}{L}+\frac{h_R}{R}\right)s^{-1}$	[9]
R_{57} : $SF_4^+ + wall \rightarrow SF_4$		$k_{57} = 2\mu_{B,SF_4^+}\left(\frac{h_L}{L}+\frac{h_R}{R}\right)s^{-1}$	[9]
R_{58} : $SF_3^+ + wall \rightarrow SF_3$		$k_{58} = 2\mu_{B,SF_3^+}\left(\frac{h_L}{L}+\frac{h_R}{R}\right)s^{-1}$	[9]
R_{59} : $SF_2^+ + wall \rightarrow SF_2$		$k_{59} = 2\mu_{B,SF_2^+}\left(\frac{h_L}{L}+\frac{h_R}{R}\right)s^{-1}$	[9]
R_{60} : $SF^+ + wall \rightarrow SF$		$k_{60} = 2\mu_{B,SF^+}\left(\frac{h_L}{L}+\frac{h_R}{R}\right)s^{-1}$	[9]
R_{61} : $S^+ + wall \rightarrow S$		$k_{61} = 2\mu_{B,S^+}\left(\frac{h_L}{L}+\frac{h_R}{R}\right)s^{-1}$	[9]
R_{62} : $F^+ + wall \rightarrow F$		$k_{62} = 2\mu_{B,F^+}\left(\frac{h_L}{L}+\frac{h_R}{R}\right)s^{-1}$	[9]
R_{63} : $F_2^+ + wall \rightarrow F_2$		$k_{63} = 2\mu_{B,F_2^+}\left(\frac{h_L}{L}+\frac{h_R}{R}\right)s^{-1}$	[9]
R_{64} : $SF_5 + wall \rightarrow$		$k_{64} = \frac{D}{\Lambda^2}s^{-1}$	[10]
R_{65} : $SF_3 + wall \rightarrow$		$k_{65} = \frac{D}{\Lambda^2}s^{-1}$	[10]
R_{66} : $SF + wall \rightarrow$		$k_{66} = \frac{D}{\Lambda^2}s^{-1}$	[10]
R_{67} : $S + wall \rightarrow$		$k_{67} = \frac{D}{\Lambda^2}s^{-1}$	[10]
R_{68} : $F + wall \rightarrow 1/2F_2$		$k_{68} = \frac{D}{\Lambda^2}s^{-1}$	[10]

TAB. V.11: Schéma réactionnel de l'O_2.

Reaction	Énergie seuil (eV)	coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	ref
Schéma réactionnel de l'O_2			
R_{69} : $e + O_2 \rightarrow 2O(3p)$	6.4	$k_{69} = 4.23 \times 10^{-9} exp(-5.56/Te)$	[8, 11]
R_{70} : $e + O_2 \rightarrow O(3p) + O(1d) + e$	8.57	$k_{70} = 5.0 \times 10^{-8} exp(-8.4/Te)$	[8, 11]
R_{71} : $e + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$	12.06	$k_{71} = 9.0 \times 10^{-10} Te^2 exp(-12.6/Te)$	[9]
R_{72} : $e + O_2 \rightarrow O(3p) + O^+ + e$	18.7	$k_{72} = 5.3 \times 10^{-10} Te^{0.9} exp(-20/Te)$	[12, 13]
R_{73} : $e + O_2 \rightarrow O^- + O^+ + e$	17	$k_{73} = 7.1 \times 10^{-11} Te^{0.5} exp(-17/Te)$	[12, 13]
R_{74} : $e + O_2 \rightarrow O(3p) + O^-$	4.5	$k_{74} = 8.8 \times 10^{-11} exp(-4.4/Te)$	[8, 13]
R_{75} : $e + O(3p) \rightarrow O(1d) + e$	1.96	$k_{75} = 4.47 \times 10^{-9} exp(-2.286/Te)$	[9]
R_{76} : $e + O(3p) \rightarrow O^+ + 2e$	13.62	$k_{76} = 9.0 \times 10^{-9} Te^{0.7} exp(-13.6/Te)$	[8, 13]
R_{77} : $e + O(1d) \rightarrow O^+ + 2e$	11.65	$k_{77} = 9.0 \times 10^{-9} Te^{0.7} exp(-11.6/T_e)$	[9]
R_{78} : $e + O_2^+ \rightarrow 2O(3p)$	0	$k_{78} = 5.2 \times 10^{-9}/Te$	[12]
R_{79} : $e + O^- \rightarrow O(3p) + 2e$	5.5	$k_{79} = 2.0 \times 10^{-7} exp(-5.5/Te)$	[8, 11]
R_{80} : $O(1d) + O_2 \rightarrow O(3p) + O_2$		$k_{80} = 4.11 \times 10^{-11}$	[8]
R_{81} : $O(1d) + O(3p) \rightarrow 2O(3p)$		$k_{81} = 8.1 \times 10^{-12}$	[9]
R_{82} : $O^+ + O_2 \rightarrow O(3p) + O_2^+$		$k_{82} = 2.0 \times 10^{-11}$	[12]
R_{83} : $O + O^- \rightarrow O_2 + e$		$k_{83} = 3.0 \times 10^{-10}$	[12, 13]
R_{84} : $O^- + O_2^+ \rightarrow O(3p) + O_2$		$k_{84} = 1.5 \times 10^{-7}$	[9]
R_{85} : $O^- + O^+ \rightarrow 2O(3p)$		$k_{85} = 2.5 \times 10^{-7}$	[8]
R_{86} : $O(1d) + wall \rightarrow O(3p)$		$k_{86} = \frac{D}{\Lambda^2}s^{-1}$	[10]
R_{87} : $O^+ + wall \rightarrow O(3p)$		$k_{87} = 2\mu_{B,O^+}\left(\frac{h_L}{L}+\frac{h_R}{R}\right)s^{-1}$	[9]
R_{88} : $O_2^+ + wall \rightarrow O_2$		$k_{88} = 2\mu_{B,O_2^+}\left(\frac{h_L}{L}+\frac{h_R}{R}\right)s^{-1}$	[9]
R_{89} : $O(3p) + wall \rightarrow 1/2O_2$		$k_{89} = \frac{D}{\Lambda^2}s^{-1}$	[10]
R_{90} : $O(1d) + wall \rightarrow 1/2O_2$		$k_{90} = \frac{D}{\Lambda^2}s^{-1}$	[10]
R_{91} : $e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(a1\delta g) + e$	0.977	$k_{91} = 1.37 \times 10^{-9} exp(-2.14/Te)$	[12]
R_{92} : $e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(b1\sigma g+) + e$	1.627	$k_{92} = 3.24 \times 10^{-10} exp(-2.218/Te)$	[12]
R_{93} : $e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(ex1) + e$	4.5	$k_{93} = 1.07 \times 10^{-9} exp(-3.43/Te)$	[12]
R_{94} : $e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(1dis) + e$	6.0	$k_{94} = 3.73 \times 10^{-9} exp(-4.9/Te)$	[12]
R_{95} : $e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(2dis) + e$	8.4	$k_{95} = 3.91 \times 10^{-8} exp(-8.29/Te)$	[12]
R_{96} : $e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(3dis) + e$	9.97	$k_{96} = 1.92 \times 10^{-10} exp(-11.48/Te)$	[12]
R_{97} : $e + O_2(x3\sigma g-) \rightarrow O_2(ex2) + e$	14.7	$k_{97} = 1.13 \times 10^{-9} exp(-18.35/Te)$	[12]
R_{98} : $e + O_2(v = 0) \rightarrow O_2(v = 1) + e$	0.19	$k_{98} = 2.8 \times 10^{-9} exp(-3.72/Te)$	[12]
R_{99} : $e + O_2(v = 0) \rightarrow O_2(v = 2) + e$	0.38	$k_{99} = 1.28 \times 10^{-9} exp(-3.67/Te)$	[12]
R_{100} : $e + O(3p) \rightarrow O(1s) + e$	4.18	$k_{100} = 4.54 \times 10^{-9} exp(-4.49/Te)$	[12]
R_{101} : $e + O(3p) \rightarrow O(3s0) + e$	9.4	$k_{101} = 9.67 \times 10^{-10} exp(-9.97/Te)$	[12]
R_{102} : $e + O(3p) \rightarrow O(5s0) + e$	9.51	$k_{102} = 9.67 \times 10^{-10} exp(-9.75/Te)$	[12]
R_{103} : $e + O(3p) \rightarrow Oh + e$	12.0	$k_{103} = 4.31 \times 10^{-8} exp(-18.6/Te)$	[12]
R_{104} : $e + O(3p) \rightarrow O(3p0) + e$	15.65	$k_{104} = 4.54 \times 10^{-9} exp(-17.34/Te)$	[12]

TAB. V.12: Schéma réactionnel de l'Ar et réactions mutuelles Ar/O_2.

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

[a] Ar^* represents the mestastable species of Ar

TAB. V.13: Réactions mutuelles SF_6/O_2. [a]$O(3p)$ ou $O(1d)$.

Reaction	Énergie seuil (eV)	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref
R_{119} : $SF_3 + O^a \rightarrow SOF_2 + F$		$k_{119} = 2.0 \times 10^{-11}$	[4]
R_{120} : $SF_2 + O^a \rightarrow SOF + F$		$k_{120} = 1.1 \times 10^{-10}$	[4]
R_{121} : $SF + O^a \rightarrow SO + F$		$k_{121} = 1.7 \times 10^{-10}$	[4]
R_{122} : $SOF + O^a \rightarrow SO_2 + F$		$k_{122} = 7.9 \times 10^{-11}$	[4]
R_{123} : $SOF_3 + O^a \rightarrow SO_2F_2 + F$		$k_{123} = 5.0 \times 10^{-11}$	[4]
R_{124} : $SOF_3 + F \rightarrow SOF_4$		$k_{124} = 5.2 \times 10^{-14}$	[4]
R_{125} : $SOF_2 + F \rightarrow SOF_3$		$k_{125} = 5.2 \times 10^{-14}$	[4]
R_{126} : $SOF + F \rightarrow SOF_2$		$k_{126} = 1.0 \times 10^{-13}$	[4]
R_{127} : $SO + F \rightarrow SOF$		$k_{127} = 1.0 \times 10^{-14}$	[4]
R_{128} : $SO_2 + F \rightarrow SO_2F$		$k_{128} = 1.0 \times 10^{-13}$	[4]
R_{129} : $SO_2F + F \rightarrow SO_2F_2$		$k_{129} = 1.0 \times 10^{-11}$	[4]
R_{130} : $SO + O^a \rightarrow SO_2$		$k_{130} = 1.4 \times 10^{-13}$	[4]
R_{131} : $SOF_2 + O^a \rightarrow SO_2F_2$		$k_{131} = 1.0 \times 10^{-15}$	[4]
R_{132} : $SF_5 + O^a \rightarrow SOF_4 + F$		$k_{132} = 1.0 \times 10^{-12}$	[4]
R_{133} : $SF_4 + O^a \rightarrow SOF_4$		$k_{133} = 1.0 \times 10^{-14}$	[4]
R_{134} : $SF_3 + O^a \rightarrow SOF_3$		$k_{134} = 1.0 \times 10^{-10}$	[4]
R_{135} : $SF_2 + O^a \rightarrow SOF_2$		$k_{135} = 1.0 \times 10^{-10}$	[4]
R_{136} : $SF + O^a \rightarrow SOF$		$k_{136} = 1.0 \times 10^{-10}$	[4]
R_{137} : $SO_2F_2 + O^a \rightarrow SOF_2 + O_2$		$k_{137} = 1.0 \times 10^{-12}$	[4]
R_{138} : $SOF_4 \rightarrow SOF_3 + F$		$k_{138} = 1.0 \times 10^{-12}$	[4]

Bibliographie

[1] A. Pateau, *Simulation multi-échelle de la gravure profonde du silicium par procédé bosch* (2014).

[2] L. Christophorou and J. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data **29**, 267 (2000).

[3] W. Morgan, Plasma Chem. Plasma Process. **12**, 449 (1992).

[4] K. Ryan and I. Plumb, Plasma Chem. Plasma Process. **10**, 207 (1990).

[5] H. Anderson, J. Merson, and R. Light, IEEE Trans. Plasma. Sci. **14**, 156 (1986).

[6] Z. Talib and M. Saporoschenko, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **116**, 1 (1992).

[7] S. Rauf, W. J. Dauksher, S. B. Clemens, and K. H. Smith, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 1177 (2002).

[8] J. Gudmundsson, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 328 (2002).

[9] C. Lee and M. Lieberman, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 368 (1995).

[10] P. Chantry, J. Appl. Phys. **62**, 1141 (1987).

[11] M. W. Kiehlbauch and D. B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 660 (2003).

[12] J. Gudmundsson, A. Marakhtanov, K. Patel, V. Gopinath, and M. Lieberman, Journal of Physics D (Applied Physics) **33**, 1323 (2000).

[13] M. Lieberman and A. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, 2005), ISBN 9780471720010.

[14] L. Lallement, *Gravure en plasmas denses fluores de verres de silice pour l elaboration de dispositifs microfluidiques. Etude experimentale et modelisation.*, Ph.D. thesis, University of Nantes (2009).

UNIVERSITE MATIERE BRETAGNE MOLECULES LOIRE ET MATERIAUX

UNIVERSITÉ DE NANTES

Titre : **Modélisation de la gravure profonde du silicium en plasmas fluorés** Étude du procédé BOSCH : Simulations et calibration expérimentale.

Mots clés : Modélisation, Gravure, Plasma, Bosch, Silicium, Multi-échelle

Résumé : Dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) et STMicroelectronics Tours, cette étude vise à développer un simulateur de gravure du silicium par procédé Bosch. Actuellement utilisé dans le domaine de la microélectronique pour la gravure de vias, le procédé Bosch est un procédé pulsé de gravure par plasma. Un plasma de SF_6 permet la gravure du silicium par voie chimique, par adsorption de fluor atomique en surface du silicium pour créer des molécules volatiles. Un second plasma de C_4F_8 permet de protéger la surface exposée au plasma de gravure chimique, à l'aide d'un dépôt de polymère de fluorocarbonés. Ce polymère est supprimé dans la zone exposée au bombardement ionique. La répétition de pulses SF_6/C_4F_8 permet alors la création de motifs à fort facteur de forme (plus profonds que larges).

Afin de mieux connaître les mécanismes physico-chimiques qui régissent ce procédé, nous avons développé un simulateur de gravure basé sur une approche multi-échelle. Cet outil sert à reconstituer des profils de gravure en fonction des conditions opératoires renseignées (pression, puissance, débit, géométrie du réacteur). Le modèle cinétique calcule les densités et flux d'espèces neutres et ioniques crées dans le plasma. Le modèle de gaine détermine les fonctions de distributions énergétiques et angulaires des ions. Le modèle de surface détermine l'évolution spatio-temporelle des structures gravées par procédé Bosch. Pour calibrer le simulateur, des campagnes expérimentales ont été réalisées à l'IMN sur la phase plasma, ainsi que sur le site STMicroelectronics Tours, sur l'impact des conditions opératoires sur l'évolution des profils de gravure.

Title: **Modeling of deep silicon etching using fluorinated plasmas.** BOSCH process study : Simulations and experimental validation

Keywords: Modeling, Etching, Plasma, Bosch, Silicon, Multiscale

Abstract: Due to a collaboration between IMN of Nantes and STMicroelectronics Tours, the aim of this study is the development of silicon etching simulator using Bosch process Nowadays used for microelectronics devices such as 3D capacitors or vias, Bosch process is a cyclic plasma etching process. Two plasmas are needed, a SF_6 plasma to etch silicon by chemical way, using mainly chemical processes. A C_4F_8 plasma which allows the deposition of fluorocarbon species into a "Teflon-Like" polymer, to passivate sidewalls of the trenches and protect them from chemical etching. This polymer is removed by ion bombardment. By the repetition of a large amount of SF_6/C_4F_8 pulses, the process leads to the creation of features with a high aspect ratio (a high depth for a low aperture).

To develop an intimate knowledge about physical and chemical interactions involved in Bosch process, we develop a simulation tool based on a multiscale approach. This software allows to track the etch profile evolution versus operating conditions (pressure, power, flow rate, reactor diameter and height). Kinetic model provides space-avergaed values of plasma paramters at steady state. Sheath model determines ion energy and angular distribution functions. Surface model manages these data to know temporal evolution of a representative feature into the substrate surface exposed to Bosch process. To validate the model, we carried out some experiments at IMN, dedicated to plasma phase measurements, and at STMicroelectronics Tours, dedicated to the study of the influence of the operating conditions on the etch profile evolution.