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, Matériaux
Plasmas et couches minces

Par
Thibaut MEYER

Gravure du verre de chalcogénure GeSbSe en plasma fluoré ou à base de méthane

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 10/12/2019
Unité de recherche : Institut des matériaux de Nantes

Rapporteurs avant soutenance :

M. TILLOCHER Thomas	Maître de conférences HDR, GREMI, Université d'Orléans
M. CARTRY Gilles	Professeur, PIIM, Université d'Aix-Marseille

Composition du Jury :

Président :	M. VALLEE Christophe	Professeur, LTM, Université Grenoble Alpes
Examinateurs :	Mme NAZABAL Virginie	Directrice de recherche, ISCR, Université de Rennes
	Mme CARETTE Michèle	Maître de conférences, IEMN, Université de Lille
Dir. de thèse :	M. CARDINAUD Christophe	Directeur de recherche, IMN, Nantes
Co. encadrant :	Mme GIRARD Aurélie	Maître de conférences, IMN, Université de Nantes

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué à l'institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel au sein de l'équipe Plasmas et Couches Minces.

J'aimerais tout d'abord remercier Monsieur Christophe Cardinaud et Madame Aurélie Girard qui m'ont encadrés pendant ces trois années de thèse. Ils ont su me partager leur passion pour la science et me faire découvrir le monde de la gravure plasma. Ces deux personnes m'ont laissées une grande liberté sur ce sujet exploratoire et ont toujours été d'excellent conseil. Au-delà de leurs compétences scientifiques, ils ont été très patients et d'une grande gentillesse.

Je remercie les collaborateurs de l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes et de l'université de Pardubice.

Je souhaite également remercier les membres du jury. Je remercie vivement Monsieur Thomas Tillocher et Monsieur Gilles Cartry pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse. Je tiens également à remercier Monsieur Christophe Vallée pour avoir présidé le jury de thèse. Je souhaite remercier Mesdames Michèle Carrette et Virginie Nazabal pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens à exprimer mon amitié et mes remerciements à l'ensemble du personnel de l'IMN (permanents, post-docs et thésards). Une thèse s'accompagne d'énormement de rencontres avec des collègues. Merci à vous Guillaume, Angie, Maria, Jordan, Angelica, Adrien, Julien, William, Joëlle, Emilie, Angélina, Sabine, Laetitia, Wilfrid, Sandra, Yoann, Sofia, Pablo, et désolé pour ceux que j'oublie...

J'exprime mes plus vifs remerciements à ma famille qui m'a toujours soutenue et qui n'a cessé de me demander : "Quand est ce que tu arrêtes les études ?". Je remercie particulièrement mes parents qui m'ont toujours encouragés à poursuivre mes études.

Je tiens à remercier mes amis de Marseille, qui d'ailleurs, doutaient de moi au début, mais qui ont maintenant la preuve que la science et le chaos ne font qu'un.

Mes derniers remerciements vont à Anaïs qui a été d'un soutien précieux, accompagnée de Bouboule et Crocro aux sourires constants.

Introduction **8**

1 Contexte de l'étude et état de l'art **11**

1.1 L'infrarouge moyen 12

1.2 Les verres 16

1.2.1 Les verres de chalcogénure 17

1.2.2 Procédés de dépôt de couche mince 18

1.2.3 Mise en forme des guides d'onde 21

1.3 Fondamentaux plasmas 23

1.3.1 Réacteur plasma à couplage inductif (ICP) 24

1.3.2 Collisions électrons/neutres 27

1.3.3 Gaine en plasma RF 30

1.3.4 Caractéristiques d'une gravure par plasma 32

1.3.5 Mécanismes de gravure 33

1.3.6 Mécanismes affectant les caractéristiques de gravure 37

1.3.7 Physico-chimies des plasmas fluorés et à base de méthane 40

1.4 Gravure des chalcogénures et des éléments Ge, Sb et Se 42

1.4.1 Chalcogènures et plasmas utilisés 42

1.4.2 Gravure des verres Ge-Se 45

1.4.3 Gravure des verres Ge-Sb-Se 45

1.4.4 Gravure des éléments Ge, Sb et Se 46

1.5 Les objectifs de la thèse 49

2 Dispositif expérimental **51**

2.1 Matériaux utilisés 52

2.1.1 Fabrication des verres massifs 52

2.1.2 Les éléments purs 53

2.1.3 Le verre $GeSe_2$ 53

2.1.4 Le binaire Sb_2Se_3 54

2.1.5 Le pseudo binaire $(GeSe_2)_{100-x}(Sb_2Se_3)_x$ 55

2.2 Réacteur de gravure 57

2.2.1 Nettoyage . . . 59
2.2.2 Protocole de gravure . . . 60
2.3 Spectrométrie de masse . . . 61
2.3.1 Dispositif expérimental . . . 61
2.3.2 Étude des neutres . . . 63
2.3.3 Étude des ions . . . 64
2.4 Spectroscopie d'émission optique . . . 66
2.4.1 Dispositif expérimental . . . 67
2.4.2 Actinométrie . . . 67
2.5 Modélisation . . . 69
2.6 Spectrométrie photoélectronique X (XPS) . . . 71
2.6.1 Principe . . . 71
2.6.2 Dispositif expérimental . . . 72
2.6.3 Analyse des spectres . . . 75
2.6.4 Profondeur analysée . . . 77
2.6.5 Caractéristiques et décomposition d'un ensemble de pics . . . 78
2.6.6 Quantification . . . 79
2.7 Profilométrie . . . 81
2.8 Microscopie par force atomique (AFM) . . . 81
2.9 Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . 85

3 Identification des produits en gravure des binaires $GeSe_2$ et Sb_2Se_3 en plasma de SF_6 87
3.1 Identification des produits non volatils ou non saturés . . . 88
3.1.1 Le verre $GeSe_2$ . . . 88
3.1.2 La binaire Sb_2Se_3 . . . 89
3.2 Physico-chimie du plasma pendant la gravure d'un verre $GeSe_2$ . . . 92
3.2.1 Étude des espèces excitées . . . 92
3.2.2 Étude des radicaux . . . 95
3.2.3 Effets des conditions plasmas . . . 98
3.2.4 Étude des ions . . . 102
3.3 Physico-chimie du plasma pendant la gravure du binaire Sb_2Se_3 . . . 105
3.3.1 Étude des espèces excitées pendant la gravure . . . 105
3.3.2 Étude des radicaux . . . 107
3.3.3 Étude des ions . . . 107
3.3.4 Effets des conditions plasmas . . . 109
3.4 Conclusion . . . 111

4 Interaction plasma/verre en plasmas de SF_6 et de SF_6/Ar 113
4.1 Gravure en plasma de SF_6 et origine de la rugosité . . . 114
4.1.1 Influence des conditions de gravure . . . 114
4.1.2 Effets d'un micro-masquage . . . 117
4.1.3 Analyse XPS *in situ* de la composition en surface . . . 118
4.1.4 Motif de gravure . . . 122
4.2 L'alternative : le mélange SF_6/Ar . . . 124
4.2.1 Modifications de la composition en surface . . . 124
4.2.2 Caractéristiques de gravure et produits de gravure . . . 131
4.2.3 Motifs de gravure . . . 136
4.3 Conclusion . . . 139

5 Identification des produits en gravure des binaires $GeSe_2$ et Sb_2Se_3 en plasmas de H_2/Ar et CH_4/H_2/Ar 141
5.1 Identification des produits non volatils ou non saturés en analyse XPS *in situ* 142
5.1.1 Le verre $GeSe_2$ . . . 142
5.1.2 Le binaire Sb_2Se_3 . . . 144
5.2 Produits issus des éléments Ge, Se et Sb . . . 147
5.2.1 La désorption et la décomposition thermique des hydrures . . . 147
5.2.2 Les ions hydrures . . . 149
5.2.3 Les méthyles stables . . . 151
5.2.4 Les ions méthines/méthylènes/méthyles . . . 152
5.3 Gravure du verre $GeSe_2$ . . . 155
5.3.1 Étude des espèces excitées . . . 155
5.3.2 Étude des ions . . . 156
5.4 Gravure du binaire Sb_2Se_3 . . . 157
5.4.1 Étude des espèces excitées . . . 157
5.4.2 Étude des ions . . . 158
5.5 Schéma réactionnel . . . 160
5.6 Conclusion . . . 162

6 Interaction plasma/verre en plasma à base de méthane 163
6.1 Physico-chimie d'un plasma de CH_4/H_2/Ar . . . 164
6.1.1 Effets de la pression . . . 164
6.1.2 Effets du rapport H_2/Ar (CH_4 fixé) . . . 166
6.1.3 Effets de la proportion de CH_4 (rapport H_2/Ar fixé) . . . 168
6.2 Analyse XPS *in situ* après gravure en CH_4/H_2/Ar . . . 170
6.2.1 Décompositions des régions . . . 170

6.2.2 Limite de l'analyse XPS 171
6.2.3 Variation relative de la proportion de carbone 172
6.3 Caractéristiques et produits de gravure 174
6.3.1 Effets de la pression 174
6.3.2 Effets du rapport H_2/Ar (CH_4 fixé à 4%) 175
6.3.3 Effets de la proportion de CH_4 (rapport H_2/Ar fixé) 177
6.3.4 Effets de la polarisation 179
6.4 Conclusion 181

Conclusion **183**

A Positions et déplacements chimiques des liaisons M-X (M = Ge, Sb, Se / X = O, F, Se, C) **189**

B Schémas réactionnels du plasma de SF_6 et de Ar **191**

C Tableaux récapitulatifs des décompositions de l'analyse XPS **194**

D Gravure en CHF_3/Ar **201**

E Abondances relatives des isotopes **204**

Introduction générale

De nouveaux besoins dans les domaines de la communication et de la détection nécessitent continuellement le développement de nouvelles technologies telles que l'optique intégrée. Le terme "optique intégrée" se réfère à l'intégration de composants photoniques sur un substrat. Ces derniers remplissent diverses fonctions et peuvent être ajoutés successivement pour former des plateformes complexes. Une plateforme d'optique intégrée est basée, d'une part, sur la propagation d'un signal dans un guide d'onde, et d'autre part, de l'interaction entre le guide d'onde et son milieu environnant. Plusieurs familles de matériaux jouent le rôle de composant photonique.

Les propriétés optiques et thermiques des composants photoniques sont généralement optimisées lors de l'étape de dépôt qui consiste à passer d'un verre massif à une couche mince de quelques micromètres. Cette étape de miniaturisation permet de conserver une partie des propriétés du verre tout en ayant ses propres caractéristiques. Cependant, le confinement de la lumière dans un guide d'onde requiert préalablement une structuration du matériau, à l'échelle du micromètre, avec une forme et des dimensions spécifiques. Ici, le traitement de surface vise à développer des guides planaires de type ruban. Or, une des exigences de ce type de guide est que le traitement soit anisotrope et donc, aboutir sur un aspect rectangulaire.

Parmi les procédés de structuration, la gravure plasma est un procédé qui peut être anisotrope (*ou isotrope*), et peut répondre à certaines exigences en fonction de la structure souhaitée. Cette technique repose sur l'action combinée d'espèces neutres réactives et des ions pour arracher couche par couche les atomes en surface. La fonction de transfert est assurée par un masque (polymère ou solide).

Depuis les années 70, la gravure plasma est largement utilisée dans le secteur de la microélectronique, notamment pour usiner des composants électroniques à base de silicium à l'échelle micrométrique et nanométrique. Aujourd'hui, les besoins grandissant dans le domaine de l'optique ont rajouté de nouveaux éléments au groupe des éléments à graver, tels que les chalcogènes. Par extension, la gravure des verres de chalcogénure et des mé-

moires à changement de phase (Phase Change Memory) à base de chalcogénure a ouvert de nouvelles perspectives d'études.

Les verres de chalcogénure sont des verres composés d'éléments chalcogènes (S, Se, Te). Ces derniers sont mélangés à un ou plusieurs éléments des colonnes IV et/ou V. Il en ressort de nombreuses compositions avec deux propriétés communes : une bonne transmission dans l'infrarouge et un indice de réfraction élevé. De plus, les verres de chalcogénure ont l'avantage de pouvoir être mis en forme selon l'application visée. Ainsi, ces matériaux sont d'excellents candidats pour la fabrication de guides optiques intégrés pour des applications liées au domaine infrarouge. Leurs performances, quantifiées par la perte d'intensité (en dB/cm) à une longueur d'onde donnée, sont directement affectées par les procédés de fabrication. Un nombre conséquent d'étapes, de la création du verre massif à la miniaturisation d'un dispositif, laisse ainsi une large fenêtre d'optimisation.

Le développement des guides d'onde à base de verre de chalcogénure a été effectué au sein de l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des sciences Chimiques de Rennes. Dans la continuité de l'étude déjà réalisée par Emeline Baudet (ISCR, 2012-2015), nous proposons une étude complémentaire sur la compréhension des mécanismes de gravure des verres Ge-Sb-Se et sur développement de procédés en plasmas de SF_6 et CH_4.

Deux approches sont abordées tout au long de ce mémoire. Une partie des chapitres est consacré à l'identification des produits de gravure pour les binaires $GeSe_2$ et Sb_2Se_3 et une autre à l'interaction plasma/Ge-Sb-Se. Cette démarche sera utilisée pour deux types de plasma : les plasmas fluorés (SF_6 et SF_6/Ar) et les plasmas à base de méthane (CH_4/H_2/Ar). La compréhension de l'interaction plasma/verre est fondamentale afin de confirmer la viabilité d'un procédé, et idéalement l'optimiser.

Le chapitre 1 est consacré aux principes fondamentaux sur les guides d'ondes et sur la physique des plasmas et il aboutit sur l'état de l'art de la gravure plasma des chalcogènes. Ici, nous cherchons à exposer les besoins recherchés après un traitement de surface.

Le chapitre 2 présente les matériaux utilisés et rassemble des descriptions du réacteur de gravure et des techniques d'analyse utilisées.

Le chapitre 3 traite de l'identification des produits de gravure en plasma de SF_6 et plus particulièrement des espèces MF_x (M : Sb et Se). L'objectif est de proposer des schémas réactionnels pour les produits fluorés.

Le chapitre 4 aborde l'interaction plasma/Ge-Sb-Se en plasma de SF_6. Le but est de corréler les données issues des différents outils de caractérisation pour déterminer à quel degré le plasma affecte sur l'état de surface. Nous cherchons à déterminer les paramètres clés qui affectent la rugosité et la composition en surface. L'étude est étendue à la gravure en plasma de SF_6/Ar afin d'explorer une physico-chimie reposant davantage sur la pulvérisation.

L'identification des produits méthyles et hydrogénés est entrepris en chapitre 5 à partir des binaires $GeSe_2$ et Sb_2Se_3. Nous nous intéressons donc aux espèces $M_xC_yH_z$ (M : Ge, Sb et Se) présents dans le plasma et à la surface du matériau. L'interaction entre les méthyles et ces matériaux ouvre une nouvelle voie de recherche sur l'interaction plasma/matériau. Similairement au chapitre 3, nous visons à établir un schéma réactionnel pour les produits $M_xC_yH_z$.

Le chapitre 6 est centré sur l'interaction plasma/Ge-Sb-Se en $CH_4/H_2/Ar$ et cherche à étudier la viabilité d'un tel procédé. Nous utilisons la caractérisation plasma et la caractérisation de surface pour faire le lien entre la chimie du plasma, l'état de surface et les caractéristiques de gravure.

Chapitre 1

Contexte de l'étude et état de l'art

Depuis les années 1980 jusqu'à aujourd'hui, la gravure plasma ne cesse de démontrer son potentiel dans le domaine de la micro-électronique, avec la miniaturisation et l'optimisation des composants. Par extension, la technique s'étend jusqu'au domaine de l'optique avec une capacité à répondre à des exigences très strictes, y compris sur des matériaux à base de chalcogène. Or, si la gravure plasma est d'ores et déjà utilisée pour les verres de chalcogénures, les mécanismes régissant le procédé ne sont pas pour autant compris.

Dans une première partie, nous aborderons le domaine de l'infrarouge moyen et nous détaillerons brièvement les méthodes de détection de cette gamme de longueurs d'onde. Des fondamentaux sur les guides d'onde seront rappelés afin d'introduire, au sens large, la problématique.

Dans une seconde partie, une brève introduction sur les verres permettra de nous focaliser sur les verres de chalcogénure. Nous détaillerons quelques procédés de fabrication de couche mince et de mise en forme de ces verres à l'échelle microscopique. Nous aboutirons sur la mise en forme par gravure plasma.

Dans une troisième partie, nous détaillerons les propriétés et les mécanismes de formation des espèces présentes dans les plasmas. Des caractéristiques cruciales seront alors explicitées et utilisées tout au long de cette thèse. La notion de gaine plasma sera abordée, celle-ci est indispensable pour décrire l'accélération des particules chargées sur un échantillon. Nous généraliserons les mécanismes d'adsorption, de désorption, de gravure chimique, de pulvérisation et nous parlerons des motifs possibles après gravure.

Dans une quatrième partie, nous ferons l'état de l'art de la gravure des chalcogénures en général (verres et composés cristallins). Nous parlerons des avancées en gravure pour le binaire Ge-Se et le ternaire Ge-Sb-Se. L'état de l'art des gravures des éléments purs germanium, antimoine et sélénium est également réalisé.

1.1 L'infrarouge moyen

L'infrarouge correspond à un ensemble de domaines de longueurs d'onde :

- l'infrarouge proche (NIR) entre 800 nm et 2,5 µm,
- l'infrarouge moyen (MIR) entre 2,5 µm et 25 µm,
- l'infrarouge lointain (FIR) au-delà de 25 µm.

Chaque domaine possède des applications bien spécifiques. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au domaine de l'infrarouge moyen, car celui-ci comporte les signatures vibrationnelles des molécules. La spectroscopie dans l'infrarouge moyen est une technique très répandue afin d'identifier et, parfois quantifier, les espèces présentes dans un milieu. Un spectre infrarouge est mesuré à partir de l'absorption d'une radiation infrarouge dans le milieu analysé. La littérature présente aussi des spectres de transmission qui sont calculés à partir des spectres d'absorption.

Afin d'obtenir des spectres d'absorption ou de transmission, plusieurs techniques de caractérisation sont réalisables. Celles-ci reposent sur la transmission, la réflexion et l'absorption d'une lumière infrarouge (Fig.1.1).

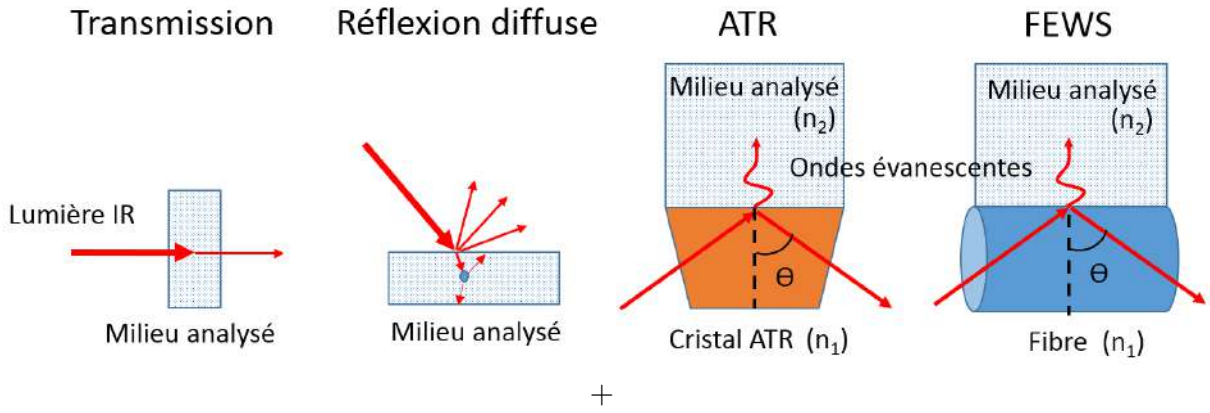


FIGURE 1.1 – Représentations schématiques de différentes techniques d'absorption.

Analyse par transmission et réflexion diffuse

La méthode la plus simple et la plus répandue est l'analyse par transmission. Le milieu absorbe la lumière incidente et le spectre obtenu correspond à la transmission. Cette méthode est utilisée pour l'étude de tous types de milieu.

En réflexion diffuse, aussi appelée réflexion externe, la lumière incidente peut être réfléchie à la surface du matériau ou transmise à travers une particule. Cette lumière peut soit continuer d'être transmise à travers les particules, soit être réfléchie.

Analyse en ATR et FEWS

La spectroscopie en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) repose sur l'absorption d'ondes évanescentes à l'interface de deux milieux dont les indices de réfraction sont différents. La longueur de pénétration, d'une onde évanescente dans un milieu extérieur, est donnée par :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left[sin^2\theta - (\frac{n_2}{n_1})^2 \right]^{1/2}} \tag{1.1}$$

Où λ représente la longueur d'onde de la lumière transmise, n_1 est l'indice de réfraction du cristal, n_2 est l'indice de réfraction du milieu extérieur et θ est l'angle d'incidence.

Cette technique requiert un milieu guidant qui propage la lumière infrarouge et dans lequel l'indice de réfraction est plus élevé que celui du milieu analysé. Cette dernière condition induit des ondes évanescentes à l'interface milieu guidant/milieu extérieur. Celles-ci sont absorbées par les molécules présentes dans le milieu extérieur. Et par conséquent, la réflexion totale est atténuée exponentiellement.

Le FEWS (Fiber Evanescent Wave Spectroscopy) est aussi basé sur la réflexion interne, excepté qu'une fibre est utilisée à la place d'un cristal. Similairement, des ondes évanescentes sont créées au contact fibre/milieu extérieur. Cependant, la fibre circulaire a l'avantage d'avoir plus de points de contact sur tout l'intérieur de la fibre, augmentant la sensibilité de la technique.

Fondamentaux sur les guides d'onde

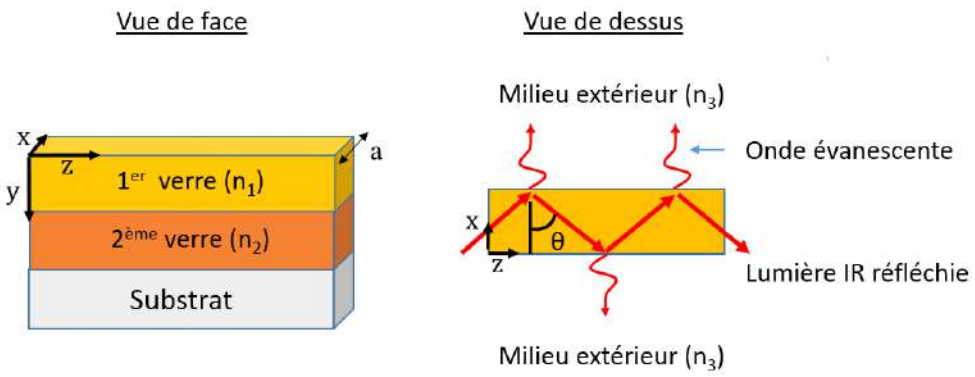


FIGURE 1.2 – Schémas d'un guide d'onde.

Les guides d'onde constituent l'élément principal d'une plateforme d'optique intégrée. Les dimensions et la forme permettent, entre autres, de confiner et guider une onde électromagnétique. Sa structure se distingue en trois milieux : le substrat, le milieu guidant

et le milieu extérieur. Afin de propager la lumière dans le milieu guidant (1er verre, n_1), il est admis que $n_1 > n_2$ et $n_1 > n_3$. Ainsi, le dispositif utilise la réflexion interne dans le 1er verre, le long de l'axe z (Fig.1.2).

Dans le vide, la propagation de la lumière est décrite par les équations de Maxwell :

$$\overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{d\overrightarrow{E}}{dt} \tag{1.2a}$$

$$\overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{E} = -\frac{d\overrightarrow{B}}{dt} \tag{1.2b}$$

$$\overrightarrow{\nabla} . \overrightarrow{B} = 0 \tag{1.2c}$$

$$\overrightarrow{\nabla} . \overrightarrow{E} = 0 \tag{1.2d}$$

Où ϵ_0 est la permittivité dans le vide et μ_0 est la perméabilité du vide.

Dans le cas d'un guide d'onde optique rectangulaire, le nombre d'ondes k_c^2 prend des valeurs distinctes à l'intérieur et à l'extérieur du guide :

$$k_{c1}^2 = w^2 \epsilon_1 \mu_0 - \beta^2 = w^2 \epsilon_0 \mu_0 n_1^2 - \beta^2 = k_0^2 n_1^2 - \beta^2 \quad \text{(milieu guidant)} \tag{1.3a}$$

$$k_{c3}^2 = w^2 \epsilon_3 \mu_0 - \beta^2 = w^2 \epsilon_0 \mu_0 n_3^2 - \beta^2 = k_0^2 n_3^2 - \beta^2 \quad \text{(milieu extérieur)} \tag{1.3b}$$

Où w correspond à la pulsation de l'onde, ϵ_i est la permittivité du milieu i, μ_i est la perméabilité du milieu i, n_i est l'indice de réfraction du milieu i et β est le vecteur d'onde de propagation le long de l'axe z.

Les équations d'Helmholtz correspondantes sont :

$$d_x^2 H_z(x) + k_{c1}^2 H_z(x) = 0 \;\; pour \;\; |x| \leq \frac{a}{2} \quad \text{(milieu guidant)} \tag{1.4a}$$

$$d_x^2 H_z(x) + k_{c3}^2 H_z(x) = 0 \;\; pour \;\; |x| \geq \frac{a}{2} \quad \text{(milieu extérieur)} \tag{1.4b}$$

Avec a la largeur présentée en Fig.1.3.

À l'intérieur du milieu guidant, les solutions sont $sin(k_{c1}x)$ et $cos(k_{c1}x)$. À l'extérieur du guide d'onde, les solutions sont $sin(k_{c3}x)$ et $cos(k_{c3}x)$. La condition pour que l'onde se propage à l'intérieur du guide d'onde est que la composante k_{c3} soit purement imaginaire. Il en résulte la formation d'ondes évanescentes à la surface verre/milieu extérieur.

Dans un guide d'onde, la lumière incidente est dispersée et absorbée, induisant une perte de l'intensité transmise (Fig.1.3). L'intensité de la lumière est décrite par :

$$I(z) = I_0 e^{\alpha z} \tag{1.5}$$

Où α est le coefficient de perte par unité de longueur et z est la longueur du guide.

Ce coefficient de perte dépend de plusieurs contributions : les pertes issues de la dispersion de la lumière et celles issues de l'absorption.

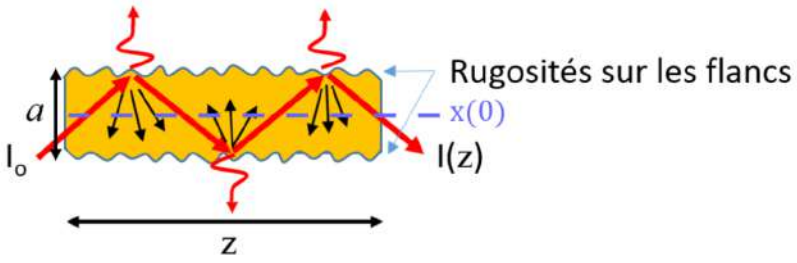


FIGURE 1.3 – Représentation schématique d'une vue de dessus d'un guide d'onde obtenu expérimentalement. *Les flèches noires représentent la lumière diffusée dans le guide à chaque réflexion interne.*

Les pertes provenant de la dispersion ont deux sources : la dispersion dans le volume et à la surface. Les pertes dans le volume sont négligées, car elles résultent de défauts et d'impuretés bien plus petits que la longueur d'onde incidente. Cependant, pour la perte en surface, la diffusion de la lumière à chaque réflexion interne génère une importante perte du signal. Celle-ci est directement reliée à la rugosité sur les flancs du guide [1] :

$$\alpha = \mathrm{K}^2\left(\frac{1}{2}\frac{cos^3\theta}{sin\theta}\right)\left(\frac{1}{a + (1/p_1) + (1/p_2)}\right) \tag{1.6}$$

Où K est un facteur dépendant de la surface du guide, θ est l'angle de réflexion, a est la largeur du guide, q et p sont les coefficients d'extinction dépendants de β. Le facteur K est donné par :

$$\mathrm{K} = \frac{4\pi}{\lambda}\left(\sigma_1^2 + \sigma_2^2\right) \tag{1.7}$$

Avec σ_1^2 et σ_2^2 les rugosités sur les flancs du guide d'onde et λ la longueur d'onde de la lumière incidente.

Dans un diélectrique, le gap est plus élevé que l'énergie d'un photon émis dans l'infrarouge. Ainsi, la contribution de l'absorption pour ces matériaux est faible. Pour des semi-conducteurs, l'absorption est importante car ceux-ci absorbent les radiations de faible énergie. Les impuretés sont aussi des sources d'absorption, d'où l'intérêt d'utiliser des éléments purs lors de la fabrication du guide.

Selon le milieu observé, il convient de choisir préalablement la composition du milieu guidant. Des matériaux, ayant un indice de réfraction élevé et une bonne transmittance dans l'infrarouge, sont adaptés pour l'utilisation de l'ATR. Dans cette optique, le verre représente une classe de matériau de choix.

1.2 Les verres

L'utilisation des verres remonte jusqu'à une période de 5000 ans avant J. C., avec des verres d'origine volcanique telle que l'obsidienne. La fabrication des verres arriva vers 1500 ans avant J. C. en Egypte et Syrie. Au fil du temps, les procédés de fabrication des verres et leurs compositions se sont diversifiés.

Depuis le début du 20ème siècle, la physique de la matière condensée a fait d'énormes avancées sur les plans théorique et expérimental, notamment grâce à l'apport de nouvelles techniques de caractérisation. L'arrangement atomique des verres est décrit en 1932 par W. H. Zachariasen qui définit la frontière entre un cristal et un verre par la différence structurelle des matériaux. La non périodicité de la structure et l'absence de symétrie sont alors mises en avant [2].

La dépendance entre la structure et les propriétés thermiques, électroniques et optiques est établie. D'une part, les propriétés thermiques résultent de la vibration des atomes autour de leur point d'équilibre. D'autre part, les propriétés optiques et électroniques sont déterminées par les niveaux d'énergie possibles des électrons.

Les verres sont considérés comme des liquides super-refroidis ou comme des solides amorphes. De manière générale, la fabrication de verre consiste à refroidir un liquide, chauffé au-dessus de sa température de fusion (T_f). Il est ensuite retrempé avec une vitesse de refroidissement assez élevée jusqu'à atteindre sa température de transition vitreuse (T_g), afin d'empêcher la cristallisation du matériau.

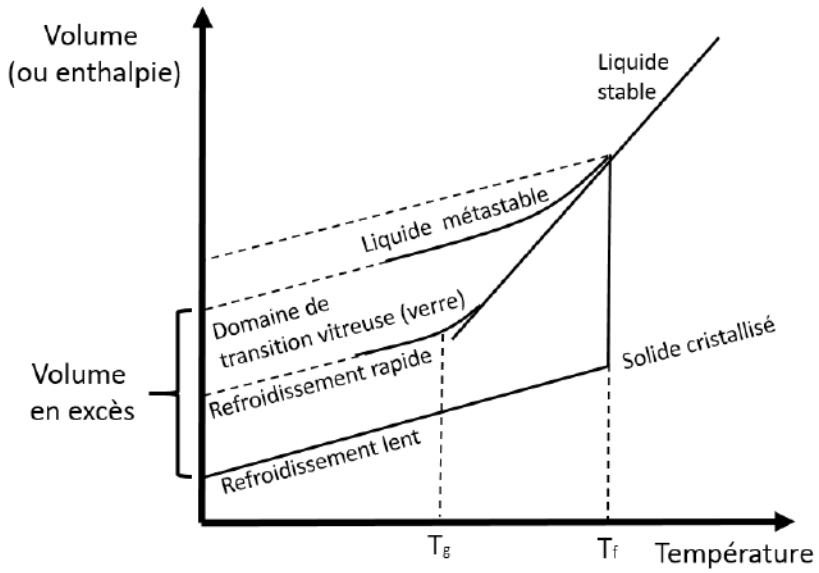


FIGURE 1.4 – Évolution du volume d'un verre en fonction de sa température (modifié à partir de [3]).

La vitesse de refroidissement influe sur l'arrangement des atomes (Fig.1.4). Pour un refroidissement lent, les atomes se réorganisent en formant une structure dont l'état thermodynamique est le plus stable : c'est l'état cristallisé. Dans le cas d'un refroidissement rapide du liquide, les atomes n'ont pas le temps de se réorganiser et le liquide passe à un état métastable à partir de T_f. Cet état métastable va se figer jusqu'à formation du verre.

Il existe plusieurs familles de verre, nous retenons principalement les oxydes tels que que la silice, ceux-ci étant idéaux pour la transmission dans le visible et dans le proche infrarouge (Fig.1.5). Au-delà de 4 µm, ils sont limités par leur absorption vibrationnelle. D'autres verres tels que les verres de chalcogénure ont une fenêtre spectrale de 2 à 25 µm et parent ce défaut.

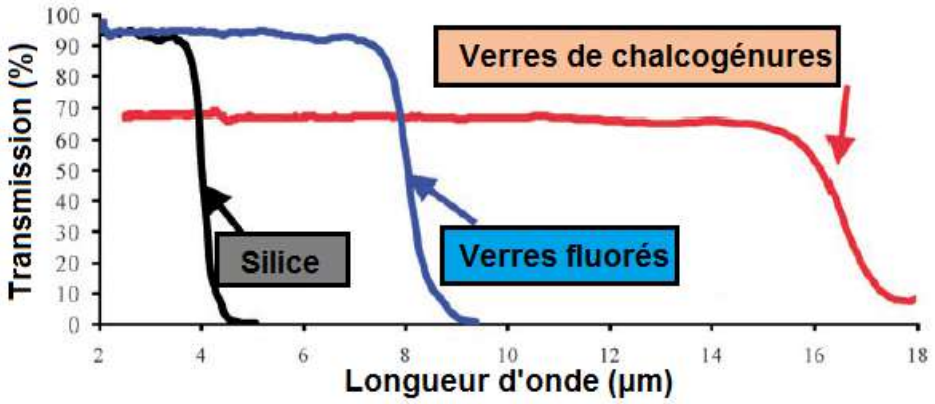


FIGURE 1.5 – Fenêtres spectrales et transmissions pour différentes familles de verre [4].

Chaque création de nouveau verre requiert une série de caractérisations afin d'identifier toutes les structures moléculaires présentes ainsi que leurs propriétés optiques et thermiques. Pour des matériaux binaires, il est plutôt aisé de retrouver leurs sous-structures et leurs compositions. Cependant, les matériaux ternaires et quaternaires nécessitent, en premier lieu, une compréhension des matériaux binaires. À cela, d'autres sous-structures se forment dans les verres complexes.

La suite de ce chapitre concerne uniquement les verres et les matériaux composés de chalcogène. Les verres de chalcogénure sont d'excellents candidats pour la réalisation d'une plateforme d'optique intégrée dans le domaine infrarouge.

1.2.1 Les verres de chalcogénure

Nous distinguons trois familles de verres de chalcogénure : les sulfures, les séléniures et les tellurures (Tab.1.1). Chacune d'entre elles, par leurs propriétés, ont des applications bien distinctes.

La présence d'un chalcogène dans un matériau permet d'élargir sa fenêtre spectrale vers

Verre	Fenêtre spectrale (µm)	T_g (°C)	n (λ, µm)
As_2S_3	0,62 - 11,53	185	2,42 (3)
As_2Se_3	0,85 - 17,5	178	2,83 (3)
$As_{40}S_{30}Se_{30}$	0,75 - 12,5	180	2,61 (3)
$As_{40}Se_{40}Te_{20}$	1,23 - 18,52	140	2,9 (5)
$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$	0,65 - 11,0	315	2,25 (1,55)
$Ge_{20}Sb_{20}Se_{60}$	0,65 - 17		3,415
$Ge_{30}As_{10}Se_{30}Te_{30}$	1,2 - 17,0	260	2,8 (10,6)
$Ge_{21}Te_{76}Se_3$	2 - 20	160	
$Ge_{21}Ga_{10}Te_{75}$	2 - 25	172	3,415

Tableau 1.1 – Propriétés optiques et thermiques des verres de chalcogénure (T_g, température de transition vitreuse ; n, indice de réfraction [5].

l'infrarouge moyen. La masse du chalcogène utilisé influe sur la fréquence de vibration des liaisons du verre, diminuant ainsi l'absorption multiphonon :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{1.8}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{1.9}$$

Où μ est la masse réduite, k est la constante de force de liaison, m_1 et m_2 sont les masses des deux atomes liés dans le verre.

Du fait de leur large fenêtre spectrale, les verres sont utilisés pour leur transparence dans l'infrarouge. Les applications visées requièrent une mise en forme du verre qui est faite directement lors de la création du verre ou par des étapes ultérieures. Des dispositifs variés ont ainsi été développés au cours de la dernière décennie, permettant d'étendre le champ applicatif des verres de chalcogénure jusqu'à la médecine [6, 7], à l'environnement pour la détection de polluant [3] et à la détection de molécules pour le spatial [8].

De la fabrication à l'application, la première étape consiste à passer d'un matériau massif à une couche fine, c'est la phase de dépôt.

1.2.2 Procédés de dépôt de couche mince

De nombreuses techniques de dépôt permettent de développer des couches fines d'une épaisseur de l'ordre du micromètre tout en contrôlant la composition. Nous distinguons les dépôts par voie chimique et les dépôts par voie physique. L'influence de la technique de dépôt, sur les propriétés optiques des verres, a été démontrée [9, 10].

Procédés de dépôt par voie chimique

La méthode du "spin-coating" est basée essentiellement sur le développement d'un mélange soluté/solvant. Ce dernier est déposé sur une centrifugeuse qui permet à la solution de s'étaler de manière uniforme, tout en contrôlant la stœchiométrie de la couche. Le principe a été détaillé pour un verre As-S [11]. Cette technique est également employée pour élaborer un verre Ge-Sb-S [12].

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste à introduire des précurseurs réactifs dans un four. Ceux-ci réagissent sous l'effet de la température en formant de fines particules (Eq.1.10) qui sont adsorbés sur un substrat.

$$GeCl_4 + SeCl_2 + 3H_2 \rightarrow GeSe + 6HCl \tag{1.10a}$$

$$GeCl_4 + 2H_2S \rightarrow GeS_2 + 4HCl \tag{1.10b}$$

Procédés de dépôt par voie physique

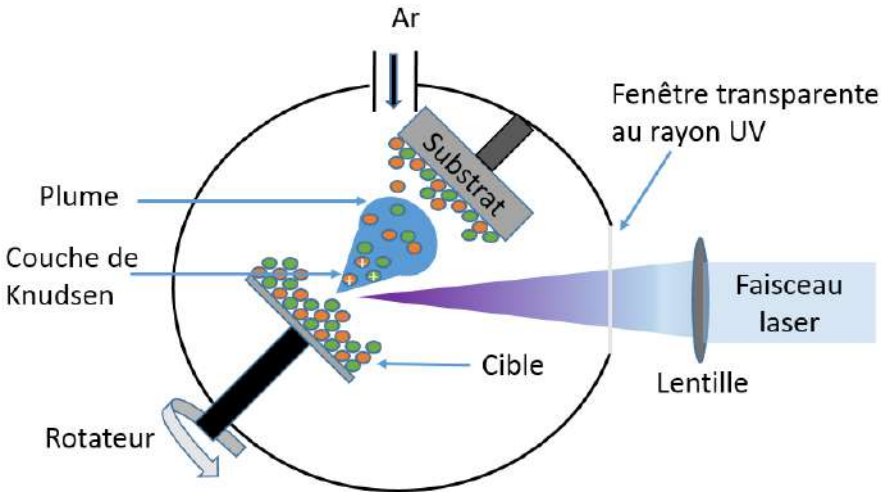


FIGURE 1.6 – Principe de l'ablation laser pulsée.

L'ablation laser pulsé, Pulsed Laser Deposition ou PLD, est une technique récente poussée par les progrès technologiques des lasers. La PLD consiste à apporter de l'énergie à une cible massive par interaction laser/cible (Fig.1.6). Sous l'effet d'un faisceau énergétique, des particules sont éjectées près de la surface du matériau et forment la couche de Knudsen. Dans celle-ci, des photons sont absorbés par les particules. Des réactions d'ionisation et de dissociation ont ainsi lieu, formant une couche composée d'espèces chargées (ions et électrons) et de neutres. Cette couche se propage unidirectionnellement sous l'effet du faisceau ce qui permet le dépôt des particules sur un substrat. L'interaction laser/ma-

tière et les mécanismes de dépôt sont aujourd'hui bien décrits pour des dépôts par PLD [13, 14]. La technique a été étendue aux verres de chalcogénure [15].

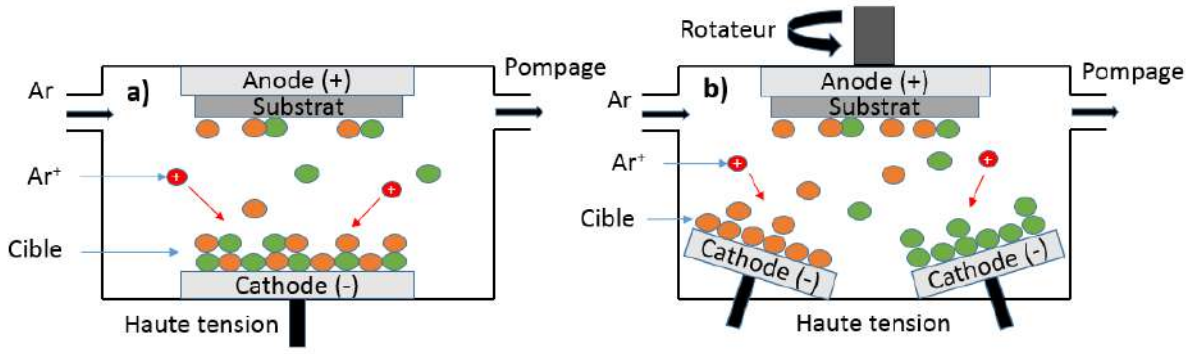


FIGURE 1.7 – Principe du dépôt par a) pulvérisation b) co-pulvérisation.

Enfin, le dépôt par pulvérisation consiste à utiliser l'énergie cinétique des ions d'un plasma afin d'éjecter des particules de la surface de la cible (Fig.1.7). La technique de dépôt a été décrite, pour la première fois, par W. R. Grove en 1852 [16]. Son principal avantage est le contrôle de la direction et de l'énergie des ions par l'application d'un champ électrique. Si l'énergie de l'ion incident est assez élevée, le bombardement crée des collisions en cascade à la surface du matériau. Dans ce cas, une partie de la quantité de mouvement de l'ion est transférée aux atomes en surface, permettant leur éjection.

Le dépôt par pulvérisation est élargi aux dépôts de couches minces de verres de chalcogénure. La méthode consiste à bombarder une ou plusieurs cibles pour que les particules se déposent sur un substrat [17, 18, 19, 20].

Procédé de dépôt hybride

Avec l'expansion du domaine de la physique des plasmas, un procédé de dépôt hybride tel que le PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) est également utilisé pour le dépôt de fines couches. Les précurseurs sont dissociés par de multiples collisions avec des électrons, et les processus collisionnels forment des produits volatils et non volatils. La composition finale du matériau dépend de plusieurs paramètres tels que les flux des précurseurs, la pression et la puissance source [21].

Afin de réduire les pertes d'intensité et ainsi d'augmenter la sensibilité des détecteurs, les procédés de dépôt et de mise en forme sont déterminants. La mise en forme va consister à obtenir un guide d'onde rectangulaire avec de faibles rugosités sur les flancs.

1.2.3 Mise en forme des guides d'onde

La mise en forme de guides d'onde est l'étape succédant au dépôt en fine couche. L'objectif est de conserver la composition du matériau et contrôler la forme du guide. Les différentes techniques de mise en forme de guides d'onde sont schématisées dans la Fig.1.8.

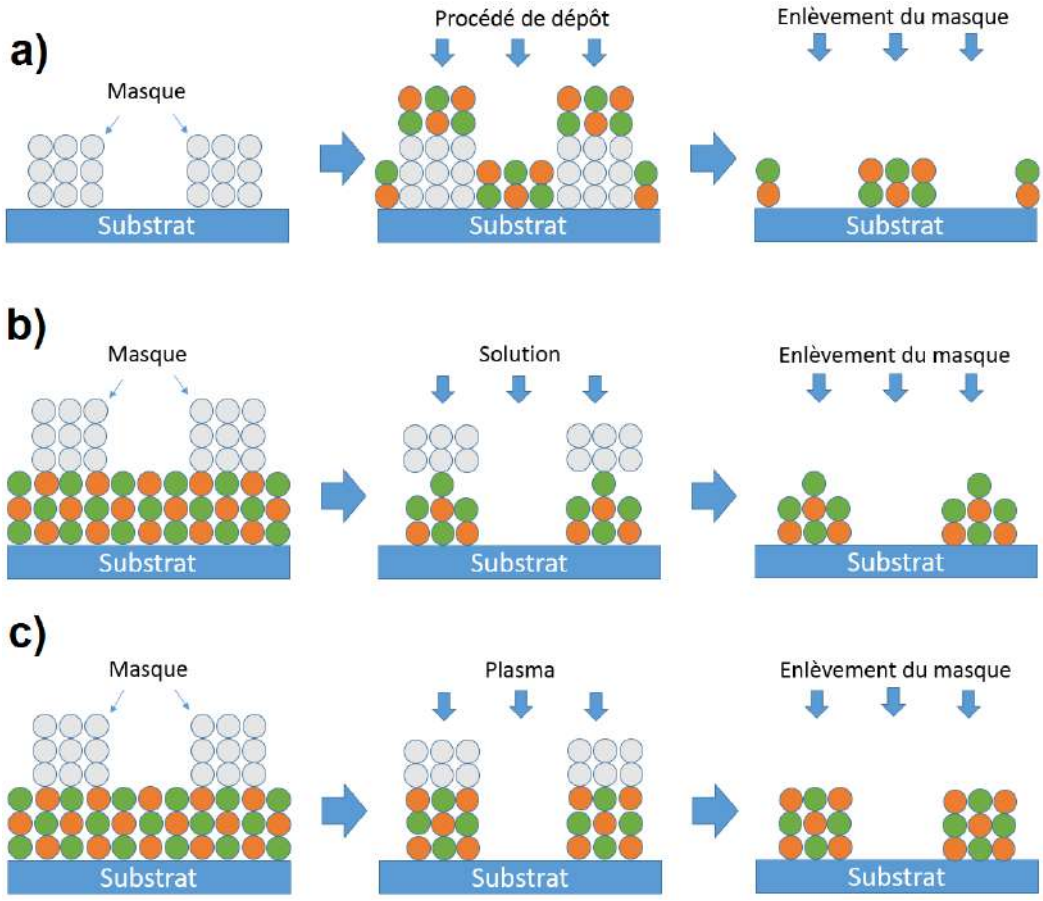


FIGURE 1.8 – Schémas simplifiés a) du lift-off b) de la gravure humide c) de la gravure plasma.

Lift-off

Le lift-off est une technique de transfert de motif. Cette technique consiste à appliquer un masque contenant des motifs avant la phase de dépôt. Puis, une couche est déposée sur le substrat. Ensuite, le masque est enlevé par voie humide laissant ainsi les motifs désirés en surface du substrat. Le guide d'onde prend un motif opposé à celui du masque. Cependant, le transfert de motif n'est pas représentatif de la forme du masque, avec un profil généralement non voulu. Ce qui en fait une technique peu utilisée, pour obtenir un guide d'onde parfaitement rectangulaire. Cependant, le lift-off a été appliqué pour le développement de guides d'onde à base de verres de chalcogénure [22, 23].

Gravure humide

La gravure chimique requiert d'avoir préalablement une fine couche. Après avoir défini les motifs avec un masque, l'ensemble est plongé dans une solution. Celle-ci a pour rôle de graver le verre, avec une vitesse de gravure qui doit être nettement supérieure à celle du masque.

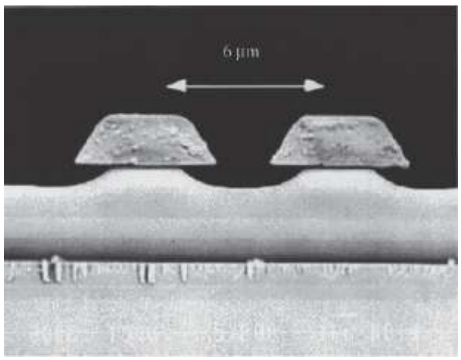


FIGURE 1.9 – Motif observé au microscope électronique à balayage (MEB) et obtenu par gravure chimique [24].

La micro-structuration des verres de chalcogénure par gravure chimique remonte au travail de Utsugi *et al.* [25]. Bien que la gravure chimique ait l'avantage d'obtenir des vitesses de gravure très élevées, il en résulte un motif isotrope (Fig.1.9). De ce fait, cette technique n'est pas adaptée à la formation de guides d'onde rectangulaires. À l'opposé, un verre peut être utilisé comme masque résistant à la gravure chimique [26].

Gravure plasma

La gravure par plasma est la technique la plus utilisée pour la fabrication de guides d'onde à base de chalcogène. Elle permet une gravure anisotrope (unidirectionnelle), dont plusieurs exemples sont montrés sur la Fig.1.10. La gravure plasma repose sur deux aspects : la gravure chimique et la pulvérisation. Ces deux notions seront abordées en détail dans la Sec.1.3.4.

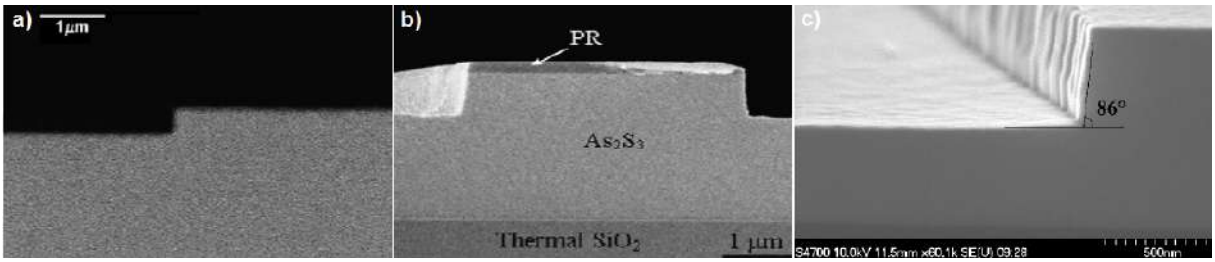


FIGURE 1.10 – Motifs observés au MEB et obtenus par gravure plasma : a) Ge-Sb-S en plasma de SF_6 [27] b) As-S en plasma de CF_4/O_2 [28] c) Ge-Sb-Te en plasma de CHF_3 /O_2 [29].

1.3 Fondamentaux plasmas

L'état "plasma" est un état de matière qui nous entoure naturellement : l'espace, les étoiles, les aurores boréales... Un plasma est composé d'espèces neutres et d'espèces chargées (ions et électrons). Depuis le 19ème siècle, l'Homme, dans le but d'innovation technologique et de recherche fondamentale, étudie cet état de matière par la création de plasma de laboratoire. Les premières expériences ont été décrites par W. Crookes [30], où le terme "radiant matter", crédité à M. Faraday par W. Crookes, est assimilé à ce qui est aujourd'hui l'état plasma.

Les différents types de plasmas sont caractérisés par leur température électronique (T_e) et leur densité électronique (n_e). Les plasmas chauds, également appelés plasmas en équilibre thermodynamique, possèdent des ions et des électrons ayant des températures similaires. En recherche, les plasmas chauds ont besoin d'infrastructures assez conséquentes du fait de la difficulté à chauffer les particules. De grands enjeux sur le contrôle de ces plasmas sont portés par différents projets à travers le monde : la fusion par confinement magnétique (via les tokamaks et stellarators) et la fusion par confinement inertiel. Les plasmas froids, quant à eux, sont des plasmas hors équilibres. Ceux-ci sont caractérisés par une différence entre la température des électrons et celle des ions ($T_e \gg T_i$). Ces derniers ayant généralement la température du gaz (neutres) due aux collisions. Les plasmas de laboratoire et ceux utilisés en industrie sont principalement représentés par les décharges à basse pression, dans lesquelles la température électronique est comprise entre 1 et 8 eV (1 eV = $1{,}6.10^{-19}$ J correspondant à une température T = 11 605 K) et la densité électronique est comprise entre 10^8 à 10^{12} cm^{-3}.

Aujourd'hui, l'utilisation des plasmas est récurrente dans l'industrie. Ils peuvent être utilisés comme des sources de lumière, dans des dispositifs de découpe et dans le traitement de surface. Ce dernier domaine est dominé par les procédés de dépôts et la gravure, avec l'expansion de la micro-électronique. Cependant, d'autres types d'applications comme le traitement médical [31], le traitement de la nourriture [32], le traitement des textiles [33] et l'implantation d'ions par plasma [34] repoussent les limites d'applications.

Les décharges plasmas à basse pression reposent sur le même mécanisme d'activation : apporter de l'énergie aux électrons libres présents dans un gaz. En laboratoire, l'apport en énergie est fourni par un champ électrique. Ce dernier dépend de la structure de la source plasma qui est composée d'une antenne et d'un générateur fournissant l'énergie. Le couplage antenne/plasma permet aux électrons d'absorber la puissance jusqu'à atteindre une température électronique de l'ordre de quelques eV. Par collisions inélastiques électrons/neutres, des ions, des espèces neutres réactives et des espèces excitées sont formés. Un plasma adapte son potentiel de sorte à maintenir l'équilibre entre la densité de

charges positives n_{i^+} et les densités de charges négatives n_e et n_{i^-}. C'est le principe de quasi-neutralité :

$$n_e \simeq n_{i^+} + n_{i^-} \tag{1.11}$$

La puissance est absorbée par les électrons, créant une différence de température entre les espèces neutres/ions et les électrons, d'où l'appellation de plasma hors équilibre. Cependant, les électrons peuvent être considérés dans un équilibre thermodynamique par rapport à eux-mêmes. Il est alors possible de définir une distribution de vitesse. Celle-ci est fréquemment assimilée à une distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$f(v) = n_e\Big(\frac{m}{2\pi k T_e}\Big)^{3/2} e^{-mv^2/2kT_e} \tag{1.12}$$

Cette distribution peut également être décrite par une distribution en énergie. D'autres caractéristiques plasmas sont déduites par intégration de la fonction de distribution tels que la vitesse thermique moyenne (Eq.1.13) et le flux (Eq.1.14).

$$< v >= \Big(\frac{8kT}{\pi m}\Big)^{1/2} \tag{1.13}$$

$$\Gamma = \frac{1}{4} n v \tag{1.14}$$

1.3.1 Réacteur plasma à couplage inductif (ICP)

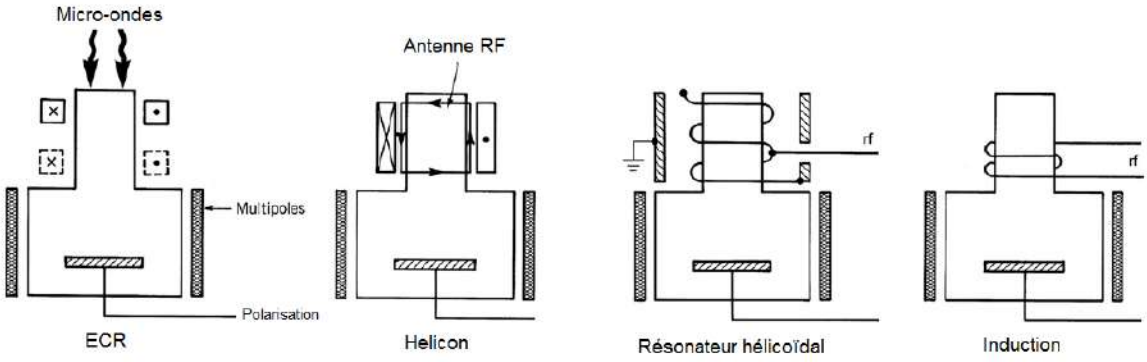


FIGURE 1.11 – Différentes sources de réacteurs plasmas [35].

Parmi les différents types de plasmas, nous retrouvons les plasmas DC, basses fréquences, RF et micro-ondes. La fréquence est généralement associée aux types de sources schématisés sur la Fig.1.11. La fréquence plasma d'une espèce est donnée par la formule suivante :

$$f_{i,e} = \frac{w_{i,e}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{e^2 n_{i,e}}{m_{i,e}\epsilon_0}} \tag{1.15}$$

Avec $n_{i,e}$ la densité d'électrons ou d'ions, e la charge élémentaire, $m_{i,e}$ la masse d'un électron ou d'un ion et ϵ_0 la constante diélectrique.

La fréquence plasma pour des électrons est de l'ordre du GHz. Ceux-ci suivent le champ d'excitation oscillant à 13,56 MHz. Les ions sont bien plus lourds que les électrons, et ont une fréquence plasma de l'ordre du MHz. À cette fréquence, ceux-ci sont moins sensibles aux variations du champ électrique et ils observent une amplitude moyenne du champ électrique appliqué.

Les réacteurs ICP permettent de contrôler indépendamment les densités des particules et l'énergie des ions, comblant un défaut majeur des réacteurs plasmas à couplage capacitif (CCP). Le premier plasma par induction a été formé en 1884 par W. Hittorf [36] qui le définit comme "une décharge sans électrode". Plus tard, Sir J. J. Thomson étudie les décharges ICP tout en observant la luminosité en fonction des gaz et de la pression [37]. Il suppose la formation de nouveaux produits à base d'oxygène. Aujourd'hui, les réacteurs ICP conventionnels possèdent deux sources de tension RF : une générant le plasma au niveau de la source et une permettant de contrôler l'énergie des ions attirés sur le substrat. La particularité des réacteurs ICP est de comporter deux modes de couplage : le mode capacitif (E-mode) et le mode inductif (H-mode).

Mode capactif à mode inductif (E→H)

Dans le mode capacitif, l'énergie est fournie par un champ électrique axial produit par une différence de potentiel dans les bobines [38]. Dans ce mode, la densité électronique est faible, et par conséquent, la luminosité du plasma l'est aussi.

Un premier pas dans la compréhension des transitions E→H est fait par K. A. Mackinnon qui attribue le changement de luminosité par une augmentation des phénomènes d'ionisation observés en mesurant "un courant dans le gaz" [39].

Les transitions E→H sont toujours étudiées. Les mesures des paramètres plasmas des décharges ICP permettent de mettre en évidence un effet d'hystérésis [40, 41]. Cet effet est donc à prendre en compte pour des caractérisations plasmas qui nécessitent d'aller de basses à hautes puissances ou, à l'opposée, de hautes à basses puissances.

Le circuit équivalent pour un mode inductif, initialement posé par Piejak *et al.* [42] et adopté par la suite [35, 43, 44], est schématisé sur la Fig.1.12. Dans le mode inductif, l'antenne est représentée par une inductance L_a et une résistance R_a. Le courant I_{RF}, circulant dans l'antenne, induit un courant I_p.

Pour le circuit équivalent du plasma, une première contribution est attribuée à la résistance du plasma R_p. Ce terme est déduit de la puissance absorbée et du courant circulant dans le plasma. R_p baisse avec la puissance envoyée, parallèlement I_p augmente [42]. La résistance opposée à l'accélération des électrons est représentée par une inductance

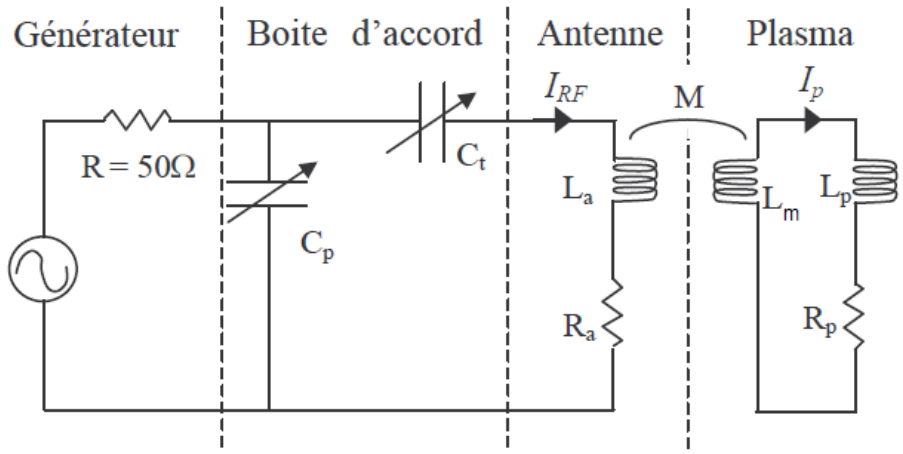


FIGURE 1.12 – Représentation d'un circuit équivalent en couplage inductif [45].

L_p qui résulte de l'inertie des électrons [43]. Une deuxième inductance est induite par le courant circulant dans le plasma. Les particules chargées génèrent un flux magnétique ϕ=$L_m I_p$. M correspond à une inductance mutuelle entre L_a et L_m, où M et L_m varient avec la densité d'électrons. Enfin, le coefficient de couplage entre les deux circuits est défini par $M^2/L_a L_m$.

Instabilités dans un plasma

Dans le cas d'un plasma instable, les modes de couplage capacitif et inductif coexistent. D'importantes variations des paramètres plasmas (n_e et T_e) sont observables à une fréquence dépendante des conditions plasmas utilisées. Il en est de même avec les flux d'espèces, les densités, les intensités d'émissions, etc.

Les instabilités sont expliquées, pour la première fois, dans le cas d'une décharge CO_2 où les auteurs démontrent une variation des paramètres plasmas, qui résulte des phénomènes d'attachement [46].

Lors d'une décharge, les phénomènes d'attachement électrons/neutres réduisent n_e et augmentent T_e. Par la suite, les phénomènes d'ionisation sont favorisés dus à cette augmentation de T_e. Enfin, l'ionisation des neutres induit une augmentation de n_e et abaisse T_e. La stabilisation n'est pas atteinte, si les phénomènes d'attachement décroissent plus rapidement que les phénomènes d'ionisation [47].

Lieberman *et al.* étudient les instabilités d'un plasma de SF_6 sur différentes gammes de pression et de puissance, en mesurant le potentiel flottant à partir d'une sonde électrostatique [48]. Chabert *et al.* proposent un modèle pour décrire les instabilités sur de plus larges gammes tout en considérant le débit [49]. Ce modèle a été utilisé par la suite pour des plasmas de CHF_3 [45] et de SF_6/Ar [50].

1.3.2 Collisions électrons/neutres

Dans un plasma, les électrons absorbent la puissance injectée et provoquent de multiples collisions électrons/neutres. Ces collisions génèrent différentes espèces dans un plasma, par des réactions d'excitation, de dissociation, d'attachement et d'ionisation.

Les interactions électrons/neutres sont généralement associées à la section efficace de collision σ. Le calcul de section efficace est crucial pour calculer d'autres paramètres.

Le libre parcours moyen est la distance moyenne que parcourt un électron entre deux collisions successives. Il est exprimé par :

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma} \tag{1.16}$$

Avec n la densité du plasma et σ la section efficace de collision.

La vitesse des électrons est déterminée par $<v_e>$ (Eq.1.13). Par conséquent, le temps moyen entre deux collisions est défini par $t = \frac{\lambda}{<v_e>}$, et la fréquence collisionnelle est donnée par :

$$\nu = n_{gaz}\sigma v_e \tag{1.17}$$

Enfin, le coefficient de réaction est défini par :

$$K = \sigma\nu \tag{1.18}$$

Ce dernier paramètre est très utilisé en modélisation plasma pour simuler les différentes contributions de pertes d'énergie que subit l'ensemble des électrons lors des collisions avec les neutres. Le coefficient de réaction est aussi utilisé en caractérisation plasma pour calculer la densité d'une espèce.

Attachement

L'attachement peut être un phénomène majoritairement peu énergétique (≈ 0.0 eV) en partie responsable des phénomènes d'instabilité dans les plasmas électronégatifs. D'autres réactions plus énergétiques forment aussi des fragments (ions négatifs) induisant une baisse de T_e et de n_e.

Des cas d'attachement sans dissociation sont relatés pour les gaz très électronégatifs comme le SF_6 [51]. En effet, le fluor attire fortement les électrons, formant un ion négatif tel que le SF_6^- (Eq.1.19).

$$e^- + SF_6 \rightarrow SF_6^- \quad \epsilon_{th} \approx 0,0 \ \ eV \tag{1.19}$$

Excitation

L'état d'un électron est représenté par son niveau électronique, son orbitale atomique et son spin. Lors d'une collision électron/neutre, le transfert d'énergie permet à un électron de passer d'un niveau inférieur à un niveau supérieur (Eq.1.20a). Pour un atome, nous considérons uniquement les transitions des électrons des couches de valence.

$$e^- + \mathrm{N}(2s^2 2p^3) \rightarrow \mathrm{N}^*(2s^2 2p^2 3p) + e^- \tag{1.20a}$$

$$\mathrm{N}^*(2s^2 2p^2 3p) \rightarrow \mathrm{N}(2s^2 2p^2 3s) + h\nu \tag{1.20b}$$

L'excitation moléculaire possède des mécanismes plus complexes en comptant les mécanismes d'excitations vibrationnelles et rotationnelles. Les états d'énergie que peut prendre une molécule sont bien plus nombreux. Le niveau d'énergie d'une molécule est donné par :

$$\mathrm{E}_{n,\nu,J} = \mathrm{E}_n + \mathrm{E}_\nu + \mathrm{E}_J \tag{1.21a}$$

$$\mathrm{E}_{n,\nu,J} = \frac{n^2 h^2}{2m_e l^2} + (\nu + \frac{1}{2})hw + BJ(J+1) \tag{1.21b}$$

Le premier terme représente l'état d'énergie électronique. L'émission d'un photon peut provenir d'une transition entre deux états électroniques distincts. Cette transition peut produire un photon dans le visible.

Le second terme est l'état d'énergie vibrationnelle qui est représenté par la fréquence de vibration w et le nombre quantique de vibration ν (avec $\nu = 0, 1, 2, 3...$). La transition entre deux niveaux vibrationnels d'un même état électronique est de faible énergie étant donné que les niveaux d'énergie sont espacés de hw. Ainsi, pour ces transitions, il est possible d'observer des photons émis dans le visible et dans l'infrarouge.

Le troisième terme correspond à l'état d'énergie rotationnelle, où B est la constante rotationnelle et J est le moment angulaire (avec $J = 0, 1, 2, 3...$). L'énergie de transition entre deux niveaux rotationnels est la plus faible (de l'ordre du meV). L'excitation dans un plasma est un processus de perte d'énergie non négligeable. L'observation des photons émis, par désexcitation radiative, fournit des données importantes sur les espèces présentes et, permet parfois une quantification de celles-ci.

Dissociation des neutres

Une partie des espèces réactives du plasma est formée par la dissociation des neutres. Ce processus est une contribution importante dans la formation d'agents gravant (Eq.1.22).

$$e^- + \mathrm{CF}_4 \rightarrow \mathrm{F} + \mathrm{F}_2 + \mathrm{CF} + e^- \quad \epsilon_{th} = 18 \ \ eV \tag{1.22}$$

Ionisation

Un électron peut directement ioniser une molécule à partir d'une énergie seuil ϵ_{th}. Cette réaction produit un ion positif et elle est une source de formation d'électrons dans le plasma (Eq.1.23).

$$e^- + CH_3 \rightarrow CH_3^+ + 2e^- \quad \epsilon_{th} = 9,8 \ eV \tag{1.23}$$

Deux types d'ionisation sont associés à la dissociation : l'ionisation dissociative et l'attachement dissociatif. Lorsque l'énergie de l'électron est plus élevée que l'énergie seuil d'ionisation directe ($\epsilon > \epsilon_{th}$), une collision électron/neutre peut dissocier la molécule en plusieurs fragments dont un ion (Eq.1.24).

$$e^- + CH_4 \rightarrow CH_3^+ + H + 2e^- \quad \epsilon_{th} = 8,8 \ eV \tag{1.24}$$

L'attachement dissociatif se produit dans les plasmas contenant des espèces électronégatives. Couplé à la recombinaison électronique, c'est également un mécanisme non négligeable qui forme des agents gravant (Eq.1.25).

$$e^- + Cl_2 \rightarrow Cl^- + Cl \quad \epsilon_{th} \approx 0.0 \ eV \tag{1.25a}$$

$$e^- + SF_6 \rightarrow SF_5 + F^- \quad \epsilon_{th} = 2,6 \ eV \tag{1.25b}$$

Recombinaison

Lors d'impact électronique avec un ion positif, une paire électron/ion est détruite, formant une espèce neutre. Dans ce processus de recombinaison, l'électron est capturé avec son énergie cinétique initiale. Pour une fragmentation d'ion, plusieurs états excités sont accessibles par les fragments (Eq.1.26a). Si l'ion n'est pas fragmenté, un photon est émis car il y a conservation d'énergie (Eq.1.26b).

$$e^- + CH_3^+ \rightarrow CH_2 + H^* \tag{1.26a}$$

$$e^- + Ar^+ \rightarrow Ar + h\nu \tag{1.26b}$$

1.3.3 Gaine en plasma RF

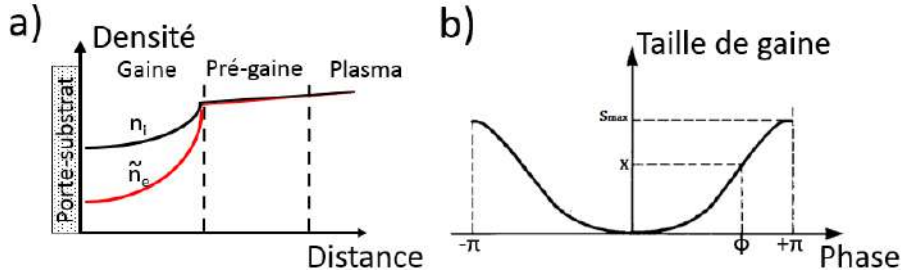


FIGURE 1.13 – Représentations schématiques a) des densités d'ions et d'électrons à l'interface plasma/parois b) de la taille de gaine en fonction de la phase d'un cycle RF [52].

En plasma RF opérant à une fréquence de 13,56 MHz, les espèces chargées réagissent plus ou moins au champ oscillant au niveau de la gaine. Cela est particulièrement valide pour des électrons dont la fréquence d'excitation est de l'ordre du GHz. La première conséquence est une périodicité du champ électrique (gaine), de la densité d'électrons et *dans certains cas* des ions.

La densité moyenne d'électrons est représentée sur la Fig.1.13.a. Cette caractéristique prend plusieurs valeurs en fonction de la phase du cycle RF comprise entre 0 et π. L'équation générale pour décrire la densité en fonction de la phase $0<\phi<\pi$ s'écrit [52] :

$$\tilde{n}_e(x) = \Big(1 - \frac{2\phi}{2\pi}\Big) n_i(x) \tag{1.27}$$

La taille de gaine est également périodique. Il est aisé de déterminer les tailles de gaines pour les valeurs de ϕ=0 et ϕ=π (Fig.1.13.b). Ces valeurs correspondent respectivement aux tailles de gaines maximale et minimale. La valeur moyenne de la gaine ionique est dérivée à partir de l'équation de Poisson et à partir de l'équation de Child–Langmuir :

$$< s >= \frac{2}{3}\Big(\frac{2e}{M}\Big)^{1/4}\Big(\frac{\epsilon_0}{J_i}\Big)^{1/2} < V_s >^{3/4} \tag{1.28}$$

Avec J_i la densité de courant ionique à l'intérieur de la gaine, e la charge élementaire, M la masse de l'ion, ϵ_0 la permitivité du vide et $< V_s >$ le potentiel moyen de la gaine.

Dans un réacteur ICP, le potentiel plasma V_p résulte de processus de perte et de gain d'énergie. À l'intérieur du plasma, celui-ci est généralement admis stationnaire. Lorsqu'une tension de polarisation est appliquée, le potentiel entre le plasma et la gaine du porte-substrat devient :

$$V(t) = V_p + V_{dc} + V_{ac}(t) \tag{1.29}$$

Où V_{dc} et V_{ac} sont respectivement les composantes continue et alternative du potentiel appliqué au porte-substrat (Fig.1.14).

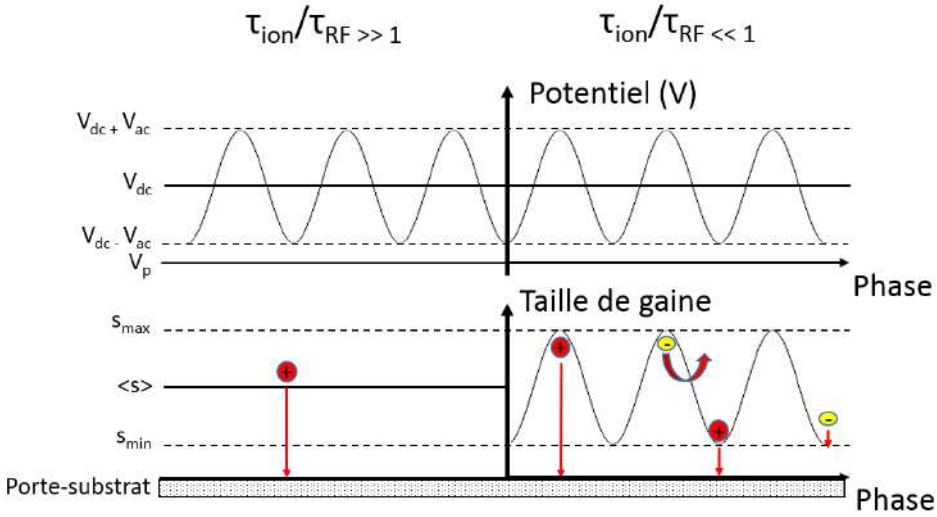


FIGURE 1.14 – Représentations schématiques des potentiels V_p, V_{dc}, V_{ac} et de la taille de gaine en fonction du temps de transit des ions et de la phase.

La difficulté réside dans l'évaluation de la réponse d'un ion face à un champ oscillant avec une période RF appelée τ_{rf}. Le temps de transit τ_{ion} est alors un paramètre crucial pour décrire le comportement d'un ion. Ce dernier terme correspond au temps qu'un ion met pour traverser la gaine lorsque celle-ci est à sa taille moyenne <s>. La période RF et le temps de transit s'expriment [53] :

$$\tau_{rf} = \frac{1}{f} = 2\frac{\pi}{w} \tag{1.30}$$

$$\tau_{ion} = 3 < s > \left(\frac{M}{2e < V_s >}\right)^{1/2} \tag{1.31}$$

Avec w la pulsation RF, M la masse de l'ion, e la charge élémentaire et $<V_s>$ le potentiel moyen de la gaine.

À 13,56 MHz, nous admettons être en régime haute fréquence pour une majorité des ions ($\tau_{ion}/\tau_{rf} \gg 1$). En effet, ceux-ci voient une valeur moyenne du potentiel oscillant. Ainsi le terme V_{ac} est négligeable. Le régime basse fréquence ($\tau_{ion}/\tau_{rf} \ll 1$) est un cas plus complexe que l'on retrouve fréquemment pour des plasmas contenant des ions légers (H^+, C^+, O^+). Ceux-ci sont sensibles aux oscillations de potentiel, et ils traversent la gaine en moins de temps qu'une période RF. De plus, comme schématisée sur la Fig.1.14, l'accélération d'un ion, *et par conséquent son énergie cinétique au niveau du porte-substrat*, dépend fortement de la phase. Le couple "fréquence RF/masse de l'ion" affecte grandement la fonction de distribution en énergie des ions [54].

1.3.4 Caractéristiques d'une gravure par plasma

Vitesse de gravure (ou taux de gravure)

Il est fréquent d'observer la vitesse de gravure comme une caractéristique cruciale. La vitesse de gravure est définie comme la profondeur de gravure sur la durée du traitement. Pour une gravure profonde, ce paramètre doit être relativement élevé pour qu'il y ait une réelle application. Pour la gravure des verres de chalcogénure, des vitesses de gravure de 100 - 200 nm/min sont visées pour obtenir un guide d'onde avec des dimensions de l'ordre du µm, et un temps de gravure relativement rapide (10-20 minutes).

Rugosité (ou état de surface)

La rugosité est une caractéristique d'autant plus importante, car celle-ci détermine la qualité de la gravure et affecte directement les propriétés optiques des guides d'onde (Sec.1.1.1). La rugosité est donnée par la formule suivante :

$$\mathrm{R_{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{n=1}^{n} y_i^2} \tag{1.32}$$

Où n est la longueur évaluée et y_i est la profondeur mesurée.

La valeur obtenue par l'équation précédente est assimilable à une ligne séparant le profil (à y= $\mathrm{R_{RMS}}$) dont la somme des racines des déviations est égale à 0.

Anisotropie et isotropie

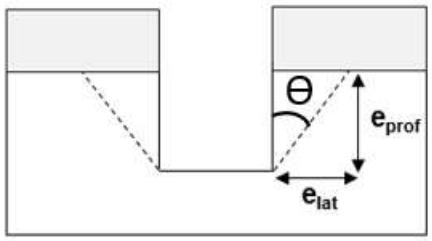


FIGURE 1.15 – Différence entre un motif anisotrope (trait plein) et isotrope (trait rayé).

La synergie entre gravure chimique et pulvérisation permet d'obtenir un motif anisotrope. L'isotropie (A=0) et l'anisotropie (A=1) sont schématisées dans la Fig.1.15. L'isotropie partielle est calculée par :

$$A = 1 - \frac{\mathrm{e_{lat}}}{\mathrm{e_{prof}}} \tag{1.33}$$

Entre le haut et le bas d'une structure, la pente est définie par θ. Lors d'un développement de procédé, un angle de 90° est recherché pour notre cas d'étude.

Sélectivité

La sélectivité se traduit par le rapport entre la vitesse de gravure du matériau et la vitesse de gravure du masque. Dans un procédé de gravure, le masque doit être résistant au plasma, afin de limiter la contamination et de permettre un transfert du motif.

1.3.5 Mécanismes de gravure

Adsorption et désorption

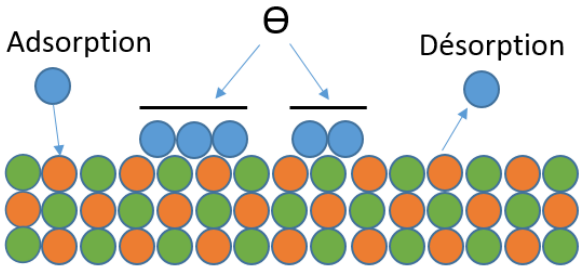


FIGURE 1.16 – Principe de l'adsorption et de la désorption à la surface d'un matériau.

L'adsorption et la désorption sont les deux mécanismes majeurs du traitement de surface présentés sur la Fig.1.16. L'adsorption est représentée par la réaction entre l'agent de gravure (A) et la surface (S).

$$\mathrm{A} + \mathrm{S} = \mathrm{A}:\mathrm{S} \tag{1.34}$$

Il existe deux mécanismes d'adsorption : la physisorption et la chimisorption. La physisorption repose sur les forces de Van Der Waals. En s'approchant de la surface, la réaction entre l'atome et la surface génère un puits de potentiel sur quelques angströms. Ce puits de potentiel, de l'ordre de 0,01 - 0,25 eV, tend à diffuser les molécules physisorbées à la surface. La chimisorption résulte de la formation de liaisons chimiques entre un atome et la surface. Cette réaction est aussi exothermique et génère un puits de potentiel de l'ordre de 0,4 - 4 eV.

Un atome est adsorbé à la surface si l'énergie perdue, lors de la collision à la surface, est comprise dans le puits de potentiel. L'adsorption d'un atome dépend donc de son énergie initiale, mais aussi d'un coefficient de collage. Ce dernier est défini par :

$$s(\theta, T) = s_0(T)(1 - \theta) \tag{1.35}$$

Où s_0 est le coefficient de collage initial et $(1-\theta)$ représente la surface non couverte par l'agent de gravure ou de dépôt.

La désorption est le phénomène opposé de l'adsorption qui dépend à la fois de l'énergie d'activation E_a (égal au puits de potentiel) et de la température à la surface T :

$$D = \nu e^{E_a/T} \tag{1.36}$$

Avec "ν" la fréquence à laquelle l'atome tente de sortir de son puits de potentiel, également appelée la fréquence de vibration.

Pulvérisation

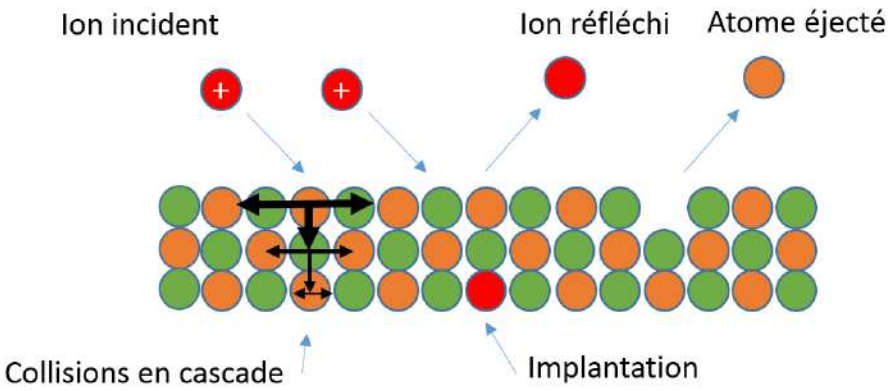


FIGURE 1.17 – Principe simplifié de la pulvérisation. *Les flèches noires correspondent au transfert d'énergie cinétique d'un atome à ses atomes voisins.*

La pulvérisation est l'effet du bombardement ionique sur le substrat. Plusieurs cas sont présentés dans la Fig.1.17. Pour des procédés sans polarisation, le cas le plus fréquent est la réflexion de l'ion, après que l'énergie cinétique soit transmise à la surface. Si l'énergie de l'ion est supérieure à l'énergie de liaison en surface, l'ion peut alors éjecter un atome de la surface.

Dans le cas d'une gravure plasma, l'énergie des ions dépend du potentiel plasma, de la polarisation appliquée au porte-substrat et de sa masse (Sec.1.3.3). Ainsi, les ions possèdent une énergie cinétique de 10 à 400 eV selon les conditions plasmas utilisées. Par conséquent, l'énergie est suffisante pour éjecter un atome de la surface. Lorsque l'énergie est élevée, l'ion transmet son énergie cinétique au premier atome rencontré. Ce dernier transmet également son énergie, par collision à ses voisins. Ce sont les collisions en cascade.

Enfin, pour des procédés dont l'énergie des ions est très élevée (>keV), l'ion peut être implanté. Ce cas n'arrive que très peu dans la gravure plasma, et reste plutôt réservé à l'implantation par faisceau d'ions ou l'implantation par immersion plasma.

La pulvérisation est considérée comme un mécanisme de gravure non sélectif du fait qu'il dépende principalement de l'énergie de liaison à la surface, pour une énergie d'ion incident donnée. Cependant, les masses de la cible et de l'ion incident restent à prendre en compte.

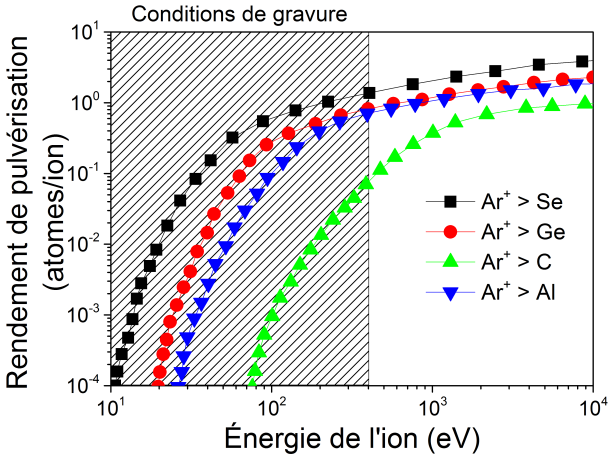


FIGURE 1.18 – Rendement de pulvérisation en fonction de l'ion et de la cible [55].

Le rendement de pulvérisation est défini par le nombre d'atomes éjectés de la surface par une particule incidente (Fig.1.18). Les premières expériences de pulvérisation fournissent des bases de données sur le rendement de pulvérisation en utilisant des gaz rares [56, 57]. Aujourd'hui, le rendement de pulvérisation a été généralisé en prenant en compte les masses de l'ion incident et de la cible [55]. Concernant les plasmas froids, l'effet de la masse de l'ion incident a été principalement démontré à partir de gaz rares sur du silicium [58, 59]. Parallèlement, l'interaction plasma/parois a été étudiée dans le domaine des plasmas de fusion [60].

La pulvérisation est d'autant plus importante, car elle permet d'éjecter les produits non volatils de la surface. Une partie de ces produits peut provenir de la gravure chimique.

Gravure chimique

La gravure chimique est une gravure partiellement ou totalement isotrope et sélective. L'adsorption d'un atome de fluor sur du silicium est mise en avant par Winters *et al.*, lors de la gravure de silicium à partir d'un gaz XeF_2 [61]. La réaction chimique du fluor atomique avec le silicium est prouvée, bien que le produit de gravure reste sujet à débat dans la communauté des graveurs [62]. Un produit de gravure est créé lorsque la molécule formée, par l'adsorption consécutive d'agents de gravure, est stable. La formation de produit de

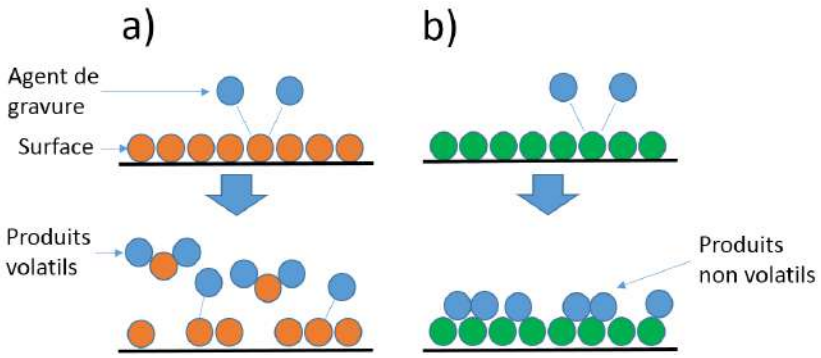


FIGURE 1.19 – Principe simplifié de la gravure chimique.

gravure, pour les chalcogènes, nécessite deux à six atomes d'halogène (hybridation) :

$$\mathrm{S}(s) + 6\mathrm{F} = \mathrm{SF}_6(g) \tag{1.37a}$$

$$\mathrm{Se}(s) + 6\mathrm{F} = \mathrm{SeF}_6(g) \tag{1.37b}$$

$$\mathrm{Te}(s) + 6\mathrm{F} = \mathrm{TeF}_6(g) \tag{1.37c}$$

Lors de la gravure d'un matériau, deux cas de gravure chimique se présentent. Le premier cas (Fig.1.19.a) montre la formation de produits volatils, où le matériau est gravé couche par couche, au fur et à mesure que les composés volatils se désorbent. Le deuxième cas (Fig.1.19.b) schématise la formation de produits non volatils enrichissant la surface d'un ou plusieurs éléments. Pour une gravure effective, ce dernier cas nécessite une pulvérisation des produits non volatils.

Effet de synergie entre les deux mécanismes

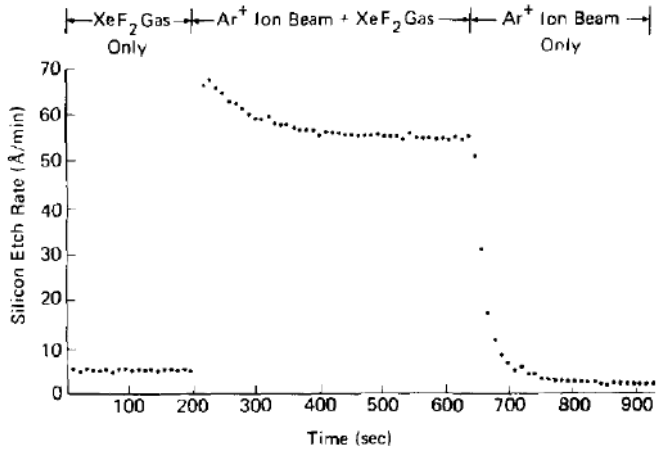


FIGURE 1.20 – Vitesse de gravure du silicium en utilisant des ions Ar^+ et un gaz XeF_2, séparément et simultanément [63].

Coburn *et al.* démontrent les effets de la synergie entre pulvérisation et gravure chimique [63], bien que la formation d'espèces neutres réactives soit le résultat d'une collision Ar^+/XeF_2 (Fig.1.20).

Enfin, la combinaison entre les deux mécanismes a mis en évidence la modification du rendement de pulvérisation en fonction de la proportion d'agent gravant par rapport au flux d'ions. De plus, d'autres phénomènes tels que la gravure des produits non saturés est dépendante de cette synergie [64, 65].

1.3.6 Mécanismes affectant les caractéristiques de gravure

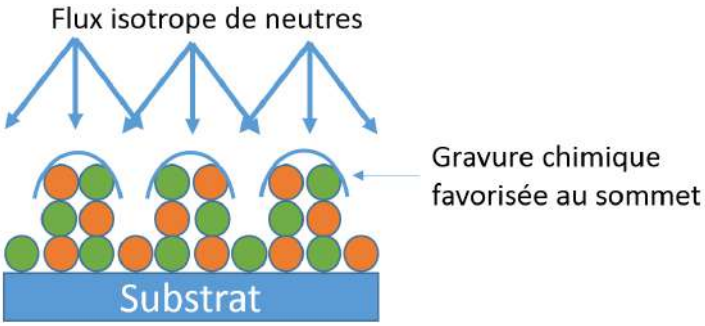


FIGURE 1.21 – Principe de l'effet d'ombrage.

L'effet d'ombrage est un mécanisme qui est bien plus détaillé en procédé de dépôt et explique les différences d'interaction entre le sommet et le fond d'une structure. La Fig.1.21 schématise l'effet d'ombrage. Drotar *et al.* considèrent le coefficient de collage et proposent un modèle dans lequel il est démontré que l'angle d'incidence des radicaux est en partie responsable des effets d'ombrage [66]. En supposant un procédé isotrope, les radicaux ont plus de chance d'atteindre le sommet que le fond des structure. La cinétique de formation des produits de gravure est donc favorisé au sommet.

Il est légitime de se questionner sur le devenir des particules ne se fixant pas sur la surface. En fait, la probabilité de collage peut être extrêmement faible selon les agents réactifs et les matériaux gravés. Une particule peut interagir avec le fond de structure de deux manières différentes :

- Elle a un angle d'incidence normale avec l'échantillon, ainsi elle arrive directement au fond de la tranchée.
- Elle peut rebondir sur le flanc d'une structure avec une équiprobabilité de repartir dans n'importe quelle direction de l'espace libre (Fig.1.22).

C'est par des phénomènes de réémission que les fonds des tranchés sont plus sujets à des collisions avec des ions ou des radicaux. Pour des plasmas fluorocarbonés ou les

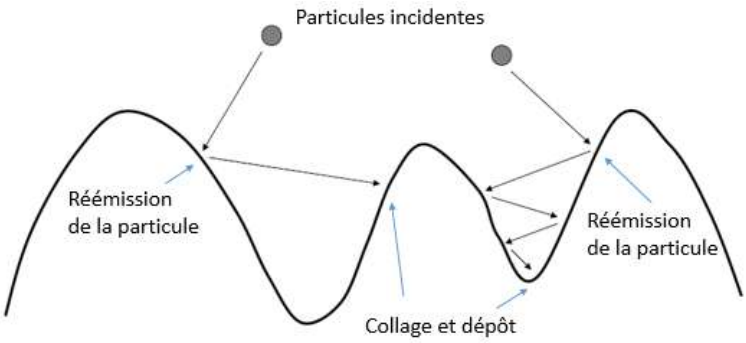


FIGURE 1.22 – Principe du phénomène de réémission [67].

plasmas à base de méthane, des agents réactifs CF_x ou CH_x ont tendance à recouvrir le fond des structures. Dans ces cas, ce phénomène lisse la surface.

Le phénomène de micro-masquage repose sur le dépôt ou la formation de produits non volatils à la surface (Fig.1.23). Ceux-ci agissent tels des masques qui limitent la gravure chimique, et qui forment des pilliers de matières. Cet effet a d'abord été observé sur du silicium donnant lieu à ce qui a été dénommé "black silicon" à cause d'une rugosité très importante.

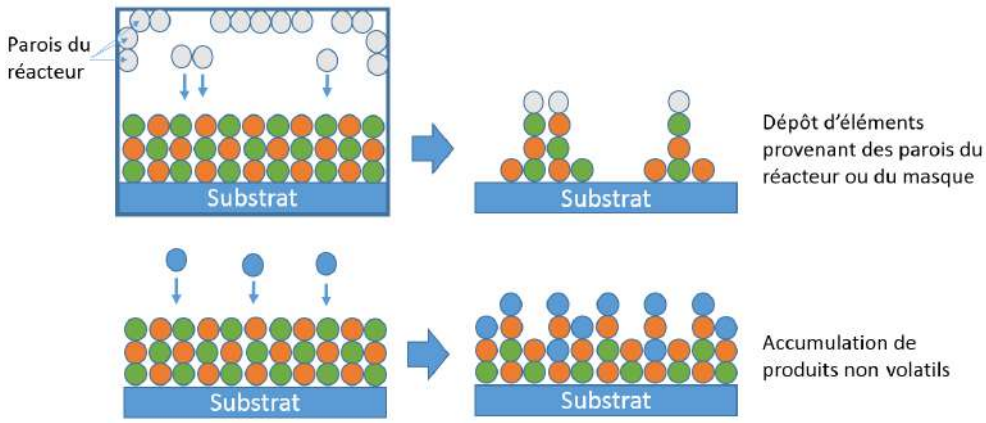


FIGURE 1.23 – Principe du micro-masquage.

Les origines du micro-masque dépendent du plasma, du matériau et du réacteur. Des études ont démontré des phénomènes de micro-masquage lors de gravure à base de plasma fluoré dans un réacteur à parois d'Al_2O_3 [68]. Gogolides *et al.* confirment l'importance de la composition des parois en comparant jusqu'à huit structures de parois. Dans cette dernière étude, il est supposé que l'aluminium ou le polymère recouvrant les parois est à l'origine des effets de micro-masquage [69]. Enfin, Zimin *et al.* observent la présence de pilliers, y compris en plasma d'argon pur, générés par les résidus de AlF provenant des parois [70]. Ces travaux soulignent que pour une optimisation de procédé, il faut également considérer la nature des parois.

Afin de réduire ce phénomène, plusieurs solutions sont proposées :

- Une couche en téflon, préablement déposée, pourrait considérablement réduire le dépôt de l'aluminium. En contrepartie, les parois éjectent du carbone. Ce conditionnement permettrait une meilleure reproductibilité des résultats.
- Une peinture pourrait être déposée de part et d'autre du réacteur. Cependant, Gogolides *et al.* remarquent que des résidus de polymère peuvent également être à l'origine de la rugosité [69].

Motifs possibles après gravure

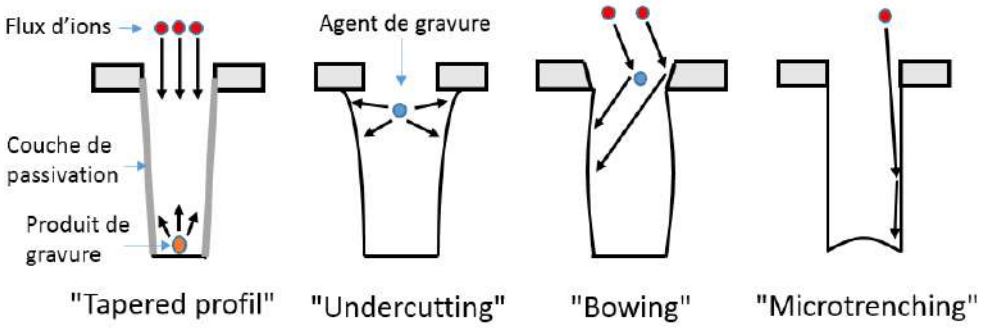


FIGURE 1.24 – Motifs possibles en gravure plasma.

Le motif conique ou "tapered profil" provient d'un dépôt d'espèces provenant du plasma ou issu de la gravure [71]. La gravure génère un flux de neutres partant du fond de la tranchée. Les neutres, ne suivant pas une trajectoire perpendiculaire au substrat, ont une probabilité de réagir sur les flancs et créent une couche de passivation. En ces endroits, le faible flux d'ions empêche la couche de passivation d'être gravée.

"L'undercutting" est un motif lié à l'anisotropie lors de la gravure. Ce dernier est dû à une forte réactivité entre l'agent gravant et les flancs [72].

"Le bowing" est attribué à l'angle d'incidence des ions. Pendant la gravure, les ions peuvent être déviés par collision (entre particules ou sur les flancs du masque) avant d'arriver sur le substrat. Ceci a pour effet d'augmenter leur angle d'incidence redirigeant les ions vers les flancs de la tranchée.

"Le microtrenching" résulte aussi d'une réflexion des ions sur les flancs de la gravure ou du masque, augmentant le flux d'ions à l'intersection flanc/base du motif [73, 74].

1.3.7 Physico-chimies des plasmas fluorés et à base de méthane

Les procédés de gravure dépendent des agents gravant et des ions. L'objectif est d'adapter le flux de ces espèces afin d'optimiser la gravure. Cette partie traite de différents plasmas utilisés en gravure, la littérature actuelle permet d'en tirer les principales propriétés physico-chimiques de ces plasmas. Le Tab.1.2 liste les produits de gravure potentiels et leur température d'ébullition (T_b).

Element	Fluoré	T_b (°C)	Hydrure	T_b (°C)	Méthyle	T_b (°C)
N	NF_3	-129.1	NH_3	-33	$N(CH_3)_3$	3
Al	AlF_3	1297			$Al_2(CH_3)_6$	125
Si	SiF_4	-86	SiH_4	-112	$Si(CH_3)_4$	26
P	PF_3	-101	PH_3	-87.7	$P(CH_3)_3$	38
S	SF_6	-64	SH_2	-60	$S(CH_3)_2$	35
Ga	GaF_3	1000			$Ga(CH_3)_3$	55.7
Ge	GeF_4	-37	GeH_4	-88	$Ge(CH_3)_4$	42
As	AsF_3	-63	AsH_3	-62.5		
Se	SeF_6	-47	SeH_2	-1.2	$Se(CH_3)_2$	55
Sn	SnF_2	850	SnH_4	-52	$Sn(CH_3)_4$	74
Sb	SbF_3	376	SbH_3	-17	$Sb(CH_3)_3$	81
Te	SeH_2	-39	TeH_2	-2.2	$Te(CH_3)_2$	82
W	WF_6	17				

Tableau 1.2 – Température d'ébullition pour des produits fluorés, des hydrures et des méthyles. *Les élements en gras font partie des éléments majoritairement utilisés pour l'élaboration des verres de chalcogénure.*

Plasmas fluorés

Les plasmas fluorés appartiennent à la famille des plasmas d'halogènes (F, Cl, Br). Ils sont généralement des plasmas de choix pour la gravure plasma (ou le nettoyage des réacteurs). Ces plasmas ont été considérablement étudiés avec l'expansion du secteur de la micro-électronique. Ils dominaient ce domaine dans les années 80, avec la gravure du Si ou SiO_2. Ils sont revenus à la mode dernièrement pour la gravure de ces éléments avec des plasmas fluorocarbonés.

Les plasmas fluorés sont adaptés pour la gravure profonde du silicium dans laquelle les procédés C_4F_8/SF_6 alternent entre dépôt et gravure. La gravure des chalcogènes (S, Se, Te) en plasmas fluorés commence à prendre de l'ampleur pour la fabrication de guide d'onde ou pour la fabrication des matériaux à changement de phase, ou Phase Change Memory (PCM).

Parmi les plasmas fluorés, nous distinguons les plasmas purement fluorés SF_6 et F_2 et les plasmas fluorocarbonés tels que le CF_4, CHF_3 ou le C_4F_8 (Fig.1.25). L'agent gravant est le fluor pour l'ensemble de ces plasmas. Les plasmas fluorocarbonés reposent à la fois

sur les mécanismes de dépôts des CF_x (couche de passivation) et la gravure plasma. Une couche de faible épaisseur de polymère est déposée sur l'ensemble du matériau. Le flux d'ions étant dirigé vers le fond de la tranchée, ce polymère reste très peu gravé sur les flancs des tranchées.

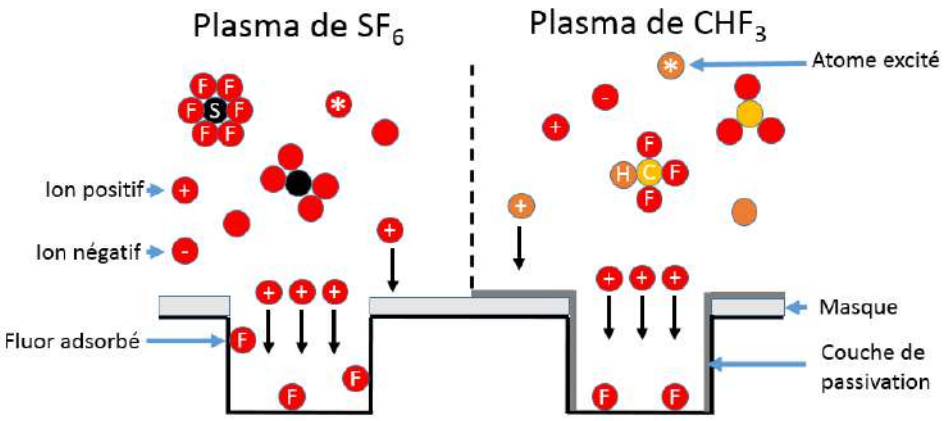


FIGURE 1.25 – Principe de la gravure en plasma fluoré.

Les plasmas de SF_6 sont des plasmas purement fluorés dans la mesure où le soufre - comparé au fluor - réagit moins avec le matériau gravé. C'est un plasma très électronégatif, et ainsi, la densité d'ions négatifs affecte grandement les paramètres plasmas, rendant le plasma instable dans une majorité des conditions plasmas à basse pression.

Parmi les plasmas fluorés, d'autres gaz avaient pris de l'importance pour optimiser les procédés de gravure tels que les gaz fluorochlorés. Ces derniers permettent des vitesses de gravure plus élevées sur du silicium pur [75]. Cependant, ils ont été interdits d'utilisation pour leurs effets néfastes sur la couche d'ozone.

Plasmas à base de méthane

Les plasmas de méthane sont des plasmas très versatiles, car ils peuvent aussi bien déposer que graver. Cependant, ceux-ci restent peu envisagés en gravure plasma. En effet, ils requièrent un nettoyage des réacteurs très fréquent, car des radicaux CH_x se déposent continuellement sur les parois. De plus, ils possèdent un faible champ applicatif en comparaison avec les plasmas halogénés. La principale raison est la faible réactivité entre les agents réactifs et une majorité des matériaux gravés. Un plasma de méthane possède deux agents gravant : l'hydrogène et le CH_3. Ce dernier se fixe sur des atomes en surface pour former des molécules complexes R-$(CH_3)_x$.

Les plasmas de méthane sont généralement mélangés avec de l'hydrogène et/ou de l'argon. L'argon permet d'augmenter la pulvérisation pendant la phase de gravure. Par conséquent, les couches CH_x sont gravées au fur et à mesure (Fig.1.26). Cela facilite la

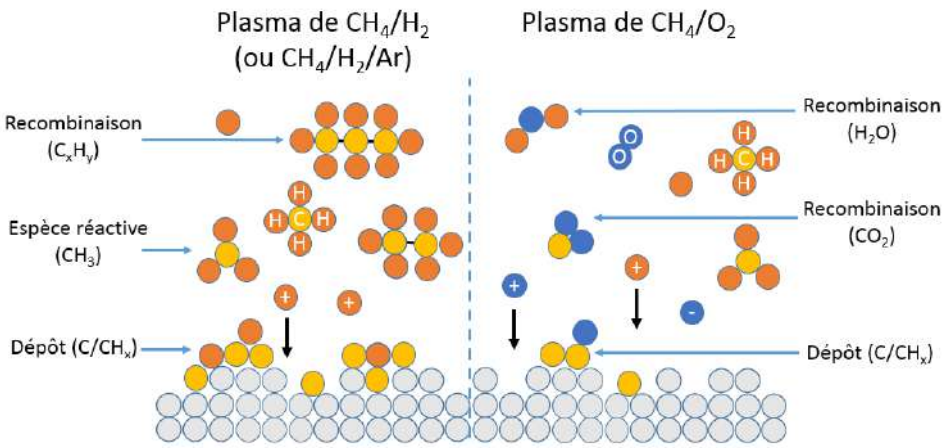


FIGURE 1.26 – Principe de la gravure en plasma à base de méthane.

réaction entre les agents gravant et la couche en surface. L'ajout d'hydrogène et d'argon peut également favoriser le dépôt par la formation d'espèces C_xH_y. Les paramètres et le mélange injecté permettent un contrôle du flux ionique et de l'énergie des ions, et donc, une pulvérisation de la couche déposée. En absence de polarisation, un dépôt est fréquemment observé.

Afin de palier le problème de dépôt pendant la phase de gravure, de l'oxygène est ajouté au méthane (en faible quantité). Mais l'ajout d'oxygène rend la chimie du plasma bien plus complexe avec la formation d'espèces $C_xH_{2n+2}O$, $C_xH_{2n+2}O_2$, $C_xH_{2n}O$, $C_xH_{2n}O_2$ et $C_xH_{2n}O_3$ [76, 77].

1.4 Gravure des chalcogénures et des éléments Ge, Sb et Se

Actuellement, très peu d'études proposent des analyses complètes sur la gravure plasma des chalcogénures, car celles-ci mettent en avant la vitesse de gravure et la rugosité sans aborder la composition en surface ou les mécanismes de gravure. La gravure plasma présente des avantages au niveau de la mise en forme des guides d'onde. Par cette technique, il est possible d'obtenir une gravure anisotrope et une faible rugosité sur la surface plein champ et sur les flancs.

1.4.1 Chalcogènures et plasmas utilisés

Le Tab.1.3 répertorie différentes études de gravure de chalcogénure. Les halogènes sont particulièrement utilisés pour la gravure des matériaux à base de chalcogène, contrairement aux plasmas à base d'hydrogène et/ou de méthane qui restent peu exploités.

Verre	Plasma utilisé	Réf.
Ge-Sb-S	CHF_3/O_2	[78][79]
	CF_4/O_2	[78]
	SF_6	[80]
	Cl_2	[81]
	CHF_3/CF_4	[81]
Ge-As-Se	CHF_3/O_2	[82]
	$CH_4/H_2/Ar$	[83]
	CF_4/O_2	[84]
	Ar	[85]
Ge-Sb-Se	CHF_3	[86][87]
	CF_4	[88][84]
	Ar	[85]
As-S	CF_4/O_2	[28][89]
	CHF_3/O_2	[90]
As-Se	CF_4	[91]
	CCl_2F_2	[91]
As-Ge-S	CF_4	[91]
	CCl_2F_2	[91]
Ge-Se	CCl_2F_2	[91]
	CF_4	[91]
Ge-Se-Ag-I	CCl_2F_2	[91]
Sb-Se	CCl_2F_2	[91]
Te-As-Se	CF_4/O_2	[92]

PCM	Plasma utilisé	Réf.
Ge-Sb-Te	CHF_3/O_2	[29][93]
	CF_4/Ar	[94]
	HBr/Ar	[94]
	Cl_2/Ar	[94][95]
	C_4F_8	[96]
	CF_4	[95][96]
Ti-Sb-Te	CF_4/Ar	[97]
	Cl_2/Ar	[97]
	$CHF_3/O_2/Ar$	[98]
Ge-Te	BCl_3/Ar	[99]
	CHF_3/O_2	[100]

Tableau 1.3 – Liste non-exhaustive d'articles sur la gravure des chalcogénures. *PCM : Phase Change Memory.*

La température d'ébullition d'une molécule donne une première idée sur la volatilité d'un produit. Mais la pression de vapeur saturante d'une molécule reste plus adaptée, car elle prend en compte la pression utilisée lors des procédés de gravure. Les températures d'ébullition des composés fluorés étant faibles, nous supposons que la gravure des éléments chalcogènes forme des produits volatils pour les pressions utilisées lors des procédés de gravure (0,5 à 30 mTorr).

Chaque chimie de plasma pourrait graver des chalcogènes. La difficulté réside dans la gravure des éléments associés aux chalcogènes qui forment des espèces non volatiles. Parmi les éléments les plus utilisés pour l'élaboration des verres, nous retrouvons le germanium, l'antimoine et l'arsenic.

La majorité des gravures porte sur la gravure à base de fluorocarbonés C_xF_y. Ceux-ci se dissocient en deux espèces réactives : les CF_x et les F. Ainsi, des produits XF_4 et XF_6 (X = S, Se, Te) sont formés. Les radicaux CF_x ne produisent pas de composés volatils, mais permettent l'anisotropie de la gravure par la formation d'une couche de passivation.

Effets de l'oxygène ou de l'argon

L'oxygène réagit avec les chalcogènes formant des produits plus résistants à la pulvérisation (Tab.1.4). La présence de SO_x a été démontrée en observant une réduction du taux de gravure en gravant préalablement avec un plasma d'oxygène [89]. De même, les oxydes de tellure sont observés via des spectres de spectrométrie photoélectronique X (XPS) [100]. Aucun article, à notre connaissance, ne montre la formation de produits SeO_x.

Produit de gravure	T_b (°C)	Liaison	Énergie de dissociation à 300 K (kJ/mol)
SO_2	-10	S-O	517,90 ± 0,05
SO_3	44,9		
SeO_2	340	Se-O	429,7 ± 6,3
SeO_3	118		
TeO_2	1245	Te-O	377 ± 21

Tableau 1.4 – Température d'ébullition et énergie de dissociation moyenne pour des oxydes composés de chalcogénes.

Diffèrents comportements sur les caractéristiques de gravure ont été observés pour de mêmes plasmas et mêmes matériaux. Pour les gravures des verres à base de tellure et pour un mélange CHF_3/O_2, Xia *et al.* observent une augmentation de la rugosité [100], tandis que Wang *et al.* constatent une baisse de la rugosité [98]. Li *et al.* observent une vitesse de gravure maximale sur un verre As_2S_3, pour un plasma de CF_4 pur [89]. Parallèlement, Choi *et al.* montrent une augmentation de la vitesse de gravure, en ajoutant de l'oxygène au CF_4, pour la gravure de l'As_2S_3 [28].

L'augmentation de la concentration des produits non volatils affecte l'angle de la pente (Sec 1.3.5 - Fig.1.21), notamment par une baisse de ce dernier au fur et à mesure que les produits non volatils s'accumulent [29]. Plus globalement, l'oxygène affecte la sélectivité verre/masque quel que soit le verre ou le mélange utilisé [28, 93] .

L'ajout d'argon affecte grandement le plasma, et par conséquent modifie la surface du matériau par rapport à un précurseur pur. Concernant les verres de chalcogénure, peu de cas sont reportés où l'ajout d'argon est entrepris [85]. D'autres matériaux, utilisés pour les mémoires à changement de phase, sont majoritairement gravés en rajoutant de l'argon. En comparant les matériaux cristallins et matériaux amorphes, des similitudes entre les taux de gravure sont observés [101]. Pour les plasmas fluorés, l'ajout d'argon tend à réduire considérablement la concentration d'agent gravant. Cette baisse de concentration n'est pas forcément signe d'une baisse de la vitesse de gravure, renforçant l'importance de la pulvérisation par l'ion Ar^+.

L'ajout d'argon est également entrepris avec des plasmas chlorés. Bien que cet ajout réduise la concentration de chlore atomique, le maximum de vitesse de gravure n'est atteint

qu'en ajoutant de l'argon, c'est l'effet de synergie décrit en Sec.1.3.4. La pulvérisation est donc indispensable pour enlever les produits tels que $TeCl_2$ (T_b : 328°C) et $TeCl_4$ (T_b : 387°C) [95, 97].

1.4.2 Gravure des verres Ge-Se

Bien qu'un binaire Ge-Se soit une part fondamentale des ternaires Ge-Sb-Se ou Ge-As-Se, la gravure de ces verres est très peu étudiée, car aucune application n'en découle directement. La gravure plasma des Ge-Se remonte à 1983 avec des plasmas de CF_4 et SF_6 [102]. Le verre Ge-Se, dopé à l'Ag, était utilisé comme un masque présentant une résistance à l'oxygène et aux ions de faible énergie [103, 104]. Cependant, la composition en surface des Ge-Se n'est pas analysée après gravure en plasma d'oxygène. D'autres chimies hydrogénées ont également été étudiées et brevetées avec des plasmas de NH_3, N_2H_4 et C_xH_y [105].

1.4.3 Gravure des verres Ge-Sb-Se

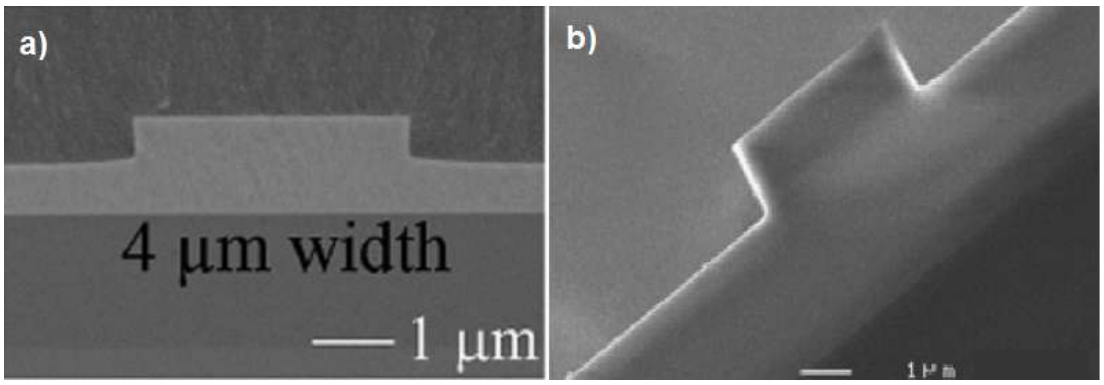


FIGURE 1.27 – Motifs observés au microscope électronique à balayage (MEB) du Ge-Sb-Se a) en plasma de CHF_3 [86] b) en plasma de CF_4 [88].

La gravure du ternaire Ge-Sb-Se est d'ores et déjà réalisée en plasma fluoré (Fig.1.27). Cependant, la composition post-gravure et l'identification des produits de gravure ne sont pas abordées dans l'ensemble de la littérature. Des guides d'onde $Ge_{25}Sb_{10}Se_{65}$ ont été préparés par dépôt par pulvérisation et gravés avec un plasma de CF_4 [10, 88]. Li *et al.* utilisent un plasma de CHF_3 pour obtenir un guide d'onde rectangulaire. Les paramètres plasmas ne sont pas explicités. Cependant, la rugosité des flancs est mise en avant par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [86].

1.4.4 Gravure des éléments Ge, Sb et Se

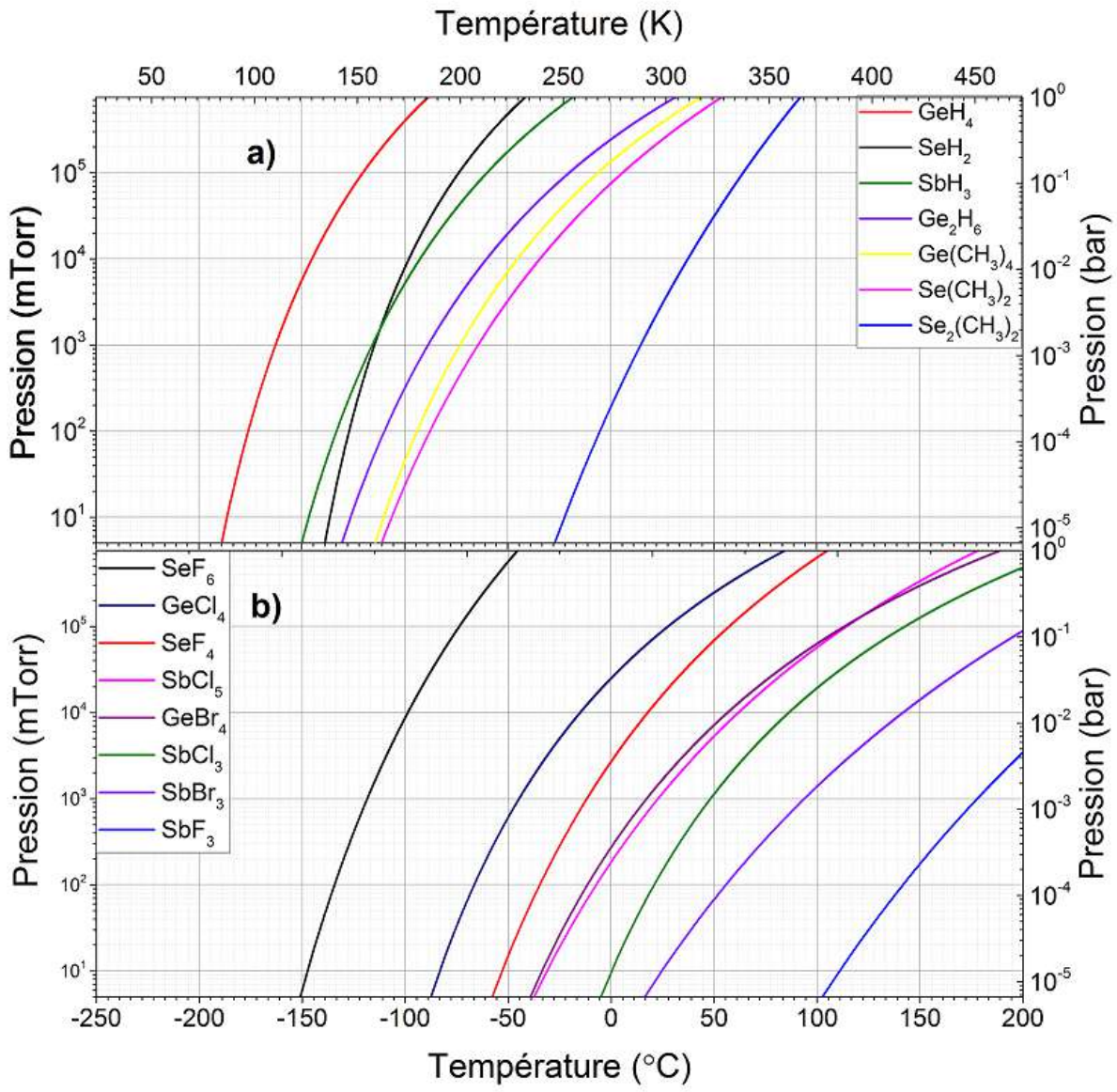


FIGURE 1.28 – Pressions de vapeur saturante a) des hydrures et des méthyles b) des halogènes.

Le Fig.1.28 montre les pressions de vapeur saturante des hydrures, des méthyles et des halogènes (F, Cl, Br). Les courbes pressions/températures ont été calculées de 760 à 1 Torr et extrapolées de 1 à 5.10^{-3} Torr, selon la formule :

$$T = \frac{-B}{log_{10}(P) - A} - C \tag{1.38}$$

Où A, B, C sont les paramètres d'Antoine calculés à partir de la littérature [106, 107, 108, 109], T est la température (en °C) et P est la pression (en Pa).

Pour des pressions en dessous de 100 mTorr, les hydrures et les méthyles ont des

pressions de vapeur saturante en dessous de 0°C. Pour cette gamme de pression et à température ambiante, les produits de gravure sont volatils. Néanmoins, les halogènes restent largement utilisés, malgré des produits potentiellement non volatils tels que $GeCl_2$ ($T_b = 450°C$), $SbCl_3$ ($T_b = 220°C$), $SbBr_3$ ($T_b = 280°C$) et SbF_3 ($T_b = 345°C$).

Séparément, les trois éléments sont gravés avec des chimies différentes. Le germanium est gravé principalement avec des plasmas halogénés, tandis que des plasmas d'hydrogène ou/et de méthane sont préférés pour la gravure de l'antimoine et du sélénium.

Gravure du germanium

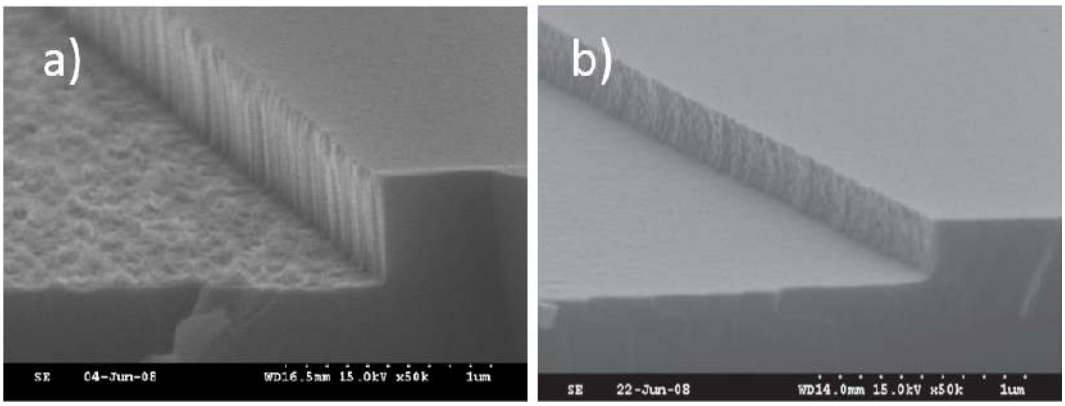


FIGURE 1.29 – Motifs observés au MEB du Ge a) en plasma de CF_4 [110] b) en plasma de CHF_3 [111].

La gravure, à base de plasmas fluorés est privilégiée. Ainsi, les plasmas de SF_6 sont principalement utilisés. Lors de la gravure, la dépendance entre la quantité de fluor atomique et la vitesse de gravure est établie. D'autres plasmas fluorés tels que le CF_4 et le CHF_3 sont étudiés. En optimisant les paramètres de gravure, des gravures anisotropes sont généralement atteintes (Fig.1.29).

Malgré la volatilité des produits GeF_2 et GeF_4, des produits GeF_x sont mis en évidence par analyse XPS [111, 112]. L'addition d'oxygène permet d'augmenter la vitesse de gravure et de contrôler l'anisotropie [113, 114]. De plus, les études par XPS montrent la formation de composé GeO_x. Oehrlein *et al.* réalisent une étude préliminaire en plasma de SF_6/H_2 [115]. Dans cette dernière chimie, la formation de HF dans le plasma conduit à une baisse de densité de fluor et à une formation de S_2, entrainant une baisse de la vitesse de gravure.

Les plasmas chlorés sont utilisés pour obtenir des tranchées [116, 117]. Enfin, les plasmas à base de brome (HBr) sont plus souvent exploités pour des structures Si :Ge. Aucun produit $GeBr_x$ n'est mis en évidence du fait que les atomes de brome se fixent préférentiellement au silicium [118]. L'étude de la gravure du germanium, avec des plasmas d'hydrogène ou de méthane, n'a pas été réalisée.

Gravure de l'antimoine

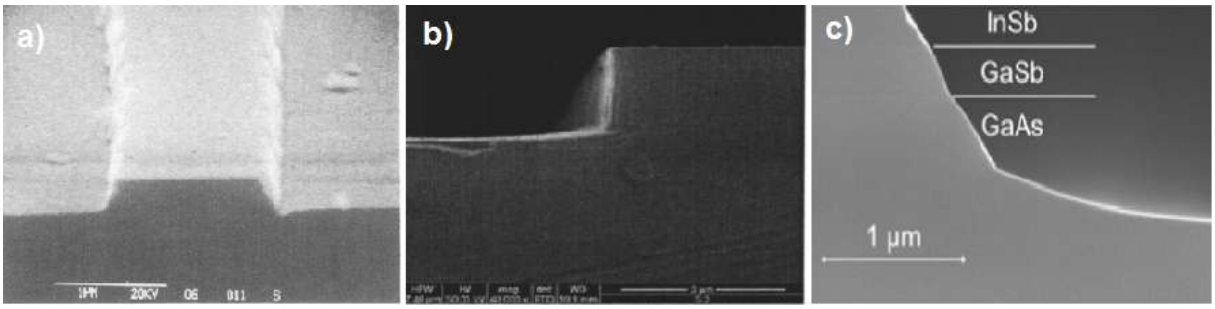


FIGURE 1.30 – Motifs observés au MEB a) Ga-Sb en plasma de CCl_2F_2/O_2 [119], b) In-Sb en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ [120] c) Ga-Sb et In-Sb en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ [121].

L'élément pur lors de la gravure n'est pas étudié. Nous nous reportons sur les matériaux binaires (Fig.1.30). S. J. Pearton étudie la gravure des matériaux In-Sb et Ga-Sb avec une chimie d'hydrogène et une autre à base d'halogène (CCl_2F_2/O_2) [119]. La chimie à base d'halogène est plus efficace, car elle permet des vitesses de gravure élevées ainsi qu'un motif anisotrope. Il est difficile de déterminer l'impact individuel du fluor dans un plasma de CCl_2F_2/O_2 du fait que le bombardement ionique des ions Cl^+ affecte la gravure des produits SbF_x. Des produits non volatils, comportant du chlore et du fluor, sont visibles sur les spectres XPS. La gravure à partir d'un plasma de $BCl_3/Cl_2/Ar$ sur In-Sb est réalisée par Sun *et al.*, soulignant l'importance du bombardement ionique pour graver les composés non volatils [122]. D'autres chimies purement chlorées sur le Ga-Sb sont étudiées [123].

Les plasmas d'hydrogène et de méthane sont utilisés pour la gravure de l'antimoine, où il a été démontré une surface peu rugueuse et sans résidu. La gravure de l'In-Sb a été réalisée avec un plasma de CH_4. Cette dernière chimie a permis une gravure de l'antimoine à température "ambiante" [120, 121].

Gravure du sélénium

Dans le cas d'un plasma fluoré, un seul exemple de gravure de sélénium est relevé, mais aucun détail sur les produits de gravure n'est explicité par l'auteur [126]. La gravure des Zn-Se a été réalisée plusieurs fois en plasma à base de méthane, montrant des vitesses de gravure en plasma de CH_4 ou H_2 similaires (Fig.1.31) [124, 127]. Ces résultats n'indiquent pas si la gravure est chimique ou physique.

Enfin, Schwarzl *et al.* abordent la formation d'espèce H_2Se en tant que produit de gravure dans un plasma de CH_4 [128]. Cette étude démontre la réaction entre l'hydrogène atomique et le chalcogène, mais elle ne parle pas de la réaction avec le méthyle.

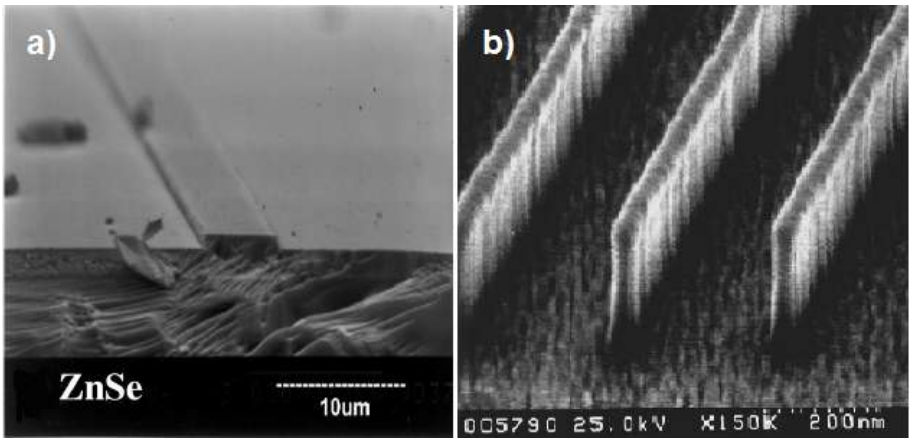


FIGURE 1.31 – Motifs observés au MEB du Zn-Se a) en plasma de H_2/Ar [124] b) en plasma de Cl_2/N_2 [125].

1.5 Les objectifs de la thèse

Le développement de guides d'onde à partir des verres de chalcogénure reste un domaine relativement récent où peu de travaux ont été effectués. Ce manuscrit est donc un premier travail de prospection où deux aspects seront soulevés : l'identification des produits de gravure et le développement de procédé.

Le premier but étant de combler les lacunes que nous pouvons trouver dans la littérature, notamment sur l'interaction plasma/surface. Nous avons pour objectif d'identifier les espèces M_xF_y et $M_xC_yH_z$ (M=Ge, Sb, Se). À l'exception des espèces GeF_x, aucune étude n'identifie clairement ces produits dans un plasma. Afin de traiter cette première problématique, nous utiliserons essentiellement deux précurseurs peu adoptés pour la gravure des verres de chalcogénure : le SF_6 et le CH_4.

Nous étudierons la possibilité de développer des procédés viables avec ces deux précurseurs. Une première phase consiste à trouver les conditions plasmas conservant la composition en surface. Parallèlement, nous nous focaliserons sur les mécanismes générant de la rugosité en surface. La seconde phase consiste à obtenir une gravure anisotrope, permettant la validation du procédé.

Chapitre 2

Dispositif expérimental

Ce chapitre traite des matériaux et de l'ensemble des caractérisations utilisées lors de la thèse. La gravure est assimilable à un phénomène générant un faible flux de produits de gravure dans la chambre de gravure. Par conséquent, il est possible d'identifier une partie de ces produits avec les outils de caractérisation plasma usuels. Cette approche permet ainsi de déterminer les effets du plasma sur le matériau gravé, et réciproquement, les effets des produits de gravure sur le plasma.

La gravure forme également des produits non volatils qui modifient la composition en surface et qui affectent les performances finales du matériau gravé. L'ensemble des analyses de surface doit permettre de cibler, selon les motifs observés, des conditions plasmas adéquates pour la fabrication de guides d'onde rectangulaires.

Une première partie détaillera la synthèse des verres massifs utilisés. La structure des verres Ge-Se et Ge-Sb-Se sera brièvement abordée afin d'expliciter leur caractère amorphe à l'échelle macroscopique, ainsi que les sous-structures dominantes à l'échelle nanoscopique. De même, la structure du binaire Sb-Se sera décrite dans le cas d'un cristal. Les verres Ge-Sb-Se seront dénotés en fonction de la proportion de chaque élément.

Une deuxième partie décrira les outils de caractérisation plasma et de modélisation plasma. Ceux-ci permettront d'identifier les produits de gravure. Dans certaines mesures, il sera possible de suivre les variations des signaux des produits, et de modéliser les flux d'espèces ainsi que les paramètres plasmas en fonction des paramètres d'acquisition et/ou des conditions plasmas.

Enfin, la dernière partie sera consacrée à l'analyse de surface. Cette étape consiste à analyser la composition à la surface, à déterminer la profondeur gravée ainsi que la rugosité et à imager le profil obtenu.

2.1 Matériaux utilisés

2.1.1 Fabrication des verres massifs

Les guides d'onde optique, à base de chalcogène, possèdent une large bande spectrale de transmission dans l'infrarouge. Cependant, celle-ci contient à la fois les signatures vibrationnelles des molécules à détecter et les impuretés issues des procédés de fabrication. Une étape de purification du sélénium est nécessaire pour réduire les pics d'absorption des espèces Se-H et Se-O.

La Fig.2.1 schématise le montage permettant la purification et la synthèse du ternaire Ge-Sb-Se [3]. En premier lieu, le sélénium est chauffé à 340°C pendant 6 heures sous vide. Les espèces Se-H et Se-O sont volatiles à cette pression et à cette température. Par conséquent, le filtre est enrichi en sélénium pur. Un piège à impureté protège la pompe des composés volatils et le système filtre/tube réactionnel des vapeurs d'huile de pompe.

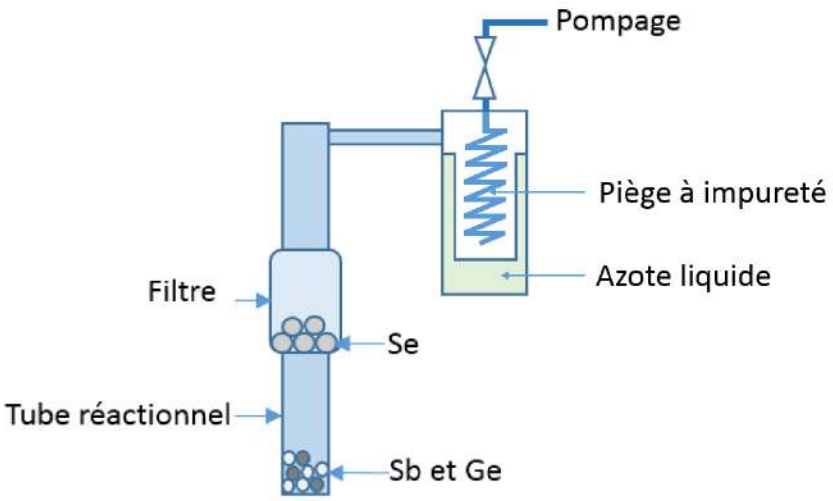


FIGURE 2.1 – Montage pour la synthèse des verres Ge-Se et Ge-Sb-Se (modifié à partir de [3]).

Ensuite, le germanium et l'antimoine sont introduits dans le tube réactionnel, les deux tubes sont chauffés. Entre la zone comportant le sélénium (750°C) et la zone froide comportant le germanium et l'antimoine, un gradient de température permet la condensation du sélénium dans le tube réactionnel. Ce dernier est ensuite chauffé à 850°C pendant 9 heures pour former les séléniures (Sb-Se et Ge-Se), puis il est refroidi avec une vitesse de 100°C/s pour former le verre.

2.1.2 Les éléments purs

Lors de cette étude, des éléments purs germanium, sélénium et antimoine sont utilisés. Leur utilité réside dans la mesure de spectres de référence (pour chaque caractérisation utilisée), facilitant par la suite l'étude des binaires $GeSe_2$ et Sb_2Se_3, et du ternaire Ge-Sb-Se. Il est donc possible de déterminer individuellement les produits de gravure formés par ces éléments. Dans ce contexte, nous utilisons :

- Un échantillon de germanium de 2*2 cm coupé à partir d'un substrat en germanium fourni par Good Fellow.
- Des billes de sélénium, fournies par Codex International, sont fondues au-dessus de 200°C et pressées pour former une pastille de 0,5 cm de rayon.
- Un lingot d'antimoine de 1*2 cm produit par HiChem SPOL S.R.O.

2.1.3 Le verre $GeSe_2$

Des premiers articles sur les structures Ge-Se étudient les distances radiales entre les atomes Ge et Se, et montrent des similarités entre la phase cristalline et la phase amorphe [129, 130]. Ensuite, la spectrométrie Raman a permis d'identifier les différents modes de vibration des verres [131, 132, 133].

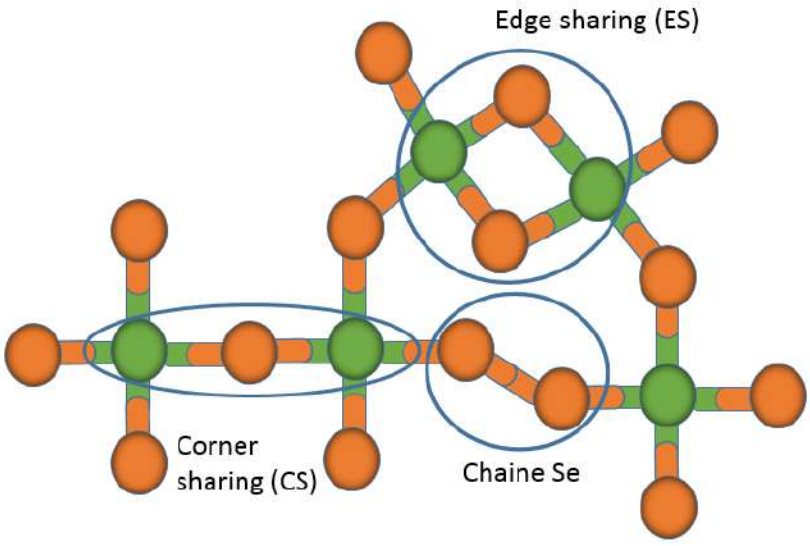


FIGURE 2.2 – Représentation plane du verre $GeSe_2$.

Macroscopiquement, la structure est amorphe, et les sous-structures sont équitablement réparties dans tout le matériau. Sur de plus petites échelles, deux sous-structures majoritaires sont identifiables : les tétraèdres $GeSe_{4/2}$ "corner sharing" (CS) et les tétraèdres $GeSe_{4/2}$ "edge sharing" (ES).

La Fig.2.2 schématise les deux types de sous-structure et une chaîne Se-Se. Des variations de densité des deux sous-structures I_{ES} et I_{CS} sont observées en fonction de la composition Ge_xSe_{1-x}. Il est donc fréquent de voir apparaître le ratio $\frac{I_{ES}}{I_{CS}}$ en fonction de la composition [134].

Nous utilisons un verre produit par l'institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), et avec une composition stœchiométrique $GeSe_2$ sous la forme de verre massif. Celui-ci, de 4 mm d'épaisseur et de 2,5 cm de rayon, forme une grande quantité de produits volatils et donne des informations sur les produits de gravure. Des couches fines de $GeSe_2$, d'une épaisseur de 1µm déposées par PLD à l'université de Pardubice, permettent d'accéder à la composition en surface du verre après gravure.

2.1.4 Le binaire Sb_2Se_3

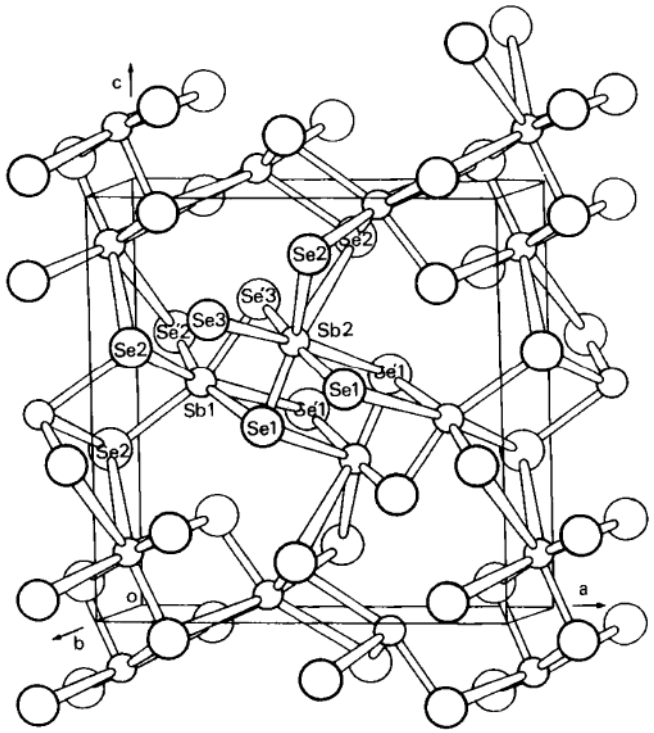


FIGURE 2.3 – Représentation 3D du cristal Sb_2Se_3 [135].

Nous pouvons trouver un premier article relatant des distances entre les atomes Sb et Se [136]. Le composé Sb_2Se_3 est représentée par une structure orthorhombique dans laquelle un atome d'antimoine est lié à trois atomes de sélénium en tant que premiers voisins et quatre atomes de sélénium en tant que seconds voisins. Une représentation de la structure est montrée en Fig.2.3.

Au début des années 2000, les premières mesures d'absorbance et de transmission montrent que le binaire est adapté pour le photovoltaïque [137, 138]. Mais ce n'est que

depuis 2015 que le binaire Sb-Se est réellement intégré dans ce domaine, donnant lieu à une course à l'efficacité [139, 140, 141]. Ce nouvel élan pousse d'avantage la caractérisation des propriétés optiques du binaire [142, 143].

Lors de cette étude, une cible massive de Sb_2Se_3, de 4 mm d'épaisseur et de 2,5 cm de rayon, est utilisée pour identifier des produits de gravure. Celle-ci est fournie par l'université de Pardubice.

2.1.5 Le pseudo binaire $(GeSe_2)_{100-x}(Sb_2Se_3)_x$

L'ajout d'antimoine au binaire Ge-Se a suscité très tôt de l'intérêt pour la gamme de fenêtre spectrale de transmission du verre Ge-Sb-Se. Ainsi, de nombreux articles se penchent sur les propriétés thermiques et optiques de ces verres [144, 145, 146].

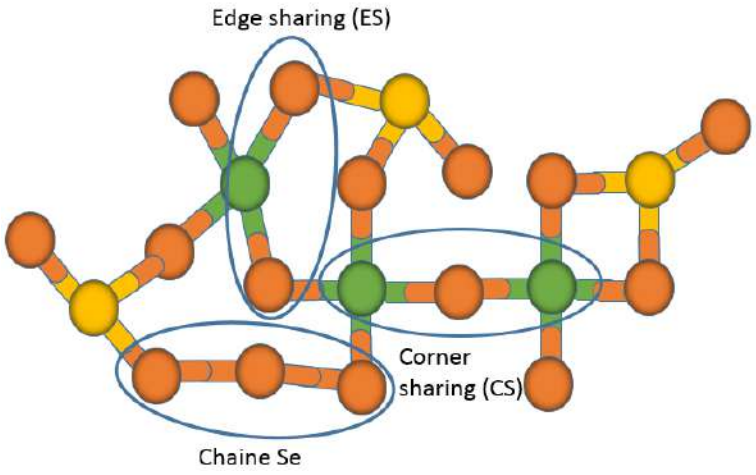


FIGURE 2.4 – Représentation plane du verre Ge-Sb-Se.

Leurs caractérisations ont mis en évidence deux sous-structures dominantes : les tétraèdres $GeSe_{4/2}$ et les pyramides $SbSe_{3/2}$ (Fig.2.4). De même que pour la caractérisation des verres Ge-Se, le ratio $\frac{I_{ES}}{I_{CS}}$ est également un paramètre récurrent pour quantifier l'abondance des sous-structures. L'effet induit par l'introduction d'antimoine est une augmentation de I_{ES}. Pour des cas quasi-stœchiometriques, des liaisons homopolaires Sb-Sb ou Ge-Ge apparaissent respectivement sur des structures enrichies en antimoine ou germanium. Parallèlement, un modèle *ab initio* a été construit pour décrire l'environnement chimique d'un atome en fonction des proportions de chaque élément [147].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons essentiellement aux propriétés physiques des matériaux. Celles-ci affectent grandement la gravure. La Fig.2.5 et le Tab.2.1 montre le diagramme ternaire du pseudo-binaire $(GeSe_2)_{100-x}(Sb_2Se_3)_x$ et la dénomination de ces verres en fonction de la composition.

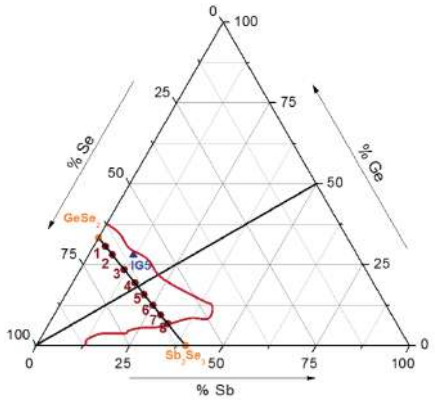


FIGURE 2.5 – Diagramme ternaire du verres Ge-Sb-Se [3].

Verre	Composition exp. (%) Ge/Sb/Se	T_g (°C)	n à 1550 nm
Se-2	27,9/6,2/65,9	321	2,471
Se-4	20,1/16,6/63,3	282	2,669
Se-6	12,6/25,2/62,2	254	2,896

Tableau 2.1 – Propriétés optiques et thermiques des verres Ge-Sb-Se (T_g, température de transition vitreuse ; n, indice de réfraction) [3].

Afin d'étudier plus particulièrement les mécanismes de gravure et la composition en surface, des couches fines (1,5 µm) de Se-4 sont gravées. Le dépôt des verres Se-4 est réalisé par ablation laser pulsée (Sec.1.2.2) à l'université de Pardubice. Pour l'identification des produits de gravure, une cible de Se-4 de 2*1 cm est gravée. Celle-ci est fournie par l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes.

2.2 Réacteur de gravure

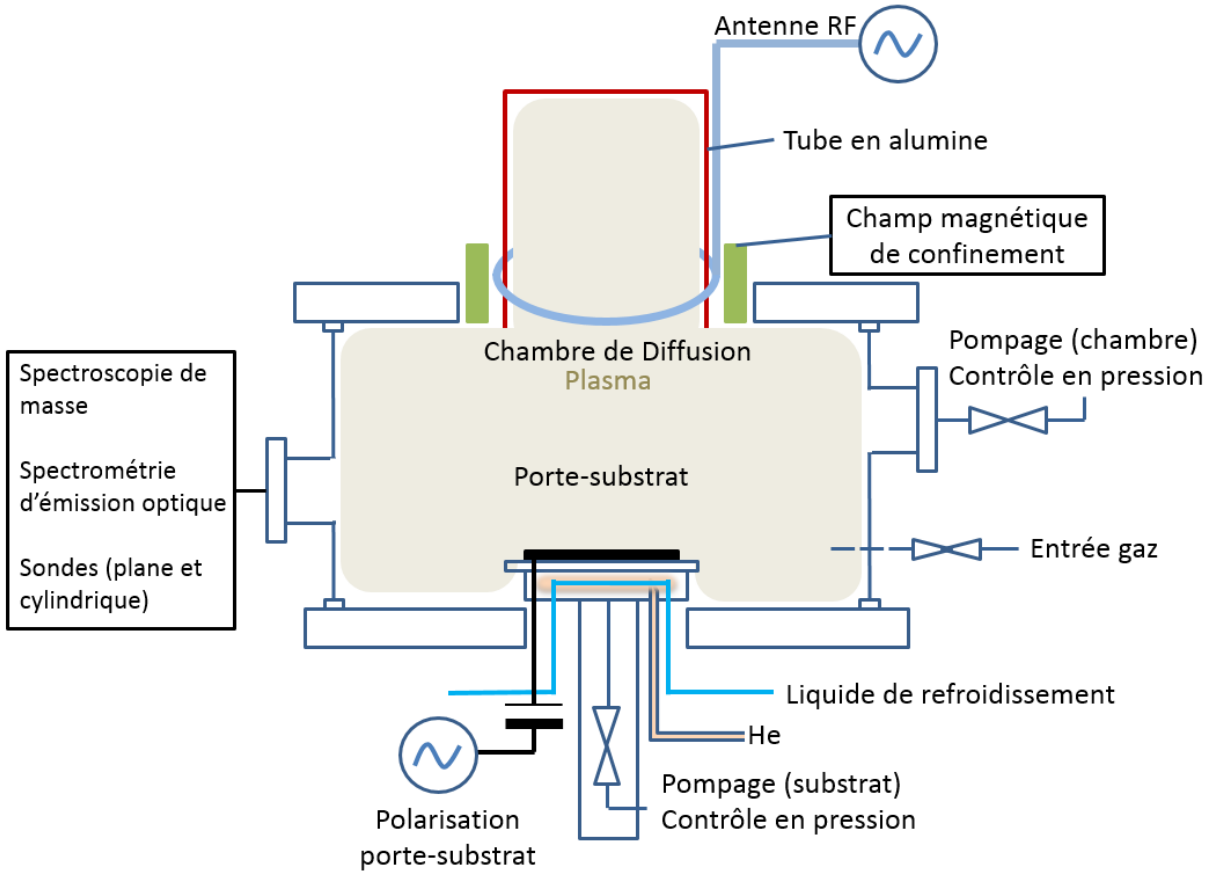


FIGURE 2.6 – Représentation schématique du réacteur de gravure.

Le réacteur, présenté en Fig.2.6, se divise en deux parties : la source et la chambre de gravure. La source est composée d'un tube en alumine de rayon 9 cm et de hauteur 26 cm. Le tube est entouré d'une antenne circulaire refroidie par une circulation d'eau. Une circulation d'air a été rajoutée sur toute la partie extérieure de la source (antenne, tube, condensateurs). La puissance est fournie par un générateur Dressler CESAR 1325 à une fréquence de 13,56 MHz, et dont la puissance maximale est de 2500 W. Un boîtier d'impédances couple l'antenne et le plasma, favorisant l'absorption de la puissance par les électrons. Dans la plupart des cas, le couplage s'effectue automatiquement. Mais, le réglage manuel du boitier d'impédances est nécessaire pour certaines conditions où les paramètres plasmas changent brusquement (gravure par cycle, pulsée, changement brusque de chimie).

La chambre de gravure a une structure cylindrique de 35 cm de diamètre et de 47 cm de hauteur. Elle est composée de plusieurs ouvertures permettant l'ajout des outils de caractérisation *in situ*. Le porte-substrat, de hauteur réglable par rapport à la source, clampe un substrat de 100 mm de diamètre. Ce dernier, en acier inox, réduit la consommation

d'agents gravant sur toute sa surface exposée au plasma.

Le système de pompage consiste en une pompe à palette Leybold, d'un débit de 25 m^3/h, permettant la mise sous vide primaire jusqu'à 10^{-2} mbar après avoir mis la chambre de gravure à la pression atmosphérique. Pour atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar, une pompe turbomoléculaire Pfeiffer Vaccum 1600 l/s est assistée par une pompe primaire sèche Busch d'un débit de 85 m^3/h. Le vide est mesuré à l'aide d'une jauge à ionisation jusqu'à une pression limite de 10^{-7} mbar.

Une tension de polarisation est appliquée à partir d'un générateur RF relié au porte-substrat. Le générateur du porte-substrat est couplé avec le générateur de la source à une fréquence de 13,56 MHz. Le générateur est relié à une boite d'accord dont les impédances se fixent automatiquement. Des conditions particulières, telles qu'un flux ionique élevé ou un plasma fortement instable, requièrent un réglage manuel.

La température des matériaux gravés est régulée à l'aide d'un cryostat. Une circulation d'éthanol, partant du cryostat et allant jusqu'à la face arrière du substrat (non exposée au plasma), régule la température du substrat à 20°C par effet de convection avec de l'hélium à une pression de 10 mbar.

Une entrée de gaz est située au niveau du porte-substrat. Le débit de chaque gaz est régulé par un débitmètre massique Brooks, à l'exception d'une ligne de krypton qui est séparée de la ligne de gaz commune et est régulée par un débitmètre à bille.

Plusieurs notions sont à prendre en compte lors d'une gravure plasma : la minimisation de la pression résiduelle, le réglage du débit et la mesure de la pression partielle de chaque espèce injectée. Pour un très faible débit (relatif au précurseur), la pression résiduelle peut affecter les propriétés du plasma. Il est alors nécessaire de mesurer la proportion de pression résiduelle sans injection de gaz, pour une position d'électrovanne donnée. Pour un fort débit, la pression résiduelle est négligeable.

Le réglage du débit est assisté par le logiciel Instrufuild, le réglant jusqu'à 0,1 sccm près. Le débit total correspond à la somme des débits partiels. L'ensemble de cette thèse s'effectue à position d'électrovanne fixe. Autrement dit, les débits partiels de chaque gaz injecté restent inchangées.

Pendant la gravure, les différentes réactions dans le plasma entraînent une perte ou un gain de pression dans l'enceinte. La baisse est attribuée aux phénomènes de recombinaison et d'adsorption. L'augmentation est attribuée aux phénomènes de dissociation, de désorption et d'éjection de particules par pulvérisation.

2.2.1 Nettoyage

Un des critères essentiels est la reproductibilité des résultats. Ainsi, nous incluons des nettoyages réguliers entre nos gravures. Les procédures de nettoyage, posées dans le Tab.2.2, varient en fonction des éléments gravés.

Mélange	SF_6/O_2
Pressions partielles (mTorr)	7/3
Débit (sccm)	20/5
Puissance (W)	700
Polarisation (-V)	100

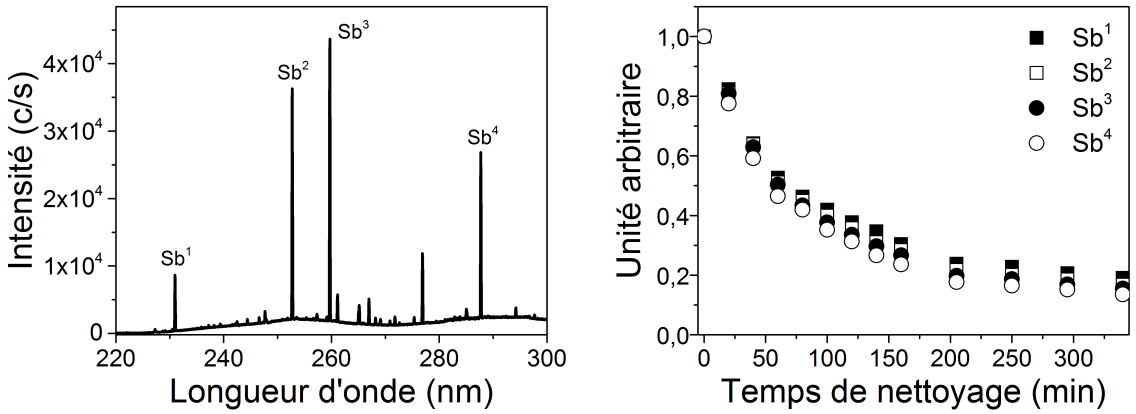
Mélange	H_2/Ar
Pressions partielles (mTorr)	8/2
Débit (sccm)	40/40
Puissance (W)	700
Polarisation (-V)	100

Tableau 2.2 – Conditions de nettoyage utilisées.

Pour le germanium pur, le sélénium pur et le binaire $GeSe_2$, le nettoyage est efficace en plasma de SF_6/O_2. La procédure consiste à observer la décroissance des raies Ge* et Se* par spectroscopie d'émission optique.

Pour l'antimoine, le binaire Sb_2Se_3 et les verres Ge-Sb-Se, le nettoyage est fait à partir d'un plasma de H_2/Ar (Fig.2.7). Ce plasma grave physiquement toutes les espèces, et par recombinaison avec l'hydrogène atomique, il y a formation d'hydrures GeH_x, SbH_x, SeH_x et HF.

L'utilisation d'un plasma de SF_6 est à éviter et contamine surtout les parois avec des résidus SbF_x. Un nettoyage à partir d'un plasma d'argon pur est tout aussi inefficace, car un dépôt provenant de la pulvérisation reste sur le porte-substrat et sur le substrat.



(a) Spectre optique à t=0 s.

(b) Intensités en fonction du temps.

FIGURE 2.7 – Décroissance des raies d'émission optique de l'antimoine en plasma de H_2/Ar (Tab.2.2) après gravure de cible Sb_2Se_3.

Pour un plasma de méthane, la gravure génère un dépôt très important sur les parois des espèces Ge-C et Se-C. Enfin, un nettoyage à l'isopropanol enlève une partie des résidus.

2.2.2 Protocole de gravure

Toutes les gravures sont effectuées à partir de la procédure listée ci-dessous :

1. Les échantillons sont nettoyés à partir d'acétone ou d'isopropanol, et un flux d'azote sèche et retire les dernières poussières.
2. Le substrat est déposé au centre de la chambre de gravure. Ensuite, il est clampé par le porte-substrat.
3. La pression est abaissée jusqu'à 10^{-5} mbar à l'aide du système de pompage.
4. Les gaz sont injectés, et la pression remonte jusqu'à la pression désirée.
5. Les deux générateurs (source et porte-substrat) sont allumés.
6. Lorsque la gravure est finie, un flux d'azote remet le réacteur à la pression atmosphérique.

2.3 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse permet d'analyser les neutres et les ions du plasma. Cette technique est adaptée pour identifier les produits volatils formés pendant la gravure. Cependant, le germanium et le sélénium possèdent un grand nombre d'isotopes. Ceux-ci sont listés dans le Tab.2.3 et ils peuvent être retrouvés en Annexe E (Tab-E.1). En rajoutant les espèces contenues dans le plasma, il est donc possible qu'une masse résulte d'une somme d'intensité (ex. $^{74}GeF_x$ et $^{74}SeF_x$).

Isotopes du germanium	70	72	73	74	76
Abondance relative (%)	20,84	27,54	7,73	36,28	7,61

Isotopes du selenium	74	76	77	78	80	82
Abondance relative (%)	0,89	9,37	7,63	23,77	49,61	8,73

Isotopes de l'antimoine	121	123
Abondance relative (%)	57,21	42,79

Tableau 2.3 – Isotopes du germanium, de l'antimoine et du sélénium [148].

2.3.1 Dispositif expérimental

Nous utilisons un spectromètre Hiden Analytical EQP 1000 schématisé en Fig.2.8. L'entrée du spectromètre est placée à 15 cm par rapport au centre du réacteur et 2 cm au-dessus du porte-substrat. Un orifice d'un diamètre de 0,1 mm est utilisé durant toute cette étude. Une pompe turbomoléculaire maintient le vide à une pression inférieure à 10^{-7} mbar. Cette dernière est assistée par une pompe primaire.

La pression de la chambre de gravure influe sur la pression à l'intérieur du spectromètre de masse. Une vanne étanche permet de passer à la pression atmosphérique dans la chambre de gravure, tout en gardant un vide secondaire dans le spectromètre. Ce système a l'avantage de réduire considérablement le signal émis par l'eau résiduelle lors des mesures. Le spectromètre est composé d'une chambre d'ionisation, d'un analyseur en énergie, d'un filtre de masse et d'un système de détection.

Trois modes sont pré-configurés. Ceux-ci permettent de faciliter la détection des neutres et des ions. Des routines sont utilisées dans le but d'optimiser le signal pour une masse définie. Celles-ci modifient les potentiels appliqués aux lentilles.

À l'entrée du spectromètre, un extracteur et un système de lentilles polarisées repoussent ou attirent individuellement les ions négatifs ou positifs. Le potentiel est fixé à 20 V dans le cas d'une analyse des neutres afin de repousser les ions positifs. La 1ère lentille a pour fonctionnalité de concentrer le faisceau d'ions dans la chambre d'ionisation et de repousser les ions négatifs dans le cas où l'extracteur est fixé à un faible potentiel.

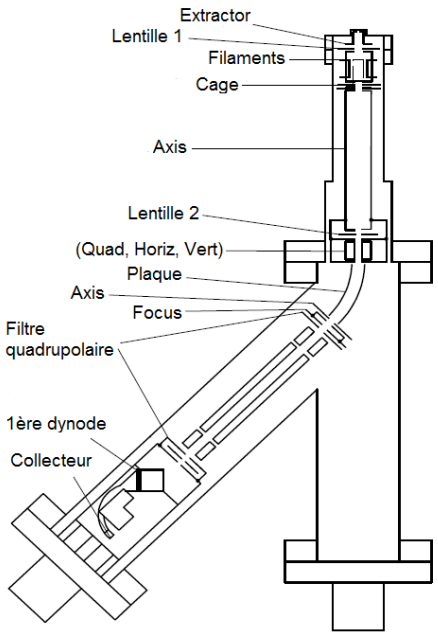


FIGURE 2.8 – Schéma du spectromètre HIDEN.

La source d'ionisation est composée de deux filaments en tungstène et d'une cage confinant les électrons. Ces derniers sont accélérés jusqu'à la cage par une différence de potentiel entre la cage et les filaments (de 1 et 100 eV). Dans la majorité des cas, et sur les spectres de fragmentation que nous trouvons dans la littérature, l'énergie est fixée à 70 eV. Lors de cette étude, l'énergie des électrons est fixée à 70 eV afin de maximiser l'intensité des produits de gravure.

Les ions sont décélérés par le potentiel de la 2ème lentille. L'énergie cinétique des ions est fixée par le potentiel V_{axis} réglé sur 40 eV. Le quad lens maximise l'intensité en réglant le potentiel des quatre tiges le composant.

Les ions passent par l'analyseur en énergie composé de deux plaques polarisées à un potentiel de $V_{axis} \pm 7,27$ V. Les plaques polarisées dévient les ions dont l'énergie est différente de V_{axis}.

Le filtre quadripolaire sépare les ions de différentes masses. Un champ électrique est induit par quatre électrodes parallèles. Sous l'effet de ce champ, la trajectoire des ions, ayant un rapport m/e défini, est ajustée. Le filtre quadripolaire sélectionne des ions sur une gamme de masse comprise entre 1 à 300 m/e.

Enfin, les ions sont dirigés vers un détecteur. Celui-ci est composé d'un multiplicateur. La limite du détecteur est de 5.10^6 cps. La valeur du multiplicateur est fixée entre 1600 et 2700 V et correspond au potentiel de la dernière anode. Cependant, une perte d'intensité est observable au cours du temps dû au vieillissement du détecteur et du multiplicateur.

2.3.2 Étude des neutres

L'analyse des neutres se fait en deux temps. Les neutres sont dissociés dans la source du spectromètre. Ensuite, leurs fragments sont guidés jusqu'au système de détection. Nous distinguons, d'une part, la phase hors gravure où seuls les produits issus du mélange injecté sont observables, et d'autre part, la phase de gravure où les produits de gravure sont présents. La Fig.2.9 montre les ions détectés, issus de la dissociation des neutres dans la source du spectromètre, pour un plasma de SF_6. Les spectres en SF_6 sont simples à traiter, dans la mesure où la majorité des espèces est discernable. Des spectres en plasma de CH_4 révèlent *uniquement* les espèces C_xH_y et celles formées par la pression résiduelle, y compris en phase de gravure. Ceci indique que, pour cette chimie, les produits de gravure "neutres" n'arrivent pas jusqu'à l'entrée du spectromètre.

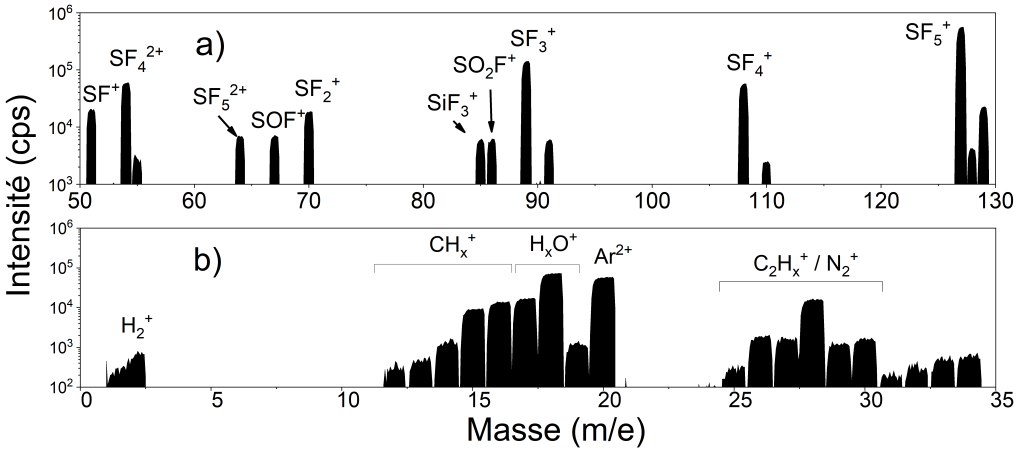


FIGURE 2.9 – Spectres en analyse des neutres sans cible en plasma de a) SF_6/Ar b) CH_4/H_2/Ar.

Des impuretés sont présentes dans le réacteur (H_2O, CO, N_2). Ainsi, la recombinaison des neutres et des ions forment des SO_xF_y et CO_x. Ces espèces sont relativement peu abondantes comparées au précurseur injecté. Le signal provenant d'un ion de masse m est donnée par :

$$S_m \approx n_m I_e F_m \sigma_m K_m \tag{2.1}$$

Où n_m est la densité du neutre ionisé à l'intérieur du spectromètre, I_e est le courant électronique d'émission, F_m est le facteur de transmission d'un ion de masse m à l'intérieur du spectromètre, σ_m est la section efficace d'ionisation et K_m est le coefficient de transmission de la fente d'ouverture spécifique à chaque ion de mass m. Ce dernier paramètre est calculé à partir du rapport entre la pression du spectromètre et celle de la chambre de gravure.

Pour l'analyse des radicaux, deux types de réaction sont à prendre en compte : l'ionisation dissociative (Eq.2.2a) et l'ionisation directe (Eq.2.2b).

$$SF_4 + e^- \rightarrow SF_3^+ + F + 2e^- \qquad \epsilon_{disso} = 14,5 \ \ eV \tag{2.2a}$$

$$SF_3 + e^- \rightarrow SF_3^+ + 2e^- \qquad \epsilon_{th} = 10,9 \ \ eV \tag{2.2b}$$

Lorsque le plasma est éteint, seul le SF_6 est bombardé par les électrons dans la chambre d'ionisation. Dans ce cas, les ions observés résultent de l'ionisation dissociative du SF_6. Lorsque le plasma est allumé, celui-ci forme des radicaux SF_x dans la chambre de gravure. Ces radicaux rentrent dans le spectromètre et ils sont ionisés. La Fig.2.10 montre le signal obtenu pour chaque espèce lorsque le plasma est allumé (ON) ou éteint (OFF).

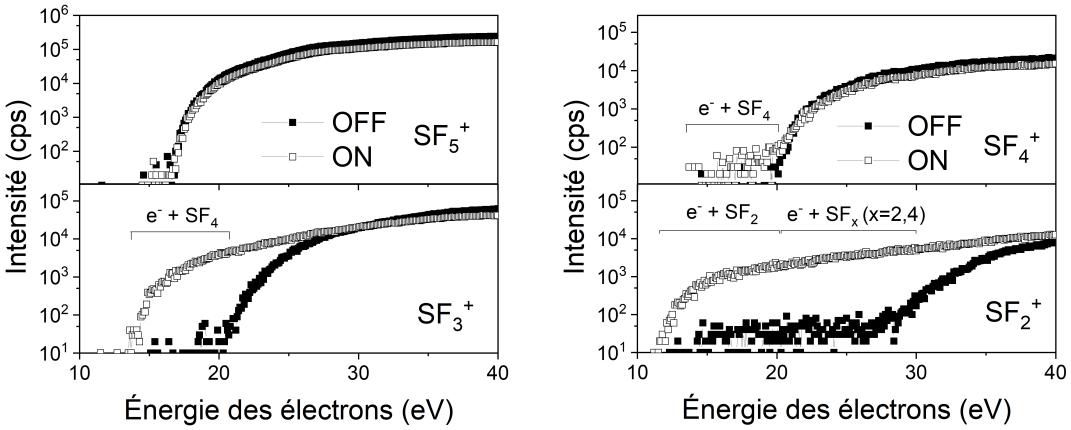


FIGURE 2.10 – Intensité des ions SF_x^+ (x=2-5) en fonction de l'énergie des électrons.

Un plasma est composé d'espèces instables très réactives. Ces dernières vont avoir tendance à réagir avec le fluor ou avec les parois pour former un état stable. Bien que les espèces SF_x (x=1, 3, 5) soient observables par spectrométrie de masse, elles proviennent principalement de la dissociation des espèces stables dans la source du spectromètre. En effet, leurs seuils d'ionisation correspondent aux seuils d'ionisation dissociative. Par conséquent les espèces SF_5, SF_3 et SF n'arrivent pas jusqu'au spectromètre. Enfin, les espèces SF_4 et SF_2 sont stables. Leurs seuils d'ionisation sont les seuils d'ionisation directe.

2.3.3 Étude des ions

L'étude des ions apporte des informations sur les espèces chargées dans le plasma (ions positifs et négatifs). Le réglage du spectromètre est beaucoup plus sensible que pour les neutres. La calibration s'effectue en modifiant les valeurs de polarisation des lentilles (1, 2, quad lens) pour une masse donnée. Par conséquent, le signal est optimisé autour de cette masse, mais aussi pour une énergie cinétique fixée.

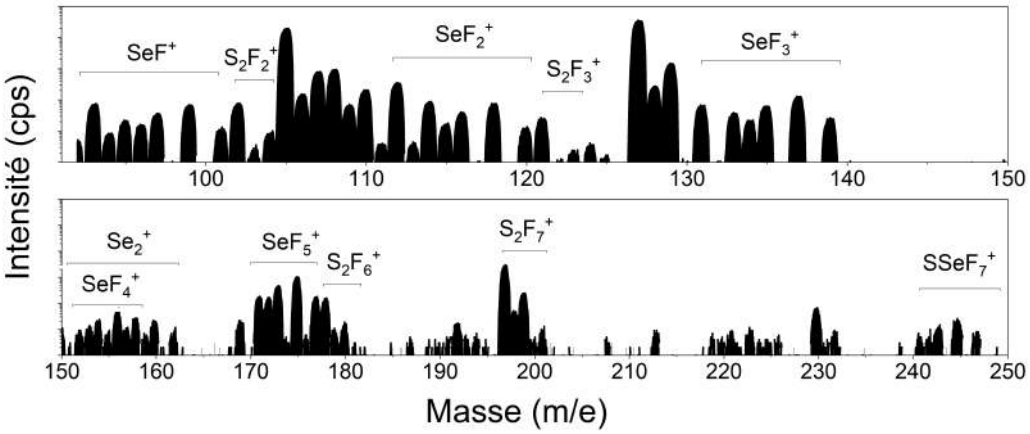


FIGURE 2.11 – Spectres en analyse des ions en plasma de SF_6 et en gravure du sélénium.

Un spectre est donné à titre d'exemple en Fig.2.11. Les ions lourds sont plus aisément observables que les neutres lourds, et l'analyse des ions est l'unique moyen de détecter des produits de gravure en plasma de méthane.

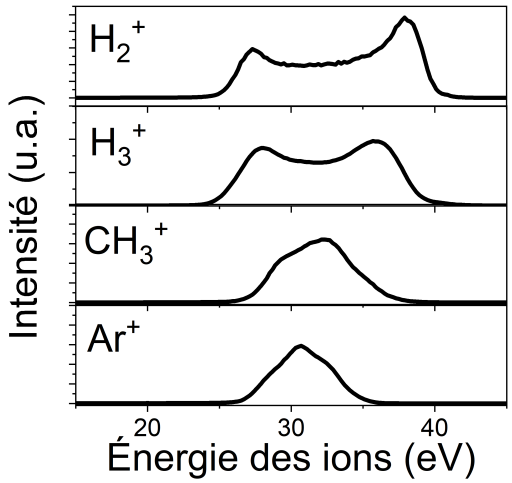


FIGURE 2.12 – Distribution en énergie pour différentes masses en plasma de $CH_4/H_2/Ar$.

Il est possible d'accéder à la distribution en énergie pour une masse fixée (Fig.2.12). Les ions rentrent dans le spectromètre avec une distribution d'énergie qui va dépendre des conditions plasmas et de la masse de l'ion (Sec.1.3.3). L'énergie moyenne d'un ion positif est calculée selon la formule suivante :

$$< E >= \frac{1}{I_{tot}} \sum_{j=0}^{\infty} j E_j \tag{2.3}$$

Où I_{tot} est la somme des intensités et E_j est l'intensité à une énergie j.

L'énergie moyenne de l'ion Ar^+ est systématiquement calculée avant chaque mesure de spectre pour optimiser le signal.

2.4 Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est une technique non perturbatrice utilisée pour tous types de plasma. Celle-ci repose sur l'observation de photons créés dans le plasma par différents phénomènes. Un spectre est présenté sur la Fig.2.13. Des raies, issues des excitations vibrationnelles des espèces S_2, peuvent être présentes entre 300 et 500 nm et seront explicitées dans les prochains chapitres. Enfin, nous utilisons les données spectroscopiques listées dans les Tab.2.4 et Tab.2.5 pour procéder à l'identification des espèces.

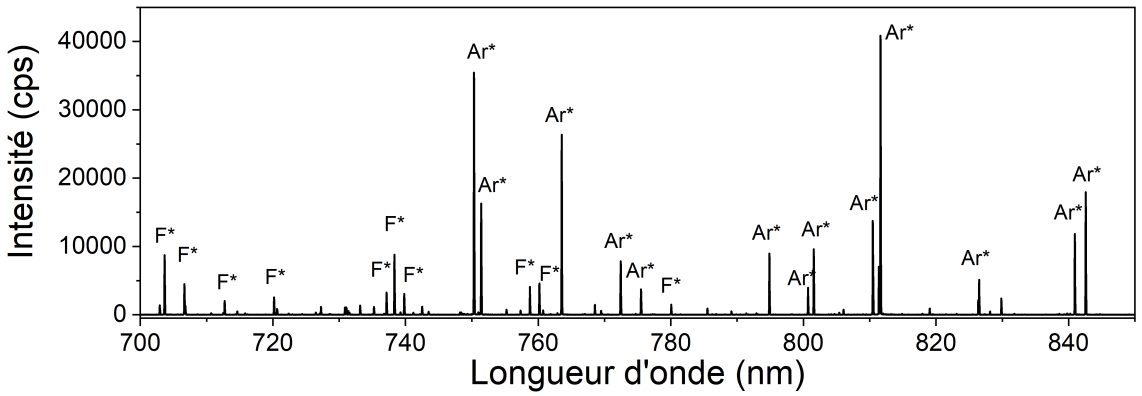


FIGURE 2.13 – Spectre d'émission optique en plasma de SF_6/Ar (40/60) à 2 mTorr et 900 W.

Atome	Énergie seuil d'excitation (eV)	m → n	λ (nm)
Ge	4,85	$4s^2 4p5s \rightarrow 4s^2 4p^2$	265,1
Sb	5,36	$5s^2 5p^2$ (^{3}P) 6s → $5s^2 5p^3$	231,1
Se	8,59	$4p^3 6p \rightarrow 4p^3 5s$	473,0
Ar	13,48	$3p^5$ ($^2P^0_{1/2}$) 4p → $3p^5$ ($^2P^0_{1/2}$) 4s	750,4
	14,50	$3p^5$ ($^2P^0_{3/2}$) 5p → $3p^5$ ($^2P^0_{3/2}$) 4s	420,0
F	14,75	$2s^2 2p^4$ (^{3}P) 3p → $2s^2 2p^4$ (^{3}P) 3s	703,7
H	12,75	4d → 2p	486,1
Kr	11,44	$4p^5$ ($^2P^0_{3/2}$) 5p → $4p^5$ ($^2P^0_{3/2}$) 5s	811,2
Kr	12,80	$4p^5$ ($^2P^0_{3/2}$) 6p → $4p^5$ ($^2P^0_{3/2}$) 5s	446,3
C	7,68	2p (P^0) 3s → $2p^2$	247,9
O	10,99	$2p^3 3p \rightarrow 2p^3 3s$	844,6

Tableau 2.4 – Données spectroscopiques pour les raies Ge, Sb, Se, Ar, F, H, Kr, C et O [149].

Molécule	Système	λ (nm)
S_2	$B^3\sum_u^-$-$X^3\sum_g^-$	276,9 à 302,5
CH	$B^2\sum$-$X^2\sum$	388,9
C_2	$A^3\prod_g$-$X'^3\prod_u$	467,9 à 473,7

Tableau 2.5 – Bandes vibrationnelles S_2, CH et C_2 [150].

2.4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué d'une fibre optique, d'un monochromateur et d'un système de détection. La fibre optique est placée sur un hublot. La lumière est ensuite transmise jusqu'à la fente du spectromètre (Fig.2.14).

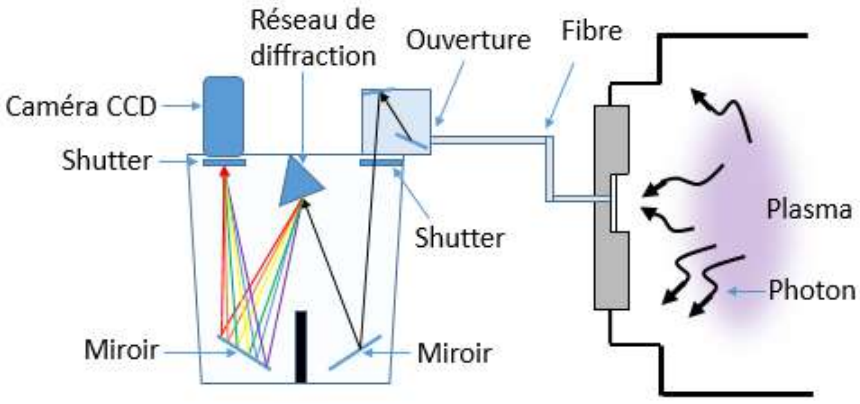


FIGURE 2.14 – Montage expérimental d'une analyse d'émission optique.

Le monochromateur iHR 550, d'une distance focale de 550 mm, est composé d'une ouverture réglable avec un pas de 2 µm et de trois réseaux à 600, 1200 et 1800 traits/mm. Quel que soit le réseau utilisé, la réponse spectrale reste similaire pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. Cependant, la résolution spectrale est meilleure pour un réseau à 1800 traits/mm. Une caméra CCD Synapse sert de détecteur. Elle est équipée d'un système de refroidissement thermoélectrique. Le monochromateur est également composé d'un "shutter" en entrée du spectromètre et d'un autre dans la caméra CCD. Ils permettent le réglage du temps d'exposition.

2.4.2 Actinométrie

L'actinométrie consiste à rajouter une faible proportion de gaz inerte, ne modifiant pas ou très peu les propriétés du plasma. Le principe repose sur le fait que l'intensité d'une raie est proportionnelle à la densité de l'atome dans son état fondamental. L'intensité d'une raie est décrite par la relation suivante :

$$I_X = h\nu_{ij}A_{ij} = \frac{C(\lambda)C_{exp}h\nu_{ij}.A_{ij}.n_e}{\sum_k A_{ik} + k^Z_{c,X}}(k^X_e + k^{XY}_{de}) \tag{2.4}$$

Où $C(\lambda)$ correspond à la réponse spectrale en longueur d'onde, C_{exp} est un facteur géométrique qui dépend de l'angle solide, ν correspond à la fréquence de l'onde, A_{ij} est la probabilité de transition radiative de l'état i à l'état j, $k^Z_{c,X}$ représente le coefficient

de réaction pour une collision neutre (X) / neutre (Z), k_e^X est le coefficient de réaction d'excitation de l'atome X de son état fondamental à son état excité X*, et enfin k_{de}^{XY} est le coefficient de réaction d'excitation dissociative d'une molécule de son état fondamental XY à un atome excité X*.

Plusieurs hypothèses sont faites afin que l'actinométrie soit valide :

- Les espèces excitées proviennent uniquement de l'état fondamental. Les réactions électrons/neutres forment principalement du fluor ou l'hydrogène atomique qui sont, par la suite, excités. Par conséquent, l'excitation dissociative est négligeable ce qui permet de s'affranchir du terme k_{de}^{XY}.
- Le photon émis lors de la désexcitation n'est pas réabsorbé par le plasma.
- L'actinomètre ne doit pas perturber le plasma. Cette condition est discutable, car l'ajout d'un actinomètre (N_2, Ar, Kr) induit obligatoirement une augmentation ou baisse des paramètres plasmas (T_e, n_i, n_e, V_p). Nous utilisons de l'argon et du krypton avec $P_{partielle}<2\%P_{totale}$.
- La pression étant faible lors de la gravure (< 25 mTorr), la contribution de la désexcitation non radiative due aux collisions est négligeable.

Le rapport des intensités entre un agent gravant et un actinomètre est une caractéristique intéressante si les longueurs d'onde des raies et les coefficients d'excitation sont similaires. *Dans le cas contraire, il faudrait idéalement connaître la réponse spectrale du spectromètre en fonction de la longueur d'onde ainsi que la fonction de distribution en énergie des électrons.*

$$\frac{I_X}{I_A} = \frac{C(X)}{C(A)} \frac{\lambda_A}{\lambda_X} \frac{A_{ij}}{A_{mn}} \frac{\sum_o A_{mo}}{\sum_k A_{ik}} \frac{k_e^X[X]}{k_e^A[A]} \tag{2.5}$$

Pour les plasmas de SF_6/Ar et CH_4/H_2/Ar, nous suivons les raies des agents gravants (F, H) et des produits de gravure (Ge, Sb et Se) en utilisant l'argon et le krypton comme actinomètre. Nous utiliserons deux raies du krypton que nous nommerons Kr^1 (446,3 nm) et Kr^2 (811,2 nm). Pour les éléments Ge et Sb, les résultats sont interprétés avec précaution, car les énergies seuils sont éloignées de celle du krypton.

2.5 Modélisation

La modélisation fait partie intégrante de la physique des plasmas et décrit le comportement d'un plasma sur de larges gammes de paramètres. Ici, l'utilisation d'un modèle renforce l'argumentation sur les phénomènes physiques rencontrés pour les plasmas de SF_6 et SF_6/Ar. Il ne s'agit en aucun cas d'une étude approfondie sur la modélisation. Le modèle utilisé est issu des travaux de L. Lallement [50], A. Pateau [151] et G. Le Dain [152]. Plus de détails peuvent être trouvés dans ces thèses.

L'élaboration d'un modèle passe par une connaissance des propriétés physico-chimiques d'un gaz, et plus particulièrement, par les coefficients de réaction et les seuils de réaction. Ces derniers dictent les fréquences d'apparition et de disparition des espèces, et ils sont représentés sous forme de fonctions dépendantes de variables telles que la température du gaz, la température électronique, etc. Les coefficients de réaction sont intégrés au bilan de masse afin de décrire l'évolution temporelle de la densité d'une espèce :

$$\frac{\delta n_i}{\delta t} = x_i \frac{Q}{V} - \sum_{i,l} k_{il} n_e n_i + \sum_{m,l} k_{ml} n_e n_m - \sum_{y,i,l} k'_{yil} n_y n_i + \sum_{r,t,l} k'_{rtl} n_r n_t \pm k_{s,i} n_i - \frac{n_i}{\tau_r} \quad (2.6)$$

Où :

- $x_i \frac{Q}{V}$ est le terme correspondant à l'injection de l'espèce i. Cette espèce est injectée avec un débit partiel $\frac{x_i}{Q}$ dans un volume V. Dans le modèle, les proportions de gaz sont présentées en pourcentage de débit total. Or, pour nos mélanges plasmas (SF_6/Ar), nous utilisons la pression partielle en tant que variable expérimentale.
- $\sum_{i,l} k_{il} n_e n_i$ est la somme des taux de perte par impact électronique de l'espèce i.
- $\sum_{m,l} k_{ml} n_e n_m$ est la somme des taux de gain de l'espèce i par impact électronique depuis l'espèce m.
- $\sum_{y,i,l} k'_{yil} n_y n_i$ correspond à la somme des taux de réaction qui consomment l'espèce i par interaction avec l'espèce y
- $\sum_{r,t,l} k'_{rtl} n_r n_t$ correspond à la somme des taux de réaction qui produisent l'espèce i par interaction entre les espèces r et t.
- $k_{s,i} n_i$ est les taux de réaction de surface s qui consomment ou produisent l'espèce i.
- $\frac{n_i}{\tau_r}$ est le terme de perte par pompage avec τ_r le temps de résidence.

Une partie de ces termes dépend de la densité électronique. Cette caractéristique est déterminée à partir de l'hypothèse de neutralité :

$$n_e + \sum_i n_{-,i} = \sum_j n_{-,j} \tag{2.7}$$

Où $\sum_i n_{-,i}$ est la somme des densités d'ions négatifs et $\sum_j n_{-,j}$ est la somme des densités d'ions positifs.

Un plasma ne subsiste que s'il a un apport continuel d'énergie pour compenser les pertes : on parle alors d'état transitoire. En modélisation plasma, cet aspect est représenté en considérant la puissance injectée P_{RF} dans un volume V, les pertes dues aux réactions électroniques dans le volume P_{ev} et les pertes de puissance par les électrons et les ions aux parois du réacteur P_{eiw}. Les variations de ces pertes de puissance affectent l'énergie des électrons :

$$\frac{\delta}{\delta t}\left(\frac{3}{2}T_e n_e\right) = 0,75\frac{P_{RF}}{V} - \frac{P_{ev} + P_{eiw}}{V} \tag{2.8}$$

Ce système de trois équations décrit globalement le modèle cinétique utilisé et permet d'obtenir les densités de particules dont les coefficients de réaction sont pris en compte, la température électronique et la densité électronique. Un modèle considère les coefficients de réaction les plus *probables*, c'est-à-dire ceux qui influencent le plus les pertes P_{ev} et P_{eiw}. Les schémas réactionnels du SF_6 et de l'argon sont listés en Annexe B.

2.6 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

2.6.1 Principe

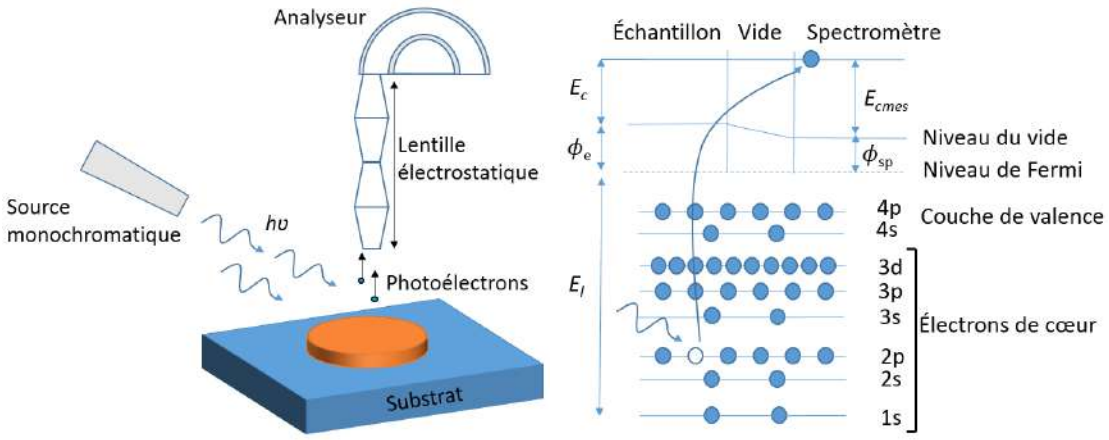


FIGURE 2.15 – Principe d'une analyse XPS et de l'absorption d'un photon X par un électron de cœur.

La spectrométrie photoélectronique X est une technique pour caractériser la composition en surface jusqu'à une profondeur d'une dizaine de nanomètre. L'XPS est basée sur l'effet photoélectrique découvert par H. Hertz en 1887, où il remarqua que la lumière UV éjecte des électrons de la surface d'un matériau. Cet effet est expliqué en 1905 par A. Einstein. Dans son modèle, la lumière se comporte comme un paquet de particules électromagnétiques appelées photons. Ce modèle explique la dépendance entre la fréquence de la lumière et l'énergie cinétique du photoélectron.

Un photon d'énergie initiale $h\nu$ transmet son énergie à un électron de cœur (Fig.2.15). Ce dernier va acquérir suffisamment d'énergie pour être éjecté de sa couche de cœur d'énergie E_l avec une énergie cinétique E_c. De plus, une énergie minimale, appelée travail de sortie ϕ_e, est nécessaire pour retirer un électron de la surface du matériau à un point dans le vide. Ainsi, la conservation d'énergie lors de l'interaction photon/électron s'écrit :

$$h\nu = E_l + E_c + \phi_e \tag{2.9}$$

Cependant, les niveaux de vide de l'échantillon et du spectromètre sont différents. Par conséquent, l'équation précédente s'écrit :

$$h\nu = E_l + E_{cmes} + \phi_{sp} \tag{2.10}$$

Où E_{cmes} est l'énergie cinétique mesurée par le spectromètre et ϕ_{sp} est le travail de

sortie pour retirer un électron de la surface du matériau au spectromètre.

L'énergie cinétique d'un électron dépend de la source X utilisée (Mg K_α ou Al K_α), et n'est donc pas adaptée en tant que caractéristique représentative d'un spectre. Quant aux énergies de liaison, elles possèdent des énergies discrètes et indépendantes de la source utilisée, avec $E_l = h\nu - E_{cmes} - \phi_{sp}$.

2.6.2 Dispositif expérimental

Les spectromètres

Le réacteur de gravure est doté d'un XPS *in situ*, commercialisé par SPECS. Ce dernier contient :

- une source X (SPECS XR50 M) munie d'une anode Al et Ag,
- un monochromateur SPECS FOCUS 500 qui sélectionne au choix les raies Al Kα (1486,7 eV) ou Ag Lα (2984,3 eV),
- un analyseur hémisphérique PHOIBOS HR 150.

Le dispositif est représenté schématiquement sur la Fig.2.16. Les chambres de gravure et d'analyse sont reliées par un sas de transfert. Ce dernier permet le transfert d'un substrat tout en limitant de polluer la chambre d'analyse, préservant une pression en dessous de 10^{-8} mbar.

Pour mettre l'échantillon à une hauteur optimale, un spectre est enregistré en continu, et l'intensité est maximisée en ajustant la hauteur à l'aide d'une vis micrométrique.

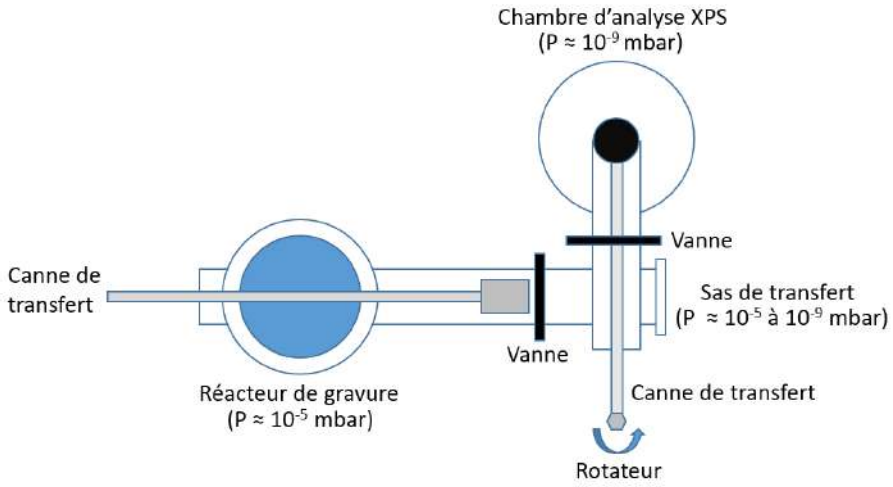


FIGURE 2.16 – Schéma simplifié du dispositif de transfert d'analyse XPS *in situ*.

Un autre spectromètre, KRATOS Axis Nova, est également utilisé. L'appareil est un outil *ex situ*. Ainsi, les échantillons sont contaminés par l'air, ce qui génère des oxydes en

surface (Ge-O, Sb-O et Se-O). La mise en place des échantillons se fait par une plaque de 11 cm de diamètre.

Les sources X

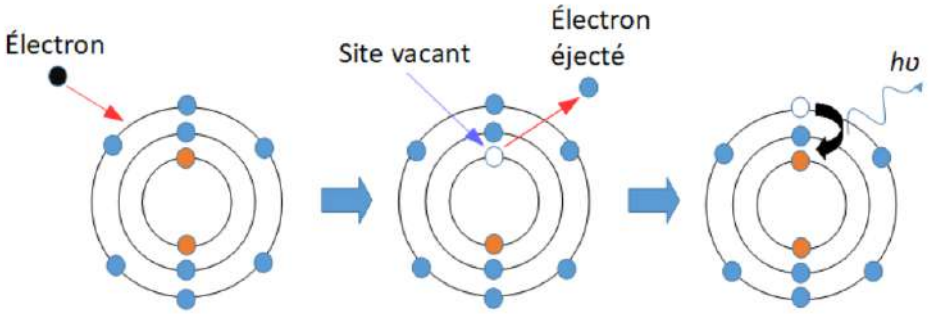


FIGURE 2.17 – Principe d'émission d'un photon X.

Les sources X sont composées d'une cathode qui est un filament en tungstène et d'une anode en aluminium ou en magnésium. Dans un premier temps, les filaments sont chauffés et émettent des électrons. Ces derniers ionisent les atomes de l'anode. Les photons X sont produits par la désexcitation d'un électron de la couche 2p à la couche 1s (Fig.2.17). Les raies K$\alpha_{1,2}$ du magnésium et de l'aluminium sont respectivement à 1253,6 eV et 1486,6 eV. Le Tab.2.6 liste les autres photons générés par une source polychromatique. Ces derniers sont appelés "pics satellites".

	K$\alpha_{1,2}$	Kα_3	Kα_4	Kα_5	Kα_6	Kα_7	Kα_8
Énergie (eV)	/	9,7	11,7	20,0	23,6	21,8	18,5
Intensité relative (%)	100	7,3	3,1	0,4	0,28	0,10	0,10

Tableau 2.6 – Raies Kα de l'aluminium. L'énergie correspond à l'écart d'énergie par rapport à la raie K$\alpha_{1,2}$ [153].

Une source X monochromatique, avec une anode en aluminium, est utilisée sur les spectromètres. Ces derniers retirent la contribution des pics satellites lors de l'analyse XPS.

L'analyseur hémisphérique

Après qu'un échantillon ait émis des photoélectrons, un système de lentille focalise les électrons. Ensuite, les électrons rentrent dans un analyseur hémisphérique dans lequel ils sont filtrés en fonction de leur énergie cinétique (Fig.2.18).

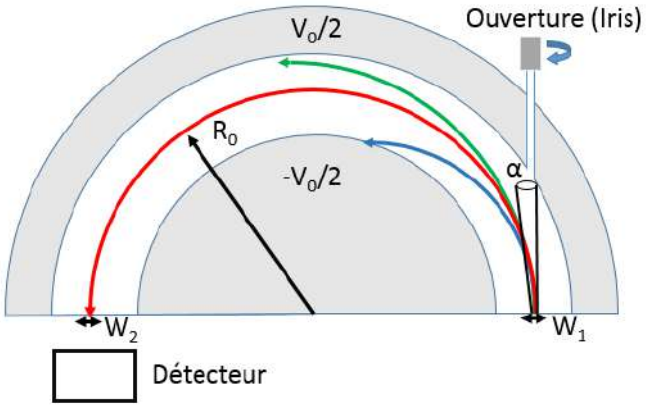


FIGURE 2.18 – Représentation schématique d'un analyseur hémisphérique et des trajectoires des électrons.

Un iris, réglable avec une molette manuelle, ajuste le flux de photoélectrons. Les largeurs du faisceau en entrée et en sortie de l'analyseur sont respectivement W_1 et W_2. L'analyseur est composé d'un hémisphère intérieur ($R = R_0$) et d'un hémisphère extérieur ($R = R_1$) de même centre, et qui sont respectivement polarisés à $-V_0/2$ et $+V_0/2$. Leur fonction est de laisser passer les électrons dans une gamme d'énergie définie. Les électrons entrent dans l'analyseur hémisphérique, avec un angle solide α, et suivent les parcours suivants :

- Les électrons de trop faible énergie cinétique dévient sur l'hémisphère intérieur (flèche bleu).
- Les électrons ayant une énergie égale à $E_{pass} = -qk(V_0)$, appelée énergie de passage, passent entre les hémisphères avec une trajectoire circulaire avec un rayon $R = \frac{R_1+R_2}{2}$ (flèche rouge).
- Les électrons de trop haute énergie dévient sur l'hémisphère extérieur (flèche verte).

La détection est idéale lorsqu'il y a une seule trajectoire possible entre l'entrée et la sortie (E_{pass} à la valeur minimale). Lorsque E_{pass} augmente, plusieurs rayons d'entrée et de sortie sont possibles pour les électrons, ce qui induit une augmentation de la résolution en énergie. La structure de l'analyseur et l'énergie de passage affectent la résolution en énergie :

$$\Delta E_{pass} = E_{pass}\left(\frac{W_1 + W_2}{4R_0} + \frac{\alpha^2}{4}\right) \tag{2.11}$$

Une valeur de E_{pass} est choisie de manière à trouver un bon compromis entre l'intensité du signal et la résolution en énergie.

La structure de l'analyseur hémisphérique est conçue pour obtenir des points images, du faisceau d'électrons, dont les formes sont des cercles concentriques de différents rayons.

Le détecteur couple une galette microcanaux et un détecteur de ligne à retard. Ainsi, 100 canaux sont placés sur des cercles concentriques en sortie de la partie hémisphérique, de manière à ce que chaque canal soit séparé de ses canaux voisins d'une distance radiale $\Delta\rho$. La différence d'énergie entre deux canaux voisins est de ΔE_k. En balayant le spectre en énergie, chaque canal enregistre un spectre complet, et les intensités sont additionnées.

Effet de charge

Dans des cas idéaux, les échantillons sont conducteurs et lisses ce qui permet un bon contact électrique avec le substrat.

La Fig.2.19 montre le cas pour des matériaux isolants. Ceux-ci accumulent des charges positives en surface qui est alors polarisée positivement. En conséquence, les énergies cinétiques des électrons sont plus faibles, lorsque ceux-ci arrivent dans le spectromètre. Pour des échantillons chargés positivement, les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne sont plus en équilibre.

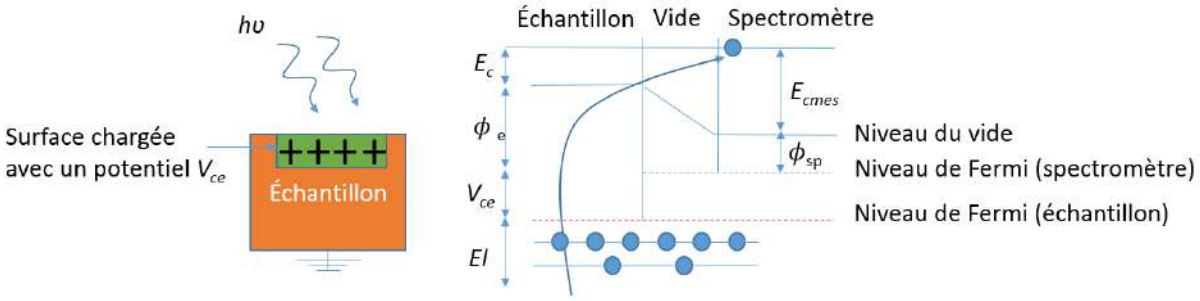


FIGURE 2.19 – Principe d'un effet de charge.

Pour les éléments purs, aucun effet de charge n'est relevé. Les fines couches du binaire $GeSe_2$ et du ternaire Ge-Sb-Se (selon le traitement plasma) présentent un effet de charge qui est compensé par un flux d'électrons provenant d'un neutraliseur de charge. L'épaisseur de ces couches est assez fine pour permettre une neutralisation stable.

2.6.3 Analyse des spectres

L'analyse des spectres sur des verres de chalcogénure est complexe du fait de leur caractère amorphe. Les effets des atomes voisins sur un atome sont indépendants les uns des autres. Par conséquent, une multitude de sous-structures est identifiable lors de la décomposition des régions. La Fig.2.20 présente les spectres larges des matériaux étudiés. Nous distinguons plusieurs origines aux pics observés :

- Une partie des photoélectrons n'a pas de perte d'énergie en traversant le matériau. Ceux-ci forment les pics dénommés par leur niveau électronique et leur orbitale

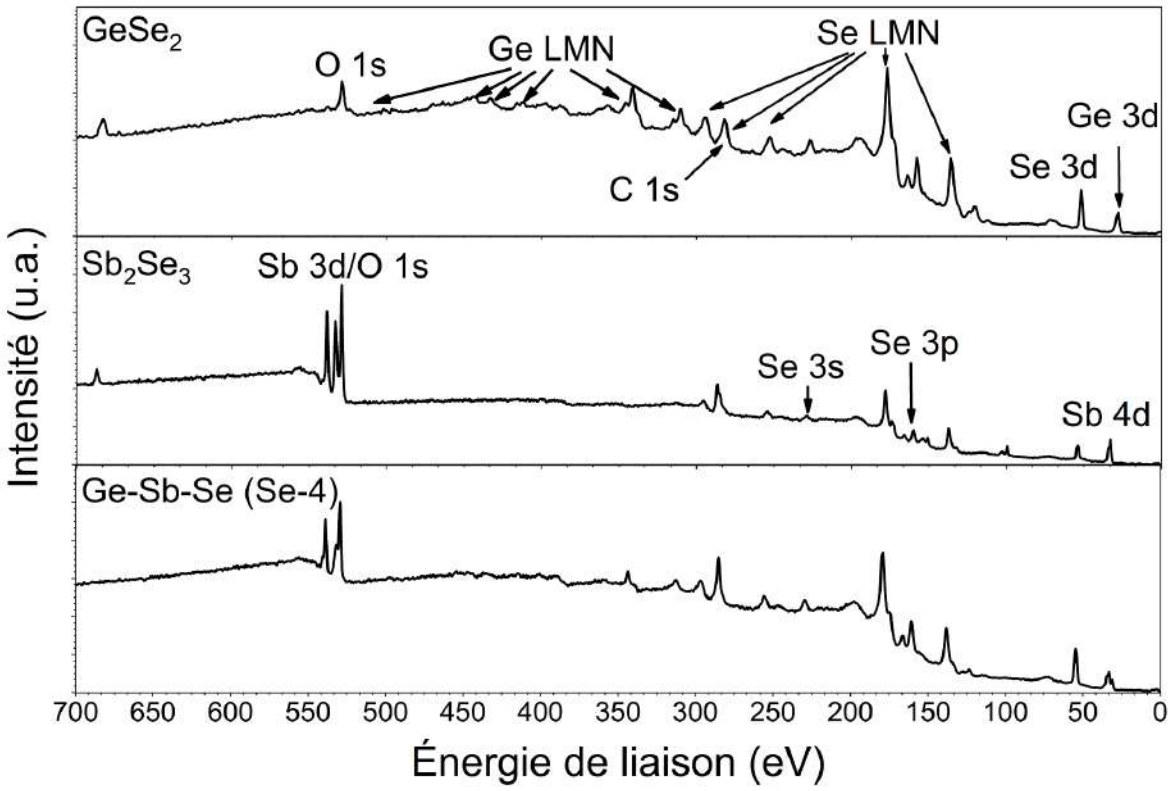


FIGURE 2.20 – Spectres XPS *ex situ* des verres $GeSe_2$ et Se-4 et du binaire Sb_2Se_3.

atomique. Ces pics sont identifiables par leurs énergies de liaisons qui dépendent également de l'environnement chimique de l'atome. Plus particulièrement, c'est la variation de la densité des électrons de valence qui induit un déplacement des énergies de liaisons de tous les niveaux. Ces pics sont utilisés pour le traitement des données et permettent une analyse semi-quantitative de la composition en surface.

- L'éjection des photoélectrons induit un site vacant sur une couche de cœur, générant un état excité pour l'atome. Un électron d'une couche supérieure peut alors combler le site vacant. La transition d'un électron d'un état supérieur à un état inférieur peut émettre un photon X, ou transférer l'énergie à un autre électron. Ce dernier provient des couches supérieures et possède alors assez d'énergie pour être éjecté. L'analyse de ces transitions Auger ne sera pas utilisée durant cette thèse.
- Enfin, un rayon X traversant le matériau sur une plus grande distance que 10 nm, produit des photoélectrons ayant une grande probabilité de subir des collisions inélastiques avant d'atteindre la surface du matériau (le libre parcours d'un photoélectron est inférieur à 10 nm). Ils arrivent au spectromètre sans énergie fixe. L'ensemble de ces photons forme le fond continu du spectre. L'analyse du fond continu peut également renseigner sur la structure du matériau.

2.6.4 Profondeur analysée

Le libre parcours moyen de diffusion inélastique λ, "Inelastic Mean Free Pass" ou IMFP, représente la distance moyenne qu'un électron parcours dans un matériau sans interagir avec les couches électroniques des autres atomes. Ce paramètre dépend de l'énergie du photoélectron et du matériau analysé. Aujourd'hui, des bases de données peuvent être aisément trouvées sur les libres parcours moyens des électrons pour des éléments purs. Powell *et al.* proposent un modèle pour calculer ce paramètre quel que soit le matériau à partir du nombre d'électrons de valence, de la densité et du gap (Fig.2.21) [154].

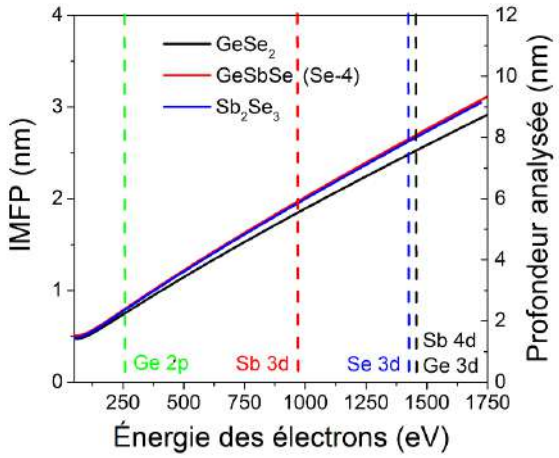


FIGURE 2.21 – IMFP en fonction des matériaux. *La profondeur analysée correspond à 3λ.*

À partir de λ, nous pouvons déterminer l'intensité en fonction de la profondeur analysée (Fig.2.22). Ainsi, nous pouvons déduire que 95% des photoélectrons analysés (ceux ne participant pas au fond continu) proviennent d'une profondeur d=3λ.

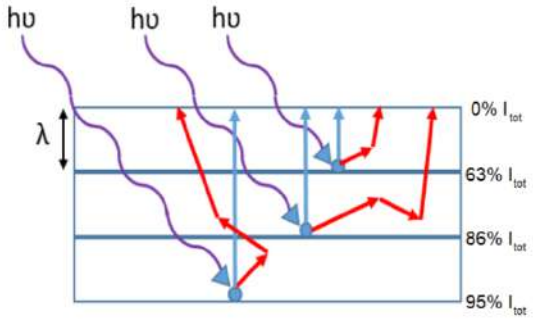


FIGURE 2.22 – Intensité en fonction de la profondeur.

Ainsi, un pic va être représentatif d'une profondeur analysée. Par exemple, les variations des intensités des pics Ge 2p et Ge 3d, en fonction d'une variable, peuvent être sensiblement

différentes si il y a une modification importante de la composition dans les 2,5 premiers nanomètres.

2.6.5 Caractéristiques et décomposition d'un ensemble de pics

En pratique, un spectre XPS nécessite une décomposition pour une analyse quantitative. La calibration de l'XPS se fait en amont afin de trouver un compromis entre intensité du signal et la résolution du spectromètre, en optimisant respectivement l'aire et la largeur à mi-hauteur d'un pic.

Pour l'analyse des régions, nous traitons les données avec le logiciel CASA-XPS. La méthode utilisée pour la soustraction du fond continu est la méthode de Shirley dans laquelle la variation de l'intensité de fond est proportionnelle au nombre de photoélectrons d'énergie cinétique supérieure [155]. Afin de respecter le rapport entre les composantes du spin, il est parfois nécessaire d'utiliser une variante constituée d'une combinaison entre un fond linéaire et un fond Shirley.

Dans le meilleur des cas, un pic est facilement modélisé s'il n'est pas superposé avec un autre pic, et si les composantes du spin sont suffisamment séparées. Mais il est possible qu'un pic prenne en compte plusieurs liaisons chimiques.

En analyse *ex situ*, le pic C 1s (284,8 eV) est utilisé pour la calibration. En analyse XPS *in situ*, la calibration est réalisée à partir des positions de référence (Tab.2.7) définies à partir des spectres de référence des matériaux non gravés.

Échantillon	État	Région	Position calibrée (eV)
Ge	Ge-Ge	Ge 3d	29,0
Se	Se-Se	Se 3d	55,3
Ge-Se	Se-Ge	Ge 3d	31,3
Sb	Sb-Sb	Sb 4d	32
Sb-Se	Se-Sb	Sb 4d	32,8
Ge-Sb-Se	Sb-Se	Sb 3d	529,0

Tableau 2.7 – Calibration à partir d'un pic spécifique pour chaque échantillon.

L'unité utilisée est l'électronvolt pour les trois paramètres nécessaires à la décomposition : la position (Pos.), la largeur à mi-hauteur (FWHM) et le décalage spin-orbit (ΔE).

Le décalage chimique CS d'un lien X-Y (X,Y = Ge, Se, Sb et F) par rapport à une liaison homopolaire X-X s'écrit :

$$CS = E_L - E_{L(ref)} \tag{2.12}$$

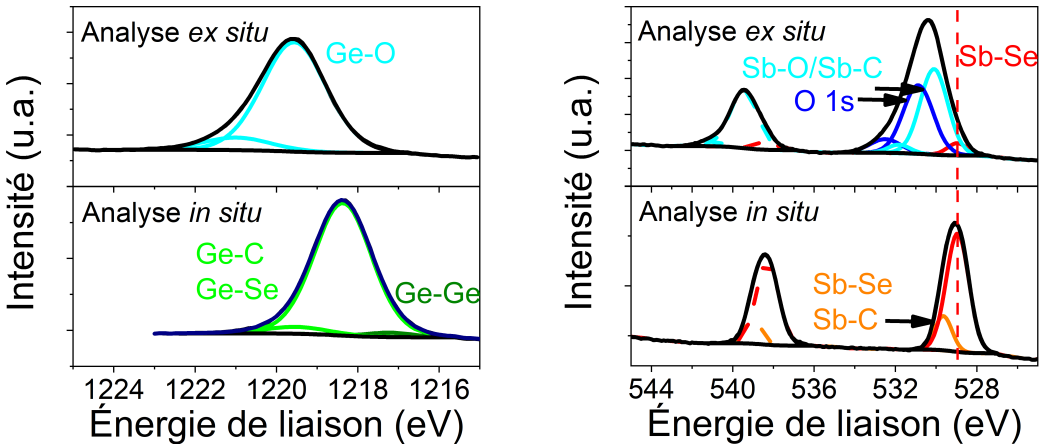
Avec E_L l'énergie de liaison de l'état X-Y et $E_{L(ref)}$ l'énergie de liaison de l'état X-X.

Les énergies de liaison E_L sont les positions utilisées pour la décomposition des régions. Les énergies de liaisons de références $E_{L(ref)}$ sont listées dans le Tab.2.8.

	Région	Position (eV)
Ge-Ge	Ge 3d	29,0
	Ge 2p	1217,1
Sb-Sb	Sb 4d	32,3
	Sb 3d	528,0
Se-Se	Se 3d	55,0

Tableau 2.8 – $E_{L(ref)}$ pour chaque élément et région utilisée.

Un verre Ge-Sb-Se est composé de plusieurs sous-structures Ge-Se, Sb-Se et Se-Se. Dans le cas d'une analyse *ex situ*, l'oxygène se fixe préférentiellement sur le germanium et l'antimoine, formant des pics supplémentaires Ge-O et Sb-O (Fig.2.23). L'annexe A répertorie les pics provenant des études sur les binaires Ge-Se ou des ternaires Ge-Sb-Se et Ge-As-Se.



(a) Ge 2p (b) Sb 3d

FIGURE 2.23 – Exemples de décomposition des régions après gravure du verre Ge-Sb-Se en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/58/38) à 2 mTorr, 900 W, -150 V et 75 sccm.

2.6.6 Quantification

L'intensité d'un pic est proportionnelle à la densité de l'élément dans la profondeur analysée. En principe, il est possible de calculer le pourcentage atomique d'un élément A à partir de l'intensité d'un pic (de sous couche i et de niveau de cœur X). Dans le cas d'un échantillon homogène et pour une surface de taille supérieure à la zone irradiée par le faisceau, l'intensité s'exprime [156] :

$$I_{AXi} = \Gamma_{h\nu} n_{AXi} \sigma_{AXi} N_A \lambda_A T cos(\theta) \Big(\frac{\alpha}{4\pi}\Big) \tag{2.13}$$

Où $\Gamma_{h\nu}$ est le flux de photons incidents, n_{AXi} est le nombre d'électron de la sous couche i du niveau de cœur X de l'atome A, σ_{AXi} est la section efficace de photoionisation de la sous-couche i du niveau de cœur X de l'atome A ; N_A est la densité de l'élément A, λ_A est la longueur d'atténuation des éléctrons dans le matériau, T est le facteur de transmission, θ est l'angle d'analyse par rapport à la normale à la surface de l'échantillon, et enfin, α représente l'angle solide défini sur la Fig.2.18.

Afin de faciliter la quantification, nous définissons le facteur de sensibilité, ou RSF pour Relative Sensitivity Factor, d'une sous-couche i de niveau de coeur X :

$$S_{AXi} = n_{AXi}\sigma_{AXi}\lambda_A \tag{2.14}$$

Pour nos verres Ge-Sb-Se, les facteurs de sensibilité ne suffisent pas à obtenir les rapports entre éléments. Nous sommes dans un cas particulier où les facteurs de sensibilité sont calculés en prenant comme référence un élément. La méthodologie est la suivante :

- Calculer les RSFs pour les sous-couches et niveaux de cœur à partir des matériaux Sb_2Se_3 et $GeSe_2$, en fixant le RSF du niveau Se 3p $\frac{5}{2}$.
- Transférer les RSFs pour un échantillon Ge-Sb-Se.

Nous supposons une surface homogène à l'échelle à laquelle le matériau est analysé. Ainsi, le pourcentage X d'un élément A est donné par :

$$X_a = \frac{\frac{I_A}{RSF_a}}{\sum_i \frac{I_i}{RSF_i}} \tag{2.15}$$

En fait, l'analyse quantitative est vraie si elle considère seulement les éléments Ge, Sb et Se. L'introduction d'un autre élément dans l'analyse va donc sous-estimer ou surestimer sa proportion par rapport à sa vraie valeur. Par défaut, nous utilisons RSF_F =RSF_C=1. Lors du traitement des données, il n'est pas pertinent de quantifier l'oxygène (RSF_O=0), car il provient de la contamination.

Après une gravure plasma, ce qui nous intéresse principalement est le pourcentage atomique de chaque élément à la surface. Pour le fluor, son pourcentage n'a pas trop de pertinence comparée à sa variation relative.

Enfin, le Tab.2.9 récapitule les facteurs de sensibilité calculés et utilisés pour la quantification.

Pic	Ge 2p $\frac{3}{2}$	F 1s	Sb 3d $\frac{5}{2}$	O 1s	C 1s	Se 3d $\frac{5}{2}$
RSF (Axis Nova)	3,05	1	9,42	0	0	0,65
RSF (SPECS)	2,12	1	10,76	0	1	0,32

Tableau 2.9 – Facteurs de sensibilité utilisés pour la quantification.

2.7 Profilométrie

La profilométrie est une technique de caractérisation de surface très facile à mettre en œuvre, et rend possible la mesure de caractéristiques telles que la profondeur de gravure et la rugosité.

Nous utilisons un profilomètre de contact Dektak Veeco 8. Le profilomètre est composé d'une pointe en diamant d'un rayon de courbure de 2,5 µm. Celle-ci se déplace horizontalement le long d'un axe. Les variations de hauteur sont enregistrées par le système d'acquisition. La profilométrie est adaptée pour les mesures de hauteur, car la technique permet de mesurer des profondeurs de gravure minimales de 20 nm. Sa résolution dépend de la force appliquée sur la pointe et des dimensions de la pointe. Mais la résolution spatiale ne permet pas une mesure des rugosités de l'ordre du nanomètre. La microscopie par force atomique est plus adaptée pour mesurer la rugosité.

2.8 Microscopie par force atomique (AFM)

L'intérêt pour la métrologie de surface est rapidement venu avec le besoin d'optimiser des procédés, notamment ceux nécessitant d'atteindre des rugosités ou des structures bien spécifiques. L'histoire de l'AFM est liée à celle du microscope à effet tunnel, Scanning Tunneling Microscopy ou STM. Un premier pas a été fait par G. Binnig et H. Rohrer en 1986 pour le développement du STM en 1981 (Prix Nobel de physique 1986). Cette technique est basée sur l'effet tunnel entre une pointe et un matériau conducteur. Parallèlement, l'AFM a été développée en 1986, et permet d'analyser une plus grande variété de matériaux. Les forces induites par les potentiels d'interaction, entre la pointe et la surface, étaient d'ores et déjà bien établies :

$$F = \frac{\delta V}{\delta z} \tag{2.16}$$

Avec V la somme des potentiels d'interaction et z la distance entre la pointe et la surface du matériau.

L'AFM utilise la déflexion d'un levier, muni d'une pointe, sous l'effet des forces agissant à l'interface pointe/échantillon (Fig. 2.24). Un faisceau laser est reflété sur la surface du levier, opposée à l'échantillon, et il est positionné sur un détecteur. Ce dernier mesure, d'une part, l'intensité totale du laser, et d'autre part, les potentiels sur chacun de ses quadrants. Ces intensités sont représentées par une composante verticale et une composante horizontale. Celles-ci varient en fonction des forces agissant sur le levier. La force totale est mesurée par la distance à laquelle le levier est déformé, par rapport à sa position en

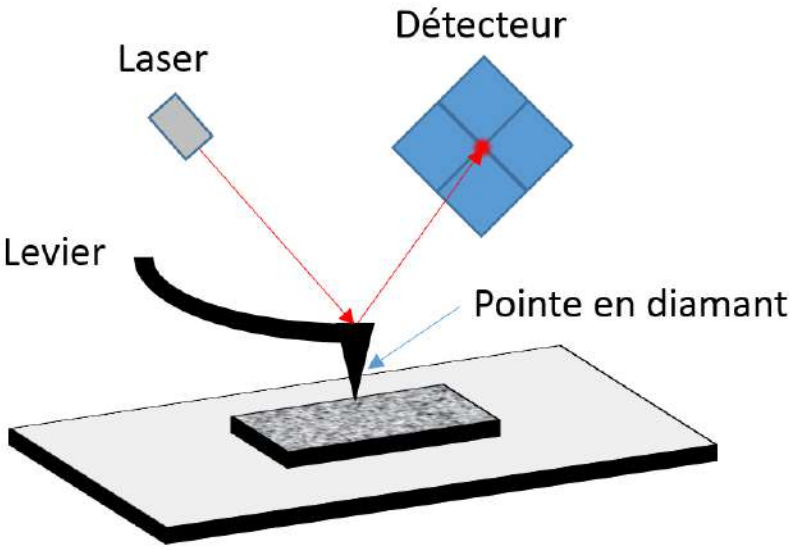


FIGURE 2.24 – Principe de la microscopie par force atomique.

équilibre, et elle est directement calculée par la constante de raideur du levier.

Plusieurs forces agissent sur la pointe. Nous distinguons les forces attractives telles que la force de Van der Waals, la force électrostatique et la force magnétique. La force de Van der Waals est la principale contribution. Elle est induite par l'interaction électrostatique dipole-dipole, réarrangeant les couches électroniques des atomes sur la pointe et en surface du matériau. Entre une sphère (pointe) de rayon R et une surface éloignée d'une distance z, ce potentiel d'interaction est approximé par [157, 158] :

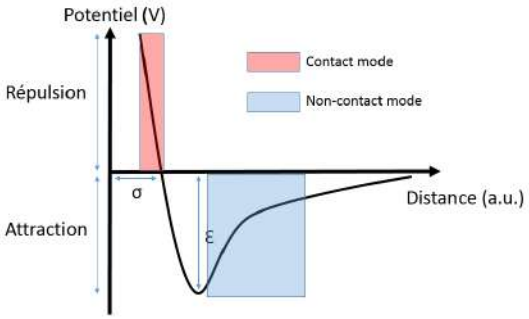
$$F_{vdw} = -\frac{AR}{6z^2} \tag{2.17}$$

Avec A la constante d'Hamaker [159].

D'autres forces telle que la force électrostatique joue un rôle pour les matériaux conducteurs. Toujours dans l'approximation considérant une pointe sphérique, cette force s'écrit :

$$F_e = -\frac{\pi\epsilon_0 RU^2}{z} \tag{2.18}$$

Les forces répulsives sont générées par la superposition des couches électroniques des atomes de la pointe et du matériau : c'est la répulsion de Pauli. Plus généralement, les forces peuvent être décrites à partir du potentiel de Lennard-Jones (Eq.2.19), dont un schéma est présenté en Fig.2.25.



$$F_{L-J} = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{z}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{6}\right] \quad (2.19)$$

FIGURE 2.25 – Réprésentation schématique du potentiel de Lennard-Jones.

Lors des mesures, plusieurs modes de contact peuvent être choisis (Fig.2.26). Dans le mode contact, la pointe ne quitte pas la surface. Ce mode est inadapté pour nos mesures, car il requiert une surface dure et non réactive. Or, nos procédés de gravure peuvent former des molécules réactives en surface qui endommagent la pointe. Le mode intermittent est un mode dans lequel le levier oscille entre une position de contact et de sans contact.

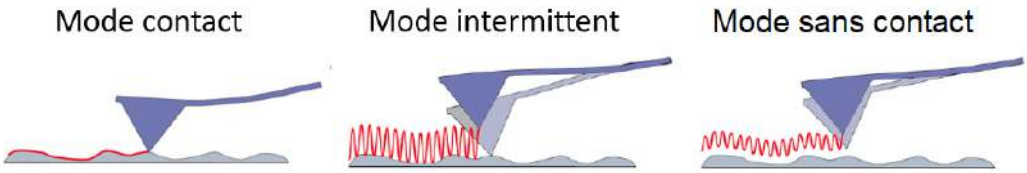


FIGURE 2.26 – Modes de contact.

Le mode intermittent présente l'avantage d'imager des surfaces tout en éliminant les forces de friction. Ce mode est choisi pour nos acquisitions. Le levier oscille à une pulsation w et une amplitude A. La force d'excitation s'exprime :

$$f(t) = Acos(wt) \quad (2.20)$$

Les forces d'attraction et de répulsion modifient l'amplitude d'oscillation. L'amplitude maximale est définie à 1 V par défaut. Cependant, l'amplitude de travail A_0 est fixée à 0,7 V. Ceci permet à l'amplitude de varier entre la valeur maximale A_1, correspondant à un levier en position sans contact, à une valeur minimale A_2 (Fig.2.27). Cette dernière valeur est assimilable à la distance la plus faible entre la pointe et la surface.

Enfin, une boucle de rétroaction renvoit systématiquement l'amplitude à la valeur A_0. La différence entre les amplitudes correspond à une différence de hauteur entre la pointe et la surface.

L'analyse AFM nécessite un protocole expérimental exigeant pour éviter les artefacts sur les images. La majorité des échantillons analysés ne sont pas nettoyés à l'alcool pour

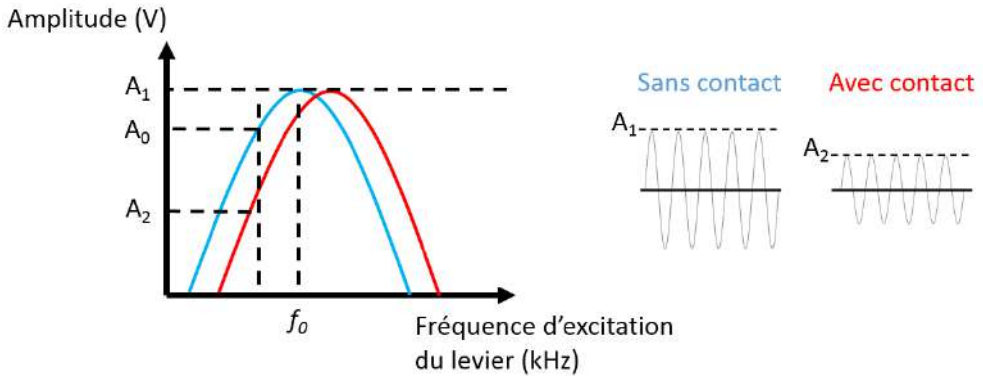


FIGURE 2.27 – Variation de l'amplitude en fonction de la fréquence d'excitation ($\propto$ distance entre la pointe et l'échantillon).

conserver l'état de surface. Les paramètres expérimentaux que nous devons choisir pour mener à bien les mesures sont :

- La fréquence de travail et l'amplitude auxquelles le système revient.
- Les paramètres d'acquisition de l'image.

Quant aux paramètres d'acquisitions de l'image, ils sont détaillés dans le Tab.2.10. Le temps d'acquisition d'une analyse est lié au nombre de lignes et au nombre de points par ligne (pixel). La taille d'un pixel est définie par la taille de scan. Enfin, la fréquence de balayage correspond au nombre de ligne par seconde.

Paramètre	Valeur
Taille de scan	3*3µm
Nombre de ligne par image	256 ou 512
Nombre de point par ligne	256 ou 512
Fréquence de balayage	0,5 à 4 Hz

Tableau 2.10 – Paramètres d'acquisition d'une image.

Le logiciel d'acquisition représente les forces d'interaction sur la surface analysée. Enfin, pour le traitement des données, nous utilisons le logiciel JPK Data Processing.

2.9 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage offre la possibilité d'imager la surface d'un échantillon jusqu'à l'échelle du nanomètre. Le principe, détaillé en Fig.2.28, repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon. Le faisceau est créé par une source haute tension, composée d'une pointe à émission thermoïonique, et il est focalisé par une première lentille. Cette dernière a pour but de corriger l'aberration chromatique générée par la différence d'énergie entre les électrons provenant de la pointe. Une seconde lentille focalise le faisceau sur l'échantillon, et joue sur la distance focale. La distance de l'échantillon, par rapport à la seconde lentille, est ajustée afin d'obtenir une résolution optimale.

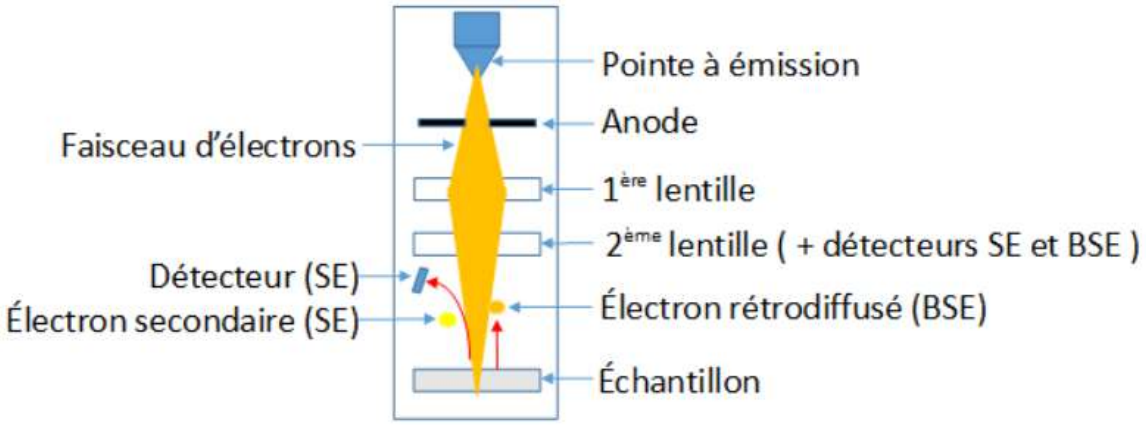


FIGURE 2.28 – Principe d'une analyse par microscopie électronique à balayage.

Les électrons réémis par l'échantillon sont des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés. Les premiers sont créés par ionisation des atomes dans le volume ou en surface. Ils sont généralement de faible énergie et sont émis sans avoir de direction privilégiée. Quant aux électrons rétrodiffusés, ils sont réémis avec un angle normal à la surface de l'échantillon et avec une faible perte d'énergie. Un filtre réduit les contributions des électrons rétrodiffusés. Des détecteurs, spécifiques à un type d'électrons, sont placés de part et d'autre de l'appareillage. Pour notre étude, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de la marque JEOL 7600.

Les échantillons sont fixés sur des plots en laiton avec de la laque d'argent. La forme des plots permet d'imager la surface vue du dessus (top view) ou la tranche de l'échantillon (cross-sectional view). Avant d'être analysés, les échantillons sont métallisés afin de réduire l'effet de charge en surface. La métallisation consiste à déposer du platine par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'un plasma d'air.

La gravure peut génèrer une surface isolante et très rugueuse. Le faisceau d'électrons

ionise la surface et charge positivement l'échantillon. Cependant, la neutralisation est souvent partielle, et l'effet de charge est présent. Ce phénomène est d'autant plus accentué pour de forts grandissements.

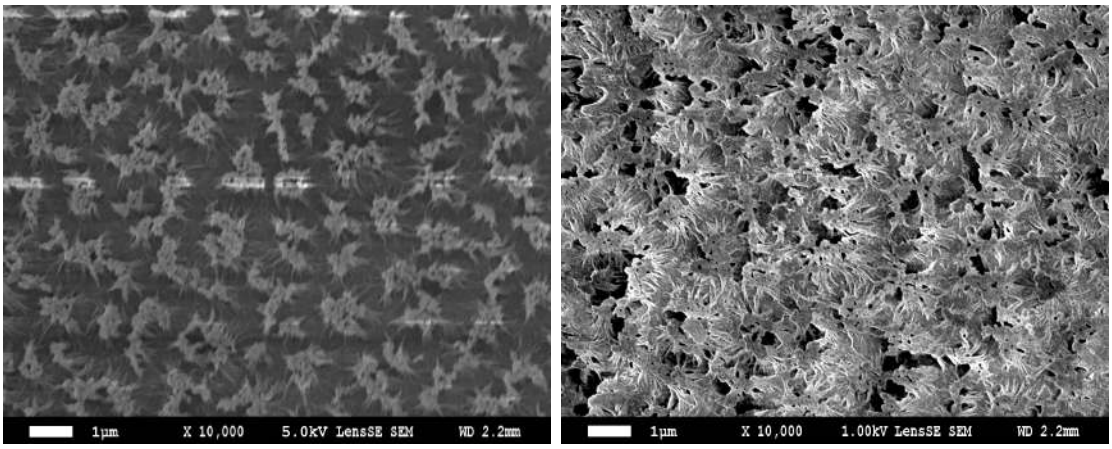


FIGURE 2.29 – Images MEB à des tensions d'accélération différentes, d'un échantillon Se-4 gravé en plasma de $CH_4/H_2/Ar$.

La tension d'accélération varie entre 1 et 5 kV. Les avantages à travailler à basse tension sont de réduire les effets de charge et d'augmenter la résolution (Fig.2.29). Cette dernière caractéristique résulte d'un rapport des signaux surface/volume plus important.

Chapitre 3

Identification des produits en gravure des binaires $GeSe_2$ et Sb_2Se_3 en plasma de SF_6

La compréhension des mécanismes de gravure passe par l'identification des produits de gravure. L'idée est d'adapter les procédés de gravure et de nettoyage à partir des données issues des caractérisations plasmas. Cette partie est destinée à caractériser, d'une part, les produits volatils et d'autre part, les produits non volatils ou non saturés restés en surface.

La spectroscopie d'émission optique est utilisée dans le but d'identifier les raies d'émissions des éléments Ge, Sb et Se. Entre 200 et 850 nm, un travail d'identification des raies est effectué en comparant nos spectres avec des spectres d'émission d'éléments purs trouvés dans la littérature. Parmi les espèces excitées, nous observerons également les raies d'émission des éléments présents dans le précurseur SF_6.

La spectrométrie de masse rend possible l'identification des espèces neutres réactives et des ions. Il est possible de déterminer le seuil d'ionisation d'une molécule en variant l'énergie des électrons dans la source du spectromètre. À partir de ce seuil, nous pouvons en déduire la stabilité d'une espèce. L'ensemble des spectres est réalisé à une énergie des électrons de 70 eV.

La première partie de notre chapitre sera consacrée à l'identification des produits restés à la surface des matériaux par XPS *in situ*. Nous apporterons des informations sur les produits SbF_x et Se_{5-x}-Sb-F_x. Afin de compléter au mieux l'étude, nous analyserons simultanément les éléments purs et les binaires. L'objectif sera de fournir des spectres de référence pour l'analyse du ternaire Ge-Sb-Se.

La deuxième partie traitera de la gravure du verre $GeSe_2$. Bien que les produits GeF_x soient d'ores et déjà identifiés, cette partie révélera de nouvelles propriétés sur les produits SeF_x. Pour ce binaire, les mélanges SF_6/Ar et SF_6/O_2 seront utilisés afin de mettre en évidence l'efficacité de la gravure chimique par rapport à la gravure physique.

Enfin, la troisième partie aura pour but d'introduire l'antimoine par l'étude du binaire Sb_2Se_3. Ainsi, il sera possible d'identifier les produits à base d'antimoine à travers les ions SbF_x^+. Pour ce matériau, il sera mis en évidence que la réduction de la concentration de fluor sera une telle contrainte qu'il deviendra essentiel de modifier la physico-chimie du plasma.

3.1 Identification des produits non volatils ou non saturés

Les échantillons sont gravés à 700 W, 10 mTorr, 20 sccm de SF_6 et une température de substrat fixé à 20°C. Le porte-substrat n'est pas polarisé pour limiter la contamination des échantillons par le substrat. Ainsi, l'énergie des ions est proche du potentiel plasma.

La calibration est faite à partir des pics listés dans le Tab.2.7 (Sec.2.6.5). Le décalage chimique est calculé à partir des positions de référence présentées dans le Tab.2.8 (Sec.2.6.5). Les données utilisées pour la décomposition des régions sont regroupées du Tab.3.1 à Tab.3.4. Enfin, nous utilisons des exposants lors de la dénomination des pics (ex : X^1, X^2). **Il ne s'agit en aucun cas d'un nombre d'atomes de fluor ou de sélénium.**

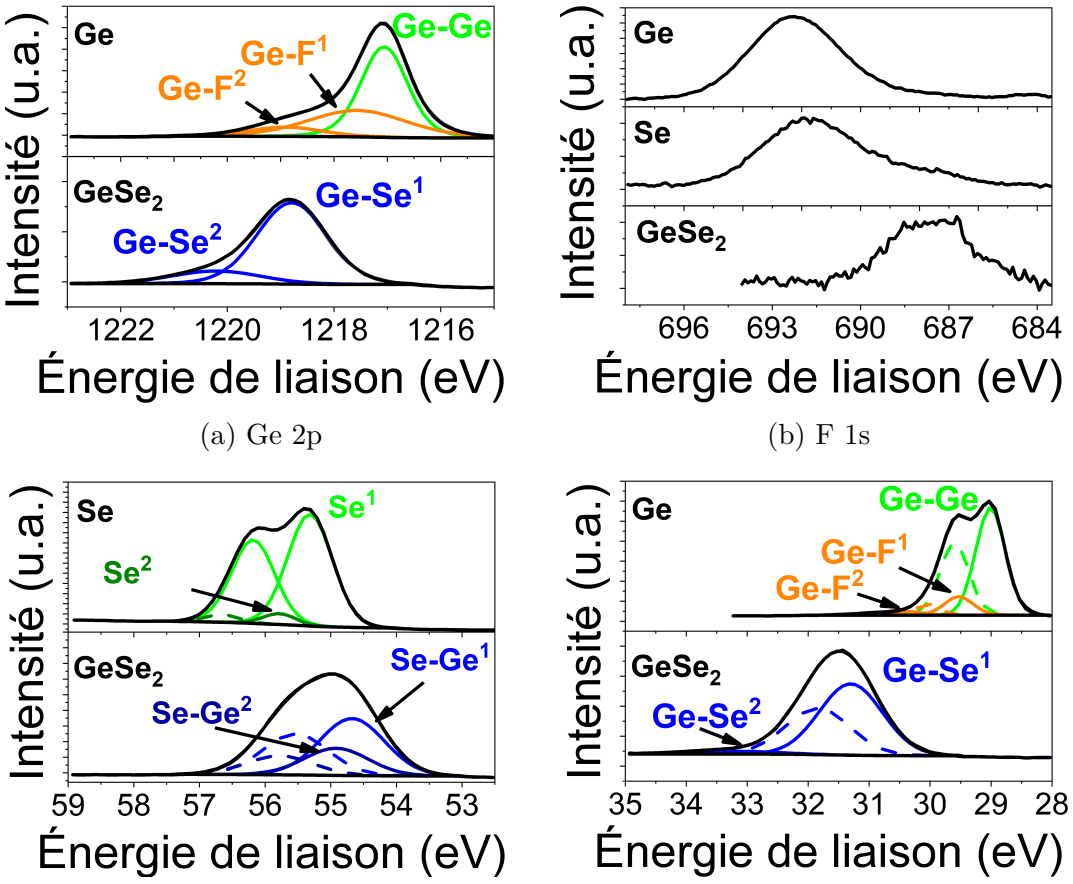
3.1.1 Le verre $GeSe_2$

Le verre $GeSe_2$ en plasma de SF_6 ne produit que très peu de résidus fluorés à sa surface. Ce résultat est en contradiction avec les résultats obtenus lors des analyses des cibles Ge et Se dans lesquelles un pic est clairement apparent dans la région F 1s (Fig.3.1b).

Sur la Fig.3.1a, la région Ge 2p fait apparaître les composantes Ge-Ge, Ge-F et Ge-Se, dont les valeurs utilisées pour la décomposition sont données en Tab.3.1. Sur l'échantillon de germanium, le pic Ge-Ge est positionné à 1217,06 eV. Cette valeur est plus petite que celles attribuées dans la littérature (1277,4/1277,6 eV). Il en est de même pour les états Ge-F^1 (CS=+0,5 eV) et Ge-F^2 (CS=+1,85 eV). La composante Ge-Ge n'est pas visible sur l'échantillon $GeSe_2$. Enfin, deux composantes Ge-Se^1 à 1218,79 eV et Ge-Se^2 à 1220,21 eV sont utilisées pour obtenir une décomposition satisfaisante de l'échantillon $GeSe_2$. Le second état décrirait une somme des contributions F_{4-x}-Ge-Se_x.

Pour la région Ge 3d, montrée en Fig.3.1d, nous utilisons les mêmes composantes. Les états Ge-Ge, Ge-F^1 et Ge-F^2 sont respectivement positionnés à 29 eV (calibration), 30,33 eV et 30,95 eV (Tab.3.2). La première composante Ge-Se^1 est positionnée à 31,3 eV (calibration). Pour ce dernier état, l'écart en énergie est plus important dans la région Ge 2p. La région F 2s est superposée à la région Ge 3d.

Les largeurs à mi-hauteur de pics Ge-Se^1 et Ge-Se^2 sont plus élevées que celles utilisées



(a) Ge 2p

(b) F 1s

(c) Se 3d

(d) Ge 3d

FIGURE 3.1 – Spectres XPS *in situ* lors de la gravure du Ge, Se et $GeSe_2$ en plasma de SF_6 à 700 W, 10 mTorr et 20 sccm.

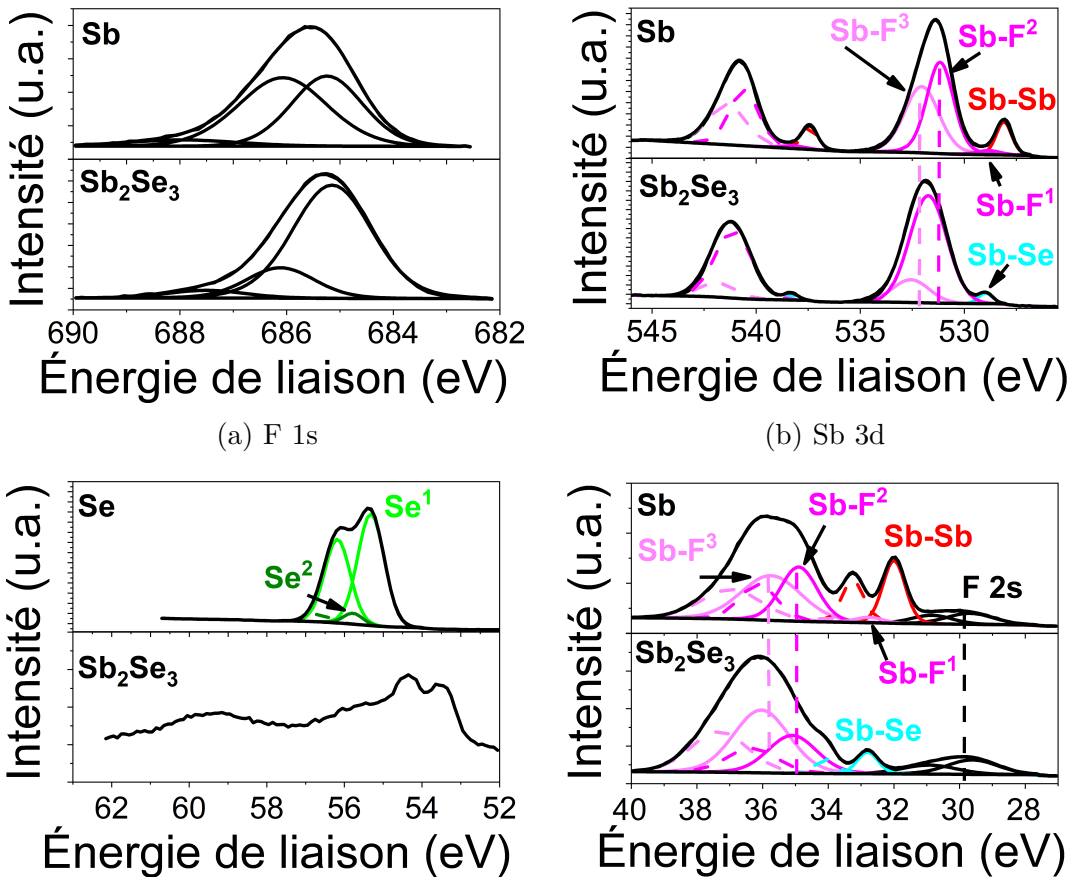
lors de la décomposition des échantillons Ge et Se. Il est possible que d'autres états Ge-Se soient présents mais non-distinguables.

Sur la région Se 3d, deux doublets sont utilisés pour la décomposition de l'ensemble de la région (Fig.3.1c). L'électronégativité du germanium étant de 1,8 et celle du sélénium de 2,4, les états Se-Ge sont positionnés à de plus basses énergies. En conséquence, pour le pic Se-Ge^1 un décalage en énergie de -0,64 eV est relevé (Tab.3.3).

3.1.2 La binaire Sb_2Se_3

La région F 1s montre trois pics de fluor placés entre de 685 et 688 eV pour les échantillons Sb et Sb_2Se_3 (Fig.3.2a). Pour le premier échantillon, les pics résulteraient des contributions SbF_x et SF_x. Pour le second, il s'agirait des contributions Se_{5-x}-Sb-F_x et SF_x.

Sur la Fig.3.2b, les composantes Sb-Sb et Sb-Se sont respectivement positionnées à 528,10 eV et 528,98 eV (CS=+0,88 eV) (Tab.3.4). Ces deux états sont bien moins intenses que les états fluorés, traduisant un enrichissement en fluor. Pour les échantillons Sb et



(a) F 1s (b) Sb 3d

(c) Se 3d (d) Sb 4d/ Ge 3d

FIGURE 3.2 – Spectres XPS *in situ* lors de la gravure du Sb, Se et Sb_2Se_3 en plasma de SF_6 à 700 W, 10 mTorr et 20 sccm.

Sb_2Se_3, les positions des pics Sb-F^2 et Sb-F^3 sont décalées d'environ 0,2/0,3 eV. En fait, pour l'échantillon Sb_2Se_3, il s'agit des produits mixtes.

Pour un binaire Sb-Se, le sélénium est substitué par les atomes de fluor ce qui forme des composés mixtes Se_{5-x}-Sb-F_x. La surface est appauvrie en sélénium, rendant le traitement de la région Se 3d délicat (Fig.3.2c). Pour cette région, deux pics compris entre 62 et 55 eV englobent ces produits mixtes.

La région Sb 4d est superposée à la région F 2s dans laquelle les pics sont apparents aux plus basses énergies de liaison (Fig.3.2d). Le spin-orbit (1,25 ± 0,04 eV) permet de placer les états Sb-Sb et Sb-Se aisément. Les composantes Sb-Sb et Sb-Se sont placées à 32,0 eV et 32,8 eV (CS= +0,8 eV) (Tab.3.2). Ce décalage chimique est donc proche de celui observé dans la région Sb 3d.

Les composantes fluorées possèdent des largeurs à mi-hauteur plus élevées que les composantes Sb-Sb et Sb-Se. Les trois pics Sb-F_x (x=1 à 3) regrouperaient un ensemble plus large d'états.

	Ge-Ge		Ge-F^1		Ge-F^2		Ge-Se^1		Ge-Se^2	
	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM
Ge	1217,06	1,03	1217,56	2,192	1218,91	1,61				
$GeSe_2$							1218,79	1,53	1220,21	1,98

Tableau 3.1 – Valeurs utilisées pour la décomposition de la région Ge 2p.

	Ge-Ge			Ge-F^1			Ge-F^2			Ge-Se			Ge-Se^2		
	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE
Ge	29,01	0,57	0,59	30,37	0,639	0,58	30,96	0,64	0 ,59						
$GeSe_2$										31,3	1,215	0,54	33,12	1,529	0,55

	Sb-Sb			Sb-Se			Sb-F^1			Sb-F^2			Sb-F^3		
	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE
Sb	32,0	0,8	1,25				32,77	0,978	1,25	34,9	1,345	1,21	35,75	2,163	1,23
Sb_2Se_3				32,80	0,75	1,27				35,10	1,744	1,23	36,04	1,989	1,28

Tableau 3.2 – Valeurs utilisées pour la décomposition de la région Sb 4d/Ge 3d. ΔE est le décalage spin-orbit.

	Se^1			Se^2			Ge-Se^1			Ge-Se^2		
	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE
Se	55,32	0,804	0,86	55,78	0,583	0,87						
$GeSe_2$							54,68	1,168	0,86	54,92	1,157	0,86

Tableau 3.3 – Valeurs utilisées pour la décomposition de la région Se 3d. ΔE est le décalage spin-orbit.

	Sb-Sb			Sb-Se			Sb-F^1			Sb-F^2			Sb-F^3		
	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE
Sb	528,10	0,88	9,32				528,83	1,353	9,35	531,16	1,518	9,42	532,04	1,955	9,35
Sb_2Se_3				528,98	0,812	9,33				531,73	2,108	9,37	532,57	2,065	9,3

Tableau 3.4 – Valeurs utilisées pour la décomposition de la région Sb 3d. ΔE est le décalage spin-orbit.

3.2 Physico-chimie du plasma pendant la gravure d'un verre $GeSe_2$

3.2.1 Étude des espèces excitées

Entre 250 et 400 nm

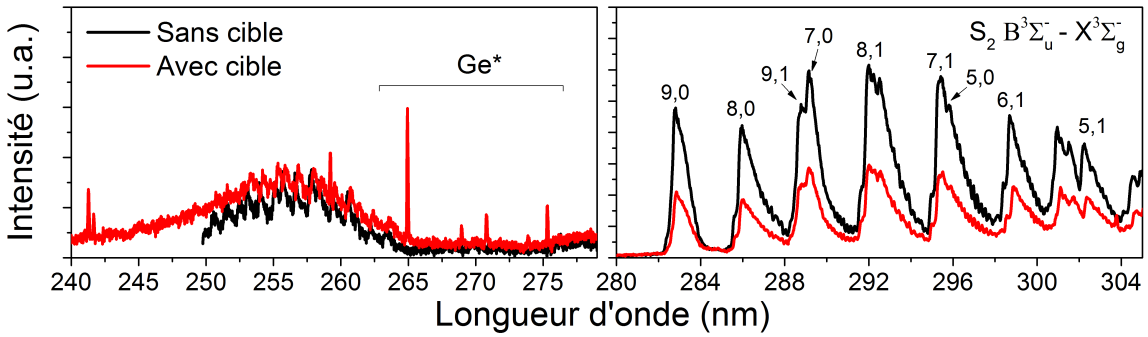


FIGURE 3.3 – Spectres d'émission optique sans et avec cible $GeSe_2$ dans l'UV en plasma de SF_6 à 1000 W, 10 mTorr et 20 sccm.

Dans la région ultraviolet (UV), seules quatre raies du germanium ont pu être identifiées (Fig.3.3). Celles-ci proviennent de la transition électronique du niveau $4s^24p5s$ au niveau $4s^24p^2$. Les deux configurations possèdent une multitude de niveaux, ce qui génère un spectre riche dans l'UV. Cependant, la sensibilité de la technique et la superposition des raies vibrationnelles du S_2 rend l'identification complexe.

La présence de S_2 dans un plasma de SF_6 a déjà été démontrée [160, 161]. Entre 280 et 305 nm, l'identification des pics a été facilitée à l'aide d'un article qui liste les raies ainsi que les intensités relatives des bandes vibrationnelles du S_2 dans des flammes de $CS_2 + O_2$ [162]. Entre une mesure sans et avec cible, nous insistons sur la perte considérable de l'intensité des raies S_2. Ce résultat sera expliqué plus en détail lors des mesures en spectrométrie de masse (Sec.3.2.4). Enfin, les bandes vibrationnelles des espèces GeSe devraient être situées entre 314 et 347 nm [150]. Cependant, ces dernières sont indétectables.

Entre 400 et 500 nm

Sur la Fig.3.4, trois raies d'émission du sélénium sont identifiables entre 473 et 474,1 nm. Cette gamme de longueur d'onde a l'avantage d'être à proximité des raies des actinomètres. En effet, l'argon présente un spectre riche entre 415 nm et 435 nm, et le krypton possède des raies entre 427 et 450 nm. Ce qui permet d'avoir des réponses spectrales similaires. Cependant, l'actinométrie est à interpréter avec précaution, car l'énergie du niveau

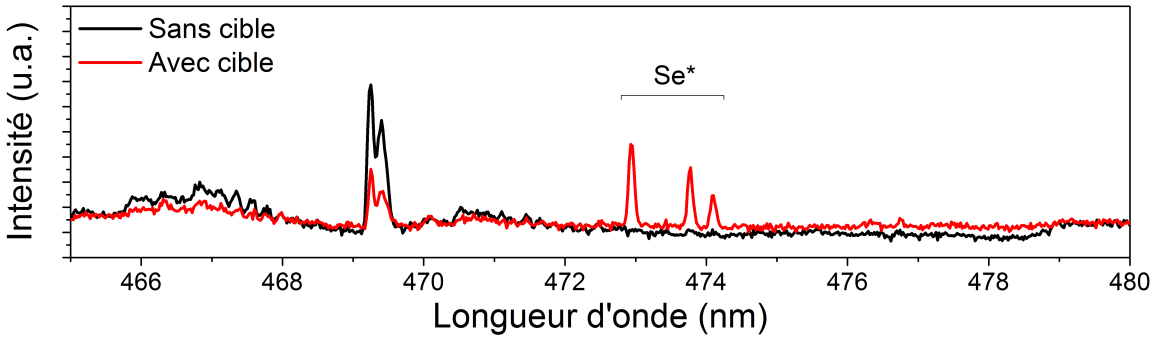


FIGURE 3.4 – Spectres d'émission optique sans et avec cible $GeSe_2$ dans le visible en plasma de SF_6 à 1000 W, 10 mTorr et 20 sccm.

initial pour la raie Se* à 473,0 nm (8,59 eV) est inférieure à celles de l'argon à 420,0 nm (14,50 eV) et du krypton à 446,3 nm (12,80 eV).

Entre 650 et 850 nm

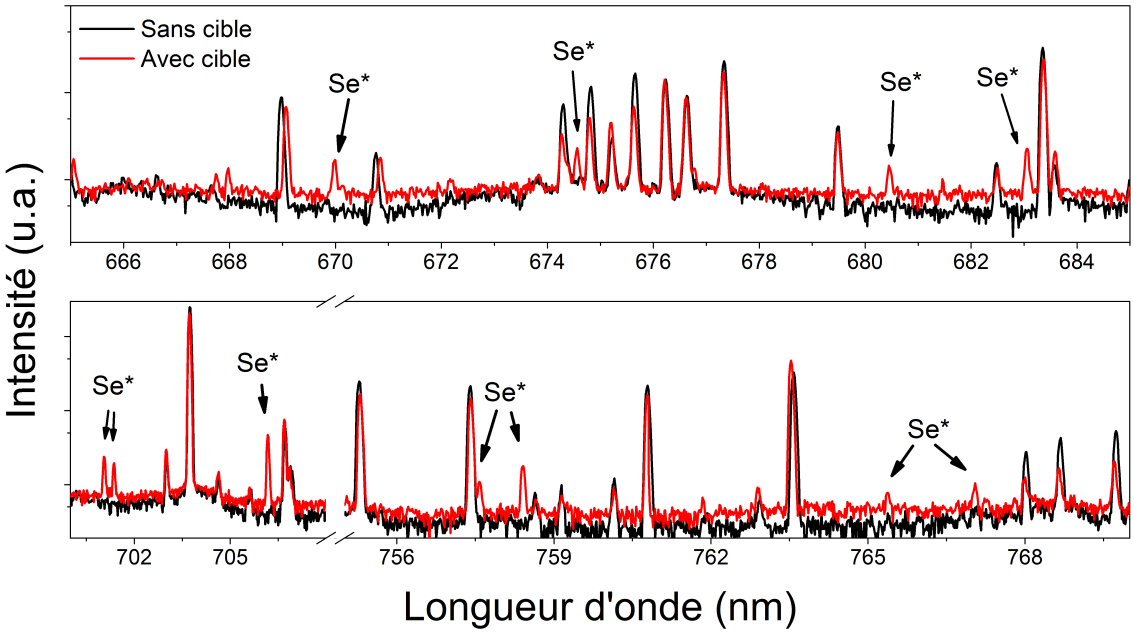


FIGURE 3.5 – Spectres d'émission optique sans et avec cible $GeSe_2$ dans le visible et le proche infrarouge en plasma de SF_6 à 1000 W, 10 mTorr et 20 sccm. *L'échelle est logarithmique pour mettre en évidence les raies du sélénium, et les autres raies correspondent au fluor ou à l'argon identifiées en Sec.2.4 - Fig.2.13.*

La région, présentée en Fig.3.5, n'est pas contrainte par les bandes vibrationnelles des molécules, et il est possible d'identifier beaucoup de raies d'émission du sélénium. Pour la raie du fluor à 703,7 nm, il est intéressant d'observer une différence d'intensité avec et

sans la cible. Pour une même condition, cette variation se traduit par une baisse de la concentration de fluor dans le plasma ou, autrement dit, d'une consommation de fluor par le verre.

Les raies du sélénium identifiées dans cette région sont peu intenses. Des raies de germanium ont été déterminées dans le proche infrarouge [163], mais elles ne sont pas détectables lors de nos mesures.

La formation des photons a été schématisée en Fig.3.6. Nous sommes dans une gravure dominée par la gravure chimique. Or, la gravure chimique implique la désorption de molécules "lourdes". Pour qu'il y ait émission d'un photon, celles-ci sont *nécessairement dissociées* en atomes ou en ions.

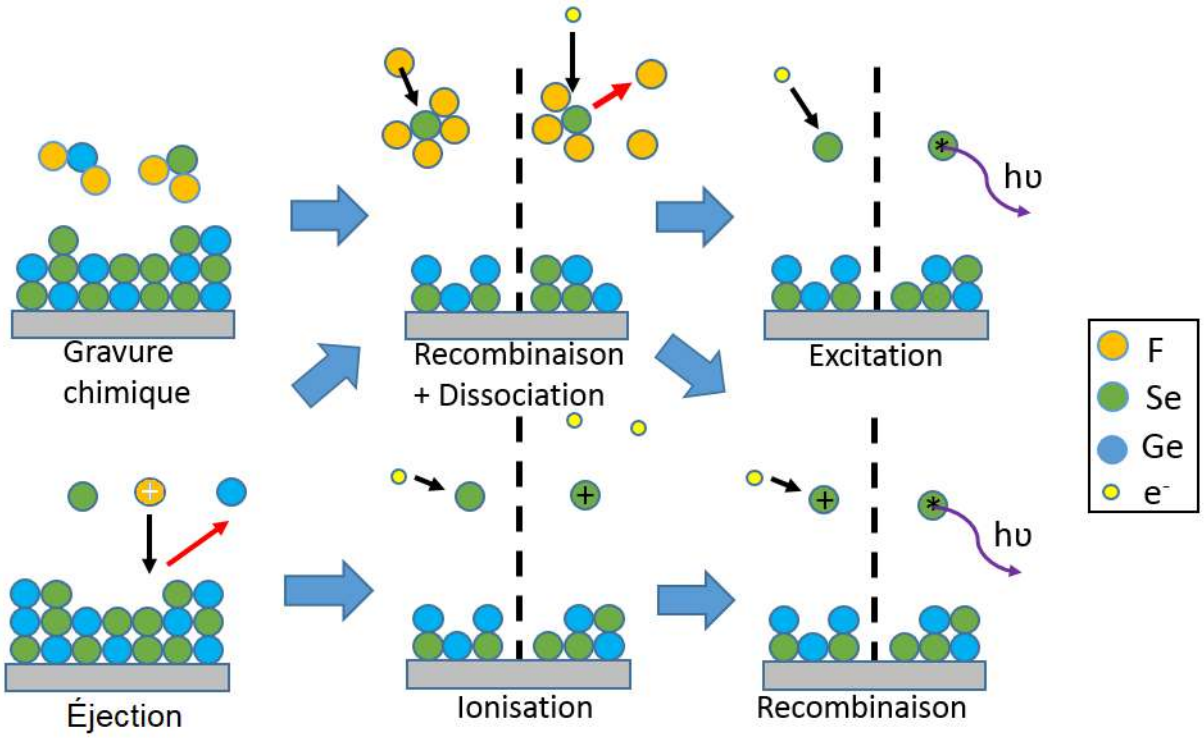


FIGURE 3.6 – Principe de la formation des raies d'émissions lors de la gravure d'un verre $GeSe_2$ en plasma de SF_6. *Un atome peut aussi bien être éjecté par des ions* SF_x^+.

3.2.2 Étude des radicaux

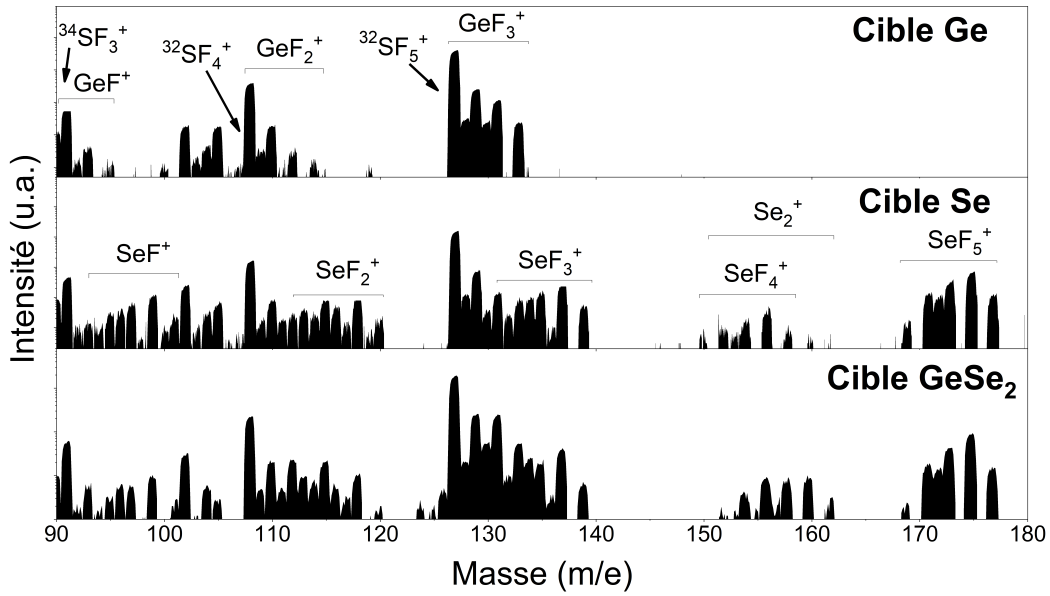


FIGURE 3.7 – Spectres en analyse de neutres lors de la gravure des éléments Ge et Se, et du binaire $GeSe_2$ en plasma de SF_6 à 20 mTorr, 1000 W et 20 sccm.

Des spectres caractéristiques des neutres sont présentés en Fig.3.7. En ce qui concerne l'identification, le principal problème est la superposition des isotopes. Ici, les isotopes $^{74}GeF_x$ possèdent des masses identiques à des composés $^{36}SF_{x+2}$ et $^{74}SeF_x$. Par conséquent, les intensités des espèces GeF_x nécessitent une correction. Celle-ci est réalisée à partir des rapports d'abondance des espèces isotopiques [148] et elle s'exprime comme suit :

$$I\left(^{74}\mathrm{GeF}_{x,corrigé}\right) = I\left(^{74}\mathrm{GeF}_x\right) - I\left(^{32}\mathrm{SF}_{x+2}\right)\frac{\%(^{36}\mathrm{S})}{\%(^{32}\mathrm{S})} - I\left(^{80}\mathrm{SeF}_x\right)\frac{\%(^{74}\mathrm{Se})}{\%(^{80}\mathrm{Se})} \tag{3.1a}$$

$$I\left(^{74}\mathrm{GeF}_{x,corrigé}\right) = I\left(^{74}\mathrm{GeF}_x\right) - I\left(^{32}\mathrm{SF}_{x+2}\right)\frac{0,02}{94,93} - I\left(^{80}\mathrm{SeF}_x\right)\frac{0,89}{49,61} \tag{3.1b}$$

Cette correction sera effectuée pour l'analyse des ions en gravure du verre $GeSe_2$ et du ternaire Ge-Sb-Se.

La caractérisation en spectrométrie de masse permet de mettre en évidence la variation d'une intensité par rapport à une autre. Dans la source du spectromètre, les intensités des espèces SeF_5^+ et GeF_3^+ résultent de l'ionisation dissociative des espèces SeF_6 et GeF_4. À partir de l'Eq.2.1, les intensités de ces ions peuvent être écrites :

$$I(\mathrm{SeF}_5^+) = n(\mathrm{SeF}_6) I_e F_{\mathrm{SeF}_6} \sigma_{\mathrm{SeF}_6 \rightarrow \mathrm{SeF}_5^+} K_{\mathrm{SeF}_6} \tag{3.2a}$$

$$I(\mathrm{GeF}_3^+) = n(\mathrm{GeF}_4) I_e F_{\mathrm{GeF}_4} \sigma_{\mathrm{GeF}_4 \rightarrow \mathrm{GeF}_3^+} K_{\mathrm{GeF}_4} \tag{3.2b}$$

La quantification des produits de gravure n'est pas possible, car il manque les sections

efficaces d'ionisation des espèces GeF_x et SeF_x. Cependant, la spectrométrie de masse peut confirmer, dans des cas simples, la stabilité d'un produit à partir du son seuil d'ionisation.

Seuils d'ionisation

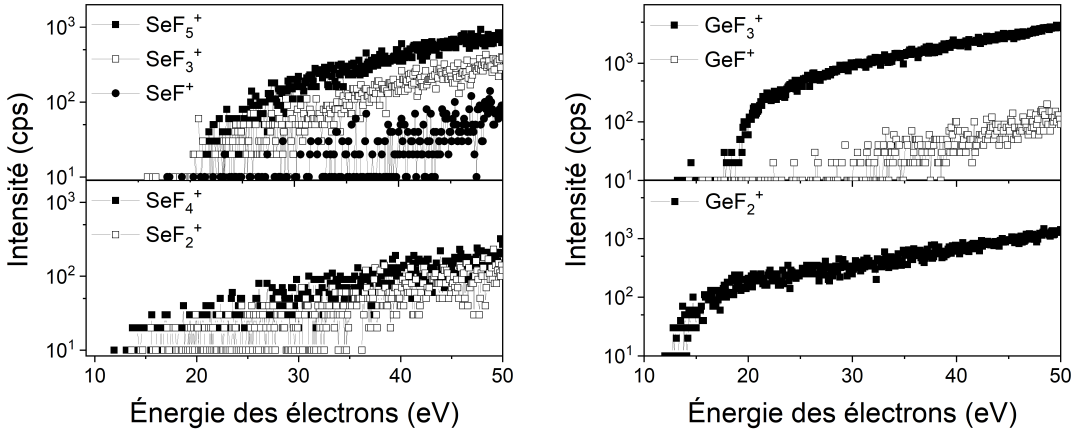


FIGURE 3.8 – Intensité en fonction de l'énergie des électrons (spectrométrie de masse).

La Fig.3.8 présente les intensités des ions SeF_x^+ et GeF_x^+ en fonction de l'énergie des électrons. Pour les espèces SeF_x, les ions SeF_2^+ et SeF_4^+ ont les énergies seuils d'ionisation les plus faibles (Tab.3.5). Ces dernières sont assimilées à l'ionisation direct. Ainsi, les espèces neutres SeF_x (x=2, 4, 6) sont considérées comme stables dans l'enceinte de gravure. À l'opposé, les ions SeF^+, SeF_3^+ et SeF_5^+ proviennent de l'ionisation dissociative.

	Masse (m/e)	Ion	Int. rel.	Énergie seuil (eV)
	99	SeF^+	11,0	17,8
	118	SeF_2^+	11,2	13,6
^{80}Se	137	SeF_3^+	45,4	15,9
	156	SeF_4^+	9,9	13,0
	175	SeF_5^+	100	19,2

Tableau 3.5 – Attribution de la masse, de l'intensité relative et de l'énergie seuil pour les espèces SeF_x. *La marge d'erreur pour les énergies seuil d'ionisation est de ± 0,5 eV.*

Des spectres de masse pour les espèces SeF_6 ont été mesurés pour des procédés de dépôt [164] ou pour mesurer la pression de vapeur saturante de l'espèce SeF_6. Aucune étude ne mentionne les seuils d'ionisation par impact électronique. Une seule source, à notre connaissance, répertorie les énergies d'ionisation par photoionisation du SeF_6 [165]. Ici, seule la production de l'ion SeF_5^+ par dissociation du SeF_6^+ est comparable, et dont le seuil d'ionisation est nettement plus faible (15,3 eV) que notre valeur (19,2 eV).

	Masse (m/e)	Ion	Int. rel.	Énergie seuil (eV)	Int. rel. [166]	Énergie seuil (eV) [166]	Int. rel. [167]
^{74}Ge	93	GeF^+	2,4	14,3	1,7	23,4 ± 0,4	3,0
	112	GeF_2^+	9,3	12,3	0,4	20,7 ± 0,3	2,1
	131	GeF_3^+	100	13,6	100	15,7 ± 0,2	100

Tableau 3.6 – Attribution de la masse, de l'intensité relative et de l'énergie seuil pour les espèces GeF_x. *La marge d'erreur pour les énergies seuil d'ionisation est de ± 0,5 eV.*

Très peu de spectres de masse du GeF_4 sont présents dans la littérature, et la majorité traite des rapports d'abondance isotopiques. En ce qui concerne les seuils d'ionisation, nous remarquons des différences considérables entre nos valeurs mesurées et celles prises dans la littérature (Tab.3.6). En effet, ces dernières valeurs correspondent *uniquement* aux seuils d'ionisation dissociative du GeF_4, expliquant les importantes différences pour les ions GeF^+ et GeF_2^+.

Fragmentation

En isolant les espèces $^{80}SeF_x$, il est possible de comparer la fragmentation des produits Ch-F_x (Ch=S, Se, Te). Sur la Fig.3.9, les isotopes ^{32}S et ^{80}Se sont isolés. Des motifs de fragmentation similaires sont observés pour les produits de gravure fluorés et le TeF_6 [168], où les espèces les plus intenses résultent des phénomènes d'ionisation dissociative de molécules stables Ch-F_x (x=2, 4, 6).

Dans le cas de la formation d'ions à partir d'un faisceau d'électrons, l'intensité relative de l'ion GeF_2^+ reste inférieure à 2,1% de l'intensité de l'ion GeF_3^+ dont le seuil d'ionisation est de 20,7 eV [166, 167]. Notre seuil d'ionisation (12,3 eV) et le rapport $\frac{I(GeF_2^+)}{I(GeF_3^+)} = 9,3$ confirment la formation de la molécule GeF_2 à l'intérieur de l'enceinte.

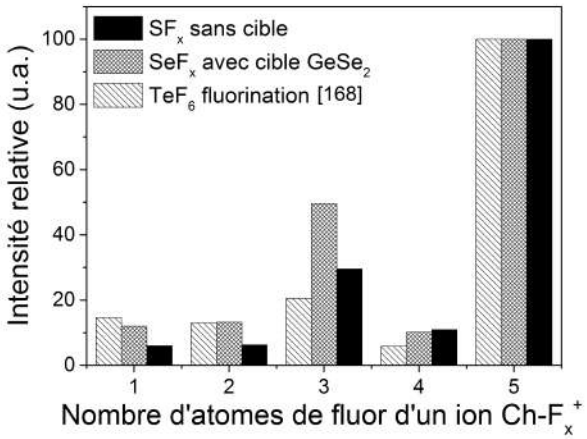
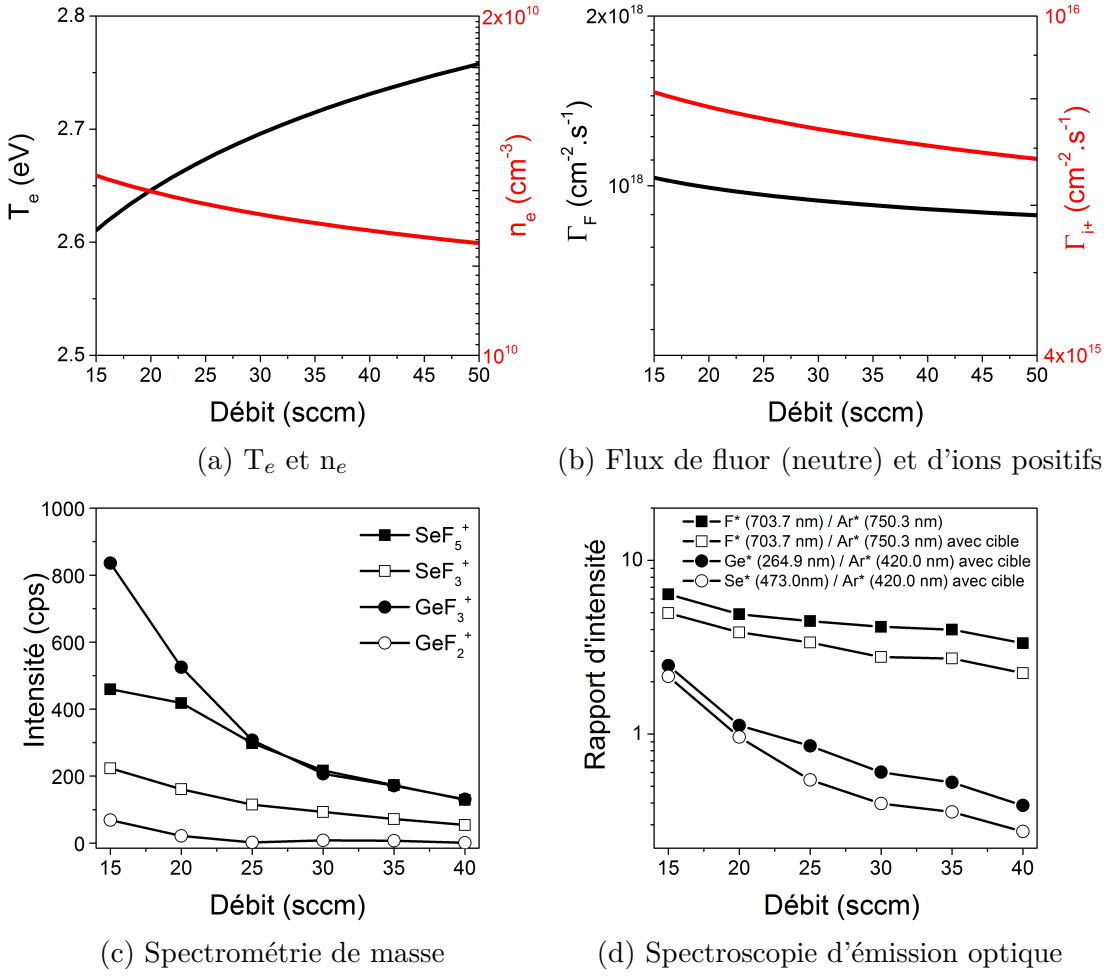


FIGURE 3.9 – Fragmentation du TeF_x et des produits SF_x et SeF_x.

3.2.3 Effets des conditions plasmas

En fonction du débit



(a) T_e et n_e

(b) Flux de fluor (neutre) et d'ions positifs

(c) Spectrométrie de masse

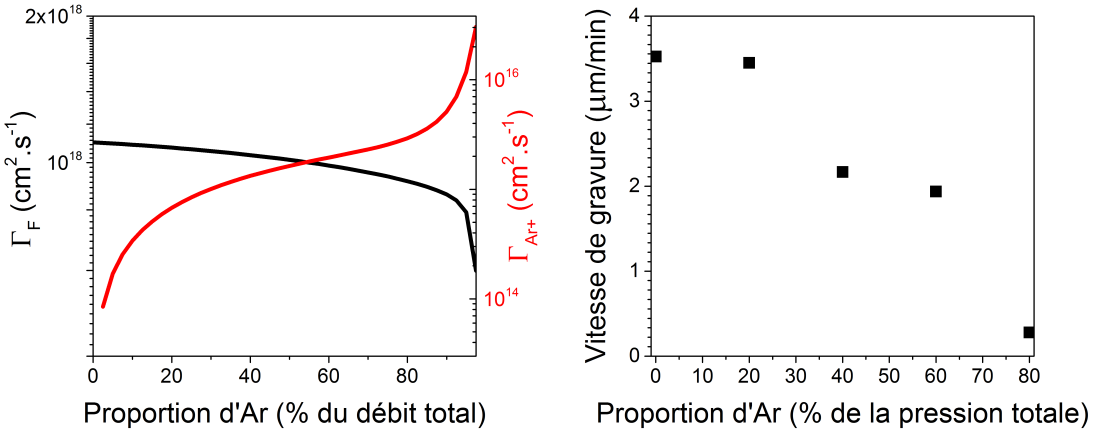
(d) Spectroscopie d'émission optique

FIGURE 3.10 – a) Paramètres plasmas (modélisation) b) flux (modélisation) ; c) et d) intensités/rapports d'intensité à 10 mTorr, 700 W, 20 sccm et sans polarisation.

Le débit est borné entre 15 et 40 sccm afin d'avoir des caractéristiques plasmas (T_e, n_e) similaires (Fig.3.10a), et ainsi de se placer dans des conditions où $\sigma_{XF \rightarrow X+}$ (X=SeF_5, GeF_3) ne varie que très peu avec le débit. Par conséquent, l'observation des intensités donne une information sur la variation des densités des produits SeF_6 et GeF_4.

C'est à plus bas débit (15 sccm) que les intensités des ions sont maximales et que la densité de fluor atomique est la plus élevée (Fig.3.10b et Fig.3.10c). Ceci démontre l'importance des cinétiques de formation du SeF_6 et du GeF_4 qui sont liées à la quantité de fluor. À plus haut débit, les flux de fluor et d'ions sont abaissés et le temps de résidence des molécules légères telles que le fluor est réduit ce qui limite l'interaction avec la cible.

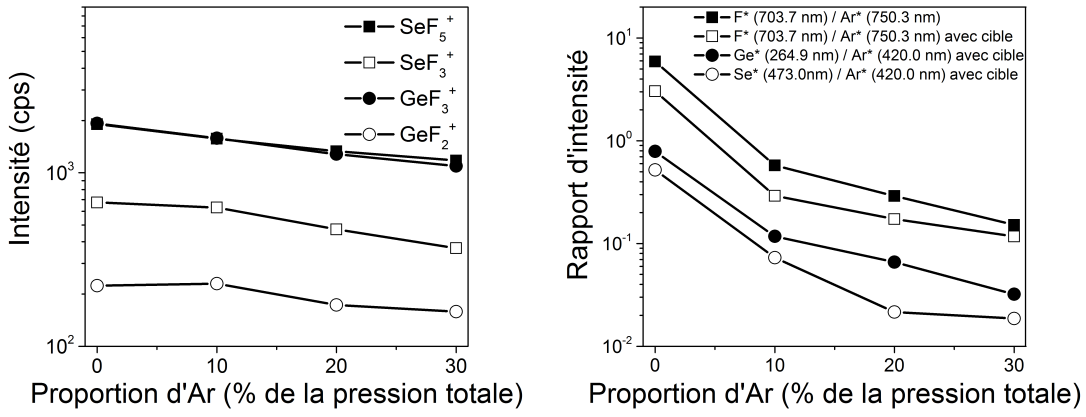
En fonction de la proportion d'argon



(a) Flux de fluor (neutre) et d'ions positifs (b) Vitesse de gravure

FIGURE 3.11 – a) Flux (modélisation) b) vitesse de gravure (profilométrie) en fonction de la proportion d'argon à 10 mTorr, 700 W, avec un débit compris entre 20 à 30 sccm et sans polarisation. *Pour la modélisation, le débit est fixé à 30 sccm.*

Au niveau de la physico-chimie du plasma, l'ajout d'argon réduit la concentration de fluor dans l'enceinte (Fig.3.11a). Si nous considérons uniquement le phénomène de pulvérisation, le rendement de pulvérisation de l'ion argon a un meilleur rendement que l'ion fluor à cause de sa masse. Mais pour de telles conditions (V_{bias}=V_p<10 eV), l'ajout d'argon rend le plasma de plus en plus inerte au verre, car le seuil de pulvérisation n'est pas forcément atteint ou le rendement de pulvérisation est insignifiant (Fig.3.11b).



(a) Spectrométrie de masse (b) Spectroscopie d'émission optique

FIGURE 3.12 – Intensités en fonction de la proportion d'argon à 10 mTorr, 700 W, avec un débit compris entre 20 à 30 sccm et sans polarisation.

Sur la Fig.3.12, nous constatons que la baisse de la vitesse de gravure se répercute sur les diagnostics plasmas. Bien que les tendances soient similaires, les pertes d'intensité en

spectrométrie de masse sont bien moins importantes que pour les rapports d'intensité en émission optique.

Quel que soit le proportion d'argon, les espèces non saturées en fluor ne sont pas *ionisées directement* dans le spectromètre. Autrement dit, l'éjection de radicaux "lourds" n'est pas observée. Soit ces espèces réagissent avec le fluor atomique dans l'enceinte pour former les espèces stables, soit leurs seuils de pulvérisation ne sont pas atteints.

En fonction de la proportion d'oxygène

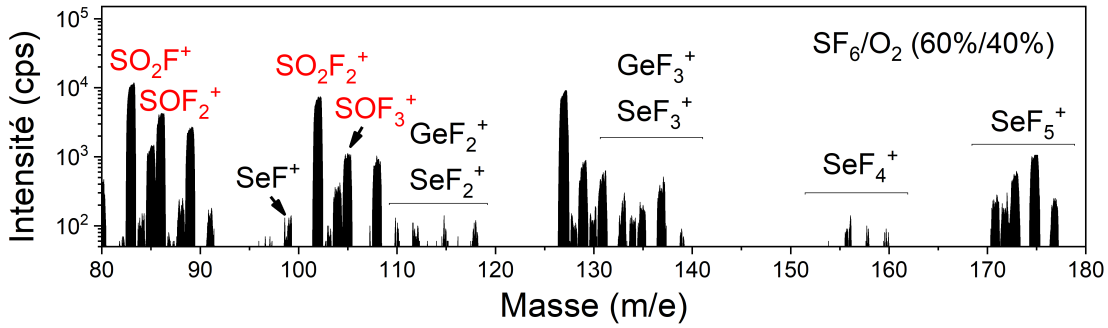


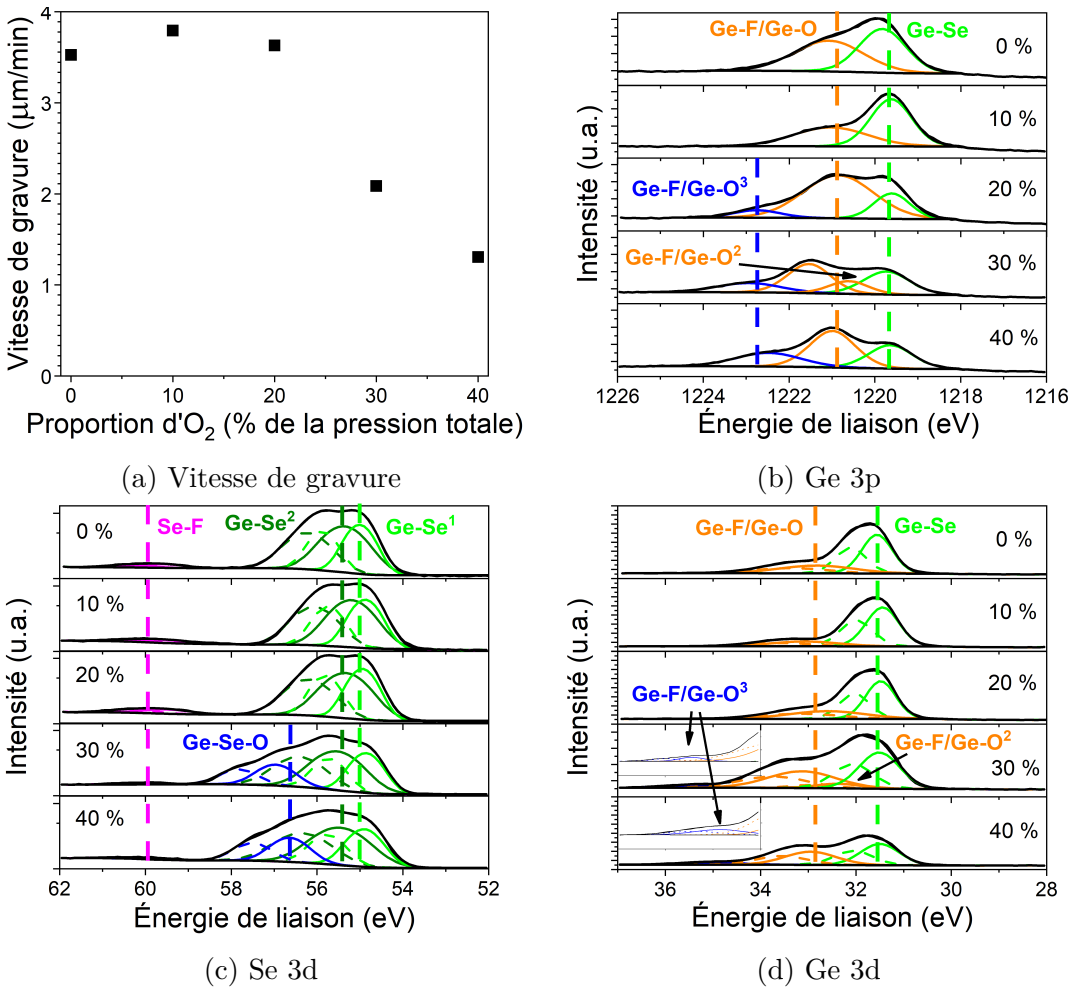
FIGURE 3.13 – Spectre en analyse de neutres lors de la gravure de la cible $GeSe_2$ en SF_6/O_2 à 10 mTorr, 700 W, 30 sccm.

La Fig.3.13 montre un spectre où les ions $SO_xF_y^+$ témoignent d'une recombinaison entre l'oxygène et les espèces SF_x. Cependant, les espèces $GeOF_x^+$ ou $SeOF_x^+$ ne sont pas détectées sur nos spectres quelles que soient les conditions plasmas.

L'oxygène est fréquemment ajouté à un plasma fluoré pour augmenter la concentration de fluor et optimalement augmenter la vitesse de gravure. La Fig.3.14a démontre cet effet à 10 et 20% lors de la gravure de fines couches $GeSe_2$. Cependant, au-delà de 30%, la formation d'oxydes à la surface du verre rentre en jeu.

La vitesse de gravure est altérée par la capacité qu'a le plasma à graver la surface. Or, les spectres XPS *ex situ* confirment une surface oxydée (Fig.3.14b/3.14c/3.14d) par un décalage des pics vers de plus hautes énergies. Ce décalage est dû à une plus haute électronégativité de l'oxygène (3,44) que du germanium (2,01) ou du sélénium (2,55).

Pour la région Ge 2p et à partir de 20% d'O_2, les états Ge-O sont plus intenses que les états Ge-Ge, car l'oxydation est plus importante en surface (Ge 2p représente une profondeur analysée de 2 nm) que dans la couche (Ge 3d représente une profondeur analysée de 8 nm). Ce résultat se traduit par une atténuation de la proportion atomique de l'oxygène avec la profondeur. La région Se 3d présente un pic autour de 60 eV, *non observé dans la section 3.1.1*, attribué à la liaison Se-F, mais celle-ci tend à perdre en intensité au détriment de la contribution Ge-Se-O.



(a) Vitesse de gravure

(b) Ge 3p

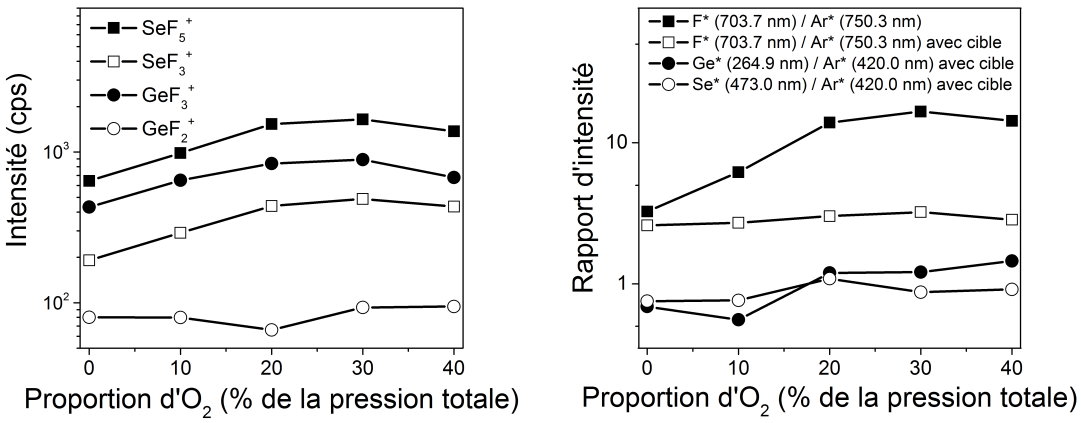
(c) Se 3d

(d) Ge 3d

FIGURE 3.14 – a) Vitesse de gravure ; b) c) et d) spectres XPS *ex situ* lors de la gravure du $GeSe_2$ en fonction de la proportion d'O_2 à 10 mTorr, 700 W, avec un débit compris entre 20 à 30 sccm et sans polarisation.

Les composés GeO, GeO_2, SeO_2 et SeO_3 ont respectivement des températures d'ébullition de 710°C, 1115°C, 118°C et 350°C. De plus, une liaison Ge-O (657,5±4,6 kJ/mol) demande plus d'énergie que des liaisons Ge-Se (484,7±1,7 kJ/mol), Se-Se (330,5 kJ/mol) et Ge-Ge (264,4±6,8 kJ/mol) pour être brisée. Les oxydes sont donc difficilement gravés chimiquement et physiquement.

Les variations en émission optique ou en spectrométrie de masse suivent la même tendance que la vitesse de gravure (Fig.3.15). Excepté que pour la cible $GeSe_2$, un maximum des intensités des produits SeF_5^+ et GeF_3^+ est relevé à 30% d'oxygène. La différence des rapports F*/Ar* témoigne de la consommation de fluor par la cible.



(a) Spectrométrie de masse (b) Spectroscopie d'émission optique

FIGURE 3.15 – Intensités en fonction de la proportion d'O_2 à 10 mTorr, 700 W, 20 à 30 sccm sans polarisation.

3.2.4 Étude des ions

Dans le cas d'une analyse de neutres, nous avons vu précédemment l'abondance des fragments SF_3^+ et SF_5^+. Il en est de même pour les produits ioniques qui ne représentent qu'une fraction de l'intensité de l'ion SF_3^+.

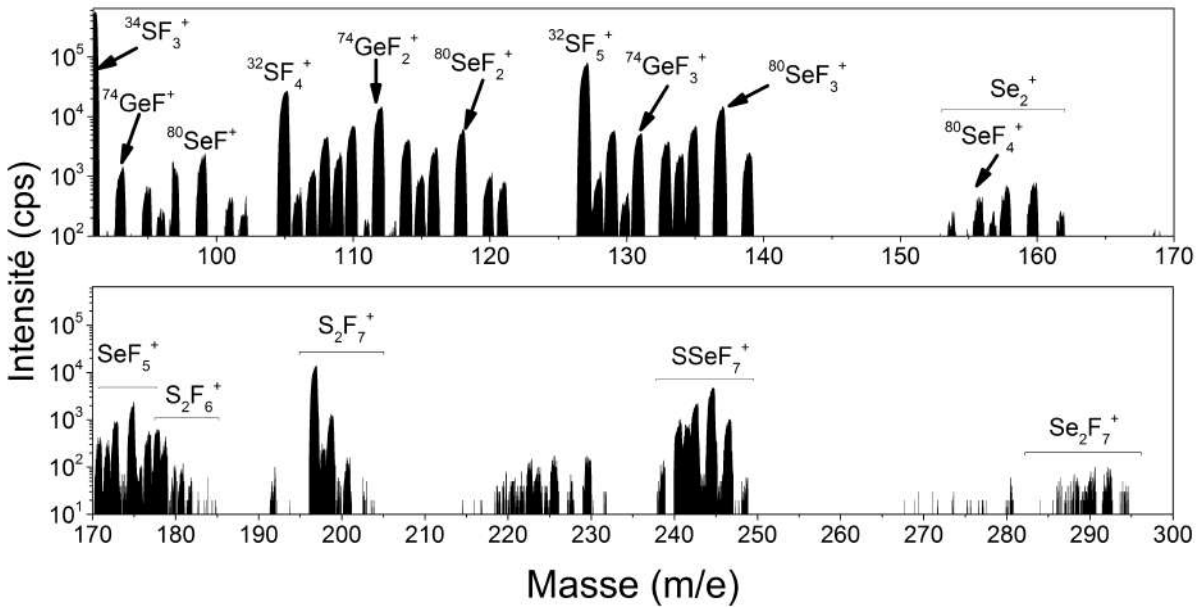


FIGURE 3.16 – Spectres d'ions positifs lors de la gravure d'un verre $GeSe_2$ en plasma de SF_6 à 20 mTorr, 1000 W, 20 sccm.

Parmi les ions détectés, de nouveaux produits S_2F_x sont identifiables (Fig.3.16). Ceux-ci ont déjà été détectés par effet corana [169, 170] et en plasma RF [171]. La formation

des ions $S_2F_7^+$ et $S_2F_6^+$ a été assimilée aux réactions suivantes :

$$SF_3^+ + SF_4 + SF_6 \rightarrow SF_3^+(SF_4) + SF_6 \quad (3.3a)$$

$$SF_2^+ + SF_4 + SF_6 \rightarrow SF_2^+(SF_4) + SF_6 \quad (3.3b)$$

Une autre possibilité serait l'ionisation dissociative du neutre S_2F_{10}. Mais cette espèce n'a pas été détectée en analyse de neutres.

Une distribution isotopique du sélénium est identifiable de la masse 240 à 247, et correspond à l'ion $SSeF_7^+$ (Fig.3.17). L'ion, entre les masses 286 et 294, est assimilé au $Se_2F_7^+$. *La sensibilité de la technique ne permet pas d'établir un spectre de fragmentation pour cet ion. Cependant, un spectre sera présenté en Sec.3.3.3 lors de la gravure du binaire Sb_2Se_3.* Ces espèces ont également été retrouvées lors de la gravure du sélénium pur, ce qui confirme l'identification. Les espèces $SGeF_x^+$ ou $SeGeF_x^+$ n'ont pas été observées. Le groupe d'ions, entre les masses 218 et 230, reste non identifié, car son motif n'est ni caractéristique du SeS ni du Se_2.

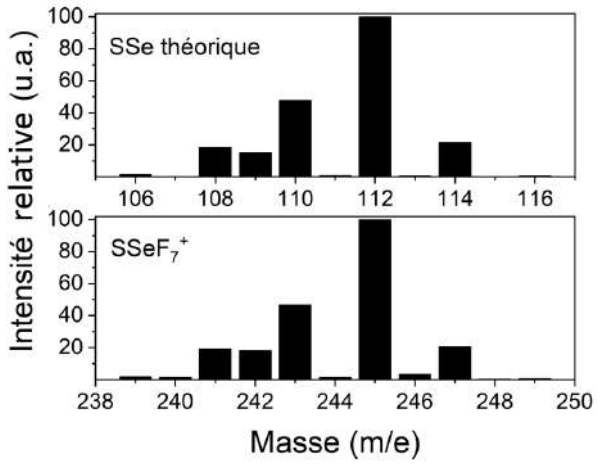


FIGURE 3.17 – Mise en évidence de l'ion $SSeF_7^+$ (spectrométrie de masse).

	I rel. 10 mTorr	I rel. 25 mTorr	$\frac{I_{10mTorr}}{I_{25mTorr}}$
SF_3^+	1,000	1,000	0,491
SF_4^+	0,013	0,010	0,366
SF_5^+	0,256	0,244	0,469
$S_2F_7^+$	0,015	0,054	1,722
SeF_2^+	0,017	0,013	0,379
SeF_3^+	0,041	0,032	0,384
SeF_4^+	0,002	0,001	0,279
SeF_5^+	0,008	0,007	0,419
$SSeF_7^+$	0,004	0,014	1,818
GeF_2^+	0,048	0,029	0,296
GeF_3^+	0,018	0,012	0,331

Tableau 3.7 – Intensité relative et rapport des intensités des ions fluorés en fonction de la pression.

Les ions issus de la gravure du verre $GeSe_2$ sont listés dans le Tab.3.7. Les produits ioniques les plus abondants sont le SeF_3^+ et le GeF_2^+. De manière générale, les intensités des ions "légers" chutent en augmentant la pression. Ce résultat est cohérent dans la mesure où la cinétique de formation de ces espèces est grandement affectée par les paramètres plasmas, notamment la densité électronique.

À l'opposé, nous observons une augmentation de l'intensité pour les ions les plus lourds. L'ion SF_3^+ est toujours l'ion majoritaire pour toutes les conditions étudiées. Ainsi, cette variation pourrait être due à l'augmentation des densités des espèces limitantes. Par ana-

logie avec l'ion $S_2F_7^+$, nous supposons que les taux de production des ions $SSeF_7^+$ et $Se_2F_7^+$ sont directement affectés par le radical SeF_4 :

$$SF_3^+ + SeF_4 + SF_6 \rightarrow SF_3^+(SeF_4) + SF_6 \tag{3.4a}$$

$$SeF_3^+ + SeF_4 + SF_6 \rightarrow SeF_3^+(SeF_4) + SF_6 \tag{3.4b}$$

Les produits mixtes $SSeF_x^+$ témoignent d'une consommation de soufre par le sélénium. Ce résultat est en accord avec l'analyse en spectroscopie d'émission optique, montrant une perte d'intensité pour la bande vibrationnelle du S_2 lorsque une cible $GeSe_2$ est gravée (Fig.3.3).

3.3 Physico-chimie du plasma pendant la gravure du binaire Sb_2Se_3

3.3.1 Étude des espèces excitées pendant la gravure

Nous avons vu précédemment que le fluor réagit avec le sélénium pour former des espèces SeF_x. Il en est de même pour l'antimoine qui forme les espèces SbF_x, cependant la non volatilité de ces composés nécessite un taux de pulvérisation très important. Un plasma de SF_6 pur est donc inefficace, car il limite grandement la gravure, en plus de modifier la composition en surface (Sec.3.1.2). L'alternative est d'augmenter le taux de pulvérisation en substituant le SF_6 par de l'argon.

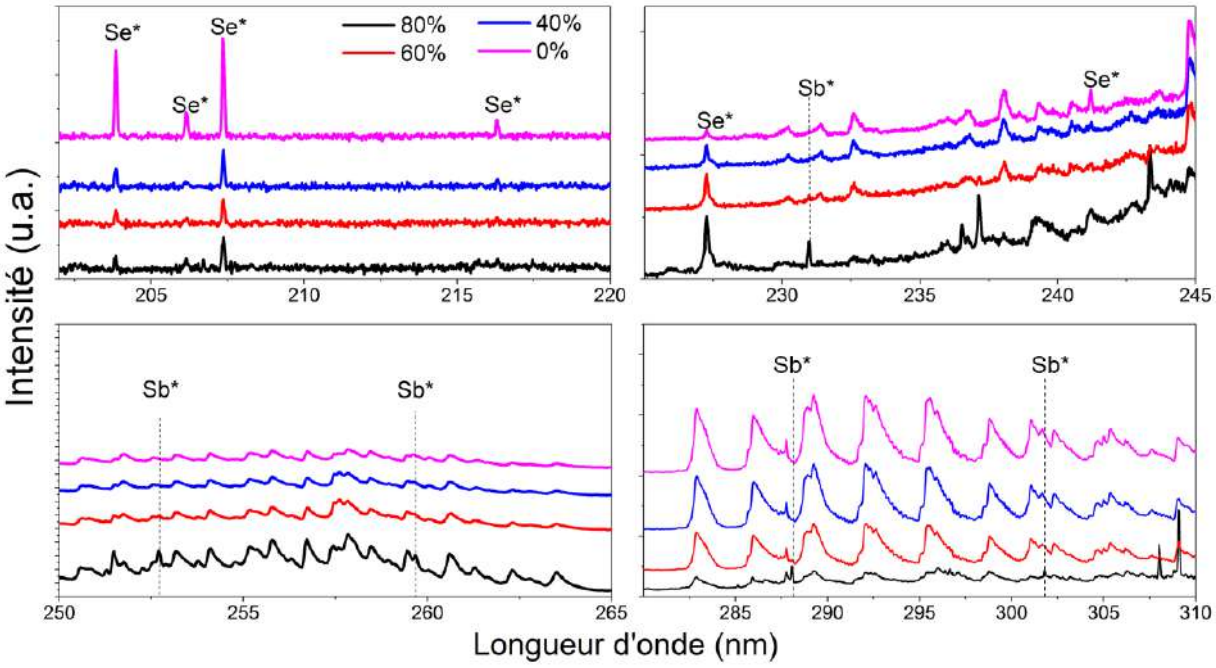


FIGURE 3.18 – Spectres d'émission optique en fonction de la proportion d'argon dans un mélange SF_6/Ar à 4mTorr, 900 W, avec un débit compris entre 20 et 40 sccm et sans polarisation.

L'ultraviolet est la seule région où l'antimoine puisse être détecté. Nous retenons cinq raies d'émissions identifiées sur la Fig.3.18. La première, à 231,1 nm, est celle qui est utilisée pour le suivi actinométrique de l'antimoine, car elle n'est pas située sur des bandes vibrationnelles. Les deux raies à 252,8 et 259,8 nm sont les plus intenses, mais difficilement discernables, car elles sont confondues avec une large bande vibrationnelle entre 250 et 265 nm. Enfin, deux autres raies de l'antimoine sont observables à 287,7 et 302,9 nm, mais elles sont superposées avec les bandes vibrationnelles du S_2.

Pour l'émission de l'antimoine, nous proposons trois mécanismes qui rentrent en concur-

rence selon la proportion d'argon (Fig.3.19). Lorsque le plasma contient du SF_6, des phénomènes de recombinaison entre le fluor et l'antimoine ont lieu. Ils sont nécessaires pour expliquer les dépôts des composés SbF_x sur les parois ainsi que les signaux observés en spectrométrie de masse. Cependant, ces produits sont soumis à la dissociation par impact électronique ou la recombinaison électrons/ions et peuvent ainsi créer des photons.

Pour des plasmas d'argon pur, nous avons également pu détecter les raies d'antimoine. Le bombardement ionique éjecte les atomes d'antimoine qui sont, par la suite, excités dans la source. Il est probable que ce mécanisme soit présent en plasma de SF_6/Ar, mais l'ajout de SF_6 tend à favoriser les recombinaisons en SbF_x dans la source. Une trop forte concentration de fluor favorise la formation des espèces SbF_3 en surface et donc un ralentissement de la vitesse de gravure et une perte d'intensité des raies Sb*. En dessous de 60% d'argon, nous supposons que le flux de fluor est tel que les atomes d'antimoine sont peu abondants dans l'enceinte, *à l'opposé des espèces SbF_x*, et que la surface est partiellement recouverte en SbF_3.

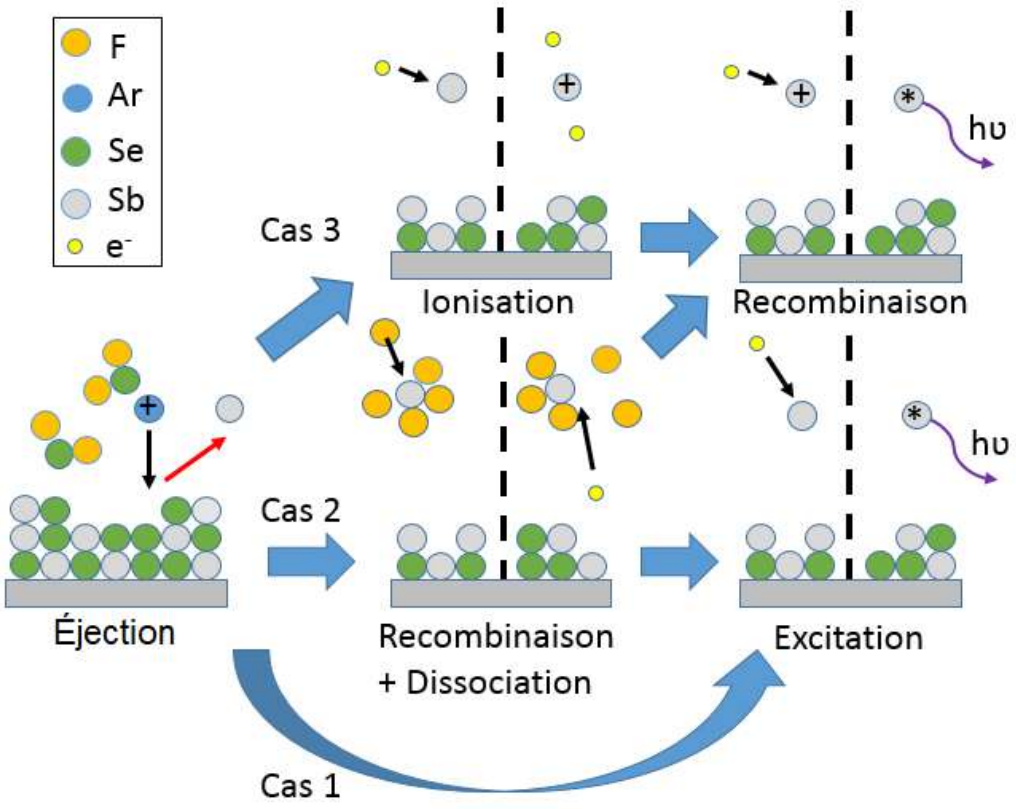


FIGURE 3.19 – Principe de la formation des raies d'émission de l'antimoine et du sélénium en plasma de SF_6/Ar.

3.3.2 Étude des radicaux

En analyse de neutres, les fragments ioniques SbF_x^+, et par extension, les fragments SeF_x^+ ne sont pas observables. Nous rappelons que ces derniers étaient aisément distingués grâce au motif unique des isotopes Se, pendant la gravure du verre $GeSe_2$. Cependant, pour le binaire Sb_2Se_3, le seuil de détection n'est pas atteint. La principale raison est que la vitesse de gravure n'est pas assez élevée pour générer assez de produits.

3.3.3 Étude des ions

Les spectres d'ions diffèrent avec les spectres de neutres, dans la mesure où il est désormais possible d'observer des produits de gravure SbF_x^+, $SSeF_x^+$ et $Se_xF_y^+$. Les produits ioniques à base de sélénium sont toujours détectés. L'ensemble de ces ions est présenté en Fig.3.20.

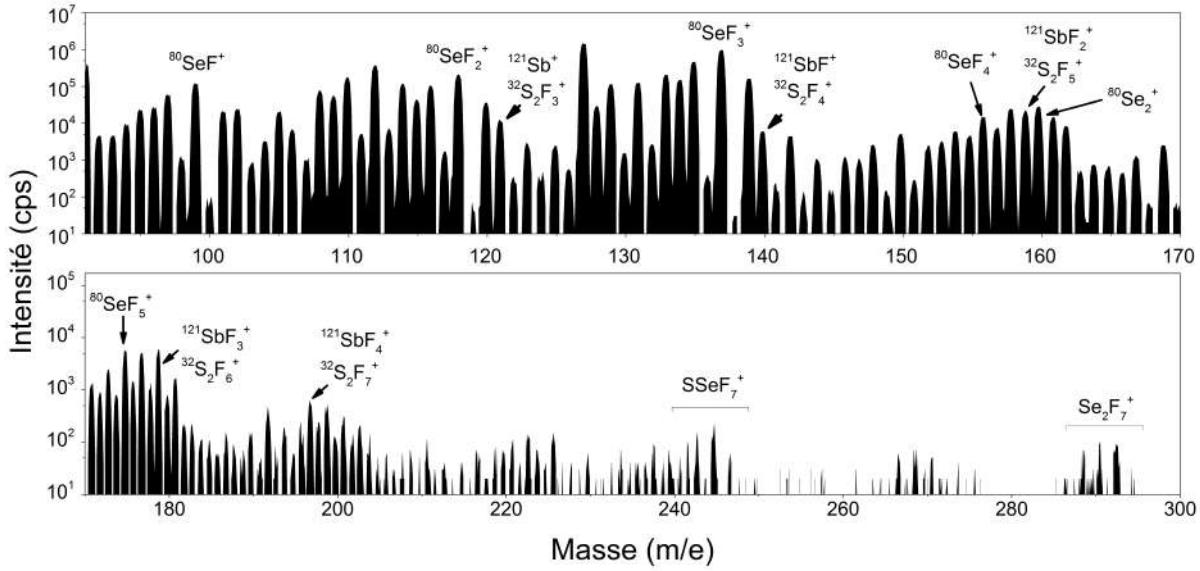


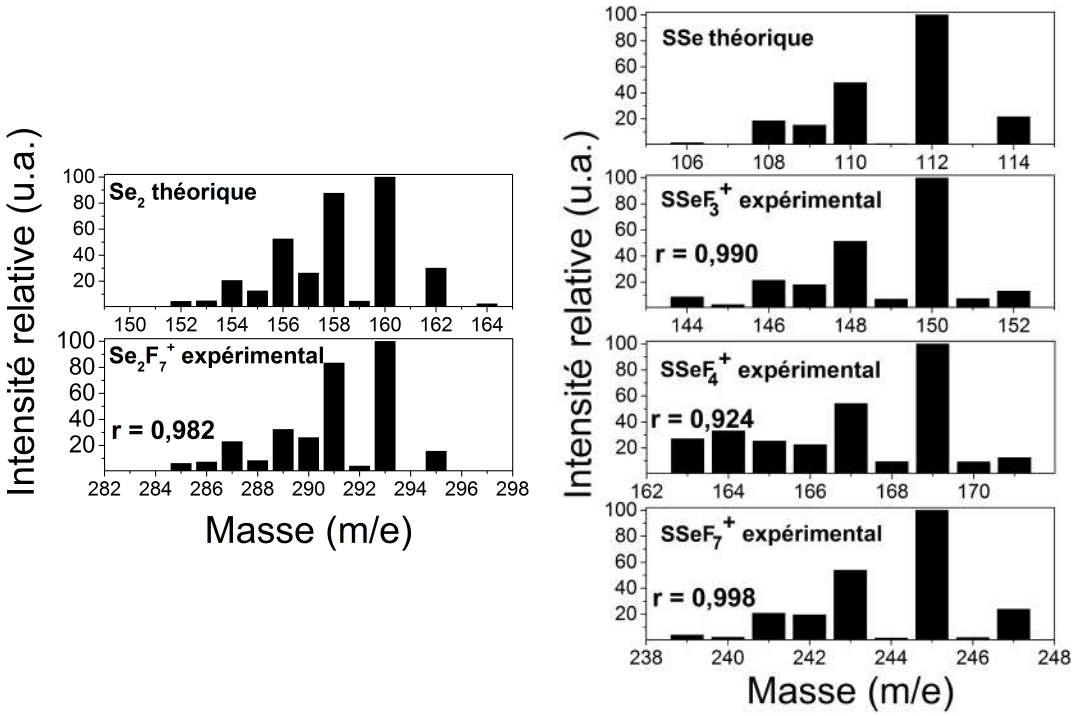
FIGURE 3.20 – Spectres d'ions positifs lors de la gravure du binaire Sb_2Se_3 en plasma de SF_6/Ar (20/80) à 4 mTorr, 700 W, 37 sccm sans polarisation.

Les espèces SbF_x^+ sont superposées aux ions $S_2F_x^+$. Le Tab.3.8 résume les rapports isotopiques de l'antimoine et du soufre, ainsi que les rapports entre les intensités. Une valeur proche du rapport isotopique $\frac{^{121}Sb}{^{123}Sb}$ est interprétée par la présence des ions SbF_x^+ qui sont les contributions majoritaires aux masses 140, 159, 178 et 197. À l'opposé, une valeur éloignée du rapport isotopique $\frac{^{121}Sb}{^{123}Sb}$ signifie qu'une partie de l'intensité provient des ions $S_2F_x^+$. Ce qui est le cas pour l'ion $S_2F_3^+$ à la masse 121. *Cet ion est aussi observable lors de la gravure du binaire $GeSe_2$.*

Rapport isotopique		Rapport des intensités			
$\frac{^{32}S}{^{34}S}$	$\frac{^{121}Sb}{^{123}Sb}$	$\frac{121}{123}$	$\frac{140}{142}$	$\frac{159}{161}$	$\frac{178}{180}$
22,35	1,34	7,04	1,31	1,65	1,53

Tableau 3.8 – Mise en évidence des ions SbF_x^+.

La cinétique de formation de ces ions est liée aux recombinaisons ions/neutres. L'ionisation directe et l'ionisation dissociative des espèces neutres stables ne sont pas exclues du schéma réactionnel. *Il est possible que de telles réactions soient présentes, mais la faible vitesse de gravure ne permet pas de les confirmer.*



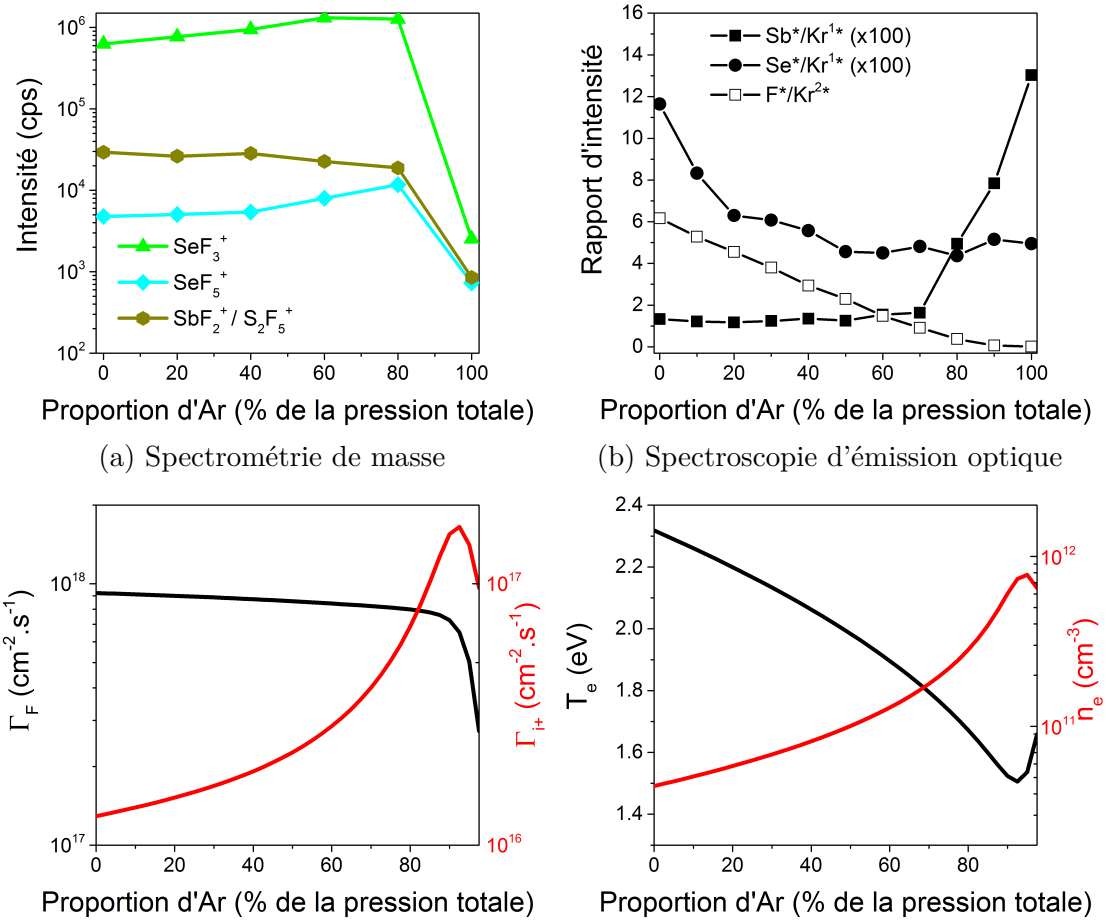
(a) $Se_2F_7^+$ (b) $SSeF_3^+$ et $SSeF_4^+$

FIGURE 3.21 – Comparaison des motifs théoriques et des intensités obtenues en analyse d'ions et en plasma de SF_6/Ar à 4 mTorr, 700 W et sans polarisation. *"r " est le coefficient de corrélation en prenant le motif théorique comme première variable.*

Deux autres groupes d'ions sont identifiés en tant que $SSeF_3^+$ et $SSeF_4^+$ sur la Fig.3.21b. Ceux-ci ne sont pas répertoriés lors de la gravure du verre $GeSe_2$. Ici, l'optimisation et la sensibilité du détecteur permettent de dépasser le seuil de détection pour ces groupes. Ce résultat confirme une fois de plus, l'interaction entre le sélénium et le soufre.

3.3.4 Effets des conditions plasmas

En fonction de la proportion d'argon



(a) Spectrométrie de masse

(b) Spectroscopie d'émission optique

(c) Flux de fluor (neutre) et d'ions positifs

(d) T_e et n_e

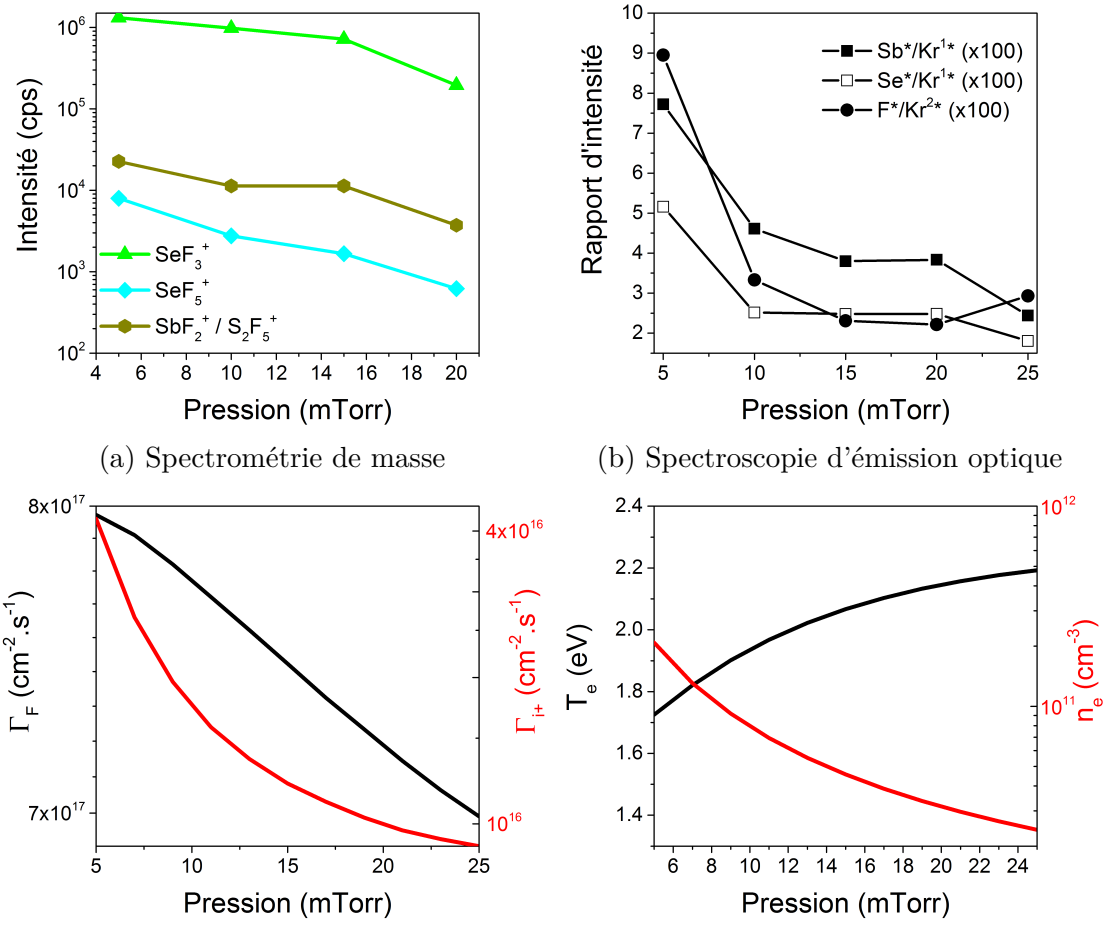
FIGURE 3.22 – a) b) Intensités/rapports d'intensité c) flux (modélisation) d) paramètres plasmas (modélisation) en fonction de la proportion d'argon en plasma de SF_6/Ar à 4 mTorr, 700 W, entre 30 et 40 sccm et sans polarisation. *Pour la modélisation, le débit est fixé à 40 sccm.*

L'ajout d'argon dans un mélange SF_6/Ar ne réduit pas pour autant les intensités des ions issus de la gravure (MS), dont les maximums sont observés pour 80% d'argon (Fig.3.22a). Le rendement de pulvérisation de l'argon étant plus important que celui du fluor, celui-ci permet l'éjection de plus d'atome(s) par ion incident. Ces atomes éjectés se recombinent dans le plasma pour former les ions.

C'est à partir de 70% d'argon que les raies d'émission de l'antimoine commencent à être détectées (Fig.3.22b). Nous supposons que les produits SbF_x sont toujours dissociés quel que soit le proportion d'argon. Or, la quantité de fluor va plus ou moins avantager la recombinaison en SbF_x, réduisant ou augmentant ainsi le taux d'apparition des atomes d'antimoine dans le plasma (Fig.3.22c).

De plus, la chute de T_e privilégie les phénomènes d'excitation au détriment des phénomènes d'ionisation (Fig.3.22d). Cette interprétation est cohérente avec l'analyse en spectrométrie de masse dans laquelle les intensités des produits SbF_x^+ chutent au-delà de 80% d'argon. À 100% d'argon, les intensités en spectrométrie de masse résultent uniquement d'un dépôt dans l'enceinte de gravure et les raies d'émission de l'antimoine sont les plus intenses (par rapport aux autres conditions).

En fonction de la pression



(a) Spectrométrie de masse

(b) Spectroscopie d'émission optique

(c) Flux de fluor (neutre) et d'ions positifs

(d) T_e et n_e

FIGURE 3.23 – a) b) Intensités/rapports d'intensité c) flux (modélisation) d) paramètres plasmas (modélisation) en fonction de la pression en plasma de SF_6/Ar à 80% d'argon à 4 mTorr, 700 W, 40 sccm et sans polarisation.

Sur les Fig.3.23a et Fig.3.23b, les baisses des intensités en spectrométrie de masse et en spectroscopie d'émission optique sont affectées par le flux ionique et du fluor atomique (Fig.3.23c). Par ailleurs, les taux d'apparition des ions et des espèces excitées sont proportionnels à la densité électronique qui augmente d'une décade entre 5 et 25 mTorr (Fig.3.23d). À 5 mTorr, le nombre d'atomes éjectés par unité de temps est le plus élevé.

3.4 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons caractérisé la composition en surface. L'analyse XPS *in situ* a grandement facilité la compréhension de la chimie de surface issue de la gravure, notamment grâce à l'absence des oxydes. En outre, nous avons positionné les états séléniures (Ge-Se et Sb-Se) et les états fluorés (Ge-F et Sb-F). L'état Se-F n'a pu être positionné que lors de la gravure du verre $GeSe_2$ en analyse *ex situ* (Sec.3.2.3). Lors de la gravure du binaire Sb_2Se_3, les résultats ont révélé un enrichissement de la surface en Sb-F au détriment du sélénium.

Pendant la gravure du verre $GeSe_2$, il a été aisé d'observer les espèces GeF_x et SeF_x sous forme de radicaux ou d'ions dont des schémas réactionnels sont proposés en Fig.3.24. En effet, la vitesse de gravure (>1µm/min) génère une quantité très importante de produits dans l'enceinte de gravure. La spectrométrie de masse a mis en évidence les espèces neutres stables SeF_x (x= 2, 4, 6) et GeF_y (y= 2, 4), notés s, qui arrivent dans le spectromètre ; et les espèces neutres instables, notés i, qui sont essentiellement formées dans le spectromètre. Nous avons également fait ressortir les ions $SSeF_x^+$ et l'ion $Se_2F_7^+$. Incontestablement, le soufre joue un rôle dans la gravure par les phénomènes de recombinaison ions/neutres dans le plasma. Nous pouvons alors considérer les radicaux SF_x comme des agents de gravure lorsqu'il s'agit de la gravure du sélénium.

Enfin, nous avons lié l'analyse de surface et l'analyse plasma en SF_6/Ar et SF_6/O_2. Quel que soit le mélange étudié, les intensités des produits de gravure sont fortement dépendantes de la concentration de fluor atomique. Concrètement, ce dernier dicte la cinétique de gravure.

Dans le cas de la cible Sb_2Se_3, les produits neutres ne sont pas détectables en plasma de SF_6/Ar laissant des questions en suspens. Cependant, il a été possible de suivre l'intensité des ions en fonction de la proportion d'argon et de la pression. La présence des ions SbF_x^+ (x=1-4) montre que la gravure est plus ou moins effective. En se basant sur les outils de caractérisation plasma, la cinétique de gravure serait favorisée en présence d'argon (autour de 80% d'argon) et à basse pression. Il serait inévitable de favoriser la contribution du bombardement ionique pour graver les espèces Sb-F. Cependant, l'absence de caractérisation de surface limite fortement notre argumentation et ne permet pas d'établir avec certitude qu'il y ait un effet de synergie pour de telles conditions.

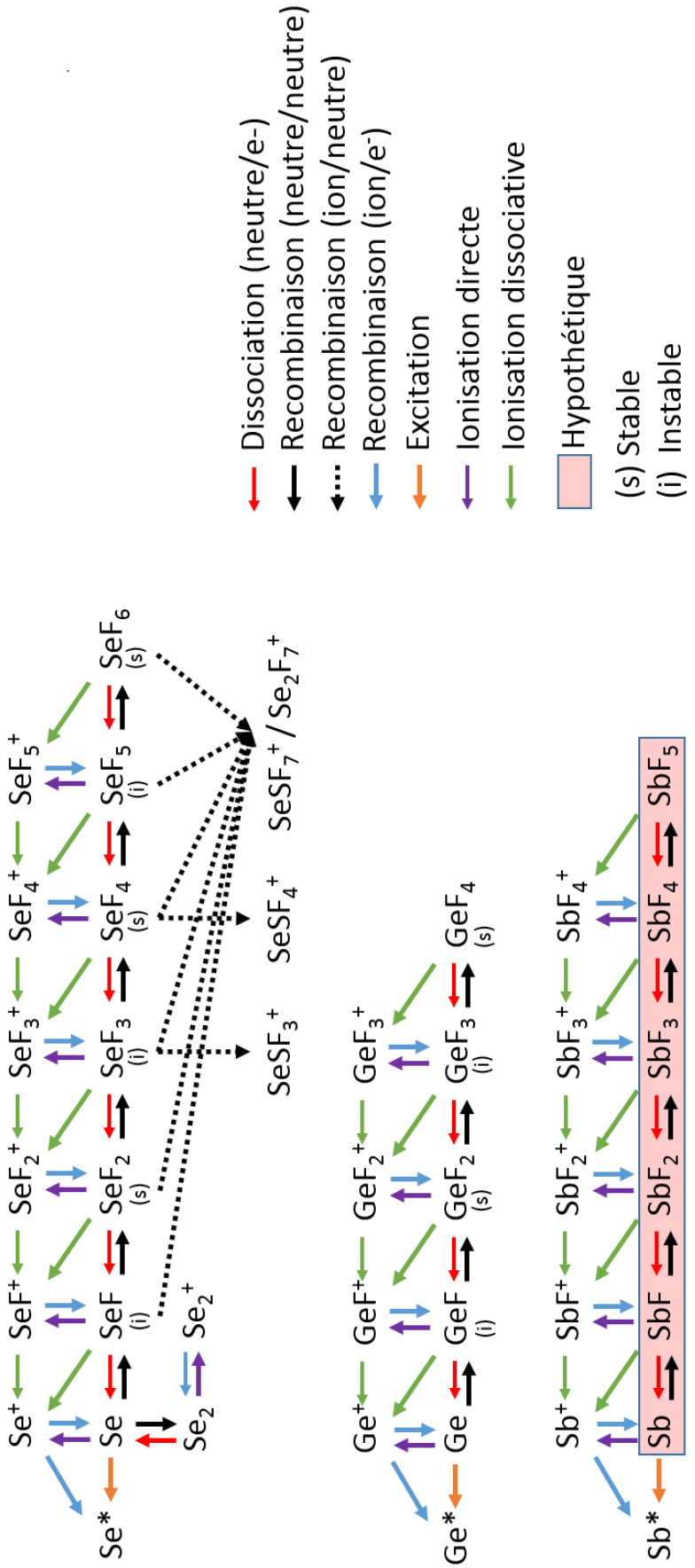


FIGURE 3.24 – Schémas réactionnels pour les espèces GeF_x, SeF_x et SbF_x.

Chapitre 4

Interaction plasma/verre en plasmas de SF_6 et de SF_6/Ar

Nous avons vu dans le deuxième chapitre que les ternaires stœchiométriques Ge-Sb-Se sont majoritairement composés de tétraèdres $GeSe_{4/2}$ et de pyramides $SbSe_{3/2}$. De plus, nous avons démontré que l'antimoine a une cinétique de gravure bien différente du germanium et du sélénium (Sec.3.3). Pour le verre $GeSe_2$, la gravure chimique est le mécanisme de gravure principal dans lequel le fluor est l'espèce limitante. Pour le binaire Sb_2Se_3, la gravure doit nécessairement être physique *en présence de fluor*, et les ions sont les espèces limitantes.

Dans ce chapitre, nous orienterons principalement notre travail autour des caractéristiques de gravure (vitesse de gravure et rugosité) et de la composition en surface. Dans le but de comprendre au mieux les mécanismes d'interaction plasma/surface, ces résultats seront complétés par des caractérisations plasmas et de la modélisation.

Les analyses de surface permettront de corréler partiellement la composition en surface et la rugosité. Autrement dit, nous ciblerons les produits responsables d'une surface rugueuse en plasma de SF_6 pur. Par ailleurs, nous proposerons une alternative : le mélange SF_6/Ar qui offre la possibilité de contrôler efficacement l'état de surface.

Enfin, en nous basant sur les résultats précédents ainsi que les images obtenues par MEB et AFM, nous confirmerons le lien entre les paramètres plasmas, les produits non volatils et la rugosité.

4.1 Gravure en plasma de SF_6 et origine de la rugosité

Nous rappelons que les plasmas de SF_6 sont peu utilisés pour la gravure des verres de chalcogénure (Sec.1.5.1 - Tab.1.4). Cependant, ceux-ci ne déposent pas de couche de passivation, contrairement aux plasmas fluorocarbonés, ce qui facilite l'étude de l'interaction plasma/verre. Comme nous l'avons vu dans la Sec.3.3, un plasma de SF_6 pur ne permet pas d'obtenir les signaux des neutres en spectrométrie de masse et en émission optique, des espèces SeF_x et SbF_x lors de la gravure du binaire Sb_2Se_3. La même remarque peut être faite pour le ternaire dont seuls les produits ioniques sont observés.

4.1.1 Influence des conditions de gravure

Afin d'explorer la gravure en SF_6 pur, les couches minces, d'une épaisseur de 1,5 µm, sont gravées en variant plusieurs paramètres tout en fixant les autres, de manière à modifier individuellement soit les flux d'espèces réactives et des ions par la pression ou la puissance, soit l'énergie des ions par la polarisation, soit le temps de résidence de chaque espèces par le débit. À travers ces premiers résultats, nous évaluons l'impact des paramètres plasmas sur la vitesse de gravure et la rugosité (plein champ).

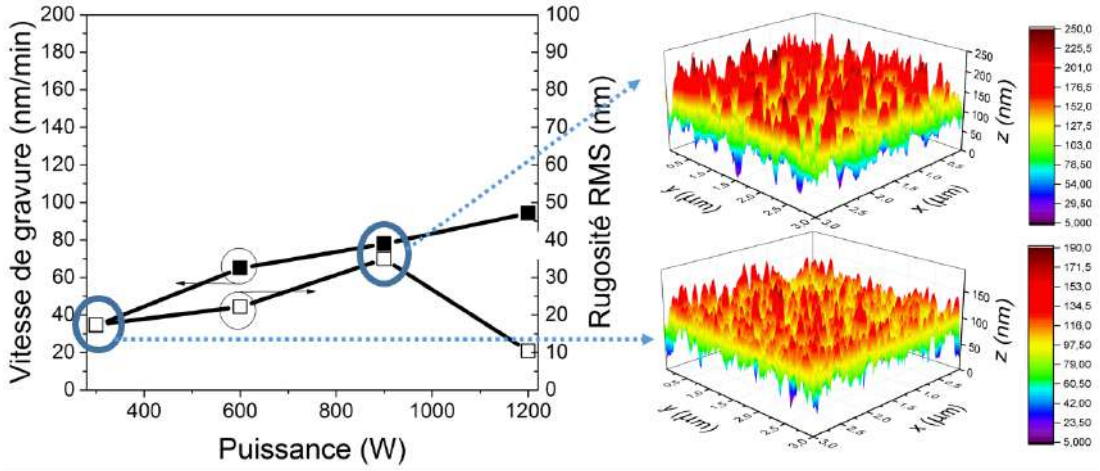


FIGURE 4.1 – Vitesse de gravure et rugosité en fonction de la puissance en plasma de SF_6 à 10 mTorr, -100 V_{bias} et 20 sccm.

La Fig.4.1 montre une augmentation de la vitesse de gravure en fonction de la puissance. Ce paramètre affecte le flux de fluor atomique et le flux ionique. Un maximum de rugosité est atteint pour une puissance de 900 W, et un minimum est observé à 1200 W. Cette dernière condition soulève des questions sur la dépendance entre les flux d'espèces et la rugosité. Nous pouvons imaginer que le flux de fluor est tel que la couche en surface soit *quasi-recouverte* d'îlots et relativement lisse. Ici, l'hypothèse de travail est que plus un îlot est large et épais, plus il a de chance de s'agréger avec les îlots voisins.

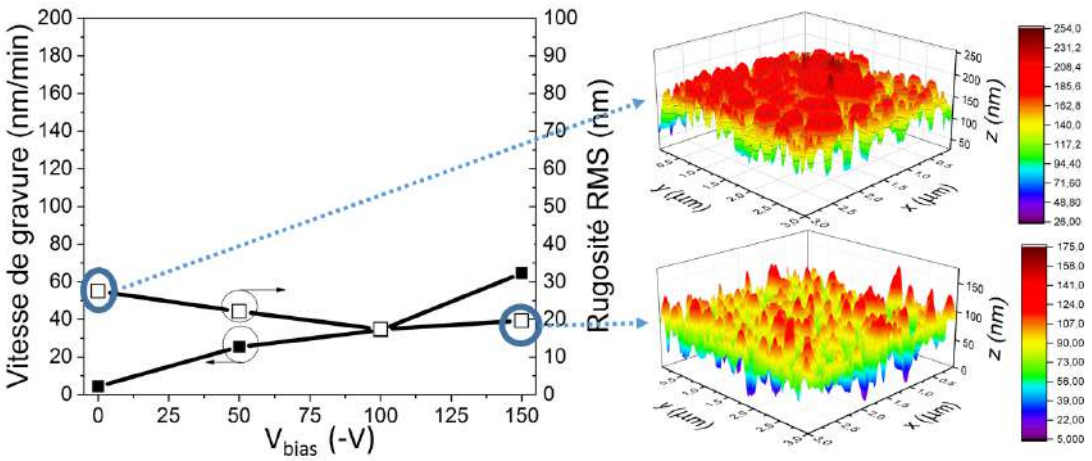


FIGURE 4.2 – Vitesse de gravure et rugosité en fonction de la polarisation en plasma de SF_6 à 10 mTorr, 300 W et 20 sccm.

L'énergie cinétique des ions incidents est contrôlée par la polarisation appliquée au porte-substrat. En augmentant cette valeur, le rendement de pulvérisation des éléments à graver devient suffisamment important pour permettre leur éjection et faciliter la diffusion du fluor à la surface. Le potentiel plasma étant d'une dizaine d'eV, un procédé, reposant essentiellement sur la gravure chimique, est inefficace. Sans la pulvérisation des produits en surface, ceux-ci s'accumulent pour générer une "couche" de 200 nm d'épaisseur (Fig.4.2).

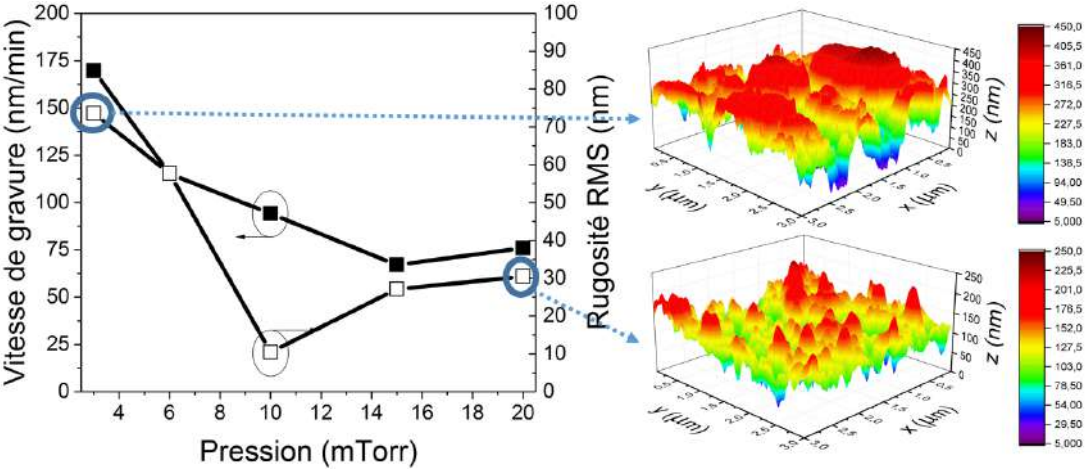


FIGURE 4.3 – Vitesse de gravure et rugosité en fonction de la pression en plasma de SF_6 à 1200 W, -100 V_{bias} et 20 sccm.

La fréquence de collision entre les ions et le verre est abaissée lorsque la pression augmente, réduisant considérablement le nombre de liens libres en surface (par unité de temps). Comme le montre la Fig.4.3, la vitesse de gravure décroît avec la pression. Une rugosité minimale est atteinte pour 10 mTorr. En dessous de 10 mTorr, les hautes valeurs de rugosité sont attribuées à une cinétique de formation de produits non volatils

plus importante du fait que la production de fluor soit favorisée par les phénomènes de dissociation.

À basse pression (4 mTorr), les îlots sont complètement agrégés pour former de larges structures en surface. Leurs épaisseurs sont telles qu'il faut nécessairement une pulvérisation conséquente. Cette condition particulière montre que les ions sont les espèces limitantes.

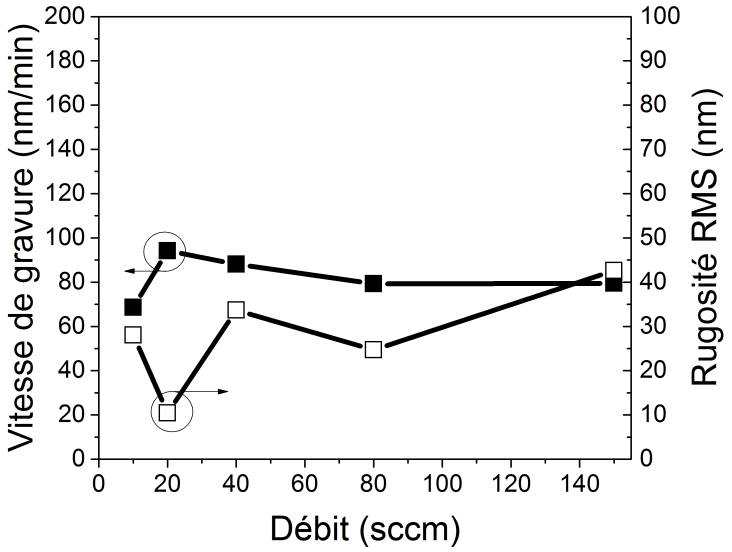


FIGURE 4.4 – Vitesse de gravure et rugosité en fonction du débit en plasma de SF_6 à 10 mTorr, 1200 W et -100 V_{bias}.

Enfin, la vitesse de gravure est moins sensible au débit de SF_6. Sur la Fig.4.4, nous retrouvons un aspect de cloche qui est déjà observé sur silicium [172, 173, 174].

En dessous de 20 sccm, le flux de fluor est plus élevé, mais le pompage des produits de gravure est également affecté. En d'autres termes, les temps de résidence sont tels que les produits ont une plus grande probabilité de se redéposer ou d'être à nouveau dissociés avant d'être pompés.

Entre 20 et 40 sccm, les conditions sont optimales dans la mesure où la vitesse de pompage des produits volatils l'emporte sur les phénomènes de dissociation et de redépôt.

Au-delà de 40 sccm, le plasma est saturé en SF_6. Le fluor est rapidement pompé limitant fortement sa fréquence d'interaction avec le verre.

En définitive, un plasma de SF_6 pur génère des îlots en surface quelles que soient les conditions utilisées (>10nm), tout en ayant une vitesse de gravure relativement faible (< 100 nm/min). La compréhension de l'interaction fluor/verre doit permettre d'identifier l'origine de ces inconvénients, et idéalement, de les contourner.

4.1.2 Effets d'un micro-masquage

Pour contrôler efficacement la rugosité, il est nécessaire de déterminer son origine. Les expériences suivantes ont pour but de cibler le mécanisme qui induit cette rugosité.

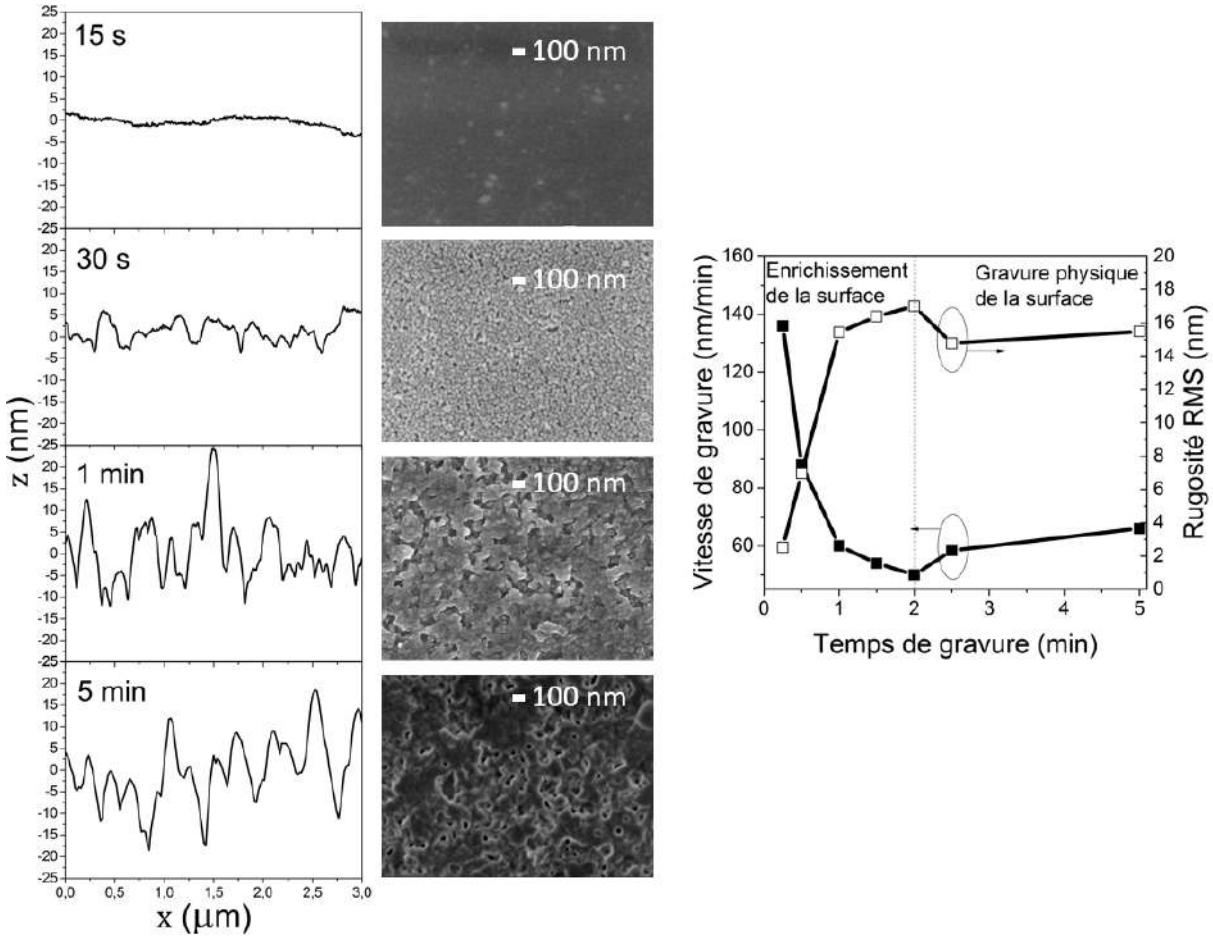


FIGURE 4.5 – Évolution de la rugosité (AFM et MEB) et de la vitesse de gravure (profilométrie) en fonction du temps de gravure à 10 mTorr, 700 W, 20 sccm et -100 V_{bias}.

La formation d'îlots, imagée sur la Fig.4.5, commence dès les premières secondes de la gravure, et ceux-ci deviennent de plus en plus prononcés avec le temps. En conséquence, nous pouvons confirmer que la rugosité et la vitesse de gravure sont étroitement liées.

Pour une gravure de 15 secondes, la vitesse de gravure est maximale, car les îlots en surface sont de faibles épaisseurs. Ainsi, les ions peuvent traverser les îlots et les produits volatils sont désorbés en grande quantité. Ensuite, les variations des caractéristiques sont typiques d'un effet de micro-masquage (Fig.4.5 - Sec.1.3.5 - Fig.1.23). La couche en surface atteint un maximum de rugosité à 1 min, et réduit la contribution de la gravure chimique en limitant la diffusion du fluor à la surface. À partir de 2 min, la gravure est dictée par la capacité qu'a le plasma à graver **physiquement** les îlots en surface.

Le phénomène de micro-masquage peut dépendre d'un dépôt ou d'un composé restant à la surface. *Ce phénomène est également observé en plasma de CHF_3 pur, avec une stabilisation de la vitesse de gravure à 1 min (Annexe D - Fig.D.1).* La suite de l'étude consiste à déterminer la composition des îlots qui génèrent le phénomène de micro-masquage.

4.1.3 Analyse XPS *in situ* de la composition en surface

Puissance (W)	700
Polarisation (-V)	0
Débit (sccm)	20
Pression (mTorr)	10

Tableau 4.1 – Condition de référence pour l'analyse XPS *in situ* du ternaire Ge-Sb-Se (Se-4) en plasma de SF_6.

Pour une identification des espèces en surface, il est plus adapté d'utiliser l'analyse XPS *in situ* permettant d'éviter toute contamination avec l'oxygène et le carbone. Ainsi, nous faisons abstraction des espèces GeO_x, SbO_x et SeO_x après gravure. Nous utilisons la condition montrée dans le Tab.4.1. Un procédé sans polarisation limite la contamination de l'échantillon par le porte-substrat. Les Tab.4.2 à Tab.4.5 résument les positions (Pos.), les largeurs à mi-hauteur (FWHM) et les décalages spin-orbit (ΔE) de chaque pic.

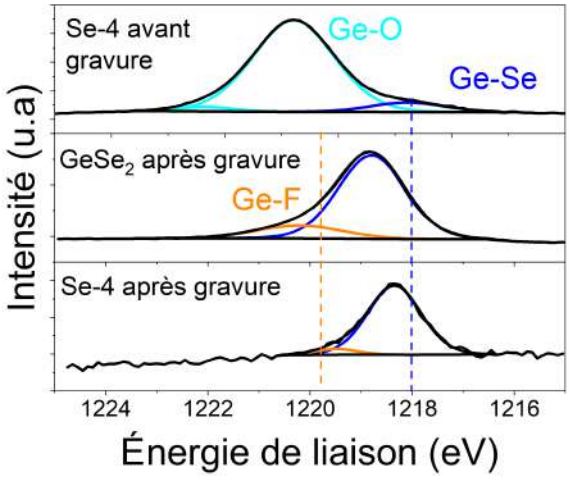


FIGURE 4.6 – Région Ge 2p en analyse XPS *in situ* du ternaire Se-4 en plasma de SF_6.

La région Ge 2p témoigne de la présence d'une liaison Ge-Se dans une profondeur de 2 nm (Fig.4.6). Celle-ci reste majoritaire en comparaison avec la liaison Ge-F. Dans son ensemble, cette région peu intense indique une déplétion du germanium en surface.

La région Sb 3d, montrée sur la Fig.4.7, présente deux doublets communs aux deux spectres. Sa première composante, autour de 529 eV, résulte des liaisons $SbSe_x$. La décom-

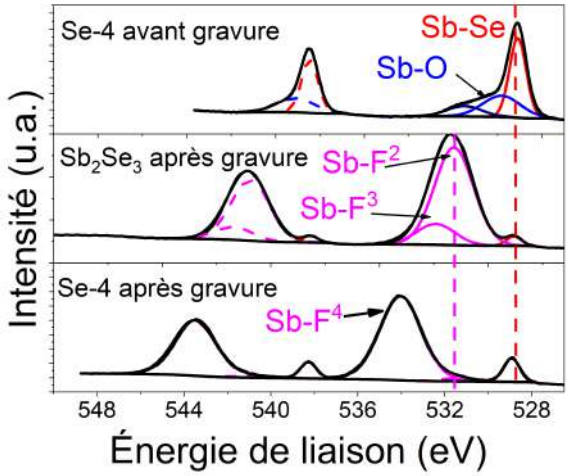


FIGURE 4.7 – Région Sb 3d en analyse XPS *in situ* du ternaire Se-4 en plasma de SF_6.

position nécessite l'ajout de deux autres doublets qui sont attribués aux produits SbF_x, dénommés Sb-F^2 et Sb-F^4. Si nous pouvons trouver un accord avec la littérature pour la position des pics Sb-Se et Sb-F^2, il en est autrement pour le pic Sb-F^4 qui n'est pas référencé (Annexe A). Cependant, ce pic n'est ni observable en analyse *in situ* du binaire Sb_2Se_3 ni en analyse *ex situ*. Dans ce dernier cas, nous détecterions des espèces SbF_xO_x faiblement liées à cause de la désorption du fluor à l'air et d'un décalage vers de plus basses énergies dû à l'oxydation en surface.

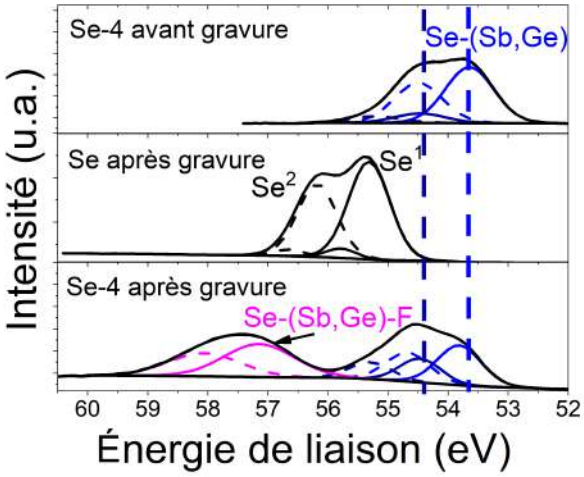


FIGURE 4.8 – Région Se 3d en analyse XPS *in situ* du ternaire Se-4 en plasma de SF_6.

Sur la Fig.4.8, une composante principale, positionnée à 53,81 eV, correspond à l'état Se-(Sb,Ge). La particularité de la région Se 3d est qu'il est nécessaire d'ajouter un autre doublet pour modéliser correctement l'ensemble entre 56 et 53 eV. Il est admis que le second pic (en bleu foncé) provient des liaisons Se_2-(Sb,Ge). La gravure forme des produits SeF_x en surface qui se traduisent, lors de l'analyse, par un important décalage de la raie Se 3d vers

de plus hautes énergies de liaisons. Il est intéressant de relever que ce pic n'est pas visible sur un spectre *in situ* du sélénium pur après gravure en SF_6 **et** pour de même condition. Pour le ternaire, nous en déduisons que ce pic provient des produits mixtes $Se_{5-x}SbF_x$ identifiés en Sec.3.1. Son déplacement chimique étant de +3,4 eV, il est cohérent qu'il soit lié au pic Sb-F^4 des régions Sb 4d et Sb 3d. *Ce pic pourrait contenir les produits $SSeF_x$ et Se_2F_x identifiés en Sec.3.2 et Sec.3.3.*

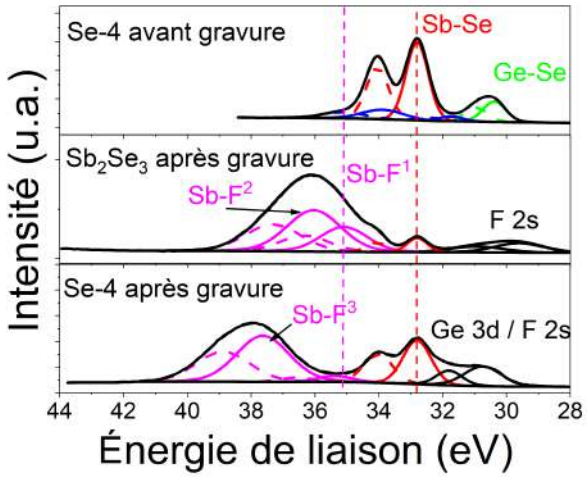


FIGURE 4.9 – Région Sb 4d/ Ge 3d / F 2s en analyse XPS *in situ* du ternaire Se-4 en plasma de SF_6.

Enfin, la décomposition de la région entre 42 et 29 eV est complexe étant donné que les régions Sb 4d, Ge 3d et F 2s sont superposées (Fig.4.9). Certes, il y a déplétion du germanium dans les deux premiers nanomètres (Ge 2p), mais celle-ci s'atténue avec la profondeur d'analyse. Dans le cas contraire, la forme de la région Ge 3d/F 2s (Se-4) serait semblable à celle de la région F 2s (Sb_2Se_3). En considérant seulement les contributions de l'antimoine, un premier pic est observé à 32,85 eV. Ce dernier est représenté par la liaison Sb-Se. Ensuite, les deux états fluorés sont ajoutés pour modéliser l'ensemble de la région.

Nous constatons un enrichissement de la surface en produit $Se_{5-x}SbF_x$. Les importantes largeurs à mi-hauteur des pics Sb-F^2 et Sb-F^4 sur les régions Sb 3d et Sb 4d suggèrent qu'il y ait plus que deux états du fluor qui soient regroupés dans ces pics. Ce résultat s'explique par la pression de vapeur saturante des espèces SbF_3 (Sec.1.5.5 - Fig.1.29). La température du substrat est trop faible pour que le SbF_3 se désorbe.

En définitive, les produits mixtes $Se_{5-x}SbF_x$, et plus particulièrement les liaisons Sb-F, apparaîssent donc comme les responsables du phénomène de micro-masquage.

	Ge-Se		Ge-F	
	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM
Gravé	1218,39	1,21	1219,54	1,01
Non gravé	1219,31	1,8		

Tableau 4.2 – Valeurs utilisées pour la décomposition de la région Ge 2p en analyse XPS *in situ* du ternaire Se-4 en plasma de SF_6.

	Sb-Se			Sb-F^2			Sb-F^4		
	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE
Gravé	528,97	0,88	9,35	531,38	1,72	9,3	534,1	2,25	9,39
Non gravé	529,09	0,89	9,38						

Tableau 4.3 – Valeurs utilisées pour la décomposition de la région Sb 3d en analyse XPS *in situ* du ternaire Se-4 en plasma de SF_6. ΔE est le décalage spin-orbit.

	Se^1			Se^2			Se-F		
	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE
Gravé	53,81	0,86	0,86	54,46	0,81	0,83	57,15	1,39	0,91
Non gravé	53,9	0,95	0,85	54,72	1	0,75			

Tableau 4.4 – Valeurs utilisées pour la décomposition de la région Se 3d en analyse XPS *in situ* du ternaire Se-4 en plasma de SF_6. ΔE est le décalage spin-orbit.

	Ge-Se			Sb-Se			Sb-F^2			Sb-F^4		
	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE
Gravé				32,85	1,03	1,22	35,29	1,14	1,2	37,64	1,95	1,31
Non gravé	30,64	0,85	0,57	33,05	0,82	1,25						

Tableau 4.5 – Valeurs utilisées pour la décomposition de la région Sb 4d/Ge 3d en analyse XPS *in situ* du ternaire Se-4 en plasma de SF_6. ΔE est le décalage spin-orbit.

4.1.4 Motif de gravure

L'analyse XPS *in situ* permet de schématiser le micro-masquage par les composés Se-Sb-F (Fig.4.10).

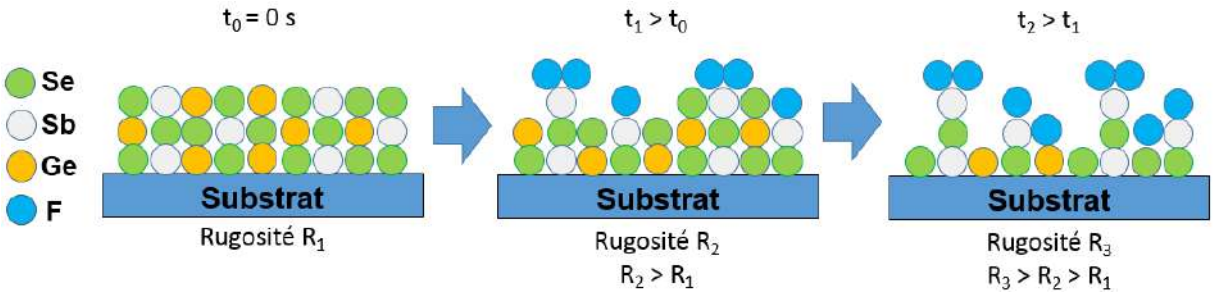


FIGURE 4.10 – Principe du micro-masquage pour un verre Ge-Sb-Se.

Ce phénomène est visualisé sur chaque échantillon gravé en plasma de SF_6 pur. Des images MEB sont présentées en Fig.4.11. Ainsi, avec l'enrichissement en surface, la gravure en SF_6 soulève deux autres problèmes :

- La vitesse de gravure reste peu élevée et nécessite des procédés de gravure de plus de 15 minutes pour atteindre une épaisseur gravée de 1,5 µm.
- Le motif de gravure obtenu n'est pas anisotrope. Une pente entre le haut et le fond de structure, dont l'angle est inférieur à 30 degrés, est observable **quelle que soit la condition**.

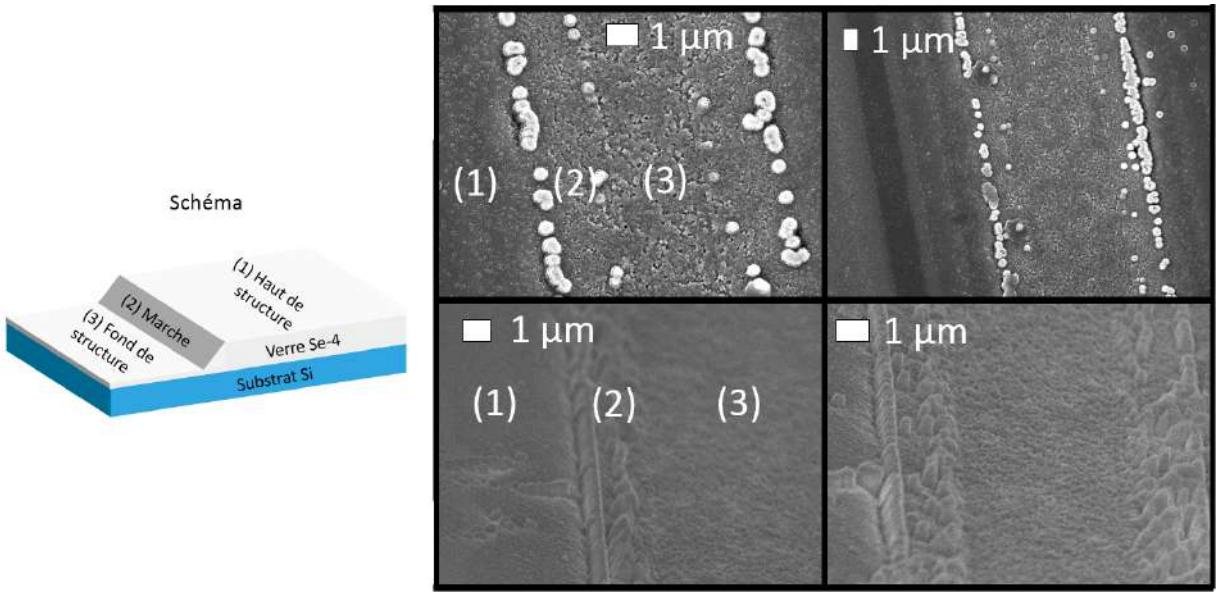


FIGURE 4.11 – Réprésentation schématique d'un motif après gravure ; et images MEB en vue de dessus et vue transversale après gravure en SF_6 à 10 mTorr, 1200 W, 20 sccm et -100 V_{bias} pendant 10 min.

Toujours en considérant le SF_6, nous nous focalisons dorénavant sur des mélanges. L'ajout d'oxygène, d'hydrogène ou d'argon a des répercussions considérables sur la physico-chimie du plasma, et par extension, sur l'état de surface. En effet, chacun va interagir différement avec le précurseur.

L'oxygène peut jouer sur la gravure chimique et physique en fonction de son coefficient de fixation sur un matériau et des propriétés de désorption des produits volatils. Au niveau du plasma, l'ajout d'oxygène à un gaz fluoré augmente la concentration de fluor. Or, cet élement est en partie responsable du micro-masquage.

L'hydrogène permet *indirectement* une gravure des matériaux. Pour ce dernier élément, l'énergie seuil de pulvérisation, nécessaire pour éjecter un atome de la surface, est la plus élevée parmi tous les éléments. Ce qui en fait l'élément le moins efficace pour graver physiquement. De plus, il réagit fortement avec le fluor pour former des HF, réduisant ainsi la concentration de l'agent gravant.

Enfin, la substitution de SF_6 par de l'argon a pour effet de contrôler la gravure physique et/ou chimique. Ce mélange a été efficace pour la détection des ions SbF_x^+ sur le binaire Sb_2Se_3. Nous nous tournons donc vers ce dernier mélange.

4.2 L'alternative : le mélange SF_6/Ar

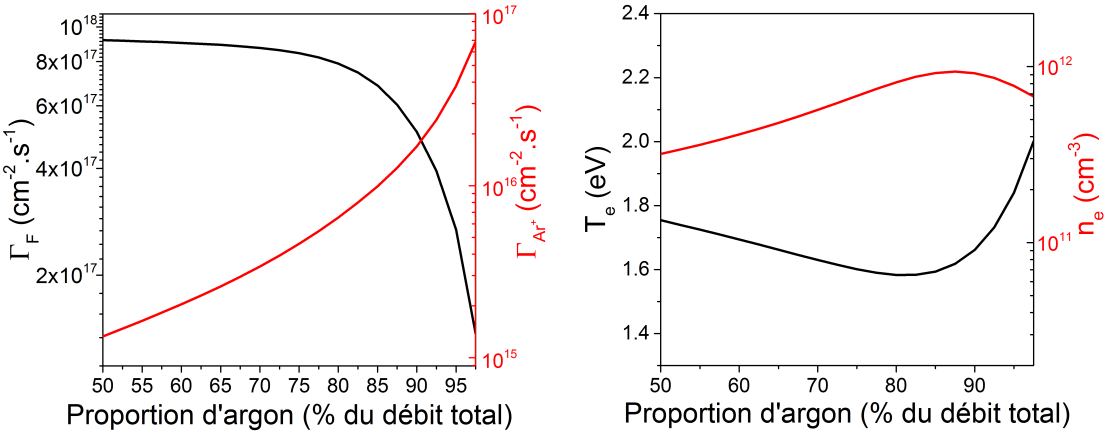
Nous avons mis en évidence la présence d'îlots Se-Sb-F qui jouent le rôle de micro-masque. Incontestablement, la cinétique de formation de ces îlots est dépendante de la densité de fluor dans le plasma. Les principales solutions que nous cherchons à développer sont de réduire la concentration de fluor, d'augmenter le flux d'ions et d'adapter l'énergie des ions.

4.2.1 Modifications de la composition en surface

La composition en surface est analysée par XPS *ex situ* et la quantification est effectuée à partir des régions Ge 2p, F 1s, Sb 4d et Se 3d. Les spectres sont calibrés à partir du pic C 1s et comportent plusieurs états d'oxydation (GeO_x, SbO_x et SeO_x).

Les pics O 1s et C 1s n'ont pas été pris en compte dans la quantification. L'état de surface et la physico-chimie du plasma sont interdépendants. Il convient donc de coupler la modélisation avec l'analyse XPS pour décrire les effets du plasma sur le verre.

Effets de la proportion d'argon

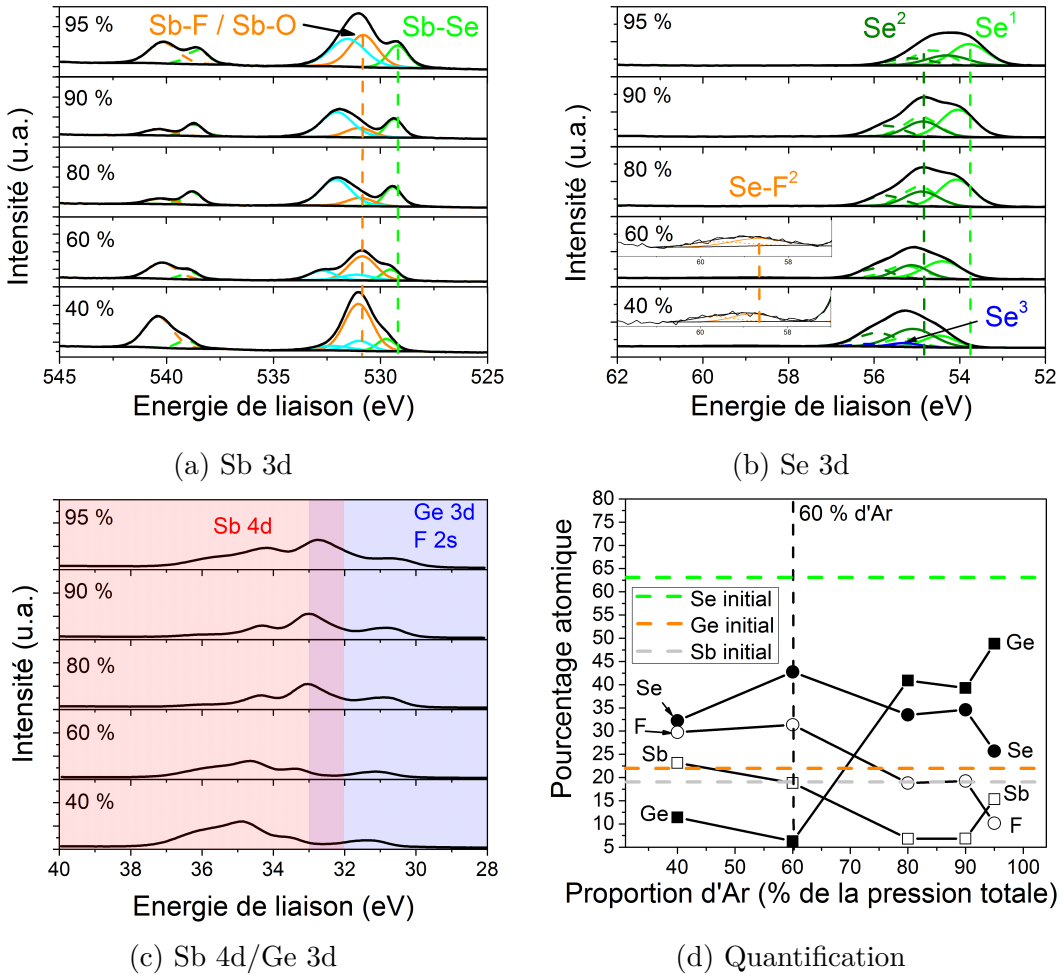


(a) Flux de fluor (neutre) et d'argon (ion) (b) T_e et n_e

FIGURE 4.12 – Modélisation en plasma de SF_6/Ar à 900 W, 2 mTorr et entre 30 et 40,5 sccm (débit total).

Le rapport $\frac{[SF_6]}{[Ar]}$ est décisif sur les paramètres plasmas. L'ajout d'argon a plusieurs impacts sur les caractéristiques plasmas [175, 176] :

- Cela modifie le rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar+}}$ (Fig.4.12a). Le flux d'ions Ar^+ croît rapidement pour de hautes proportions d'argon, ce qui affecte le taux de pulvérisation des éléments.
- Cela abaisse fortement l'électronégativité jusqu'à rendre le plasma électropositif. À l'opposé, la densité électronique et la température électronique augmentent (Fig.4.12b). Ainsi, cela modifie les taux d'apparition et de disparition de chaque espèce.



(a) Sb 3d

(b) Se 3d

(c) Sb 4d/Ge 3d

(d) Quantification

FIGURE 4.13 – Spectres XPS *ex situ* et quantification du pourcentage atomique en fonction de la proportion d'argon à 900 W, 2 mTorr, -150 V_{bias} et entre 30 et 40,5 sccm (débit total). *Pour plus d'informations c.f. Annexe C - Tab C.1.*

De 40 et 60% d'argon, et si nous considérons le peu d'intensité dans la région Ge 2p, les deux premiers nanomètres de la surface sont enrichis en produits Se-Sb-F. Ces derniers, representés par le pic Sb-F/Sb-O, sont les contributions les plus importantes pour la région Sb 3d (Fig.4.13a). Sur la région F 1s, le pic de fluor est décalé vers les basses énergies (Annexe C - Tab C.1), or, ce pic est assimilé aux liaisons Sb-F (Sec 3.1). Une nouvelle contribution Se-F^2 doit être ajoutée pour la région Se 3d qui correspond aux produits mixtes Sb-Se-F (Fig.4.13b), mais elle pourrait englober les produits $SSeF_x$.

Au-delà de 60% d'argon, le germanium est détectable, et la gravure des composés Se-Sb-F devient effective. La proportion de germanium, au détriment des autres éléments, augmente jusqu'à 95% d'argon. Ce résultat se traduit par une déplétion du sélénium en régime de gravure principalement physique. La région Sb 3d est fortement oxydée, et ceci s'observe par un décalage de l'état Sb-F/Sb-O vers de plus basses énergies de liaison.

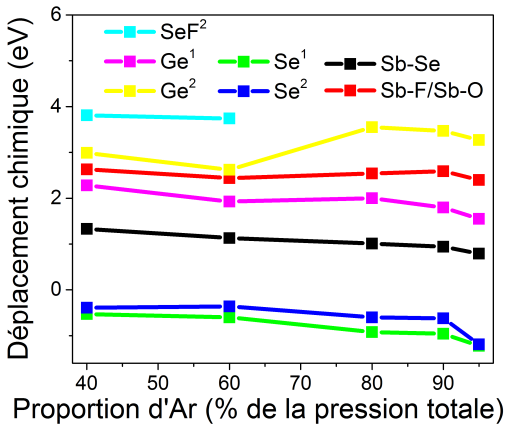
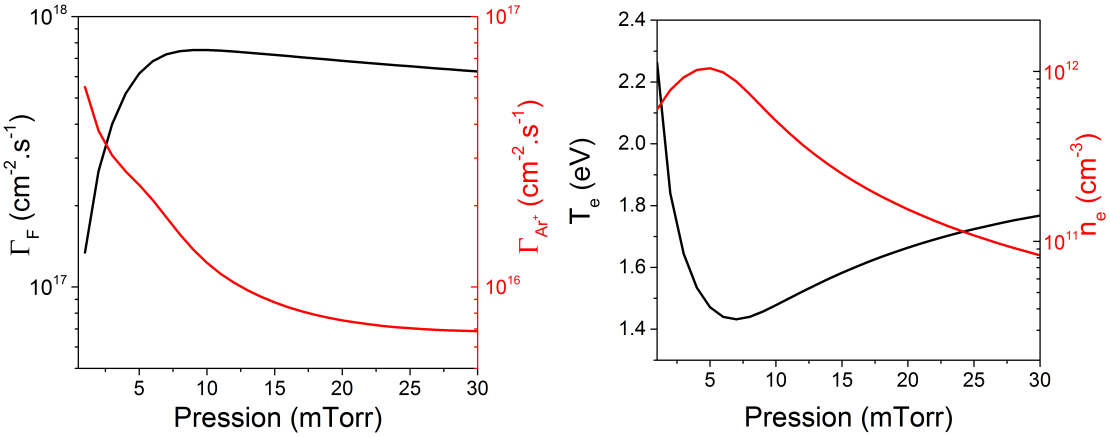


FIGURE 4.14 – Déplacement chimique en fonction de la proportion d'argon à 900 W, 2 mTorr, -150 V_{bias} et entre 30 et 40,5 sccm (débit total).

Les déplacements chimiques sont présentés en Fig.4.14, et calculés à partir du Tab.C.1 (Annexe C) et Tab.2.7 (Sec.2.6.5). À l'exception des pics Ge^1 et Ge^2 provenant de la décomposition de la région Ge 2p, les variations des déplacements chimiques pour l'ensemble des pics sont similaires. Le cas des pics Ge^1 et Ge^2 est vraisemblablement lié à sa faible proportion à la surface du matériau. Entre 90 et 95%, la brusque variation des déplacements s'explique par une accumulation de produits fluorés en surface.

Effets de la pression

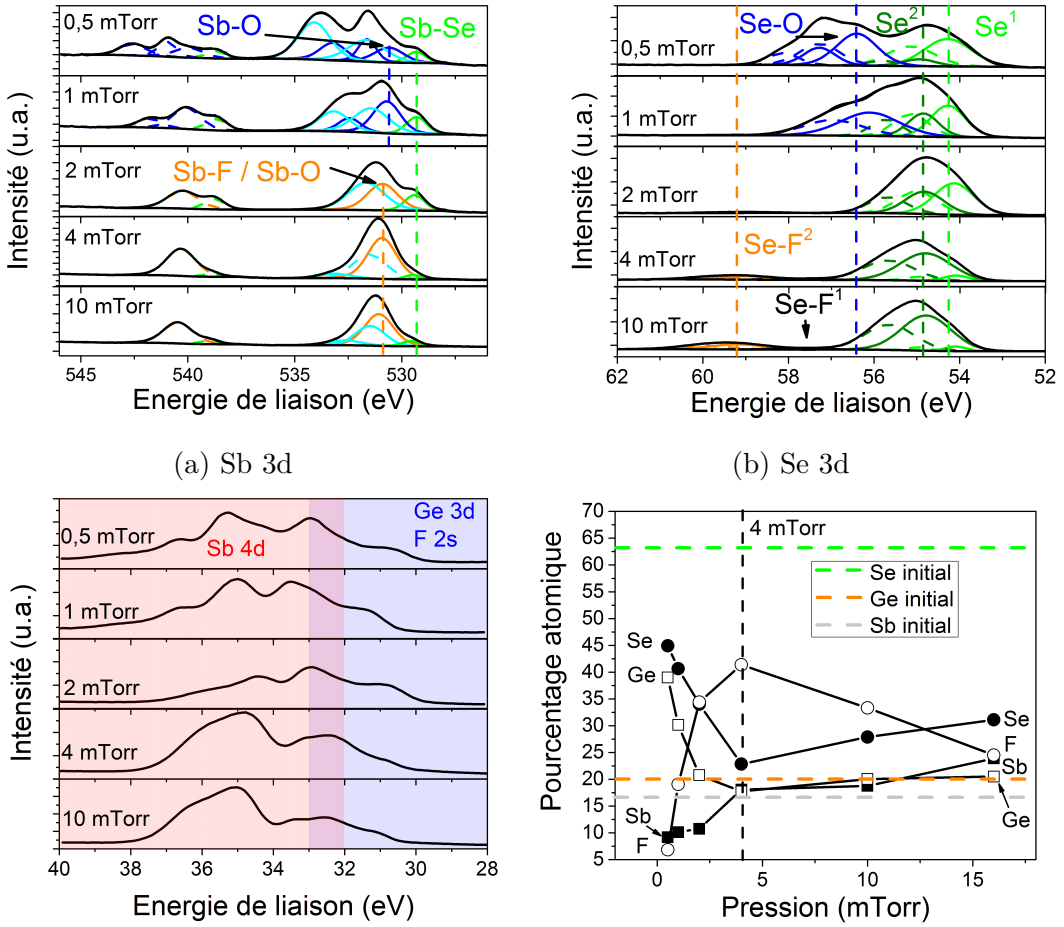


(a) Flux de fluor (neutre) et d'argon (ion) (b) T_e et n_e

FIGURE 4.15 – Modélisation plasma à 900 W, 95% d'argon et un débit fixé à 40 sccm.

Le taux de disparition du fluor atomique est affecté par la perte en surface, qui devient non-négligeable à basse pression (Fig.4.15a). Ainsi, le flux de fluor décroît très rapidement en dessous de 5 mTorr. Pour cette gamme de pression, le rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ chute et signifie

qu'il y a un changement de régime de gravure. Ainsi, pour de basses pressions (≤4mTorr), la gravure repose davantage sur le bombardement ionique.



(a) Sb 3d

(b) Se 3d

(c) Sb 4d/Ge 3d

(d) Quantification

FIGURE 4.16 – Spectres XPS *ex situ* en fonction de la pression à 900 W, -200 V_{bias} à 40 sccm (débit total). *Pour plus d'informations c.f. Annexe C - Tab C.2.*

La Fig.4.16 présente les spectres de région Sb 3d, Se 3d et Sb 4d/Ge 3d. Pour de très basses pressions (≤1mTorr), la surface est majoritairement oxydée, avec des composantes Sb-O et Se-O clairement identifiables. Ces composantes devraient être superposées avec les composantes fluorées Sb-F et Se-F. Il est possible que l'important flux ionique ait rendu la surface poreuse, facilitant l'oxydation à la surface.

Pour la région Ge 2p, le maximum d'intensité est atteint à 0,5 mTorr (Annexe C - Tab.C.2). Pour cette pression, la cinétique de formation des îlots Se-Sb-F est la moins rapide avec un rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ au plus bas. Avec des îlots moins épais, il est donc cohérent qu'il y ait davantage de photoélectrons Ge 2p qui atteignent le spectromètre sans collision. Sur la Fig.4.16d, la quantification montre un enrichissement en germanium pour les très basses pressions (≤1mTorr). Cependant, l'importante intensité de la région Sb 4d (entre

36 et 33 eV) en comparaison avec la région Ge 3d entre (33 et 30,5 eV) remet en cause notre quantification (Fig.4.16c). Malheureusement, il est impossible de décomposer l'ensemble, mais une quantification à partir de la région Sb 4d/Ge 3d donnerait vraisemblablement un résultat différent.

Sur la région Sb 3d (Fig.4.16a), nous constatons un léger décalage, avec la pression, vers de plus hautes énergies pour les états Sb-Se et Sb-F/Sb-O. Ce décalage est dû à une modification de la couche électronique de l'antimoine, passant d'une sous-structure pyramidale $SbSe_{3/2}$ à une sous-structure $Se_{5-x}SbF_x$.

Un maximum de fluor, à la surface, est observé à 4 mTorr. Son pourcentage atomique semble lié avec la concentration de fluor dans le plasma (Fig.4.15a et Fig.4.16d). *À cause de la remise à l'air, la désorption du fluor pourrait fausser cette argumentation. Une analyse in situ confirmerait une telle variation pour le pourcentage atomique du fluor.*

Pour la région Se 3d, la décomposition présente un décalage vers de plus basses énergies pour les pics Se^1 et Se^2 ainsi qu'une variation de leurs aires relatives (Fig.4.16b). Ce résultat laisse entendre que la composition s'éloigne de la stœchiométrie $(GeSe_2)_x(Sb_2Se_3)_{100-x}$. Cela serait une conséquence de l'importante quantité d'antimoine à la surface. Au-delà de 4 mTorr, deux états fluorés Se-F^1 et Se-F^2 sont ajoutés. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur pour le pic Se-F^1 pourrait provenir d'autres états fluorés et/ou oxydés.

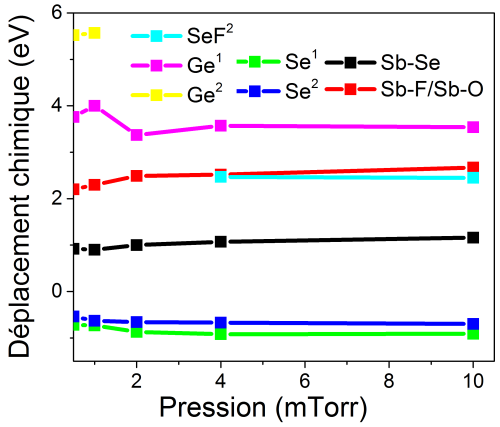


FIGURE 4.17 – Déplacements chimiques en fonction de la pression en plasma de SF_6/Ar (5/95) à 900 W, -200 V_{bias} à 40 sccm (débit total).

Pour les basses pressions (≤1mTorr), l'oxydation génère un second état d'oxydation Ge^2, et la composante Ge^1 est décalée vers de plus hautes énergies de liaison (Fig.4.17)

Au-dessus de 2 mTorr, la baisse des déplacements chimiques pour Se^1 et Se^2 s'expliquerait par une surface moins oxydée avec la formation des liaisons Se-F à la surface. Ici, la composante SeF^2 est clairement séparée de l'ensemble entre 57 et 53,5 eV.

Enfin, pour la composante Sb-F/Sb-O, il est difficile de distinguer la composante Sb-F de la composante Sb-O. L'augmentation du déplacement chimique serait dû à une plus

grande proportion des liaisons Sb-F en surface, au détriment des liaisons Sb-O formées par oxydation.

Effets de la polarisation

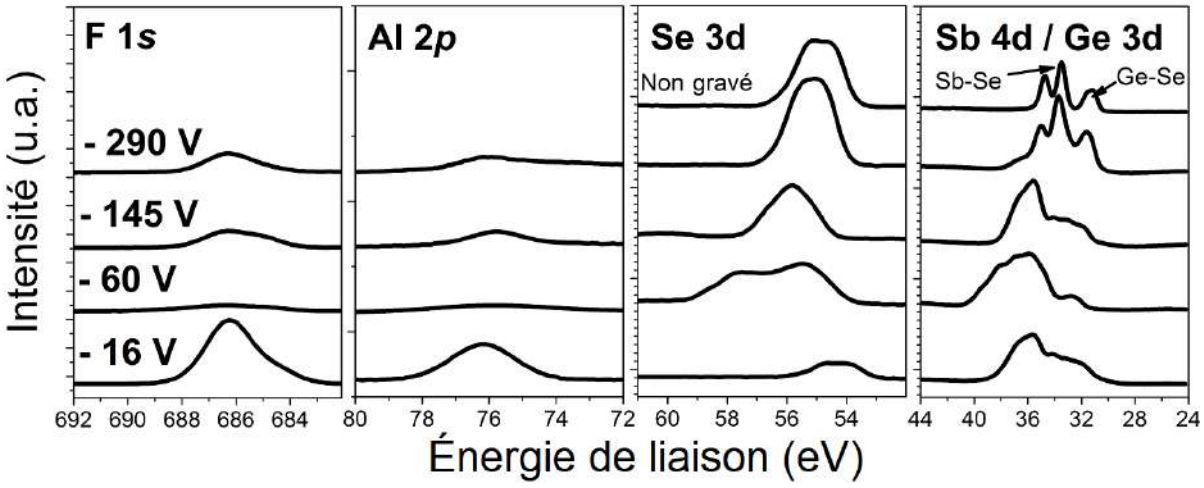


FIGURE 4.18 – Analyse XPS *ex situ* en variant la polarisation à 1000 W, 4 mTorr à 40,5 sccm (débit total). *Les régions Se 3d et Sb 4d/Ge 3d ont la même échelle d'intensité.*

Sans polarisation, la surface est majoritairement composée de fluor et d'aluminium (Fig.4.18). Ce dernier provient du tube en alumine. Nous tenons à souligner qu'un conditionnement en C_4F_8 a été réalisé avant ces gravures. Cependant, le dépôt de CF_x sur les parois n'a pas empêché l'aluminium de se déposer.

À V_{bias}= - 16 V (=V_p), la surface est appauvrie en sélénium. Ce résultat est cohérent, car d'une part, le seuil de pulvérisation du sélénium est atteint (1.3.4 - Fig.1.18), et d'autre part, le sélénium est aussi soumis à la gravure chimique. La conséquence est une substitution du sélénium par le fluor.

À partir de -60 V, l'aluminium n'est pas détectable. Cependant, il peut toujours être déposé en faible quantité, mais immédiatement éjecté de la surface ce qui pourrait ralentir la vitesse de gravure. Le composé Al-F serait donc une deuxième source de micro-masquage, mais négligeable en comparaison avec les composés Se-Sb-F. Ces derniers restent présents, mais ils ne sont plus majoritaires. Pour de hautes tensions de polarisation (-290 V), les liaisons Sb-Se et Ge-Se deviennent discernables, et les aspects des régions sont similaires à un matériau non gravé. Le bombardement ionique permet donc de limiter la formation des composés fluorés en ajustant l'énergie des ions.

Conclusion

Le couplage de l'analyse XPS et de modélisation plasma fait apparaître un premier lien entre la composition de surface et le plasma. Les proportions relatives de chaque élément sont influencées par le rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$. Ce dernier explicite la notion d'espèce limitante dans un procédé, et il définit si la gravure est chimique, physique ou à un équilibre optimal entre les deux mécanismes (effet de synergie). *Nous parlons de point optimal au regard de la vitesse de gravure.*

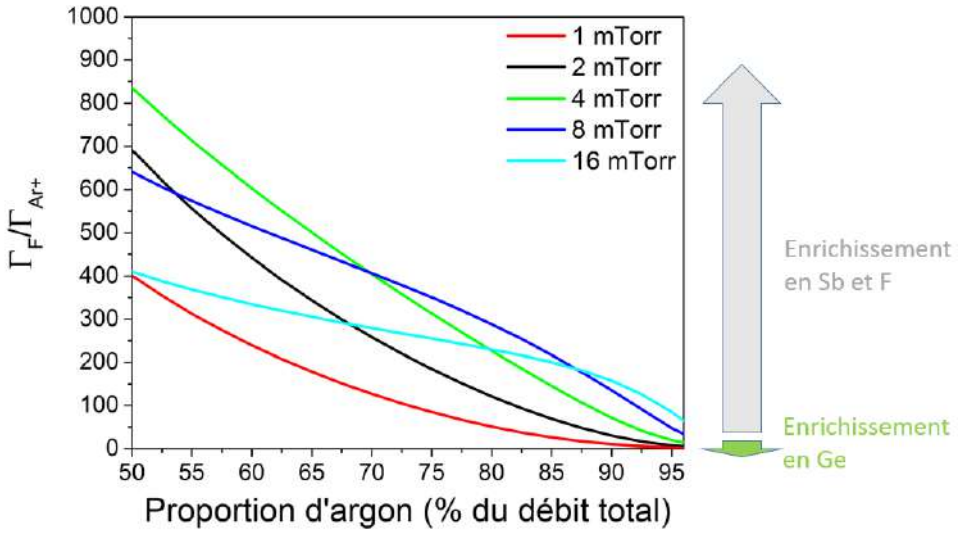


FIGURE 4.19 – Rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ en fonction de la pression et de la proportion d'argon.

La pression, la polarisation et la proportion d'argon sont des paramètres qui permettent un changement radical de la physico-chimie du plasma. *Les expériences ont également été réalisées en plasma de CHF_3/Ar (Annexe D - Fig.D.2/3).* Quant à la composition de surface, les observations suivantes sont faites et sont schématisées en Fig.4.19 :

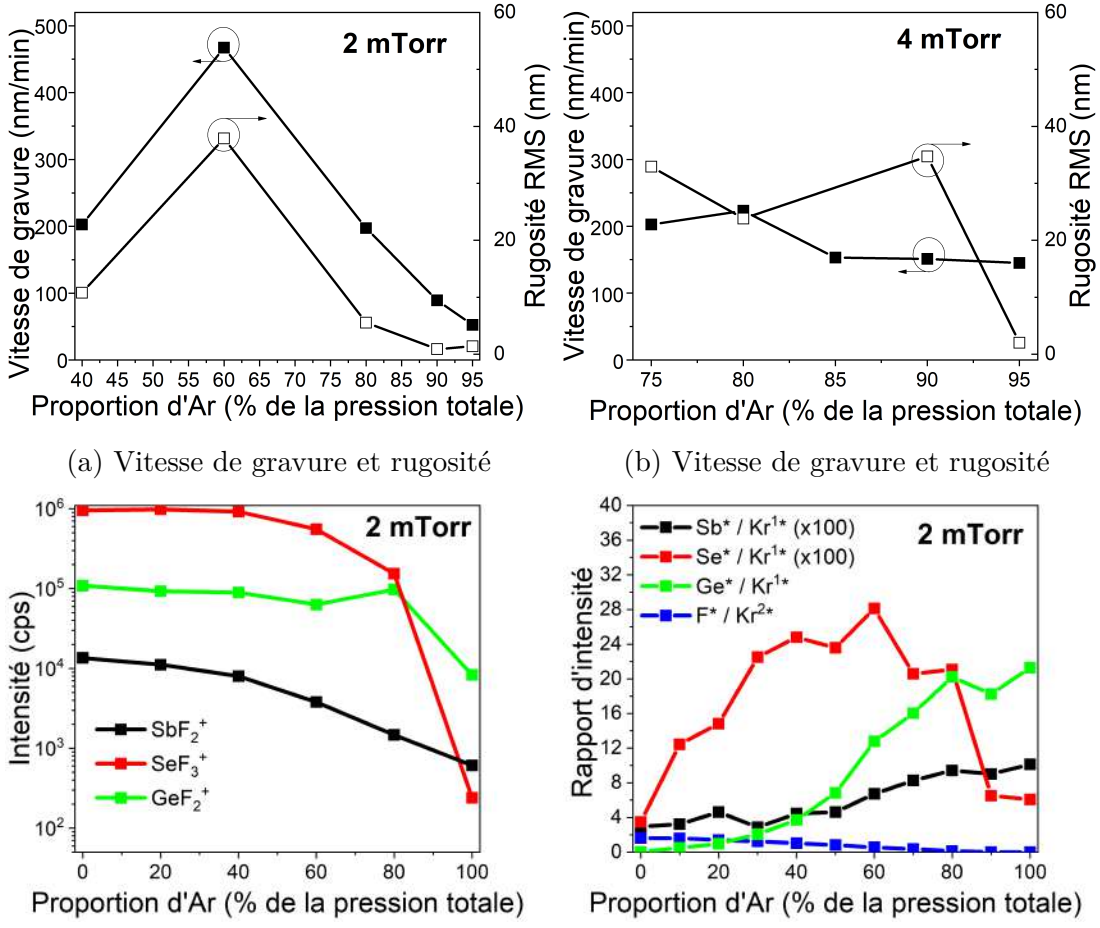
- La surface est enrichie en germanium lorsque $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ est au plus bas.
- La surface est enrichie en composé Sb-F lorsque $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ est au plus haut.
- Les produits Se-F^2 ne sont pas détectés en plasma de CHF_3/Ar. L'hypothèse de travail est que le pic Se-F^2 est exclusif à un plasma de SF_6. Ce pic résulterait des produits $SSeF_x$.

Une phase d'optimisation peut ainsi être menée entre 80 et 100% d'argon. Pour de telles proportions, le fluor **est** l'espèce limitante. Pour la suite, nous chercherons à trouver des conditions optimales générant une surface lisse.

4.2.2 Caractéristiques de gravure et produits de gravure

La même méthodologie est utilisée que dans la Sec.3.3. Nous comparons simultanément les analyses du plasma et analyses de surface, afin de faire le lien entre la vitesse de gravure et les intensités des produits. Pour la puissance et le débit, la modélisation plasma sera rajoutée.

Effets de la proportion d'argon et pression



(a) Vitesse de gravure et rugosité

(b) Vitesse de gravure et rugosité

(c) Spectrométrie de masse

(d) Spectroscopie d'émission optique

FIGURE 4.20 – a) b) Caractéristiques de gravure ; c) d) intensités des produits en fonction de la proportion d'argon en plasma de SF_6/Ar à 900 W, -150 V_{bias} et un débit compris entre 30 et 40,5 sccm.

À 2 mTorr, l'effet de synergie est démontré à 60% d'argon (Fig.4.20a). Ce point décrit une balance optimale entre la gravure chimique par les atomes de fluor et la gravure physique par les ions Ar^+. Nous rappelons que c'est aussi à 60% d'argon que la concentration de fluor en surface est à sa valeur maximale (Fig.4.13d). La surface devient lisse (rugosité<5 nm) seulement en s'éloignant de l'effet de synergie au-dessus de 80 % d'argon.

Cet effet est aussi observé à 80% à une pression de 4 mTorr (Fig.4.20b). Comparativement avec une gravure effectuée à 2 mTorr, ce décalage est dû à la variation des flux (Fig.4.12a). Concrètement, en augmentant la proportion d'argon, nous jouons sur ces deux variables pour retrouver un rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ optimal.

L'expérience est également réalisée en plasma de CHF_3/Ar (Annexe D - Figure D.1), dans laquelle un maximum de vitesse de gravure est relevé à 40% d'argon. À travers ce résultat, nous déduisons que, pour atteindre l'effet de synergie dans un plasma fluoré, la concentration de fluor doit nécessairement être réduite et compensée par un flux ionique. L'ensemble des graphes décrient un rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ d'une valeur élévée signifiant un micro-masquage, à une valeur faible décrivant le régime de pulvérisation. De plus, la vitesse de gravure et la rugosité corrèlent partiellement, confirmant une nouvelle fois la dépendance entre l'état de surface et la cinétique de gravure.

En spectrométrie de masse, pour les produits ioniques MF_x^+ (M= Ge, Sb et Se), nous proposons la même argumentation que pour la cible Sb_2Se_3. Au-dessus de 80% d'argon, le flux de fluor n'est plus suffisant pour permettre la formation des espèces MF_x^+ (Fig.4.20c), et les paramètres plasmas n_e et T_e favorisent les mécanismes de dissociation et d'excitation de l'antimoine au détriment de l'ionisation (Fig.4.12b).

Enfin, les intensités des éléments Ge, Sb et Se restent relativement faibles comparée à la raie du krypton. L'intensité de la raie de l'antimoine augmente progressivement avec la proportion d'argon (Fig.4.20d), ce qui diffère avec la cible Sb_2Se_3 où l'augmentation était abrupte à 80% d'argon.

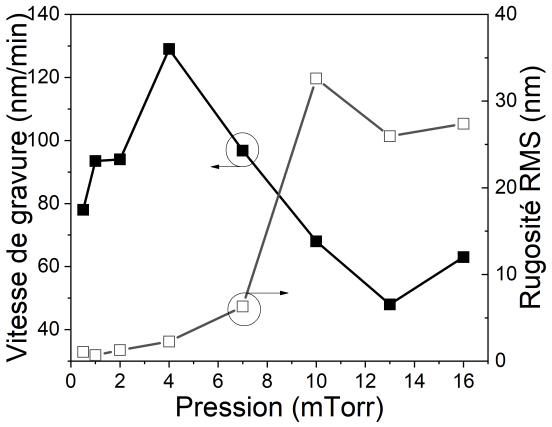


FIGURE 4.21 – Vitesse de gravure et rugosité en plasma de SF_6/Ar à 95% d'argon, à 900 W, -200 V_{bias} et 40 sccm.

En comparaison avec les Fig.4.20a et Fig.4.20b, nous pouvons décrire la Fig.4.21 comme étant complémentaire pour aborder les notions de synergie et d'effet lissant.

À une valeur $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ optimale (4 mTorr), la vitesse de gravure est maximale. Au-delà de 4 mTorr, la baisse de la vitesse de gravure est assimilée à une gravure moins effective du

micro-masque. En dessous de 4 mTorr, il n'y a pas assez de fluor pour avoir un effet de synergie. Ce résultat corrèle avec la concentration de fluor à la surface et dans le plasma (Fig.4.15a et Fig.4.16d). Ce raisonnement est consolidé par la même variation en plasma de CHF_3/Ar à 80% d'argon (Annexe D - Figure D.2).

Effets de la polarisation

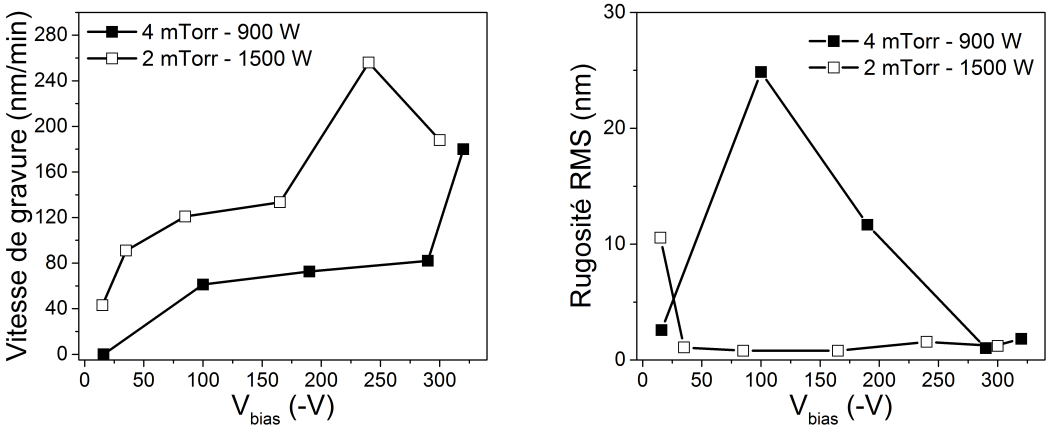


FIGURE 4.22 – Vitesse de gravure et rugosité en fonction de la polarisation en plasma de SF_6/Ar à 95% d'argon, à 900 W et 40,5 sccm.

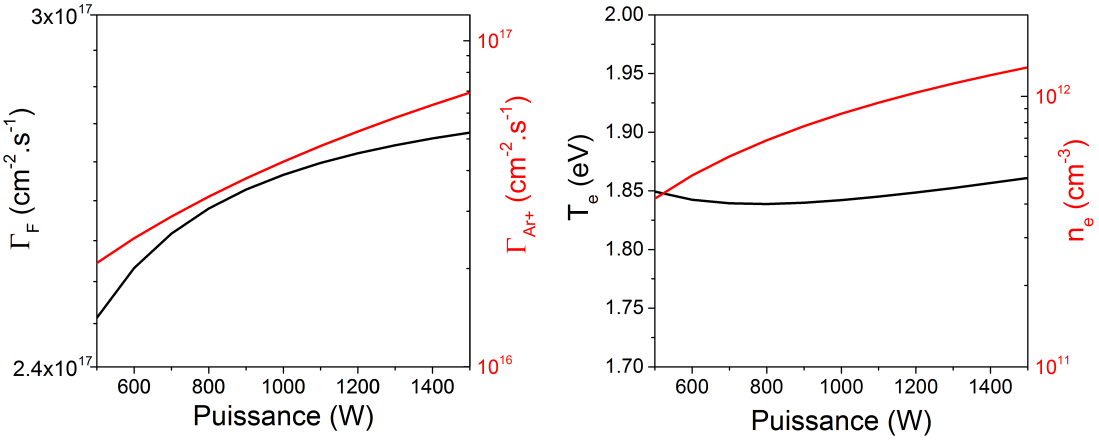
Deux cas sont montrés en Fig.4.22 afin de confirmer l'effet lissant de la polarisation. À 4 mTorr, la profondeur gravée est non mesurable (<20 nm) pour un procédé sans polarisation. L'énergie initiale des ions (V_p=16 V) et le rendement de pulvérisation des espèces ne permettent pas une gravure physique des composés Sb-F et Ge-F. Un seuil d'énergie est atteint ($\sim$ énergie de déplacement d'un atome) avant -100 V. Il faudrait augmenter davantage le potentiel pour compenser l'important flux de fluor et obtenir une surface lisse (rugosité<5 nm). À -290 V, la surface devient lisse lorsque les produits Sb-F deviennent minoritaires et que les contributions Sb-Se et Ge-Se sont détectables (Fig.4.18).

Compte tenu de l'important flux d'ions à 2 mTorr, une faible polarisation suffit à graver les produits non volatils. La surface devient lisse à partir de -35 V.

Effets de la puissance et du débit

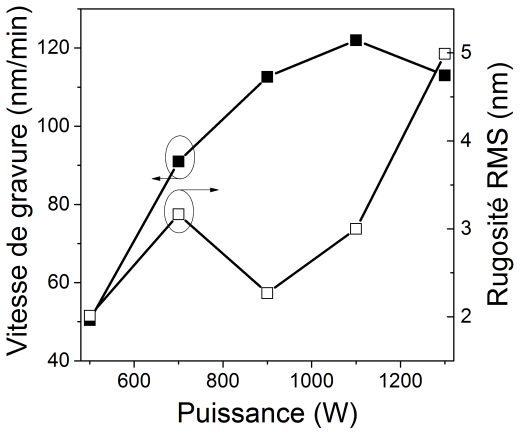
À haute puissance, la vitesse de gravure est limitée par l'agent gravant dont la densité sature à cause des phénomènes d'ionisation et d'attachement (Fig.4.23a et Fig.4.23c). Ceux-ci étant favorisés principalement par n_e et non T_e (Fig.4.23b).

Entre 1100 et 1300, la gravure reposerait davantage sur le bombardement ionique, et un faible rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ ralentirait la gravure.

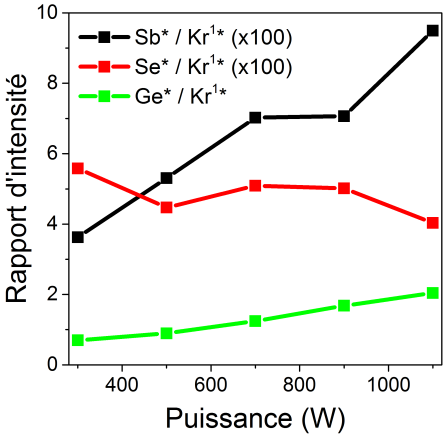


(a) Flux de fluor (neutre) et d'argon (ion)

(b) T_e et n_e



(c) Vitesse de gravure et rugosité



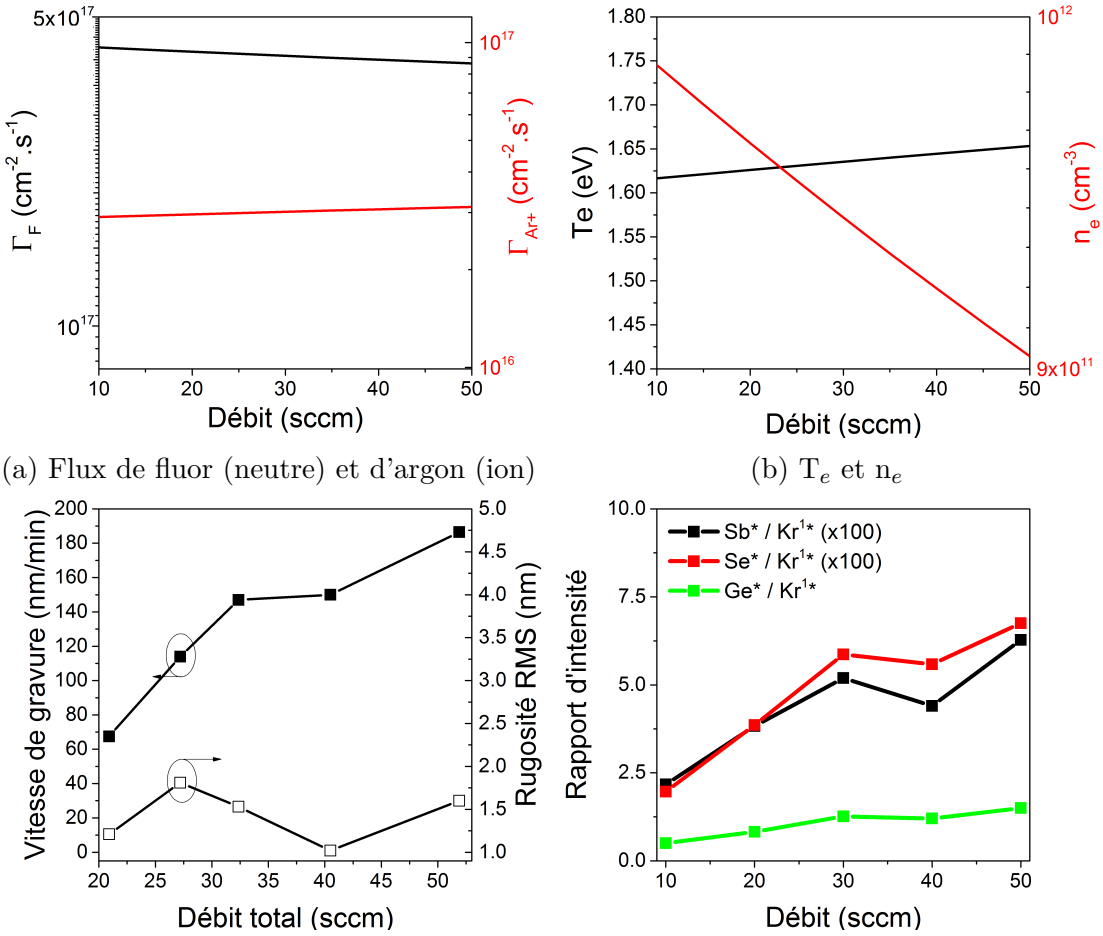
(d) Vitesse de gravure et rugosité

FIGURE 4.23 – a) Flux (modélisation) b) paramètres plasmas (modélisation) c) caractéristiques de gravure d) intensités des produits (OES) en fonction de la puissance en plasma de SF_6/Ar (5/95) à 4 mTorr, 40,5 sccm et -150 V_{bias}.

Les raies d'émission du germanium et de l'antimoine, étant proportionnelles à n_e, voient aussi leurs intensités croître (Fig.4.23d). Il est intéressant de voir que le rapport Se*/Kr* baisse légérement. La faible variation de T_e ne devrait pas modifier significativement la section efficace d'excitation du sélénium. Incontestablement, un mécanisme *non compris* compense l'augmentation de l'intensité de la raie d'émission Se* par n_e.

L'augmentation du débit joue faiblement sur les flux de fluor et d'ions et sur les paramètres plasmas (Fig.4.24a et Fig.4.24b), mais il affecte les temps de résidence des produits de gravure et du fluor. Nous ne retrouvons pas l'aspect en cloche (Sec.4.1.1 - Fig.4.4).

Compte tenu des faibles variations des paramètres plasmas, les variations des raies d'émission témoignent de la densité des produits. La vitesse de gravure et les raies d'émission du germanium, de l'antimoine et du sélénium présentent une variation plus importante entre 10 et 30 sccm (Fig.4.24c et Fig.4.24d).



(a) Flux de fluor (neutre) et d'argon (ion)

(b) T_e et n_e

(c) Vitesse de gravure et rugosité

(d) Spectroscopie d'émission optique

FIGURE 4.24 – a) Flux b) paramètres plasmas c) caractéristiques de gravure d) intensités des produits (OES) en fonction du débit en plasma de SF_6/Ar (5/95) à 4 mTorr, 900 W et -250 V_{bias}.

4.2.3 Motifs de gravure

Afin de valider un procédé de gravure, la dernière étape consiste à effectuer une gravure avec un motif (résine S1818) et d'observer l'isotropie partielle ou l'anisotropie. Dans les sections précédentes, nous avons présenté l'évolution de la composition de surface et des caractéristiques de gravure en fonction de différents paramètres. Ici, nous nous focalisons sur l'aspect du motif.

Effets de la proportion d'argon

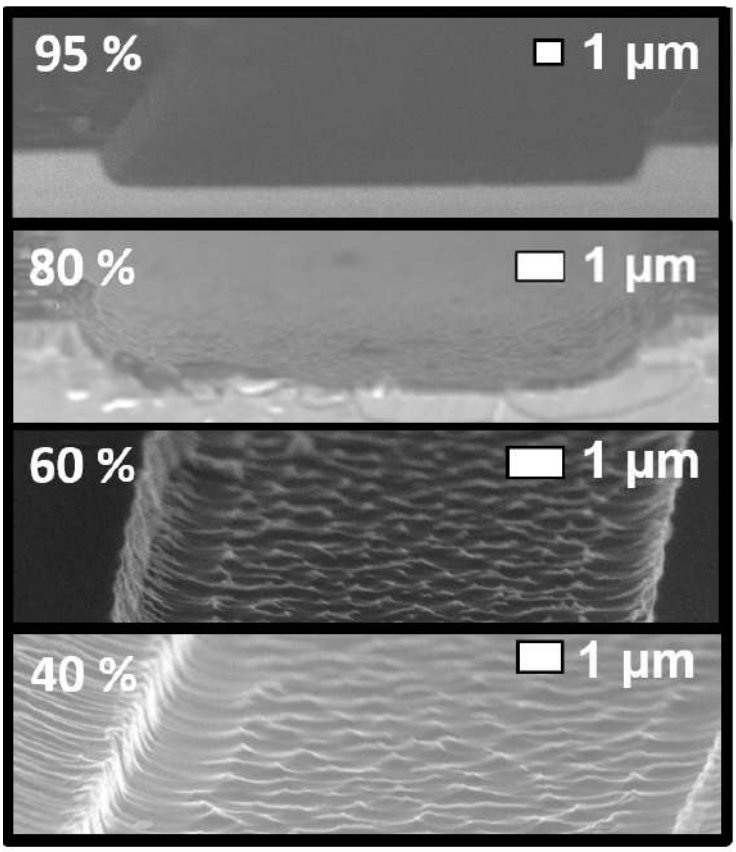


FIGURE 4.25 – Évolution du motif (observation MEB) en fonction du pourcentage d'argon en plasma de SF_6/Ar à 2 mTorr, 900 W, -150 V_{bias}. *Les images sont réduites ou rognées en conservant le rapport* $\frac{longueur}{largeur}$.

L'ajout d'argon a tendance à réduire le rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$. La rugosité en fond de profil s'accentue en réduisant la proportion d'argon. Les mesures de rugosité plein champ (Fig.4.20a) et les images MEB (Fig.4.25) sont en accord. Les procédés, dont les gravures reposent essentiellement sur le bombardement ionique, exposent des profils anisotropes. Ici, le procédé à 95% d'argon présente une surface lisse ainsi qu'une gravure *quasi*-anisotrope (Fig.4.25).

Effets de la pression

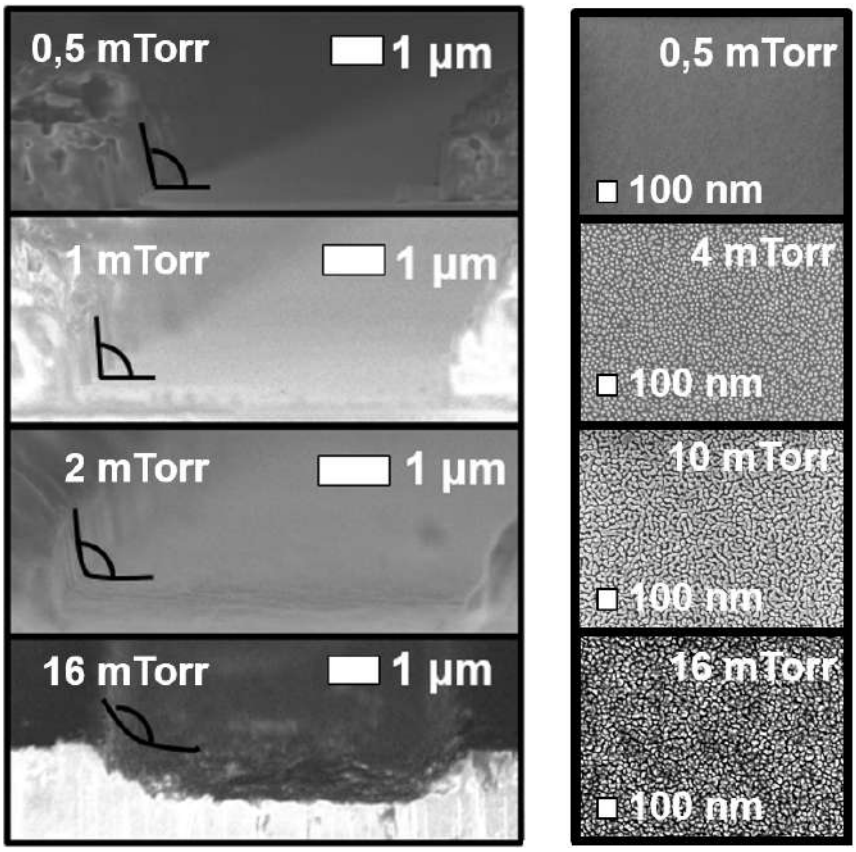


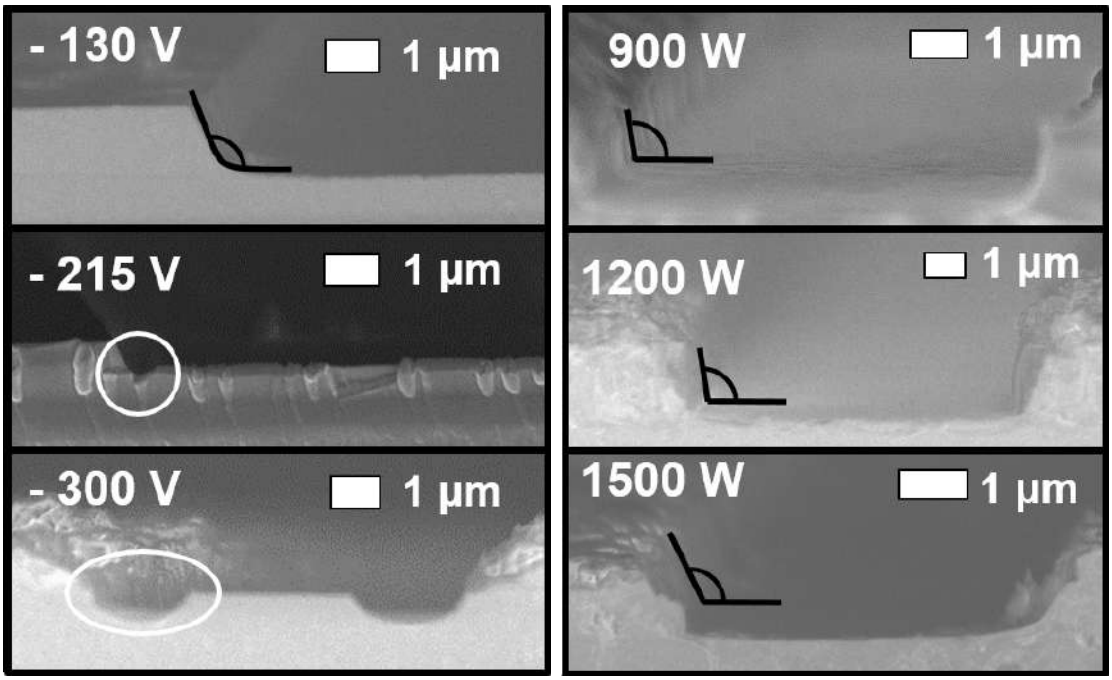
FIGURE 4.26 – Évolution du motif (observation MEB) en fonction de la pression en plasma de SF_6/Ar à 95% d'argon, 900 W, -200 V_{bias}. *Les images sont réduites ou rognées en conservant le rapport* $\frac{longueur}{largeur}$.

L'augmentation de pression engendre un fond de structure de plus en plus rugueux et une augmentation de l'angle entre le haut et le fond de la structure (Fig.4.26). Cet angle peut provenir d'un dépôt des produits non volatils ou d'un procédé de plus en plus isotrope avec la pression.

L'intersection entre le flanc et le fond de structure présente une marche abrupte pour des basses pressions (0,5 à 2 mTorr). Pour ces pressions, les spectres XPS montraient un fluor en quantité négligeable. Ceci confirme qu'une gravure physique permet de contrôler l'isotropie *ou l'anisotropie*. Nous n'avons pas mesuré l'angle auquel arrive les ions, par rapport au matériau, mais une basse pression tend à diriger les ions avec un angle normal par rapport à la surface du matériau.

Malheureusement, l'important flux ionique forme une couche très rugueuse au-dessus du verre. Dans l'ensemble, les conditions en dessous de 2 mTorr sont les conditions les plus satisfaisantes.

Effets de la polarisation



(a) V_{bias} à 1500 W (b) Puissance à -150 V_{bias}

FIGURE 4.27 – Évolution du motif (observation MEB) en plasma de SF_6/Ar à 2 mTorr, 95% d'argon et 40 sccm. *Les images sont réduites ou rognées en conservant le rapport* $\frac{longueur}{largeur}$.

Bien que la polarisation permet d'éjecter les produits non volatils en surface, un motif "microtrenching" est observable à partir de -215 V (Fig.4.27a). L'angle d'incidence des ions est donc affecté par la polarisation. Pour une optimisation du procédé, il est d'autant plus crucial d'adapter la polarisation pour permettre la gravure de tous les produits en surface tout en conservant l'anisotropie.

Effets de la puissance

Ici, nous nous plaçons dans des conditions *quasi-optimales* du fait que la puissance affectent beaucoup moins le rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ et la rugosité (Sec.4.3.2). Sur la Fig.4.27b, les conditions à 900 et 1200 W présentent un motif *quasi*-anisotrope. À 1500 W, le motif a un angle, entre le haut et le fond de la structure, plus important. Pour cette dernière condition, nous supposons que le flux ionique compense largement la formation des îlots Se-Sb-F. Par conséquent, ce résultat ne serait pas dû à une accumulation des produits de gravure sur les flancs.

4.3 Conclusion

Concernant la gravure en SF_6, l'étude n'a pas abouti à des résultats satisfaisants, mais a permis de comprendre l'interaction fluor/antimoine à travers la vitesse de gravure et la rugosité.

Nous avons mis en évidence un effet de micro-masquage défini en Sec.1.3.6 et démontré en Sec.4.1.2. Ce mécanisme dépend, d'une part, de l'aluminium provenant du tube en alumine qui se dépose sur l'échantillon (Fig.4.18), et d'autre part, du composé Sb-F (Fig.4.7 et Fig.4.9). Ce dernier composé est le principal facteur du micro-masquage, rendant la gravure chimique inefficace à cause de la formation d'îlots Se-Sb-F à la surface de l'échantillon. Nous avons confirmé et complété les données que nous pouvons trouver sur les énergies de liaisons des composés fluorés Sb-F et Se-F (Annexe A).

En alternative, nous avons orienté notre étude vers un procédé SF_6/Ar dont les résultats ont été conformes avec ce qui était attendu : c'est à dire de pouvoir contrôler la composition en surface et générer une surface lisse (rugosité<5nm).

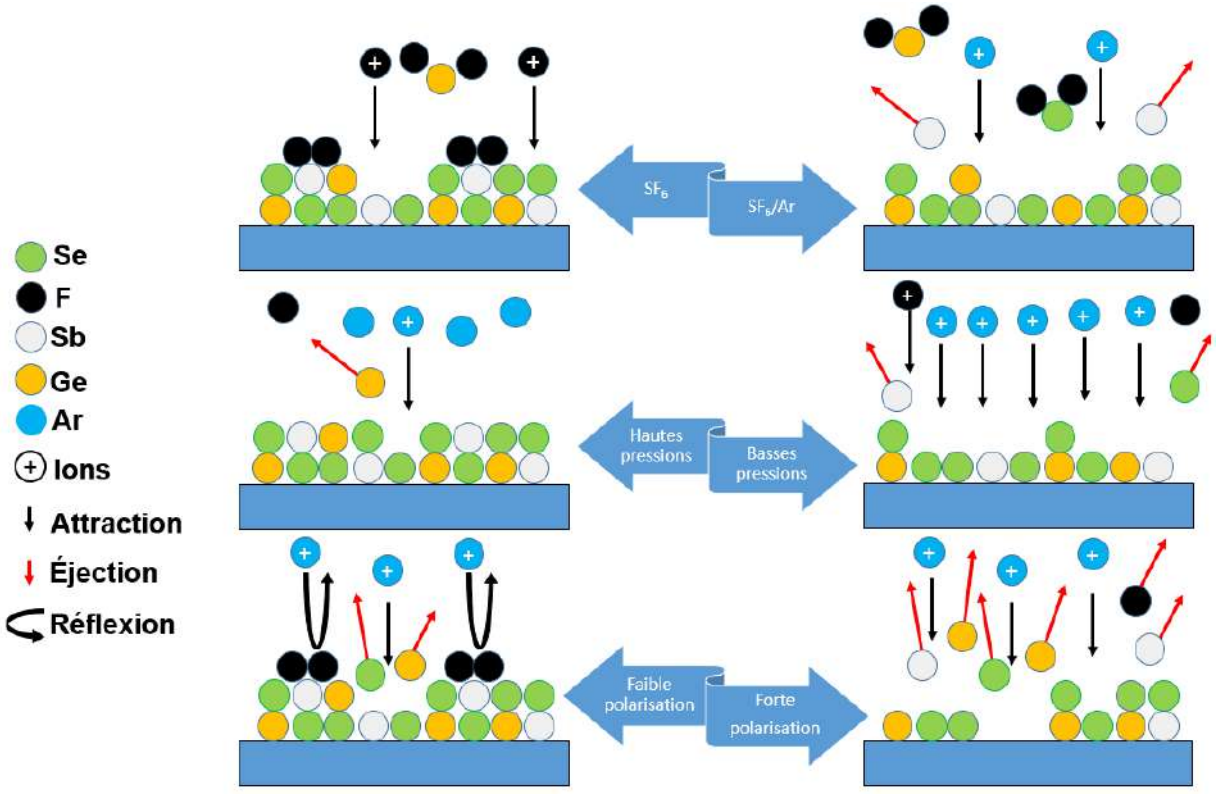


FIGURE 4.28 – Schéma récapitulatif de l'interaction plasma/surface pour un verre Ge-Sb-Se dans un mélange SF_6/Ar.

Il est intéressant de noter que cette étude peut aussi s'adapter pour des matériaux composés d'antimoine. Nous avons réduit efficacement la cinétique de formation des îlots

Se-Sb-F (Fig4.28), jusqu'à ce qu'ils soient peu détectables (voir indétectables) par analyse XPS *ex situ*. Nous n'avons pas étudié la dépendance de la température du substrat sur la composition. Il suffirait de chauffer le verre pour permettre la désorption des produits non volatils à partir de (100°C). La température du substrat serait éventuellement un autre paramètre à considérer.

Ces analyses, couplées aux caractérisations plasmas et à la modélisation, ont éclairci l'effet qu'a le plasma sur l'état de surface. Les deux caractéristiques cruciales, pour expliquer l'absence de composés Sb-F à la surface *ou la présence d'antimoine dans le plasma*, sont :

- Le rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$. À travers ce ratio, nous explicitons l'espèce limitante.
- L'énergie des ions.

Similairement, à une couche de passivation, la couche en surface possède une épaisseur plus ou moins grande selon la cinétique de formation (FR) et sa vitesse de gravure (ER) :

- Pour ER$\ll$FR, la rugosité est due au phénomène de micro-masquage par les composés Se-Sb-F.
- Pour ER$\approx$FR, la couche a une épaisseur de quelques nanomètres et limite les dommages par le flux d'ions. Elle lisse la surface.
- Pour ER$\gg$FR, des produits non saturés Se-Sb-F se forment, mais sont immédiatement gravés. La rugosité résulte alors de l'endommagement et du redépot d'atomes.

Concernant la puissance et le débit, ils ont été distingués comme des paramètres à part, car ils impactent moins la physico-chimie du plasma. Par conséquent, le rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ évolue très faiblement (moins d'une décade) une fois que les paramètres clés sont optimisés. Cependant, ils restent tout aussi important dans l'optimisation de procédé.

Maintenant, imaginons un plasma ne générant que des produits de gravure volatils : le mélange $CH_4/H_2/Ar$. Qu'en est-il alors de l'état de surface ? Est ce que la notion "d'espèce limitante" est toujours valable ?

Chapitre 5

Identification des produits en gravure des binaires $GeSe_2$ et Sb_2Se_3 en plasmas de H_2/Ar et $CH_4/H_2/Ar$

Il existe un réel intérêt de mettre en évidence les hydrures et les méthyles dans un plasma. L'absence de caractérisation et d'étude sur la gravure en plasmas hydrogéné et à base de méthane (H_2/Ar, CH_4/H_2/Ar, etc.) ralentit l'instauration de ces procédés. Or, la simple détection de produits témoigne d'une gravure plus ou moins effective. Ce chapitre lie l'état de l'art des propriétés physiques des espèces $M_xC_yH_z$ (M=Ge, Sb, Se) et leurs observations dans un plasma.

Dans une première partie, nous identifierons les produits restés en surface. En effet, il est possible d'observer les liaisons Ge-C, Sb-C et Se-C par analyse XPS *in situ*. Celles-ci sont dues à la non saturation des produits $M_xC_yH_z$, et des dépôts issus de la dissociation par impact électronique et par la dissociation thermique.

Dans une seconde partie, nous étudierons les produits formés pendant la gravure des éléments purs. Le problème récurrent est que les produits neutres ne sont pas détectables. Nous identifierons les groupes d'ions à partir de la littérature traitant essentiellement des neutres. *Nous rappelons que les neutres sont ionisés dans la source d'un spectromètre. Par conséquent, que ce soit en analyse de neutres ou d'ions, de mêmes groupes d'ions sont présents.* L'état plasma affecte les taux d'ionisation de chaque espèce et participe à la formation de nouvelles espèces ioniques par des phénomènes de recombinaison. Ce dernier aspect sera davantage observé pour un plasma de CH_4/H_2/Ar, amenant à des spectres très riches d'ions hydrures et méthyles.

Enfin, en gravure des binaires $GeSe_2$ et Sb_2Se_3, nous isolerons une masse spécifique par groupe d'ions pour poursuivre l'étude avec le ternaire Ge-Sb-Se. Parallèlement, nous mettrons en évidence d'autres raies d'émission pour les éléments Ge, Sb et Se.

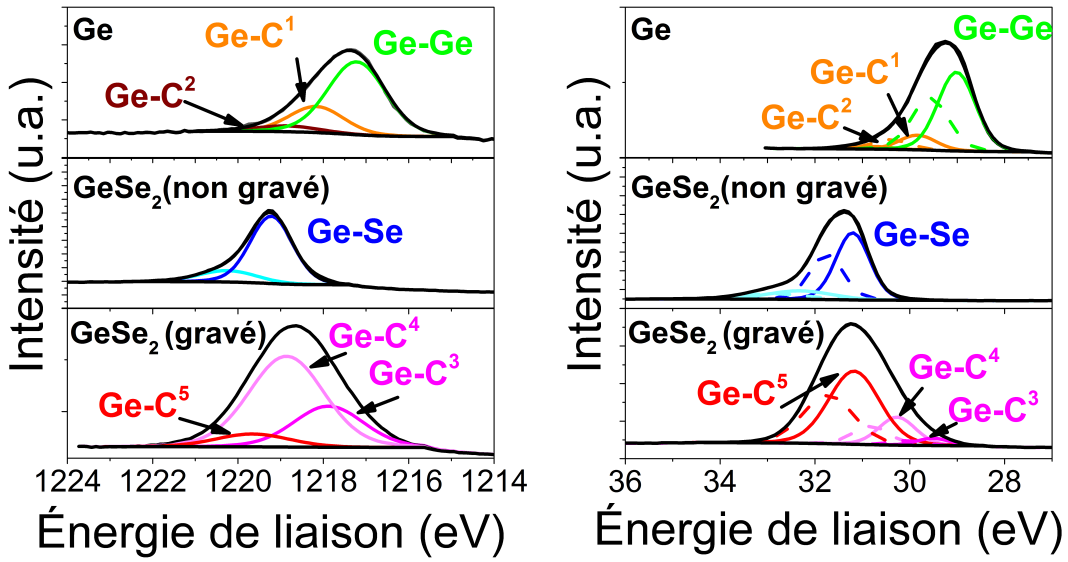
5.1 Identification des produits non volatils ou non saturés en analyse XPS *in situ*

Une étape de conditionnement a été réalisée pendant une trentaine d'heures afin de recouvrir les parois de carbone, et donc, d'éviter toute contamination des précédentes expériences. Le conditionnement consiste en un plasma de CH_4/H_2 (30/70) à 20 mTorr et 500 W. Sans cette étape, des résidus SbF_x sont observables.

Les échantillons sont gravés dans une condition adéquate pour permettre une gravure effective. Dans ce contexte, une basse pression (3 mTorr) et une importante polarisation (-150 V_{bias}) ont permis de compenser le dépôt issu des espèces C_xH_y.

Comme dans les précédents chapitres, la calibration est faite à partir des pics listés dans le Tab.2.6 (Sec.2.6.5) et la dénomination X^y (y=1,2) n'explicite pas systématiquement une liaison chimique spécifique. Nous y rajoutons les spectres des binaires non gravés à titre de comparaison.

5.1.1 Le verre $GeSe_2$



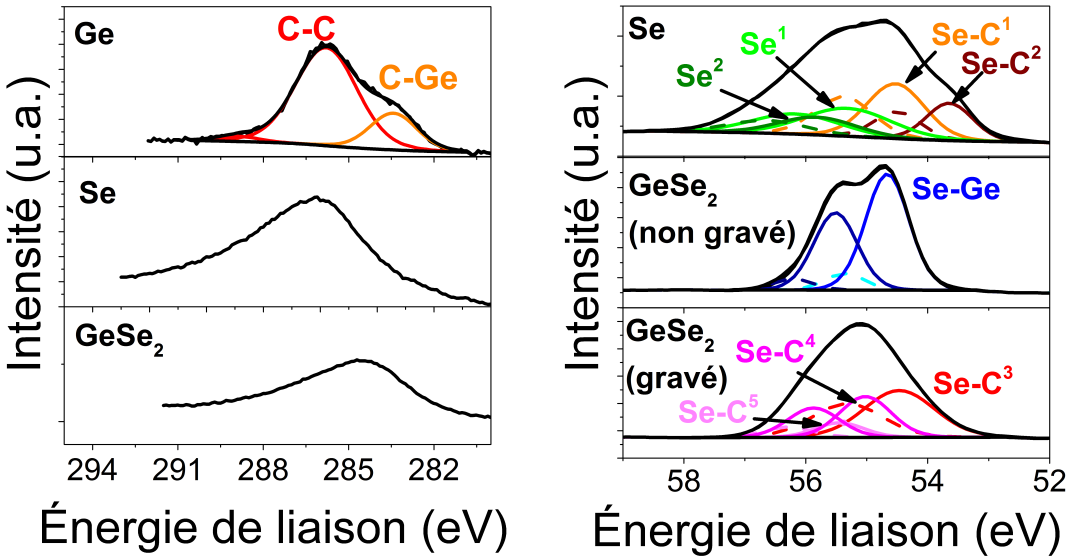
(a) Ge 2p (b) Ge 3d

FIGURE 5.1 – Spectres XPS *in situ* lors de la gravure du Ge, Se et $GeSe_2$ en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/58/38) à 700 W, 3 mTorr, -150 V_{bias} et 75 sccm.

Sur la Fig.5.1a, la région Ge 2p est décomposée en utilisant les composantes Ge-C^x. La comparaison entre l'échantillon non gravé et gravé fait ressortir davantage les composantes Ge-C^3 et Ge-C^4. Le sélénium et le carbone ont tous deux une éléctronégativité plus grande

(2,55) que le germanium (2,01). Par conséquent, pour les pics Ge-C^3, Ge-C^4 et Ge-C^5, nous observons respectivement des décalages chimiques de 0,3 ; 1,3 ; et 2,1 eV. Un faible déplacement chimique pour la liaison Ge-C^3 proviendrait des liaisons Ge_2-C et Ge_2-Se, et il signifirait que la surface est loin de la composition stœchiometrique $GeSe_2$. Le pic Ge-C^4 englobe le groupement Se_{3-x}-Ge-C_x. Enfin, le pic Ge-C^5 identifierait le plus une structure tétraédrique $GeSe_{4/2}$.

Nous retrouvons les trois composantes dans la région Ge 3d (Fig.5.1b), avec une composante Ge-C^5 nettement plus intense. Ce résultat est cohérent dans la mesure où plus la profondeur d'analyse est grande, plus les photoélectrons tendent à caractériser la structure tétraédrique $GeSe_{4/2}$. Ici, les décalages chimiques observés pour les liaisons Ge-C^3 (CS=+0,6 eV) et Ge-C^4 (CS=+1,4 eV) et Ge-C^5 (CS=+2,3 eV - calibration) sont proches de ceux observés en région Ge 2p.



(a) C 1s (b) Se 3d

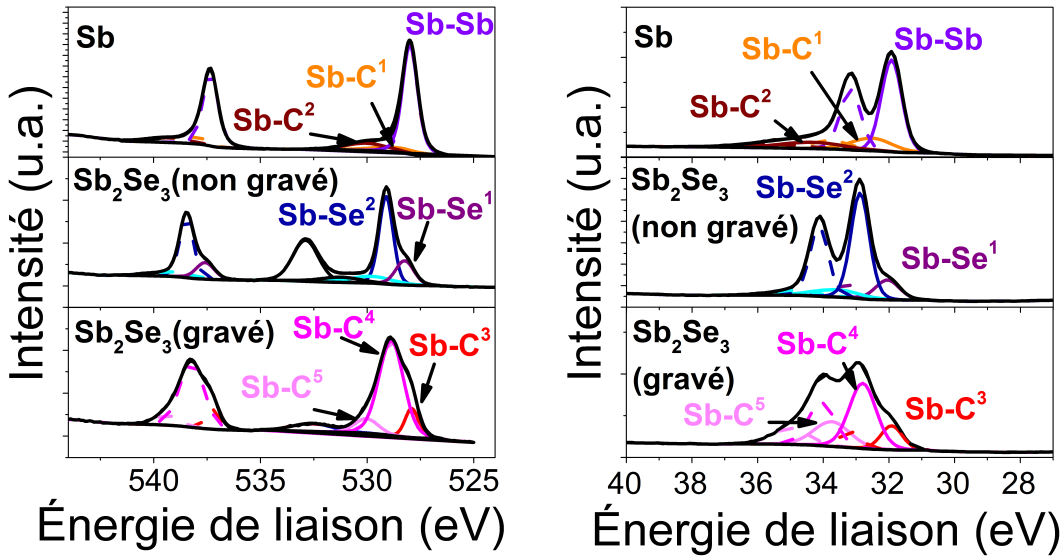
FIGURE 5.2 – Spectres XPS *in situ* lors de la gravure du Ge, Se et $GeSe_2$ en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/58/38) à 700 W, 3 mTorr, -150 V_{bias} et 75 sccm.

En raison de la réaction entre le carbone et le germanium, les pics dénommés C-Ge, C-C sont modélisés pour décomposer la région C 1s (Fig.5.2a). Ici, nous sommes confronté à une limite de l'analyse XPS, car les pics C-Ge et le pic d'Auger du sélénium ($L_3M_{2,3}M_{4,5}$) sont superposés (échantillon $GeSe_2$). La délimitation de la région est complexe et induit une marge d'erreur, sur les positions, trop importante.

Enfin, sur la Fig.5.2b, la région Se 3d comporte les composantes Se-C^3, Se-C^4 et Se-C^5 respectivement positionnées à 54,5 eV (CS= -0,8 eV), 55,1 eV (CS=-0,2 eV) et 55,5 eV (CS=+0,2 eV). En comparaison avec le pic Se-Ge (échantillon non gravé), le pic Se-C^3 est

plus large et caractérise la structure tétraédrique $GeSe_{4/2}$ **et** les liaisons Se-C faiblement liées. Exceptée la forme générale de la région plus évasée à cause des liaisons carbones, il n'y pas de changement significatif entre un spectre non gravé et gravé pour cette dernière région.

5.1.2 Le binaire Sb_2Se_3

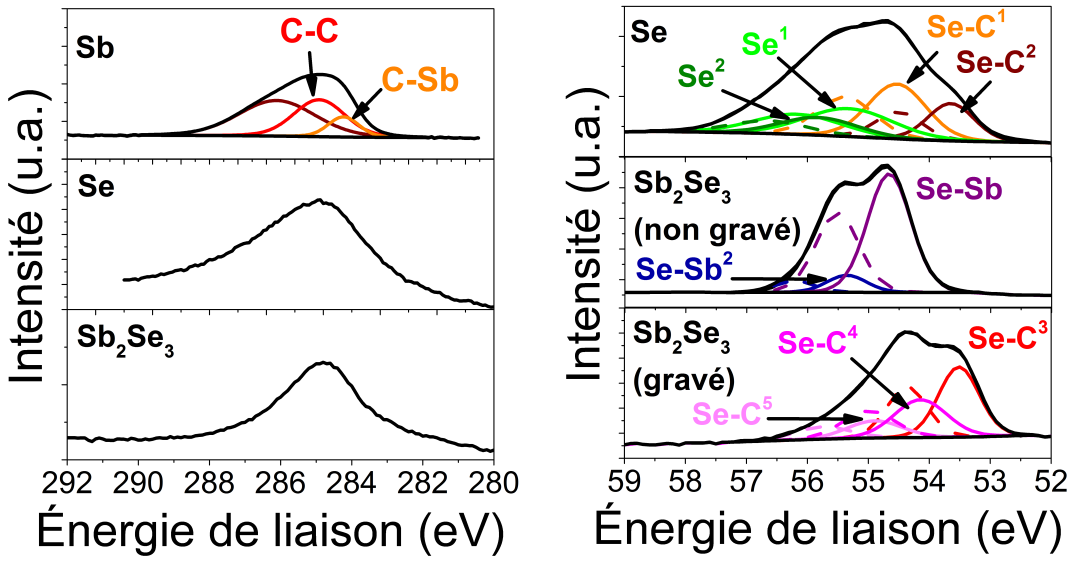


(a) Sb 3d (b) Sb 4d

FIGURE 5.3 – Spectres XPS *in situ* lors de la gravure du Sb, Se et Sb_2Se_3 en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/58/38) à 700 W, 3 mTorr, -150 V_{bias} et 75 sccm.

Sur la région Sb 3d, présentée en Fig.5.3a, il n'y a pas de décalage significatif entre les pics Sb-Sb, Sb-Se^1 et Sb-C^3. Bien que leurs dénominations soient différentes, il est possible que ces pics caractérisent la même liaison homopolaire Sb-Sb. Le pic Sb-C^4 (CS= +0,8 eV) engloberait tous les états $C_{3-x}SbSe_x$ faiblement liés. Enfin, le pic Sb-C^5, positionné à 530.03 eV (CS= +2,0 eV), correspondrait aux structures pyramidales $SbSe_{3/2}$. *L'oxygène est présent en surface (pic noir) et il est une conséquence de l'oxydation dans le volume, car l'expérience a été réalisée sur une poudre.*

Les mêmes dénominations sont utilisées pour les pics en région Sb 4d (Fig.5.3b), avec une baisse de l'intensité relative du pic Sb-C^3 en raison d'une profondeur d'analyse légèrement plus grande. Les pics Sb-C^4 et Sb-Se^5 sont respectivement placés à 32,8 eV (CS=+0,8 eV - calibration) et 33,7 eV (CS=+1,7 eV). Aucun déplacement chimique n'est relevé pour la contribution Sb-C^3, et cela est cohérent si nous considérons qu'elle caractérise la liaison Sb-Sb. En comparant les échantillons non gravé et gravé, ce dernier cas montre une région dont les pics sont moins distinctifs.



(a) C 1s (b) Se 3d

FIGURE 5.4 – Spectres XPS *in situ* lors de la gravure du Sb, Se et Sb_2Se_3 en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/58/38) à 700 W, 3 mTorr, -150 V_{bias} et 75 sccm.

Pour la région C 1s en Fig.5.4a, nous retrouvons une allure similaire à un échantillon $GeSe_2$ après gravure en $CH_4/H_2/Ar$ (Fig.5.2a). L'antimoine réagit avec le carbone pour former des liaisons C-Sb (échantillon Sb). Or, une fois de plus, il y a une superposition avec l'Auger du sélénium ($L_3M_3M_{4,5}$).

Sur la région Se 3d, le pic Se-C^3 est placé à une plus basse énergie de liaison à 53,5 eV. Ce pic correspondrait aux états Sb_2-Se et Sb_2-C. Enfin, le groupement $C_{3-x}SbSe_x$ serait représenté à travers les pics Se-C^3 et Se-C^4.

	Ge-Ge		Ge-C^3		Ge-C^4		Ge-C^5	
Ge 2p	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM
Ge	1217,2	1,60						
$GeSe_2$			1217,4	1,92	1218,4	2,06	1219,2	2,08

	Sb-Sb			Sb-C^3			Sb-C^4			Sb-C^5		
Sb 3d	2p	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE
Sb	528,0	0,84	9,35									
Sb_2Se_3				527,9	0,74	9,35	528,8	1,37	9,35	530,0	1,10	9,35

	Se^1			Se^2			Se-(Ge,Sb)			Se-C^3			Se-C^4		
Se 3d	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE
Se	55,3	1,70	0,74	55,9	1,49	0,79									
$GeSe_2$							54,5	1,37	0,85	55,0	1,00	0,87	55,5	0,95	0,78
Sb_2Se_3							53,5	0,80	0,85	54,1	1,04	0,86	54,9	1,06	0,88

	Ge-Ge			Ge-C^3			Ge-C^4			Ge-C^5		
Ge 3d	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE
Ge	29,0	0,93	0,55									
$GeSe_2$				29,7	0,83	0,5	30,5	0,91	0,49	31,3	1,27	0,54

	Sb-Sb			Sb-C^3			Sb-C^4			Sb-C^5		
Sb 4d	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE	Pos.	FWHM	ΔE
Sb	31,9	0,74	1,25									
Sb_2Se_3				31,9	0,88	1,25	32,8	0,97	1,27	33,7	1,30	1,25

Tableau 5.1 – Valeurs utilisées pour la décomposition en analyse XPS *in situ* en gravure des binaires $GeSe_2$ et Sb_2Se_3 en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ à 700 W, 3 mTorr, -150 V_{bias} et 75 sccm.

5.2 Produits issus des éléments Ge, Se et Sb

Afin de pouvoir identifier individuellement les produits $M_xC_yH_z$ (M= Ge, Sb, Se), nous utilisons trois plasmas différents. Ces trois conditions sont listées dans le Tab.5.2. *Les conditions ne sont pas optimisées. D'autres composés seront identifiables lors des gravures des cibles.*

	Condition 1	Condition 2	Condition 3
	H_2/Ar	$CH_4/H_2/Ar$	$CH_4/H_2/Ar/O_2$
Pression (mTorr)	6	5	5,5
Puissance (W)	700	700	700
V_{bias} (-V)	200	200	200
Débit (sccm)	80/50	4/81/9,8	4/81/9,8/5

Tableau 5.2 – Conditions de référence utilisées pour déterminer les produits hydrures et méthyles en plasma de $CH_4/H_2/Ar$.

5.2.1 La désorption et la décomposition thermique des hydrures

Pour qu'une espèce neutre, hors atome, soit *visible* par spectrométrie de masse, elle doit répondre à trois critères :

- L'agent de gravure doit être adsorbé à la surface, puis le produit doit être désorbé. Ces deux mécanismes sont influencés par la température du substrat, la pression partielle de l'atome adsorbé et le matériau gravé.
- Sa décomposition thermique doit être suffisamment lente pour qu'elle atteigne le spectromètre de masse. Ici, les paramètres affectant ce type de décomposition sont la température du gaz et la pression partielle du produit désorbé.
- Sa densité doit être suffisamment importante pour dépasser le seuil de détection du spectromètre.

L'adsorption de l'hydrogène et la désorption des hydrures

Actuellement, l'hydrogène est vu comme une potentielle source d'énergie et de stockage d'énergie. En conséquence, le stockage de l'hydrogène est devenu, au cours des dernières années, un domaine de plus en plus étudié. Les mécanismes d'adsorption et de désorption de l'H_2 et de l'hydrogène atomique sont posés dans le cas des métaux [177], et plus récemment, pour les matériaux poreux [178].

Exceptés pour le carbone poreux et les métalloïdes, les mécanismes d'adsorption et de désorption pour les autres éléments ne sont pas approfondis. Ainsi, l'étude de l'adsorption de l'hydrogène sur du sélénium n'est pas réalisée.

L'adsorption de l'hydrogène, sur un substrat de structure mixte Ge (110) et Ge (111), montre la dépendance entre pression et température du gaz [179]. En dessous de 300 K, la formation des espèces GeH_x favorise la gravure du germanium. Au-dessus de 300 K, cette saturation génère une structure H/Ge en surface [180].

Pour l'antimoine, des résultats similaires sont observés sur du Sb (111) [181]. Dans ce dernier article, l'auteur observe une perte du coefficient de collage lorsque la température de l'échantillon augmente entre 100 et 220 K. À température ambiante, l'auteur décrit la surface comme une couche ordonnée d'hydrogène recouvrant le substrat Sb (111). Bien que l'hydrogène soit adsorbé efficacement à faible température, la notion de gravure n'est pas abordée.

Ainsi, pour un gaz, nous distinguons deux phases :

- **Pour des températures relativement basses (T<273 K), l'adsorption de l'hydrogène et, par extension, la désorption de l'hydrure sont effectifs.**
- **Pour des températures proches de 273/300 K, la surface est recouverte d'hydrogène. La diffusion de l'hydrogène en surface empêche la formation d'hydrure et génère une couche hydrogénée.**

Décomposition thermique des hydrures

Un plasma hydrogéné implique la formation d'hydrures (neutres). En comparaison avec les produits fluorés, les hydrures possèdent des taux de décomposition thermique élevés à température ambiante. La décomposition thermique est un mécanisme systématiquement négligé, mais qui peut dicter la gravure selon la stabilité d'un produit pour une température donnée.

Concernant le germane (GeH_4), sa décomposition thermique est observée à partir de 278 K [182]. Dans cette dernière étude, le gaz est introduit dans une enceinte initialement pompée à 0,1 mTorr. L'injection du gaz augmente la pression jusqu'à 50-60 Torr. À partir des mesures de pression, les taux de décomposition sont calculés. Les auteurs démontrent que la température accélère la décomposition. Pour une température de 330 K, une décomposition totale est atteinte après 50 minutes.

Pour la molécule anciennement appelée stibine (SbH_3), l'auteur démontre, *comme avec le germane*, que son taux de décomposition thermique est affecté par sa pression partielle et sa température [183]. Au-delà de 273 K, sa décomposition thermique est effective. Entre cette dernière température et 348 K, le taux de décomposition est multiplié d'environ un facteur 100.

Aucune étude n'est trouvée sur la décomposition thermique du sélane (SeH_2) autour de 300 K. Cependant, il est démontré une décomposition à partir de 673 K [184]. Dans

ce dernier article, les auteurs reportent jusqu'à environ 20% de SeH_2 décomposé en une heure. Au-delà de cette température, la décomposition s'accélère très rapidement, avec 20 à 30% de SeH_2 décomposé en deux minutes et à 748 K.

5.2.2 Les ions hydrures

Les ions GeH_x^+ et $Ge_2H_x^+$

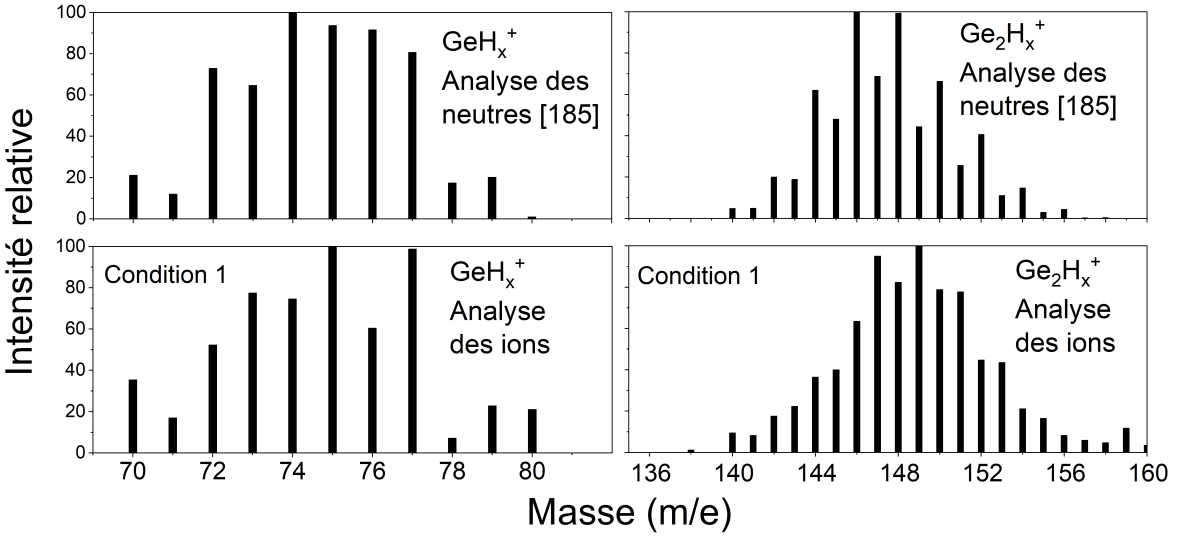


FIGURE 5.5 – Spectres d'ions lors de la gravure du germanium et comparaison avec la littérature en plasma de $CH_4/H_2/Ar$. *La condition 1 est listée dans le Tab.5.2.*

Les isotopes du germanium s'étendent de 70 à 76 m/e (Annexe E). Sur la Fig.5.5, la présence des intensités, au-delà de 76 m/e, confirme la présence d'ions GeH_x^+ (x=1-4). Pour nos mesures, les signaux les plus forts sont attribués à l'ion GeH_3^+ à travers les isotopes ^{72}Ge (20,52%), ^{74}Ge (36,52%) et ^{76}Ge (7,75%).

Nous détectons l'ion GeH_4^+ à la masse 80. La formation de cet ion pourrait provenir de l'ionisation du GeH_4, mais celui-ci n'est pas détecté en analyse de neutre [185]. La recombinaison neutre/ion reste le chemin réactionnel le plus plausible.

Les ions $Ge_2H_x^+$ suivraient un chemin réactionnel similaire. En effet, le digermane se dissocie thermiquement entre 100 et 200 K [186], ce qui nous permet de négliger la désorption et l'ionisation de ce dernier. Un spectre de neutres suit davantage un motif Ge_2 dans lequel les masses paires résultent des ions $^{72}Ge_2^+$, $^{73}Ge_2^+$, $^{74}Ge_2^+$ et $^{76}Ge_2^+$ [185].

Dans la littérature, la fragmentation provient de collisions électrons/neutres avec des électrons de 70 eV. Avec une telle énergie, celles-ci permettent une meilleure dissociation des groupes d'ions $Ge_2H_x^+$, et donc une dissociation des atomes d'hydrogène de la paire Ge-Ge. Dans un plasma, l'énergie des électrons est de l'ordre de quelques eV, et elle ne

permet pas une dissociation complète d'une molécule. Il est donc cohérent d'observer des espèces $Ge_2H_x^+$.

Les ions SbH_x^+ et $Sb_2H_x^+$

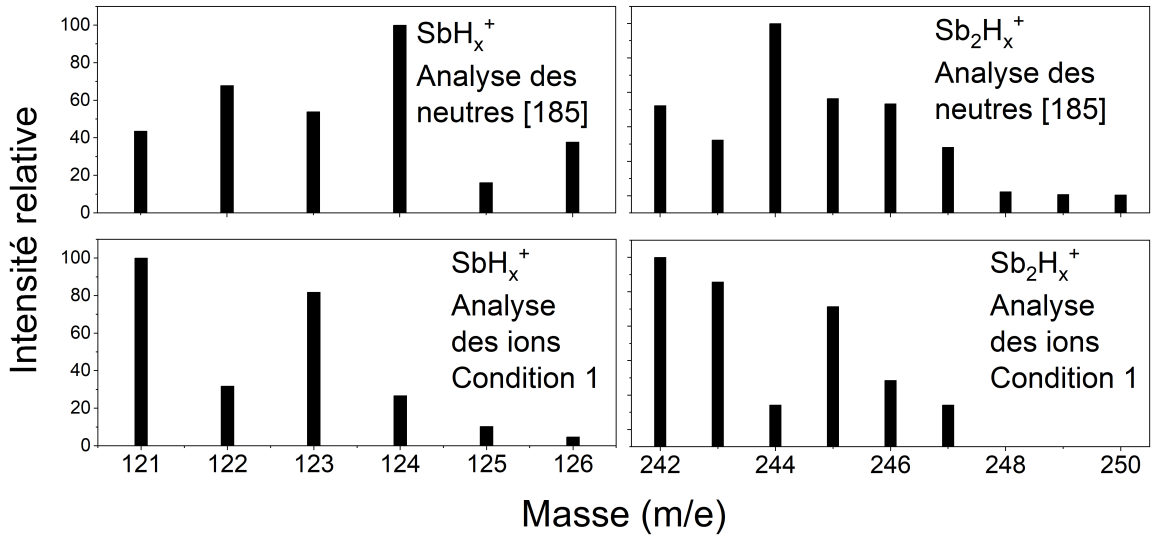


FIGURE 5.6 – Spectres d'ions lors de la gravure de l'antimoine et comparaison avec la littérature en plasma de $CH_4/H_2/Ar$. *La condition 1 est listée dans le Tab.5.2.*

Le groupe d'ions SbH_x^+ est observable entre les masses 121 ($^{121}Sb^+$) et 126 ($^{123}SbH_3^+$) (Fig.5.6). Au-delà de cette dernière masse, rien n'est détecté, et ce résultat s'interprète par une absence des états Sb(V).

En analyse de neutres, l'ion majoritaire est le SbH_3^+ avec d'importantes intensités relatives aux masses 124 et 126 [185]. Dans notre plasma, l'ion SbH^+ est le plus abondant.

Entre les masses 242 et 250, l'intensité est très faible (I<100 cps). Les ions $^{121}Sb_2^+$, $^{121}Sb_2H^+$ et $^{121}Sb^{123}SbH^+$ sont les plus intenses. Nous ne détectons pas les ions $^{123}Sb_2H_x^+$ (x=2-3). Cela est dû à la sensibilité du détecteur pour les hautes masses et à la condition non-adéquate.

Les ions SeH_x^+ et $Se_2H_x^+$

La Fig.5.7 montre une première région de 74 à 87 m/e, correspondant aux intensités superposées des ions SeH_x^+. La masse 81 et les masses au-dessus de 83 résultent uniquement des hydrures. En effet, l'isotopes le plus lourd du sélénium est le ^{82}Se (Annexe E).

En raison de l'abondance de l'isotope ^{80}Se (49,80%), le signal à la masse 81 correspond majoritairement à l'ion SeH^+. Une faible contribution à la masse 85 serait attribuée l'ion $^{82}SeH_3^+$.

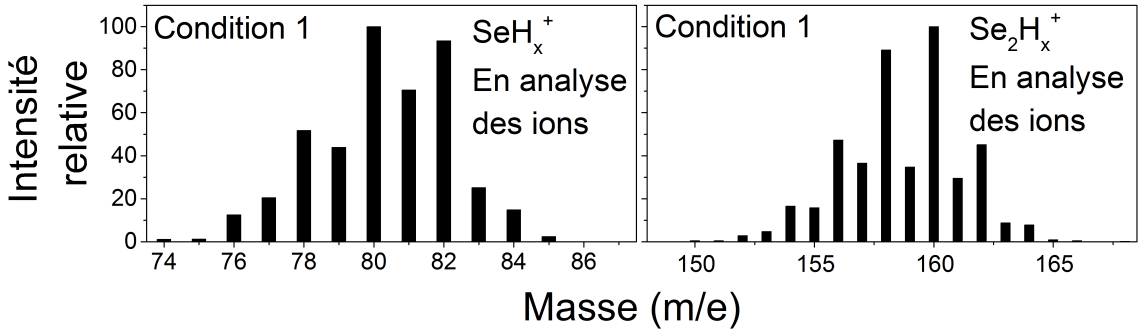


FIGURE 5.7 – Spectres d'ions lors de la gravure du sélénium en plasma de $CH_4/H_2/Ar$. *La condition 1 est listée dans le Tab.5.2.*

La seconde région est délimitée par les masses 148 ($^{74}Se_2^+$) et 166 ($^{82}Se_2H_4^+$). Ici, les ions majoritaires sont les ions $^{80}Se_2^+$, $^{78}Se^{80}Se^+$ et $^{78}Se_2^+$.

5.2.3 Les méthyles stables

Nous introduisons deux nouveaux mécanismes : la méthylisation et la déméthylisation. Ceux-ci sont respectivement associés à l'attache ou la suppression d'espèces neutres réactives (R : -CH_x avec x=1-3) sur un substrat. *Nous associons ce type de réaction à la recombinaison entre un ion (méthyle) et un neutre.*

Les molécules stables, issues du germane, sont le méthylgermane (CH_3GeH_3 - MeGe) et le tetraméthylgermane ($(CH_3)_4Ge$ - TeMeGe). À l'état naturel, les MeGe-R sont présents en trace dans les eaux, mais leurs mécanismes de formation ne sont pas encore compris [187].

Par extension, les molécules stables de l'antimoine sont le méthylantimony/méthylstibine (CH_3GeH_3 - MeSb) et le triméthyleantimony/triméthylstibine ($(CH_3)_3Sb$ - TMeSb). Des études démontrent la synthèse du TMeSb par méthylisation de l'antimoine. Ce phénomène surprenant est produit par des champignons ou des bactéries lorsque ceux-ci sont en présence d'antimoine [188, 189]. Ces molécules sont aussi détectables dans des lacs [190]. Généralement, ces résultats sont appuyés par de la spectrométrie de masse où plusieurs groupes d'ions sont identifiés.

Le sélénium fait partie intégrante du vivant, et les composés ayant pour base MeSe-R sont appelés les organoséléniums. Ceux-ci sont largement caractérisés dans le domaine de la biochimie, procurant une base de donnée en spectrométrie de masse. Par méthylisation successive, le SeH_2 forme des composés tels que le méthylsélane (CH_3SeH - MeSe), le diméthylsélénium ($(CH_3)_2Se$ - DMSe) et le triméthylsélonium (CH_3Se^+ - TMeSe) [191].

5.2.4 Les ions méthines/méthylènes/méthyles

Les ions $Ge_xC_yH_z^+$

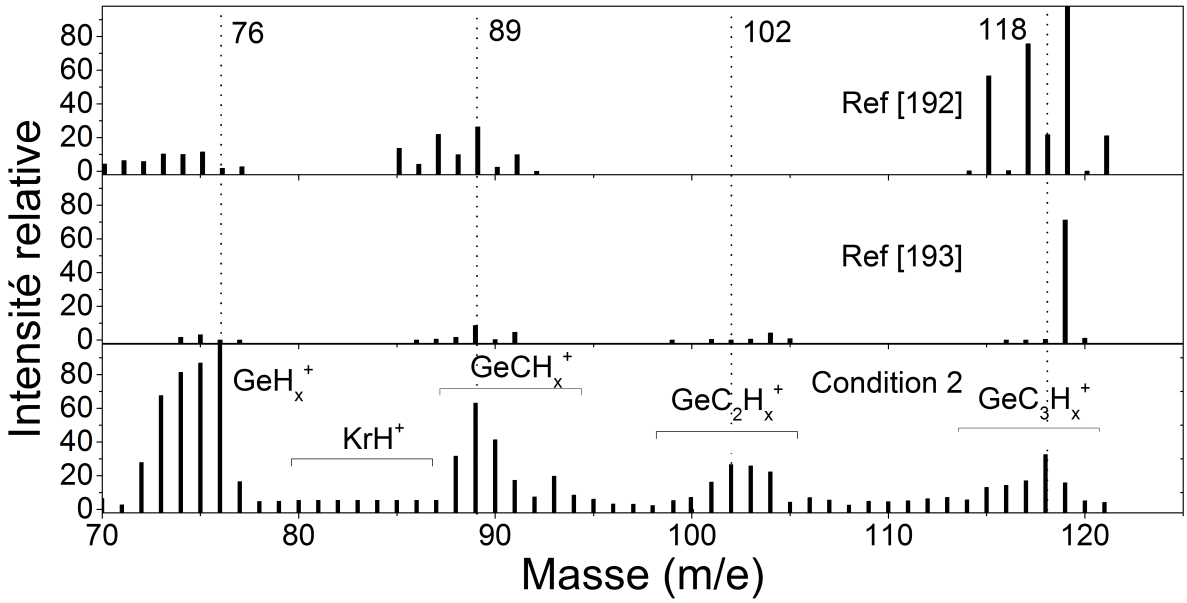


FIGURE 5.8 – Identification des ions $GeC_xH_y^+$ en plasma de $CH_4/H_2/Ar$. *La condition 2 est listée dans le Tab.5.2.*

Nous utilisons l'ion KrH^+ pour optimiser les lentilles à l'intérieur du spectromètre. Il est intéressant de noter que pour le premier groupe d'ions, la masse la plus intense est la masse 76 (Fig.5.8). Ce qui diffère avec le spectre de fragmentation du germane (Fig.5.5).

Les groupe méthyles $CH_3GeH_x^+$ (x=0-3) sont présents jusqu'à 120 m/e avec des maximums à 89, 103 et 118 m/e dont les contributions principales seraient respectivement les ions $^{74}GeCH_3^+$, $^{74}GeC_2H_5^+$ et $^{74}GeC_3H_8^+$.

Un article parle spécifiquement de la désorption du tetraméthylegermane ($(CH_3)_4Ge$ - TeMeGe) en fonction de la température du substrat [194]. Au-dessus de 300 K, la molécule n'est pas détectée par spectrométrie de masse, et parallèlement, le germanium n'est plus détecté à la surface par spectrométrie Auger. L'auteur suppose la désorption du $(CH_3)_3Ge$. Ainsi, pour des environnements "chauds" (T>300 K), le TeMeGe serait immédiatement dissocié (thermique). Cette propriété est exploitée pour déposer du germanium à haute température [195, 196].

Pour une gravure en méthane, les espèces Ge_2^+ ne sont pas détectées. Sur ce point, le germanium diffère avec le sélénium et l'antimoine.

Les ions $Sb_xC_yH_z^+$

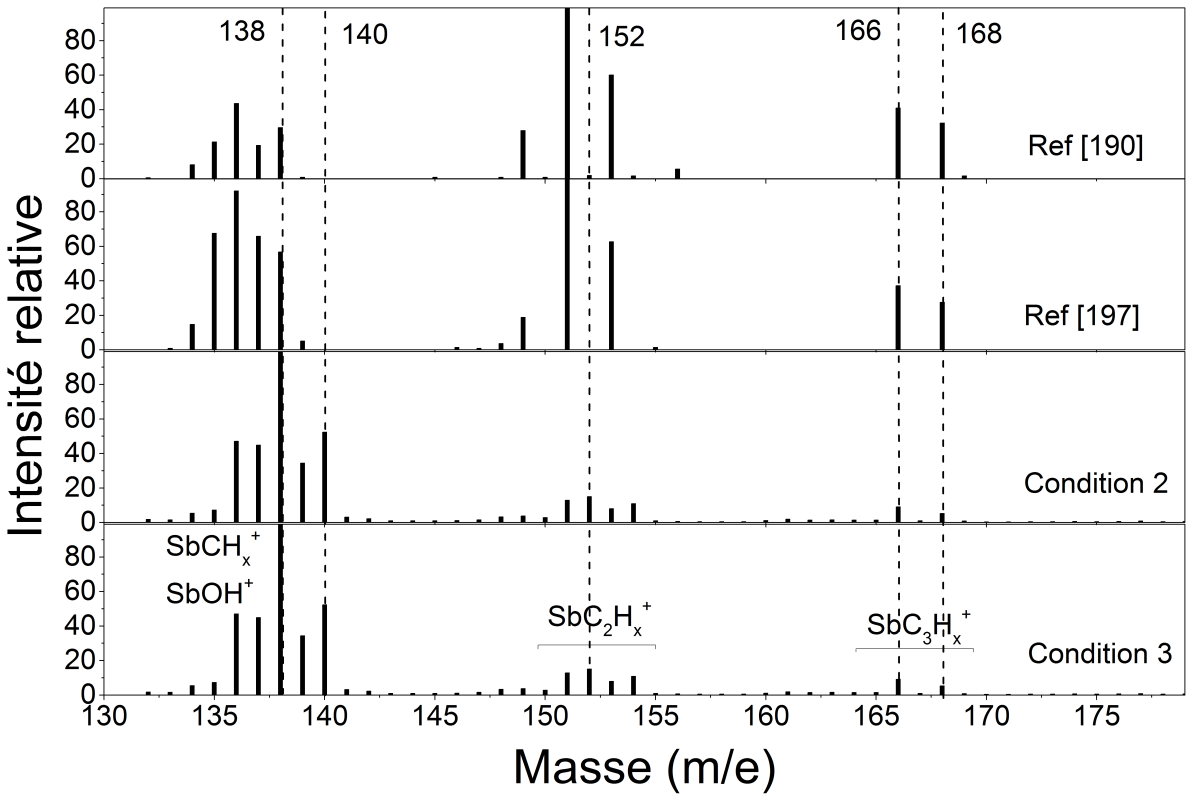


FIGURE 5.9 – Identification des ions $SbC_xH_y^+$ en plasma de $CH_4/H_2/Ar$. *Les conditions 2 et 3 sont listées dans le Tab.5.2.*

Sur la Fig.5.9, un premier groupe d'ions est assimilé au groupe $SbCH_x^+$. En analyse de neutres, l'ion $^{121}SbCH_3^+$ est le plus abondant [190, 197]. Pour nos mesures, nous relevons l'ions $H_2{}^{121}SbCH_3^+$ (138 m/e) comme le plus abondant.

La seconde région d'ions méthyles est située entre 148 et 154 m/e. L'observation des ions $SbC_2H_x^+$ est justifiée par la fragmentation du DMSb [188, 197]. Dans un plasma, les recombinaisons ions/neutres génèrent un spectre plus étendu. La dernière masse (154 m/e) est attribuée à l'ion $^{123}SbC_2H_6^+$.

Enfin, un troisième groupe correspond aux ions TMeSb. Que ce soit en analyse de neutres (littérature) ou en analyse plasma, les ions $^{121}Sb(CH_3)_3^+$ et $^{123}Sb(CH_3)_3^+$ sont les plus abondants.

Quelle que soit la région, les ions $SbC_xH_y^+$ sont peu dissociés. *Dans ces conditions, les ions diméthyledistibine (DMDSb) ne sont pas observés au-dessus de 250 m/e.*

Les ions $Se_xC_yH_z^+$

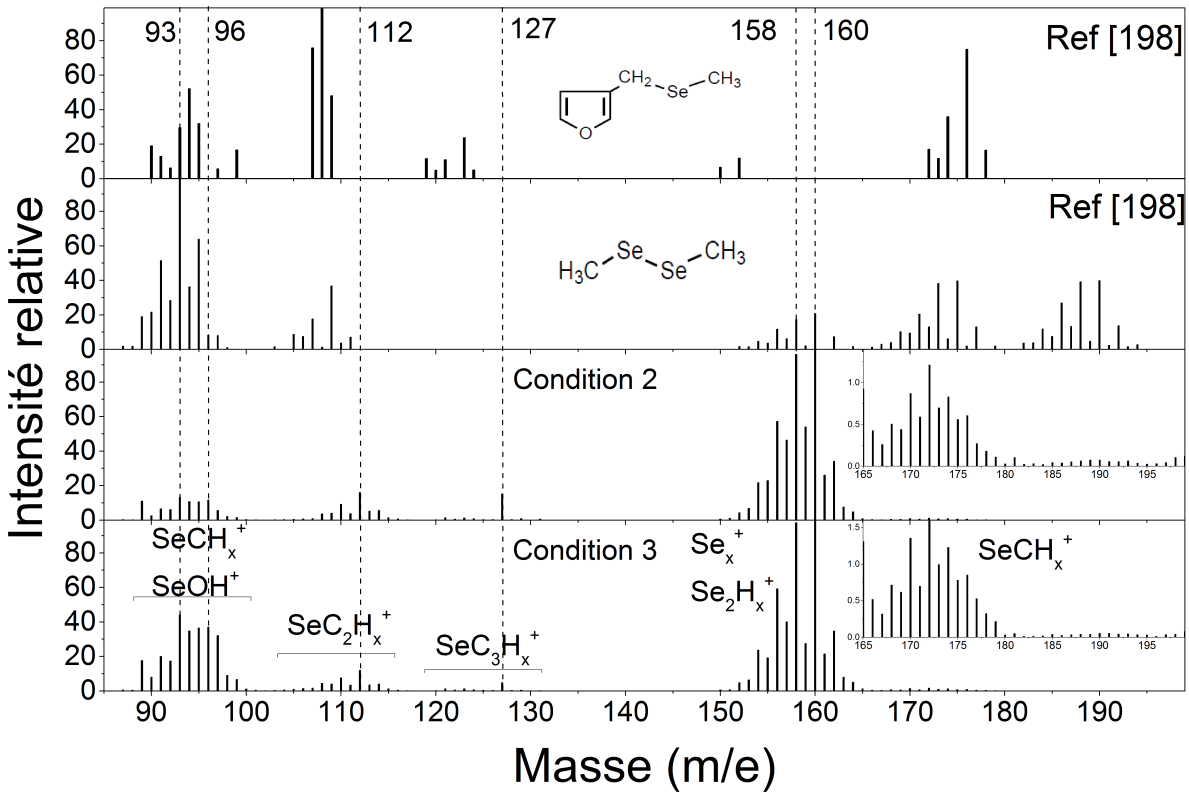


FIGURE 5.10 – Identification des ions $SeC_xH_y^+$ en plasma de $CH_4/H_2/Ar$. *Les conditions 2 et 3 sont listées dans le Tab.5.2.*

Les hydrures restent les plus abondants, mais ils ne sont pas inclus dans la Fig.5.10 pour des questions de visibilité. Entre les masses 88 et 100, chaque intensité résulte d'une somme des signaux des ions $SeCH_x^+$ et SeO^+ avec des maximums entre 93 et 96 m/e. Des spectres de fragmentation des molécules DMeSe et du DMeDSe présentent également des maximums pour ces mêmes masses [198, 199]. La condition 3 favorise la formation d'oxyde SeO^+ et conduit à une augmentation de l'intensité relative de l'ensemble de ce groupe.

Entre les masses 105 et 115, nous déterminons avec certitude la formation d'ions $SeC_2H_x^+$. Pour la condition 3, l'intensité relative de l'ensemble de ce groupe est légèrement plus faible, car le sélénium est consommé par la réaction entre oxygène et sélénium.

Nous retrouvons le motif caractéristique des ions $Se_2H_x^+$ entre 148 et 164 m/e (Fig.5.7). En analyse de neutres, les masses 158 et 160 sont les plus intenses lors de la dissociation du Se_2 et du DMeDSe [198, 199]. Ce groupe d'ions s'étend au-delà de la masse 164 par la formation d'espèce $Se_2C_xH_y^+$. En comparant la condition 2 et 3 entre 165 et 180 m/e, un facteur de corrélation de 0,988 exclut la formation des espèces Se_2O^+.

5.3 Gravure du verre $GeSe_2$

5.3.1 Étude des espèces excitées

La Fig.5.11 et le Tab.5.3 présentent les raies d'émission du germanium et du sélénium pendant la gravure en plasma de $CH_4/H_2/Ar$. Ici, la vitesse de gravure est très faible et l'analyse requiert un temps d'exposition assez long (τ>2 s) pour identifier nettement les raies.

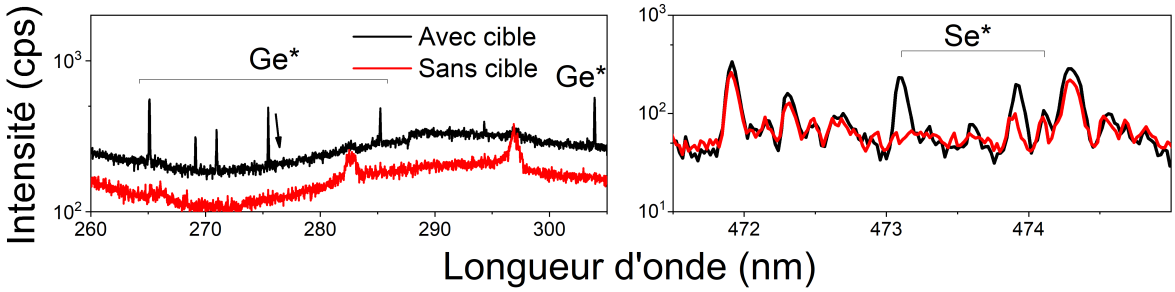


FIGURE 5.11 – Spectres d'émission optique en gravure du verre $GeSe_2$ en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/68/28) à 10 mTorr, 700 W et 105 sccm.

La gamme de longueur d'onde pour l'identification des raies du germanium s'étend jusqu'à 303,9 nm. En effet, précédemment en plasma de SF_6, il était impossible d'observer la raie à 303,9 à cause des bandes vibrationnelles du S_2 (Sec.3.2.1). Pour le suivi actinométrique, il y aurait une différence négligeable si nous utilisions cette dernière raie dont l'énergie de transition est plus élevée (4,96 eV) que celle à 265,1 nm (4,84 eV) [149].

Pour les raies d'émission du sélénium, celles-ci sont superposées avec des bandes vibrationnelles des espèces CH. Pour le suivi actinométrique, nous utilisons toujours la raie à 473,0 nm, car elle n'est pas perturbée par d'autres raies et elle est la plus intense.

Ge*	
λ (nm)	Int. rel.
259,2	36,6
265,1	100
269,1	39,1
270,9	49,6
275,4	87,1
284,5	60,9
303,9	89,6

Se*	
λ (nm)	Int. rel.
473,0	100
473,9	85,2
474,2	46,4

Tableau 5.3 – Intensités relatives des raies d'émission en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ à 10 mTorr, 700 W et 75 sccm.

5.3.2 Étude des ions

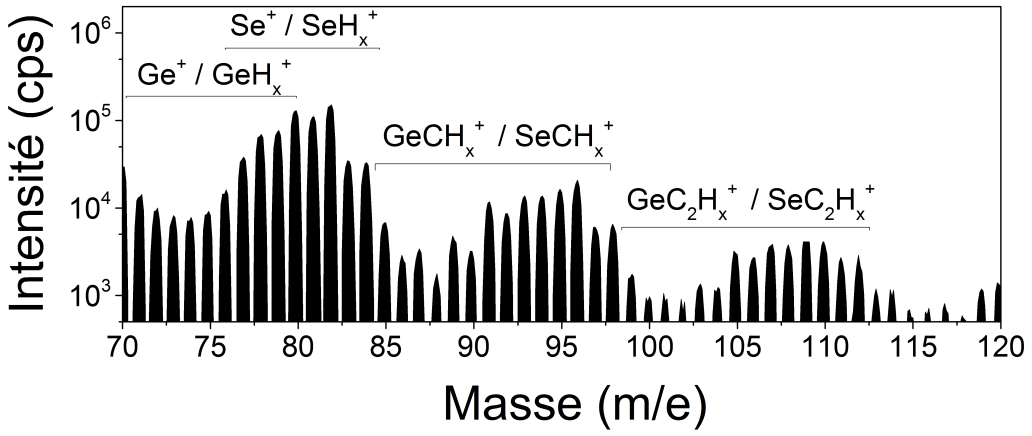


FIGURE 5.12 – Spectres d'ions positifs en gravure du verre $GeSe_2$ en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/68/28) à 20 mTorr, 700 W et 105 sccm.

Le but est d'isoler, si possible, les groupes d'ions à partir du spectre présenté en Fig.5.12.

Pour le germanium, avant la masse 76, il est possible d'isoler un premier groupe GeH_x^+. Pour les ions $GeCH_x^+$, c'est entre 86 et 88 m/e que le signal n'interfère pas avec les ions SeH_x^+ et $SeCH_x^+$. En effet, nous avons pu délimiter ces deux derniers groupes à partir des Fig.5.7 et Fig.5.10.

Aucune masse n'est pratiquement exploitable pour les ions $GeC_2H_x^+$. En revanche, ce dernier groupe est limité par son isotope $^{76}GeC_2H_6^+$ à la masse 106. Au-delà de cette dernière masse, les intensités proviennent uniquement des ions $SeC_2H_x^+$. Par défaut, nous utiliserons les masses listées dans le Tab.5.4 pour l'étude du ternaire Ge-Sb-Se.

Masse (m/e)	Groupe	Int. rel.
75	GeH_x^+	9,0
82	SeH_x^+	100
87	$GeCH_x^+$	4,4
95	$SeCH_x^+$	11,9
110	$SeC_2H_x^+$	4,4

Tableau 5.4 – Intensités relatives associées à la Fig.5.12.

5.4 Gravure du binaire Sb_2Se_3

5.4.1 Étude des espèces excitées

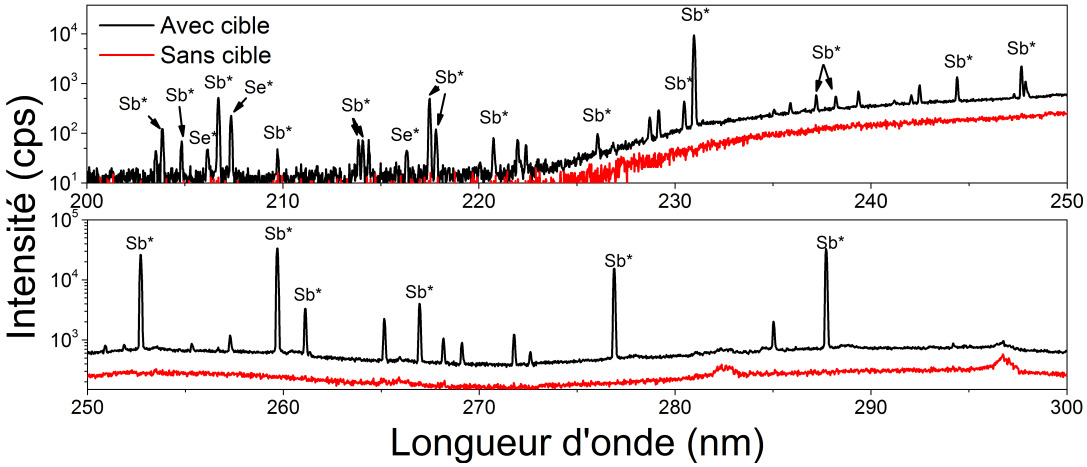


FIGURE 5.13 – Spectres d'émission optique en gravure du binaire Sb_2Se_3 en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/58/38) à 4 mTorr, 1000 W et 75 sccm.

La Fig.5.13 et le Tab.5.5 présentent les raies de l'antimoine et du sélénium, dont une majorité était inaccessible en plasma de SF_6 (Sec.3.3.1). En fait, nous avons trouvé peu de travaux d'identification des raies d'émission de l'antimoine, laissant possiblement des raies non identifiées [200, 201].

Au-delà de 300 nm, il est difficile d'identifier le sélénium ou l'antimoine, car les bandes vibrationnelles des C_xH_y sont contraignantes. Enfin, aucune raie Sb_2 (entre 840 et 730nm) ou SbSe (entre 277 et 222 nm) n'est détectée lors de nos mesures [150].

Sb*	
λ (nm)	Int. rel. (*10)
203,9	3,6
204,9	2,1
206,8	15,5
209,8	1,4
213,9	2,2
214,4	2,2
217,5	14,8
217,9	3,6
220,8	2,4
226,2	2,9
230,6	13,0

Sb*	
λ (nm)	Int. rel
231,1	27,8
237,3	1,7
238,3	1,6
244,5	4,0
247,8	6,6
252,8	78,2
259,8	100
261,2	9,9
267.0	12,1
276,9	46,1
287,7	98,3

Se*	
λ (nm)	Int. rel
206,2	6,6
207,4	31,8
216,4	6,4
241,3	64,4
254,7	100

Tableau 5.5 – Intensités relatives associées à la Fig.5.13.

5.4.2 Étude des ions

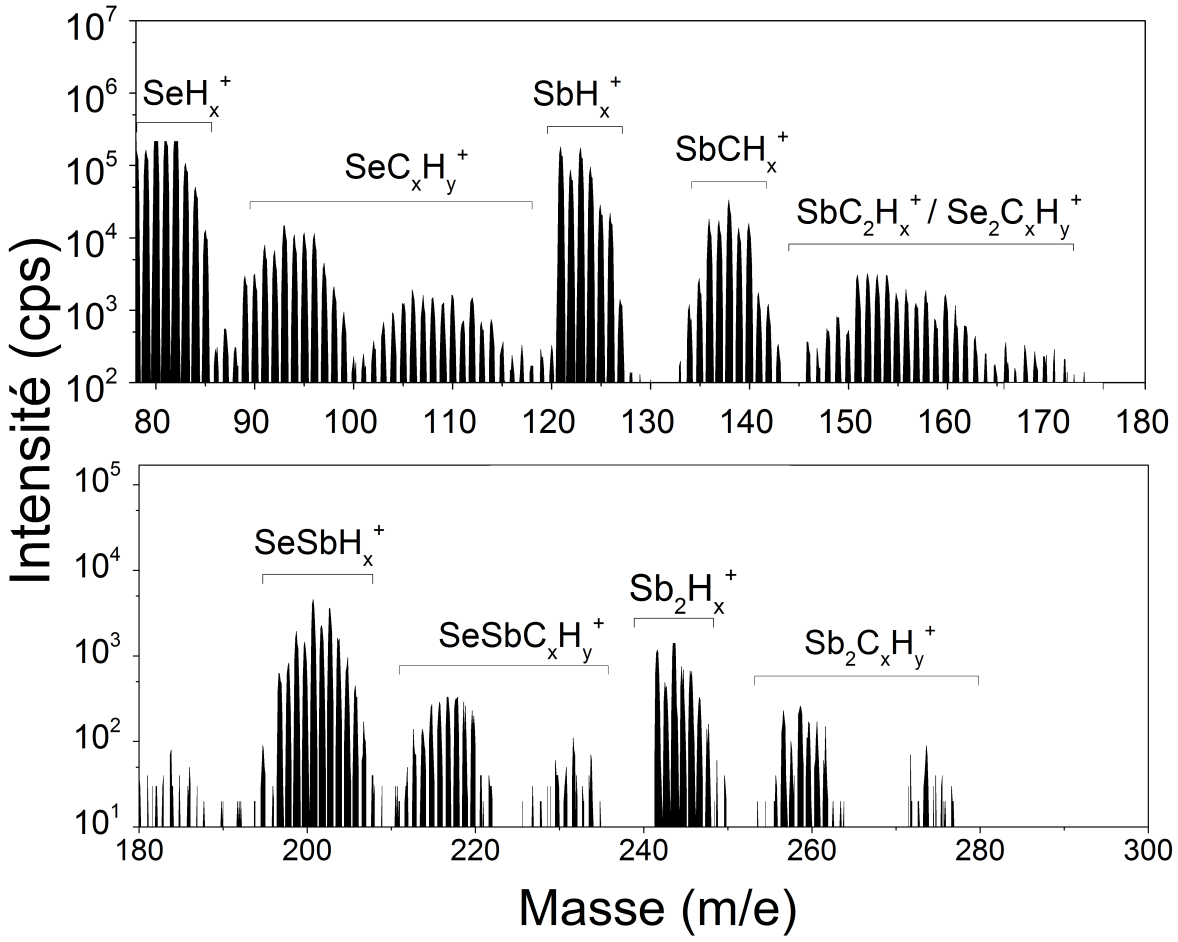


FIGURE 5.14 – Spectres d'ions positifs en gravure du binaire Sb_2Se_3 en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/48/48) à 5 mTorr, 700 W et 60 sccm.

Sur la Fig.5.14, les spectres d'ions positifs résultent des contributions des espèces $M_xH_y^+$ et $M_xC_yH_z^+$ (M=Sb, Se). De plus, des composés mixtes $SeSbC_xH_y^+$ sont observés (Fig.5.15 et Tab.5.6). Les importantes intensités relatives à 201 et 203 m/e sont dues aux abondances des isotopes ^{80}Se (49,61%), ^{121}Sb(57,21%) et ^{123}Sb(42,79%).

L'intensité relative du groupe SbSe est calculée à partir de l'abondance de chaque isotope, et le motif est comparé avec nos données expérimentales (Annexe E). Le groupe s'étend jusqu'à la masse 207, et ce résultat implique la présence de l'ion $SeSbH_2^+$. Le motif SeSb n'était pas observé dans le cas d'une gravure en SF_6, mais cela ne signifie pas pour autant qu'il est exclusif aux plasmas hydrogénés.

La cinétique de formation de l'ion $Se_2C_3H_x^+$ est négligeable, car le groupe devrait pouvoir être détectable à partir de la masse 189 avec l'ion $^{76}Se^{76}SeCH^+$. Il serait également peu pertinent d'observer une intensité relative plus élevée pour ce groupe alors que rien

n'est détecté pour le groupe $Se_2C_2H_x^+$.

Le Tab.5.6 récapitule les intensités relatives pour les masses les plus intenses à partir de chaque groupe d'ions. Quelles que soient les conditions (y compris en plasma de méthane pur), les hydrures sont les espèces les plus significatives. Selon les conditions plasmas, la masse 201 (groupe $SeSbH_y^+$) représente entre 4‰ et 3% de l'intensité de la masse 82.

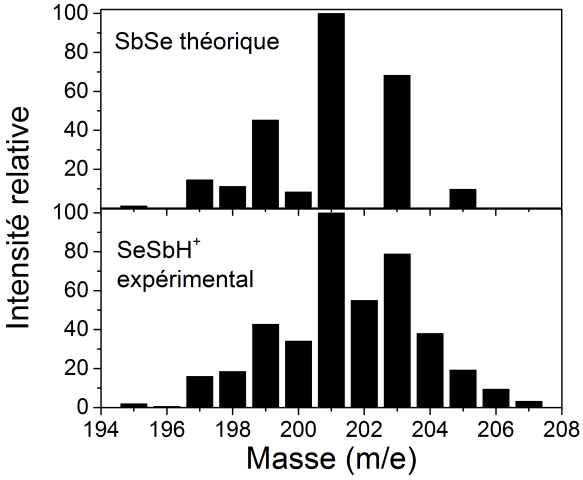


FIGURE 5.15 – Mise en évidence de l'ion $SbSeH_x^+$ en plasma de $CH_4/H_2/Ar$.

Masse (m/e)	Groupe	Intensité relative	Rapport d'intensité	
82	SeH_x^+	100		
93	$SeCH_x^+$	4,50		
110	$SeC_2H_x^+$	0,59		
121	SbH_x^+	55,06	$\frac{121}{123}$	1,03
123		53,60		
138	$SbCH_x^+$	10,99		
152	$SbC_2H_x^+$	0,99		
160	$Se_2H_x^+$	0,50		
201	$SeSbH_x^+$	1,41	$\frac{201}{203}$	1,28
203		1,10		
217	$SeSbCH_x^+$	0,12	$\frac{217}{219}$	1,38
219		0,09		

Tableau 5.6 – Intensités relatives et rapports d'intensité associés à la Fig.5.14.

5.5 Schéma réactionnel

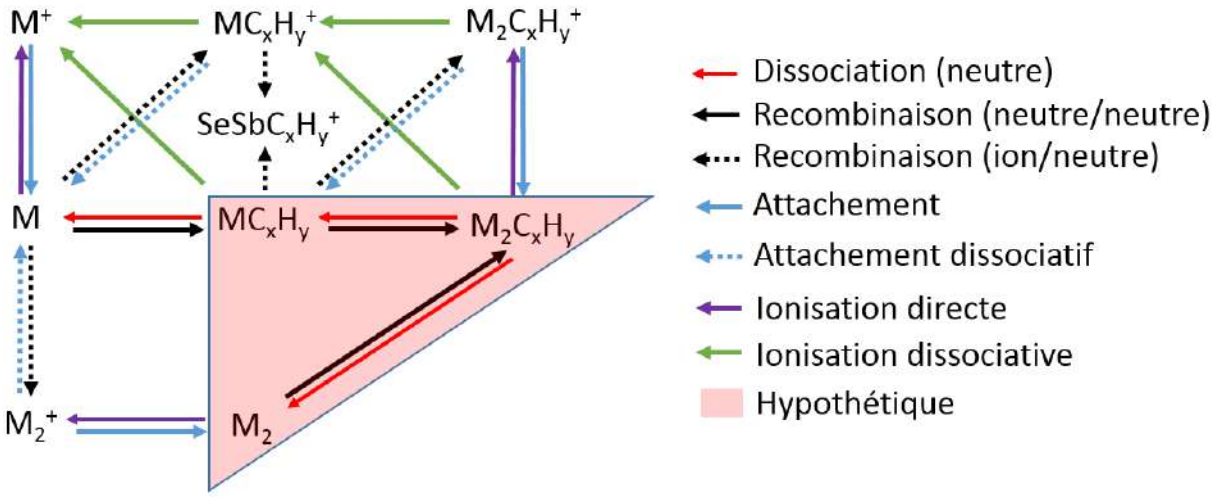


FIGURE 5.16 – Schéma réactionnel pour la formation des espèces $M_xC_yH_z$ (M=Ge, Sb, Se) en plasma de méthane.

Un schéma réactionnel est proposé en Fig.5.16. Dans celui-ci, la réaction de transfert de proton est pris en compte dans la recombinaison (ion/neutre) et le transfert de charge n'est pas explicité.

Hydrures

Plusieurs mécanismes mênent à la formation d'ions hydrures. Le premier repose sur l'ionisation des espèces stables (Eq.5.1a et Eq.5.1b). Ces derniers sont au stade d'hypothèse, car l'analyse par spectrométrie de masse ne fait ressortir que les ions. Les autres chemins réactionnels possibles seraient la recombinaison neutre/ion par recombinaison successive d'hydrure (Eq.5.1c), par transfert de proton (Eq.5.1d), ou la recombinaison hydrure/hydrure (Eq5.1e).

$$e^- + \mathrm{M}_x\mathrm{H}_y \rightarrow 2e^- + \mathrm{M}_x\mathrm{H}^+_{y-1} + \mathrm{H} \tag{5.1a}$$

$$e^- + \mathrm{M}_x\mathrm{H}_y \rightarrow 2e^- + \mathrm{M}_x\mathrm{H}^+_{y} \tag{5.1b}$$

$$\mathrm{M_x}^+ + Y\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{M}_x\mathrm{H}^+_{y} \tag{5.1c}$$

$$\mathrm{M_x} + \mathrm{H}^+_{y} \rightarrow \mathrm{M}_x\mathrm{H}^+_{y} \tag{5.1d}$$

$$\mathrm{M}_{x1}\mathrm{H}_{y1} + \mathrm{M}_{x2}\mathrm{H}^+_{y2} \rightarrow \mathrm{M}_{x1+x2}\mathrm{H}^+_{y1+y2} \tag{5.1e}$$

La présence d'argon augmente considérablement le nombre de réactions possibles. Ainsi, des réactions de transfert de charge peuvent avoir lieu entre les ions Ar^+ et les

produits de gravure (Eq.5.2a). La collision entre un ion et un neutre peut également produire des fragments (Eq.5.2b et Eq.5.2c).

$$\mathrm{Ar}^+ + \mathrm{M}_x\mathrm{H}_y \rightarrow \mathrm{Ar} + \mathrm{M}_x\mathrm{H}_y^+ \tag{5.2a}$$

$$\mathrm{Ar}^+ + \mathrm{M}_x\mathrm{H}_y \rightarrow \mathrm{Ar} + \mathrm{M}_x + \mathrm{H} + \mathrm{H}_{y-1}^+ \tag{5.2b}$$

$$\mathrm{Ar}^+ + \mathrm{M}_x\mathrm{H}_y \rightarrow \mathrm{Ar} + \mathrm{M}^+ + \mathrm{M}_{x-1}\mathrm{H}_y \tag{5.2c}$$

La formation d'ions hydrures provient aussi de l'ionisation dissociative d'espèces plus lourdes telles que les méthyles (Eq.5.3). Les publications, présentant des spectres de fragmentation de méthyles, observent systématiquement les hydrures.

$$e^- + \mathrm{M}_x\mathrm{C}_y\mathrm{H}_z \rightarrow 2e^- + \mathrm{M}_x\mathrm{H}_{z-1}^+ + \mathrm{C}_y\mathrm{H} \tag{5.3}$$

Methyles

La formation des ions méthyles repose principalement sur la méthylisation successive, la recombinaison (Eq.5.4a) et le transfert de charge avec un ion (Eq.5.4b). Il peut également y avoir une dissociation suite à la collision entre un ion Ar^+ et un méthyle (Eq.5.4c, Eq.5.4d et Eq.5.4e).

$$\mathrm{M}_{x1}\mathrm{C}_{y1}\mathrm{H}_{z1} + \mathrm{M}_{x2}\mathrm{C}_{y2}\mathrm{H}_{z2}^+ \rightarrow M_{x1+x2}\mathrm{C}_{y1+y2}\mathrm{H}_{z1+z2}^+ \tag{5.4a}$$

$$\mathrm{Ar}^+ + \mathrm{M}_x\mathrm{C}_y\mathrm{H}_z \rightarrow \mathrm{Ar} + \mathrm{M}_x\mathrm{C}_y\mathrm{H}_z^+ \tag{5.4b}$$

$$\mathrm{Ar}^+ + \mathrm{M}_x\mathrm{C}_y\mathrm{H}_z \rightarrow \mathrm{Ar} + \mathrm{M} + \mathrm{M}_{x-1}\mathrm{C}_y\mathrm{H}_z^+ \tag{5.4c}$$

$$\mathrm{Ar}^+ + \mathrm{M}_x\mathrm{C}_y\mathrm{H}_z \rightarrow \mathrm{Ar} + \mathrm{C} + \mathrm{M}_x\mathrm{C}_{y-1}\mathrm{H}_z^+ \tag{5.4d}$$

$$\mathrm{Ar}^+ + \mathrm{M}_x\mathrm{C}_y\mathrm{H}_z \rightarrow \mathrm{Ar} + \mathrm{H} + \mathrm{M}_x\mathrm{C}_y\mathrm{H}_{z-1}^+ \tag{5.4e}$$

5.6 Conclusion

En analyse XPS *in situ*, la décomposition des spectres du verre $GeSe_2$ suggère qu'il y a une modification de la structure en surface et plus particulièrement une formation des liens homopolaires Ge_2-C ou Ge_2-Se. Il est possible que ces produits ne soient pas volatils, ce qui justifierait leur absence en spectrométrie de masse. Pour le binaire Sb_2Se_3, il est impossible de distinguer les produits SbC_x de la structure initiale $SbSe_{3/2}$ en raison d'une superposition des états. Les décompositions de la région C 1s soulèvent un premier problème pour l'analyse du ternaire : la non distinction des pics C-Ge, C-Sb et de l'Auger du sélénium.

Les produits volatils ont été identifiés individuellement à partir des éléments purs, pour éviter toute superposition entre des groupes d'ions provenant de deux éléments différents. Cependant, la superposition entre les isotopes d'un même élément reste contraignant pour l'interprétation (ex : $^{74}Ge^+$ et $^{72}GeH_2^+$.) et n'a pas permis une décomposition des groupes d'ions.

Pour le verre $GeSe_2$, la superposition des isotopes du germanium et du sélénium est un réel problème, générant un spectre continu entre les masses 70 et 120. De plus, il est impossible de confirmer la formation des ions $SeGeCH_y^+$, car ces derniers seraient superposés aux ions Ge_2^+ et Se_2^+. Pour le binaire Sb_2Se_3, nous avons mis en évidence la formation de produits mixtes $SeSbC_xH_y^+$, résultant des phénomènes de recombinaison. Cependant, l'identification de ces groupes d'ions reste délicat, notamment à cause de l'hydrure $SeSbH^+$.

La spectroscopie d'émission optique a été peu pertinente sur le verre $GeSe_2$. À l'opposé, la gravure du binaire Sb_2Se_3 a donné un spectre très riche dans l'ultraviolet où une multitude de raies d'émission de l'antimoine ont été clairement explicitées. Cependant, quelques raies restent non identifiées.

Chapitre 6

Interaction plasma/verre en plasma à base de méthane

Bien que le méthane contribue largement à l'effet de serre (naturel et anthropologique), il reste bien moins néfaste que les halogènes. Contrairement à ces derniers, il absorbe moins de chaleur au cours de sa durée de vie.

Dans le traitement de surface, l'utilisation d'un plasma à base de méthane permet *en pratique* de former des hydrures et des méthyles (Sec.5.2), et ainsi de limiter les résidus générés par la gravure. En y ajoutant de l'argon et/ou l'hydrogène, cette dernière chimie accorde une plus grande fenêtre d'optimisation que les plasmas à base d'halogènes. En contrepartie, ce mélange est généralement associé à une source de dépôt.

La caractérisation d'un plasma de $CH_4/H_2/Ar$, *dans nos conditions de gravure (basses pressions/hautes puissances)*, est rarement entreprise. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous chercherons à étudier la chimie du plasma. Pour cela, nous combinerons la spectroscopie d'émission optique et la spectrométrie de masse, et nous suivrons plus particulièrement les intensités des espèces CH_x et des hydrures H_x.

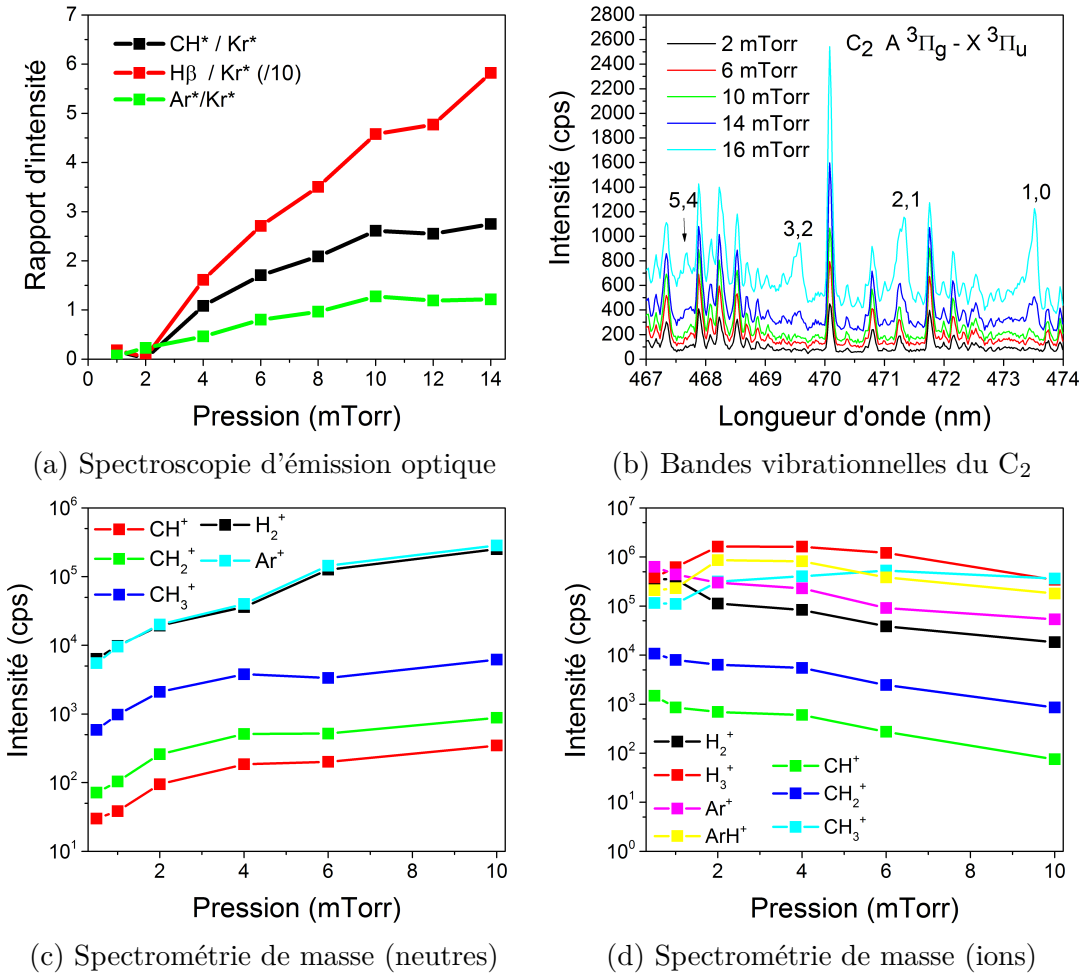
Dans une seconde partie, nous identifierons les liaisons carbonées à la surface du matériau par analyse XPS *in situ*. Ces résultats seront comparés avec ceux obtenus lors de la gravure du verre $GeSe_2$ et du binaire Sb_2Se_3. L'objectif est de comprendre au mieux la formation des espèces $M_xC_yH_z$ (M=Ge, Sb et Se) que ce soit dans le plasma ou à la surface du matériau.

Enfin, la troisième partie liera l'ensemble des caractérisations afin de faire le lien entre les mécanismes de gravure, l'état de surface et les signaux des produits. L'objectif recherché est de proposer un protocole expérimental pour de futures études.

6.1 Physico-chimie d'un plasma de $CH_4/H_2/Ar$

Dans un plasma de méthane, chaque espèce C_xH_y (ou $C_xH_y^+$) provient de diverses réactions. Celles-ci sont nombreuses et peuvent être retrouvées dans la littérature [202]. La même remarque peut être faite concernant les réactions issues de l'hydrogène atomique et de l'hydrogène moléculaire [203]. L'argon ajoute beaucoup plus de chemins réactionnels possibles menant à la formation ou à la disparition d'une espèce, par exemple à travers les phénomènes de transfert de charge ou d'excitation par "quenching". Seule une partie des réactions possibles d'un plasma de $CH_4/H_2/Ar$ sera progressivement posée le long de cette section.

6.1.1 Effets de la pression



(a) Spectroscopie d'émission optique

(b) Bandes vibrationnelles du C_2

(c) Spectrométrie de masse (neutres)

(d) Spectrométrie de masse (ions)

FIGURE 6.1 – Caractérisations plasmas en fonction de la pression en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/58/38) à 1100 W, 3 mTorr et 75 sccm.

Pour des conditions proches de nos conditions de gravure (1000 W en $CH_4/H_2/Ar$ (8.5,

47.5 et 5 sccm)), A. Pageau justifie un gain de la densité électronique avec la pression, par l'augmentation des collisions [204]. Or, l'intensité d'une raie d'émission est fonction de la densité de l'espèce à l'état excité, de la densité électronique et de sa section efficace d'excitation. Une augmentation de pression totale s'accompagnerait ainsi d'une plus grande concentration d'espèces excitées dans le plasma (Fig.6.1a). Ce résultat est à prendre avec précaution en raison de l'excitation des atomes/molécules par les collisions neutres/neutres (Eq.6.1a) et par l'attachement dissociatif (Eq.6.1b).

$$Ar^* + H_2 \rightarrow H + H^* \tag{6.1a}$$

$$e^- + C_xH_y^+ \rightarrow C_xH_{y-1} + H^* \tag{6.1b}$$

Les bandes vibrationnelles du C_2 sont visibles à partir de 14 mTorr (Fig.6.1b), signifiant que le procédé *se dirige* vers un régime de dépôt. Cette espèce serait le résultat d'une dissociation des méthyles C_2H_y formés à travers des mécanismes de recombinaison (Eq.6.2a). Ils subiraient ensuite des processus de déshydrogénation (Eq.6.2b et Eq.6.2c) [205] ou de dissociation par impact électronique (Eq.6.2d).

$$CH_{x1} + CH_{x2} \rightarrow C_2H_{x1+x2} \tag{6.2a}$$

$$H + C_2H_2 \rightarrow H_2 + C_2H \tag{6.2b}$$

$$H + C_2H \rightarrow H_2 + C_2 \tag{6.2c}$$

$$e^- + C_2H \rightarrow e^- + H + C_2 \tag{6.2d}$$

Augmenter la pression totale revient à augmenter la pression partielle de chaque gaz injecté. Cependant, nous pouvons nous questionner sur la dépendance de la pression sur le taux de dissociation du CH_4. Zhang *et al.* montrent que la pression a peu d'effet sur le taux de dissociation du méthane pour une gamme de pression allant de 150 à 900 mTorr [206]. À l'opposé, Dekempeneer *et al.* observent que le taux de dissociation augmente avec la pression de 10 mTorr à 150 mTorr [207]. Sur notre réacteur, le taux de dissociation du méthane augmente avec la pression en plasma de CH_4/CHF_3 (25/75) [208].

Ici, nous observons un maximum de l'intensité totale des ions à 4 mTorr (Fig.6.1d). Beaucoup de paramètres rentrent en jeu tels que les pertes en surface à basse pression et les pertes dans le volume à hautes pressions (transfert de charge, attachement). Compte tenu des différents processus collisionnels, il est envisageable que l'énergie nette d'une paire électron/ion augmente avec la pression.

Nous remarquons une augmentation de l'intensité pour l'ion CH_3^+. Cette variation d'intensité ne peut pas être clairement expliquée en raison de la multitude de réaction possible quant à la formation de cet ion. Parmi celles-ci, nous retiendrons l'ionisation

dissociative (Eq.6.3a), l'ionisation directe (Eq.6.3b), le transfert de proton (Eq.6.3c et Eq.6.3d), le transfert de charge (Eq.6.3e).

$$e^- + CH_4 \rightarrow H + CH_3^+ \tag{6.3a}$$
$$e^- + CH_3 \rightarrow H + CH_3^+ \tag{6.3b}$$
$$H^+ + CH_2 \rightarrow CH_3^+ \tag{6.3c}$$
$$H_2^+ + CH_2 \rightarrow H + CH_3^+ \tag{6.3d}$$
$$Ar^+ + CH_3 \rightarrow Ar + CH_3^+ \tag{6.3e}$$

Une même constatation peut être faite pour l'ion H_3^+ dont l'intensité présente un maximum à 2 mTorr. *L'étude de l'ion H_3^+ est en réalité tout un domaine de recherche. Sa détection remonte à 1911 [209]. Mais c'est seulement depuis les années 1970 qu'un certain engouement est né autour de cet ion. Il est identifié comme l'ion moléculaire le plus abondant de l'univers [210, 211].* Systématiquement quel que soit le plasma, le chemin de production de cet ion est associée au transfert de proton (Eq.6.4a et Eq.6.4b).

Quant à la destruction de l'ion H_3^+, *dans un réacteur*, le chemin réactionnel dominant serait la réaction avec les parois (Eq.6.4c) [212]. À très basses pressions, la formation de l'ion serait significativement limitée par le flux d'hydrogène moléculaire.

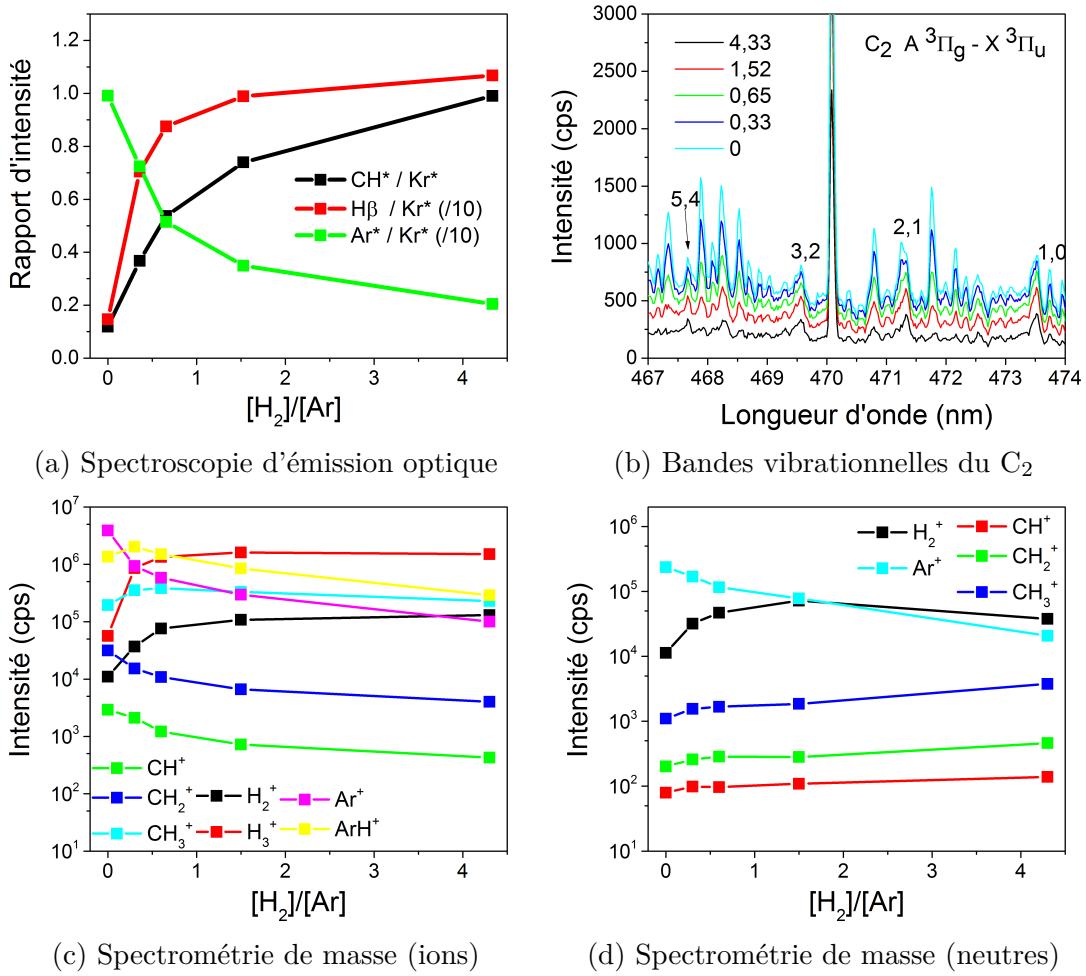
$$ArH^+ + H_2 \rightarrow Ar + H_3^+ \tag{6.4a}$$
$$H_2^+ + H_2 \rightarrow H + H_3^+ \tag{6.4b}$$
$$H_3^+ + parois \rightarrow H + H_2 \tag{6.4c}$$

6.1.2 Effets du rapport H_2/Ar (CH_4 fixé)

En plasma de CH_4/Ar $\left(\frac{[H_2]}{[Ar]}=0\right)$, l'intensité de la raie Hβ provient de la dissociation et de l'excitation du méthane (Fig.6.1a). Il y a également peu de CH* et les bandes vibrationnelles du C_2 sont indétectables.

À $\frac{[H_2]}{[Ar]}$=4,33, le plasma génère un maximum d'hydrogène et d'espèces neutres réactives C_xH_y. De plus, les bandes vibrationnelles du C_2 sont clairement définies pour cette condition (Fig.6.2b). Ce résultat confirme qu'augmenter la pression partielle de H_2 favorise la formation des espèces méthyles lourdes (Eq.6.2a et Eq.6.2c). Ces dernières sont, par la suite, dissociées ou ils subissent des processus de déshydrogénation.

La physico-chimie du plasma est radicalement modifiée passant d'un plasma contenant majoritairement des ions Ar^+ à un plasma contenant des ions H_x^+ (x=1-3) et ArH^+ (Fig.6.2c). Des études sur les plasmas H_2/Ar montrent que l'ion majoritaire est l'ion H_3^+ à partir d'une certaine proportion d'hydrogène, à 10% d'H_2 pour 60 mTorr, 15% d'H_2



(a) Spectroscopie d'émission optique

(b) Bandes vibrationnelles du C_2

(c) Spectrométrie de masse (ions)

(d) Spectrométrie de masse (neutres)

FIGURE 6.2 – Caractérisations plasmas en fonction du rapport $[H_2]/[Ar]$ en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/x/y) à 1100 W, 3 mTorr et entre 30 (4/0/96) et 90 sccm (4/78/18).

pour 20 mTorr (ICP) et à 30% pour 37 mTorr (CCP) [213, 214]. Dans notre plasma, une transition $I(H_3^+)>I(ArH^+)$ s'observe à $\frac{[H_2]}{[Ar]}$=0,65 (=38% d'H_2) pour notre condition à 3 mTorr. Cette valeur serait décalée si nous parlions en terme de densité et non d'intensité. Nous remarquons aussi une transition $I(ArH^+)>I(Ar^+)$ pour $\frac{[H_2]}{[Ar]}$=0,33. *En tenant compte de la dissociation du méthane et de la recombinaison H^+/Ar, il est cohérent d'observer l'ion ArH^+ en plasma de CH_4/Ar.*

Nous avons spécifié les chemins réactionnels plausibles pour l'ion H_3^+. Nous l'observons également pour un rapport $\frac{[H_2]}{[Ar]}$=0. Pour ce point, la formation directe de l'ion H_3^+, à partir de la collision Ar^*/CH_4 ou e^-/CH_4, serait une réaction nécessitant plus d'énergie que l'Eq.6.4b. Zivilopulo *et al.* propose un schéma réactionnel basé sur la dissociation du CH_4 et sur le transfert de proton [215].

Sur la Fig.6.2c, l'intensité de l'ion Ar^+ ne décroît pas uniquement avec la densité d'argon neutre injecté. En effet, cet ion possède plusieurs mécanismes de perte qui affectent

plus globalement la physico-chimie du plasma, notamment par la production de l'ion ArH^+ et le transfert de charge entre l'Ar^+ et une espèce neutre.

À une haute proportion de H_2, il est intéressant d'observer une stabilisation de l'ion H_2^+. Son intensité est affectée par les réactions suivantes [216] :

- Des transferts de charge entre l'ion Ar^+ (ou l'ion H^+) et le neutre H_2^+.

$$Ar^+ + H_2 \rightarrow Ar + H_2^+ \tag{6.5a}$$
$$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_2 + H_2^+ \tag{6.5b}$$

- De la recombinaison électronique. Ce qui est d'autant plus valable pour de basses valeurs du rapport $\frac{[H_2]}{[Ar]}$ où la densité électronique est la plus élevée [213, 214].

$$H_2^+ + e^- \rightarrow H + H \tag{6.6}$$

- De la dissociation et de la formation de l'ion H_3^+ (Fig.6.2c) par transfert de charge ou par transfert de proton.

$$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H \tag{6.7a}$$
$$H_3^+ + Ar \rightarrow H_2^+ + H + Ar \tag{6.7b}$$
$$H_3^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H + H_2 \tag{6.7c}$$

- De l'ionisation directe.

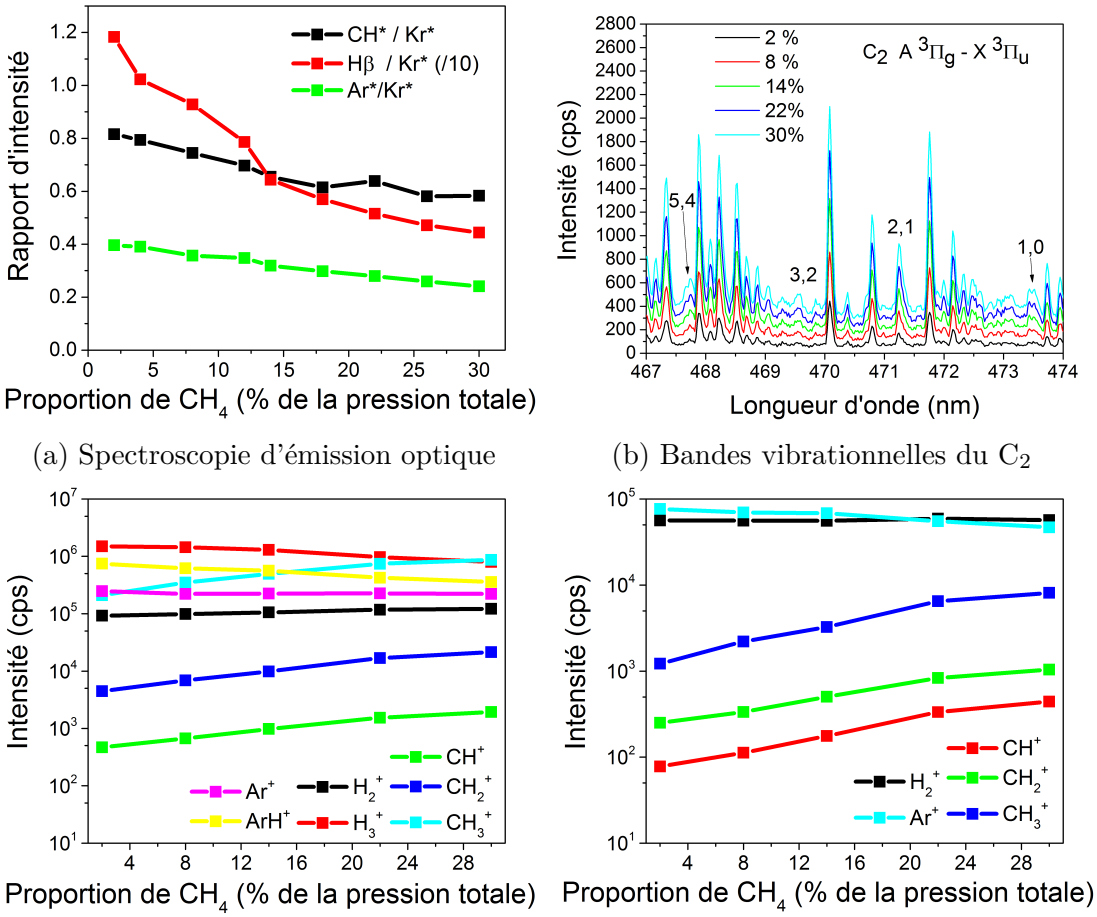
$$H_2 + e^- \rightarrow H_2^+ + 2e^- \tag{6.8}$$

En raison des réactions précédentes, la stabilisation des intensités des ions H_2^+ et H_3^+ viendrait essentiellement de l'hydrogène moléculaire. La dissociation de l'hydrogène moléculaire tend à être de moins en moins efficace lorsque sa pression partielle croît (Fig.6.2d). La raison serait que le "quenching" Ar^*/H_2 jouerait un rôle non négligeable dans la formation de l'hydrogène atomique [213].

6.1.3 Effets de la proportion de CH_4 (rapport H_2/Ar fixé)

La Fig.6.3a montre une baisse du rapport $H\beta$/Kr*. Ce résultat serait cohérent pour expliquer la perte sur les parois et la formation de l'hydrogène moléculaire. Cependant, la baisse du rapport CH*/Kr* met en doute l'interprétation. Les bandes vibrationnelles du C_2 sont visibles pour toutes les proportions de CH_4 avec de faibles variations entre chaque condition successive (Fig.6.3b).

Sur la Fig.6.3c, il y a une nette augmentation des intensités des ions CH_x^+ avec la pression partielle de CH_4. Le méthane produirait de l'hydrogène par dissociation, expliquant



(a) Spectroscopie d'émission optique

(b) Bandes vibrationnelles du C_2

(c) Spectrométrie de masse (ions)

(d) Spectrométrie de masse (neutres)

FIGURE 6.3 – Caractérisations plasmas en $CH_4/H_2/Ar$ (x/y/z) à 1100 W, 3 mTorr et entre 76 et 65 sccm.

la faible variation de l'ion H_2^+.

$$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3 \tag{6.9a}$$

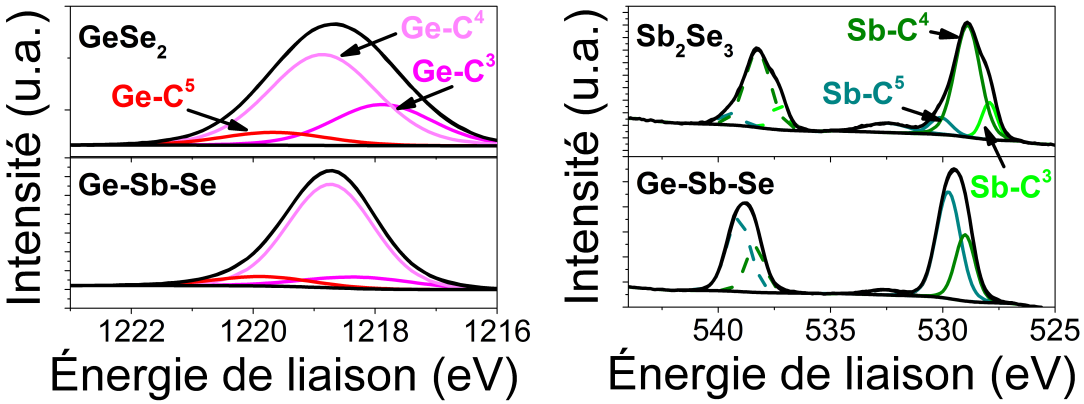
$$H_3^+ + Ar \rightarrow H_2 + H + Ar^+ \tag{6.9b}$$

$$H + H(parois) \rightarrow H_2 \tag{6.9c}$$

La substitution de l'hydrogène et de l'argon par du méthane réduit les pressions partielles injectées de l'argon et de l'hydrogène. En analyse de neutres, l'intensité de l'ion H_2^+ baisse très légèrement sur la gamme de conditions étudiées (Fig.6.3d). Ceci s'explique principalement par la formation de la molécule H_2 par les mécanismes de recombinaison neutre/neutre dans le plasma (Eq.6.9a) [205], par la dissociation de l'ion H_3^+ (Eq.6.9b) et par la recombinaison de l'hydrogène sur les parois (Eq.6.9c).

6.2 Analyse XPS *in situ* après gravure en $CH_4/H_2/Ar$

6.2.1 Décompositions des régions



(a) Ge 2p (b) Sb 3d

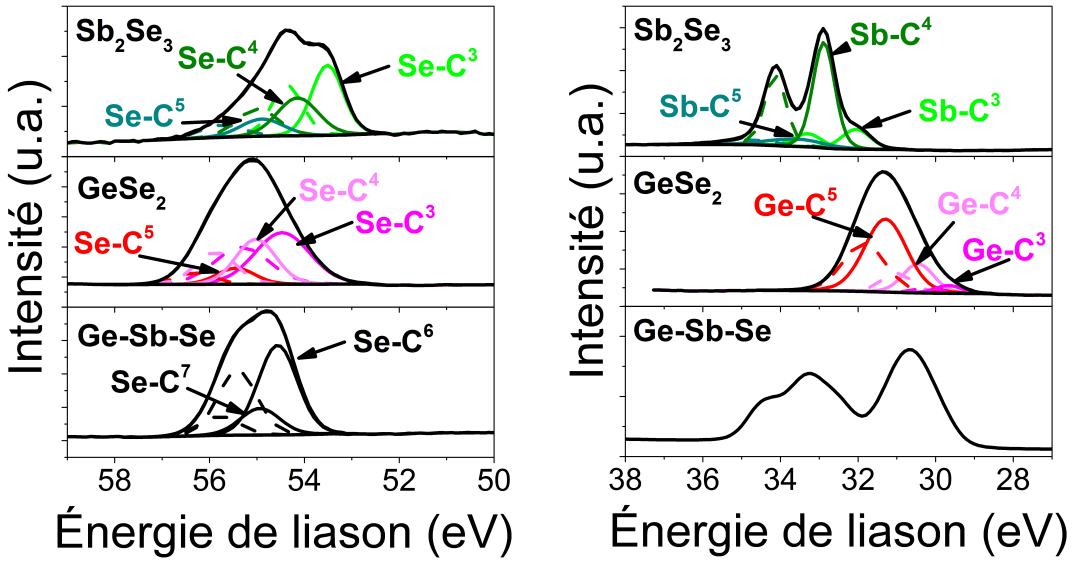
FIGURE 6.4 – Spectres XPS *in situ* lors de la gravure du $GeSe_2$, Sb_2Se_3 et Ge-Sb-Se (Se-4) en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/58/38) à 700 W, 3 mTorr, -150 V_{bias} et 75 sccm.

En comparaison avec un verre $GeSe_2$, la proportion de liaison homopolaire Ge-Ge (pic Ge-C^3), sur le verre Ge-Sb-Se, est réduite (Fig.6.4a). En effet, la formation de ce type de liaison est favorisée dans le verre $GeSe_2$ à cause de sa proportion théorique initiale (33%). Pour le ternaire, une plus faible proportion (20%) semble limiter sa formation, mais cette composante reste nécessaire pour la décomposition.

Pour le ternaire, la décomposition de la région Sb 3d ne requiert pas la composante Sb-C^3 (Fig.6.4b). Ce pic n'est pas observable en plasma d'argon pur (non montré). Ce résultat signifie que le pic Sb-C^3 est caractéristique du binaire Sb_2Se_3 et de l'antimoine pur (Sec.5.1.2). Autrement dit, nous ne considérons pas la liaison homopolaire Sb-Sb dans notre verre Ge-Sb-Se.

Sur la région Se 3d, montrée en Fig.6.5a, nous observons une forme bien définie pour le ternaire Ge-Sb-Se contrairement aux binaires dont les formes générales sont évasées. Le pic Se-C^3 est lié au pic Sb-C^3, car ils caractérisent respectivement les liaisons Sb_2-Se et Sb-Sb. Par conséquent, pour le ternaire, l'absence de l'un implique celle de l'autre.

La Fig.6.5b expose une superposition des régions Sb 4d et Ge 3d. Une quantification à partir de cette région induirait une erreur, notamment, car les pics Ge-C^5 et Sb-C^3 ne sont pas distincts.



(a) Se 3d (b) Sb 4d/Ge 3d

FIGURE 6.5 – Spectres XPS *in situ* lors de la gravure du $GeSe_2$, Sb_2Se_3 et Ge-Sb-Se (Se-4) en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/58/38) à 700 W, 3 mTorr, -150 V_{bias} et 75 sccm.

6.2.2 Limite de l'analyse XPS

Nous avons exposé, lors de l'analyse *in situ* des binaires $GeSe_2$ et Sb_2Se_3, qu'un Auger du sélénium est superposé au pic C-Ge (Sec 5.1.1 - Fig.5.2a) et C-Sb (Sec 5.1.2 - Fig.5.4a).

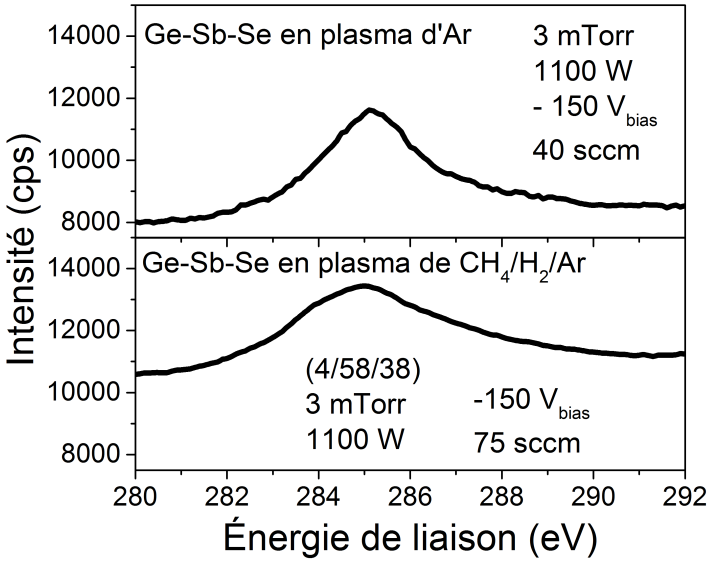


FIGURE 6.6 – Spectres de région C 1s après gravure en plasma d'argon et de $CH_4/H_2/Ar$.

La Fig.6.6 présente des spectres de région C 1s du verre Ge-Sb-Se après gravure en argon pur et en méthane. Le premier procédé permet de graver la couche d'oxyde et

de carbone issue de la contamination de l'air. Le second cas devrait faire remarquer les liaisons carbones. Le problème est clairement explicité en comparant les deux spectres : il est impossible de discerner le carbone issu de la gravure et l'Auger du sélénium.

Pour la suite de ce chapitre, nous parlerons de quantification relative lorsque les éléments Ge, Sb et Se sont comparés entre eux. Cette quantification est évidemment faussée par l'absence de carbone et doit être interprétée avec prudence. Pour la quantification sur le spectromètre SPECS, nous utilisons les facteurs de sensibilité listés dans le Tab.2.9 (Sec.2.6.6).

6.2.3 Variation relative de la proportion de carbone

Il est possible de déterminer l'effet du plasma sur la composition à la surface d'un échantillon de germanium pur. La gravure simultanée d'un échantillon de germanium et du ternaire Ge-Sb-Se permet d'avoir une première information sur la capacité qu'à le plasma à déposer ou créer une couche carbonée. Nous avons pu voir que la structure du germanium, en surface des matériaux, est sensible à un plasma de méthane.

Pour la décomposition de la région C 1s, nous considérons trois composantes (Fig.6.7). Une première décrit la liaison C-Ge. Compte tenu de l'électronégativité du germanium, celle-ci est placée à de plus basse énergie de liaison que la seconde composante : la liaison C-C/C-H. La troisième est assimilée à la contamination C-F (système de transfert) et C-O ($P_{résiduelle}$<1%P_{totale}).

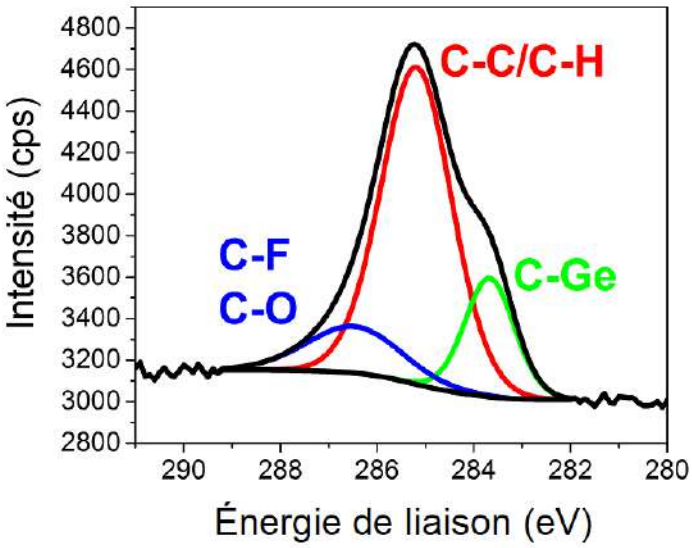


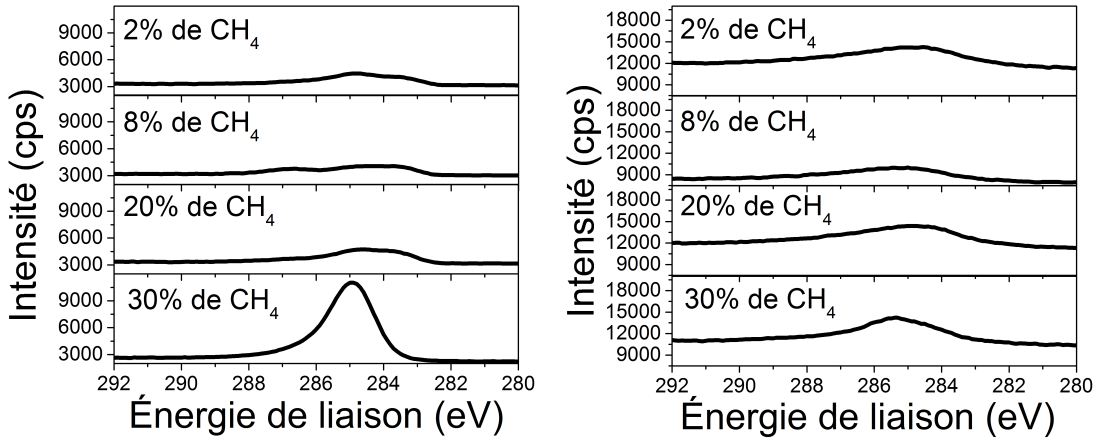
FIGURE 6.7 – Exemple de décomposition de la région C 1s après gravure en plasma $CH_4/H_2/Ar$ pour un échantillon de germanium pur.

La Fig.6.8 compare la région C 1s pour l'analyse *in situ* du germanium et du ternaire

en fonction de la proportion de méthane dans le plasma. Cette expérience met en évidence un dépôt de carbone à 30% de CH_4 pour le germanium, mais pas pour le ternaire Ge-Sb-Se. L'expérience sera étendue pour trois autres paramètres : la pression, le rapport $[H_2]/[Ar]$ et la polarisation.

Gardons en mémoire que le ternaire possède une proportion de germanium théorique d'environ 20% et que le coefficient de fixation des méthyles et de l'hydrogène atomique sur le ternaire est différent de celui du germanium pur.

Pour la suite de ce chapitre, nous chercherons à évaluer les variations des aires des pics régions Ge 2p et C 1s, et d'autre part, les aires relatives des liaisons C-Ge et C-C/C-H.

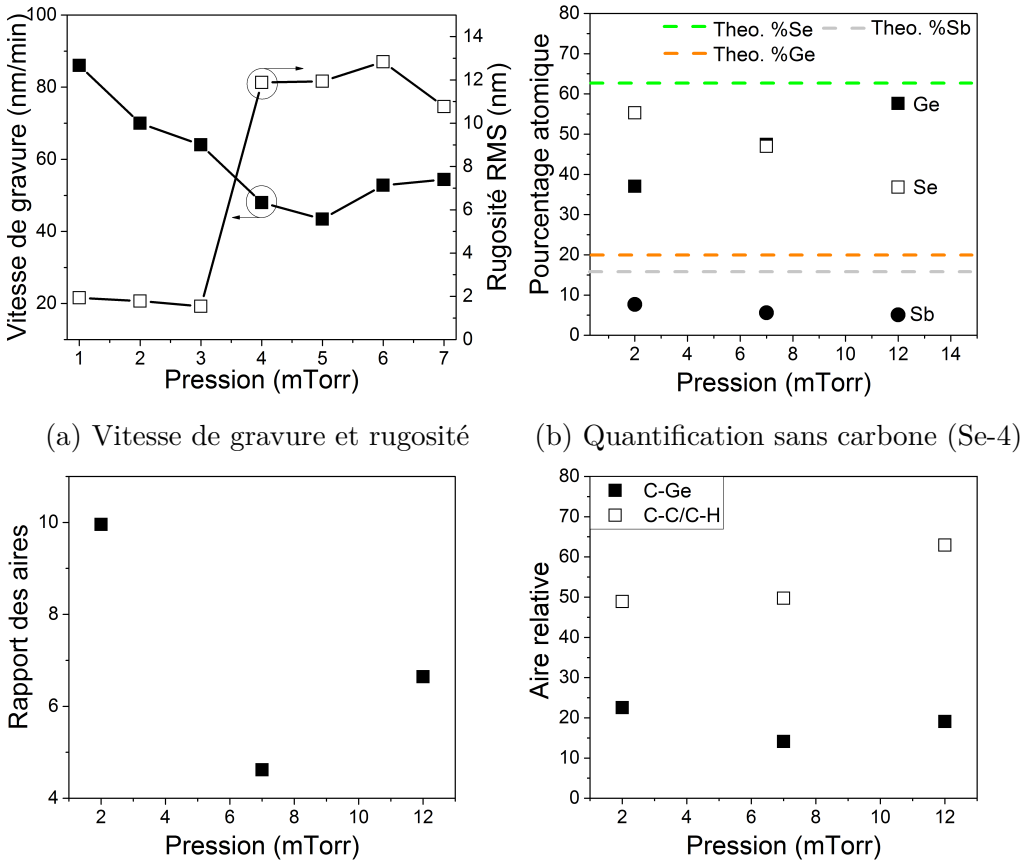


(a) Germanium pur (b) Ge-Sb-Se (Se-4)

FIGURE 6.8 – Spectres de la région C 1s en fonction de la proportion de CH_4 en $CH_4/H_2/Ar$ (x/y/z) à 1100 W, 3 mTorr, entre 76 et 65 sccm et -150V_{bias}.

6.3 Caractéristiques et produits de gravure

6.3.1 Effets de la pression



(a) Vitesse de gravure et rugosité

(b) Quantification sans carbone (Se-4)

(c) Aire (Ge 2p)/Aire (C 1s) (Ge pur)

(d) Aire relative (région C1s - Ge pur)

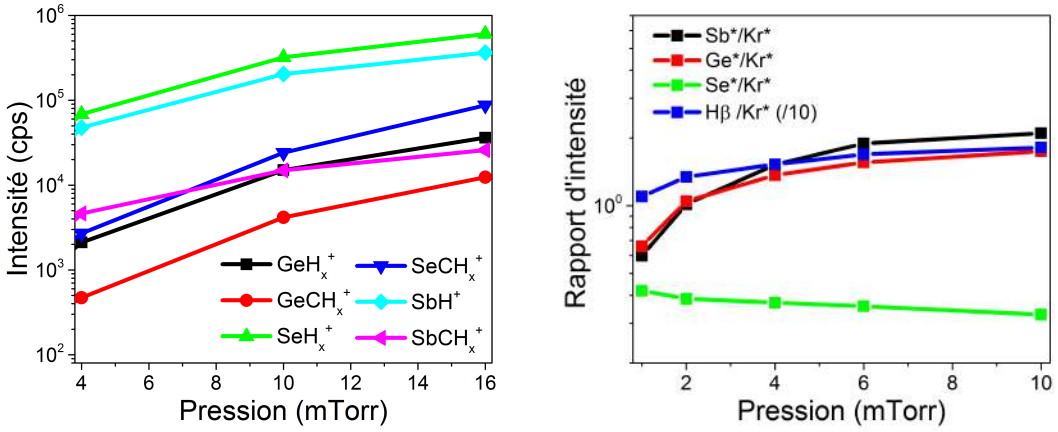
FIGURE 6.9 – a) Caractéristiques de gravure ; b) c) d) analyses XPS *in situ* en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (4/58/38) à 1100 W, -150 V et 75 sccm.

À hautes pressions, les molécules C_xH_y induisent inéluctablement une réduction de la vitesse de gravure (Fig.6.9a). Sur les parois du réacteur, ces particules se déposent continuellement sans pour autant être gravées efficacement, car le flux d'ions total est significativement abaissé, et parce que les ions n'ont pas une énergie suffisante pour graver le carbone. Les procédés à hautes pressions sont contraignants, car ils nécessitent une procédure de nettoyage relativement longue.

Avec l'augmentation de pression, les radicaux C_xH_y sont favorisés au détriment des ions $C_xH_y^+$. Le procédé dépose davantage ce qui induit une surface rugueuse (Fig.6.9a). La sélectivité du germanium par rapport au sélénium serait altérée par les espèces CH_x et par l'hydrogène atomique qui sont responsables de la gravure chimique (Fig.6.9b).

Pour un échantillon de germanium pur, la proportion de carbone est la plus importante à 7 mTorr. Mais quelle que soit la pression, il n'y a pas de dépôt conséquent à la surface,

auquel cas, le rapport des aires serait proche de 0 (Fig.6.9c). La composante C-C de la région C 1s reste constante jusqu'à 7 mTorr, l'augmentation à 12 mTorr concorde avec l'observation des bandes vibrationnelles C_2 (Fig.6.14d).



(a) Spectrométrie de masse (Se-4) (b) Spectroscopie d'émission optique (Se-4)

FIGURE 6.10 – Signaux des produits en fonction de la pression en $CH_4/H_2/Ar$ (4/58/38) à 1100 W, -150 V et 75 sccm.

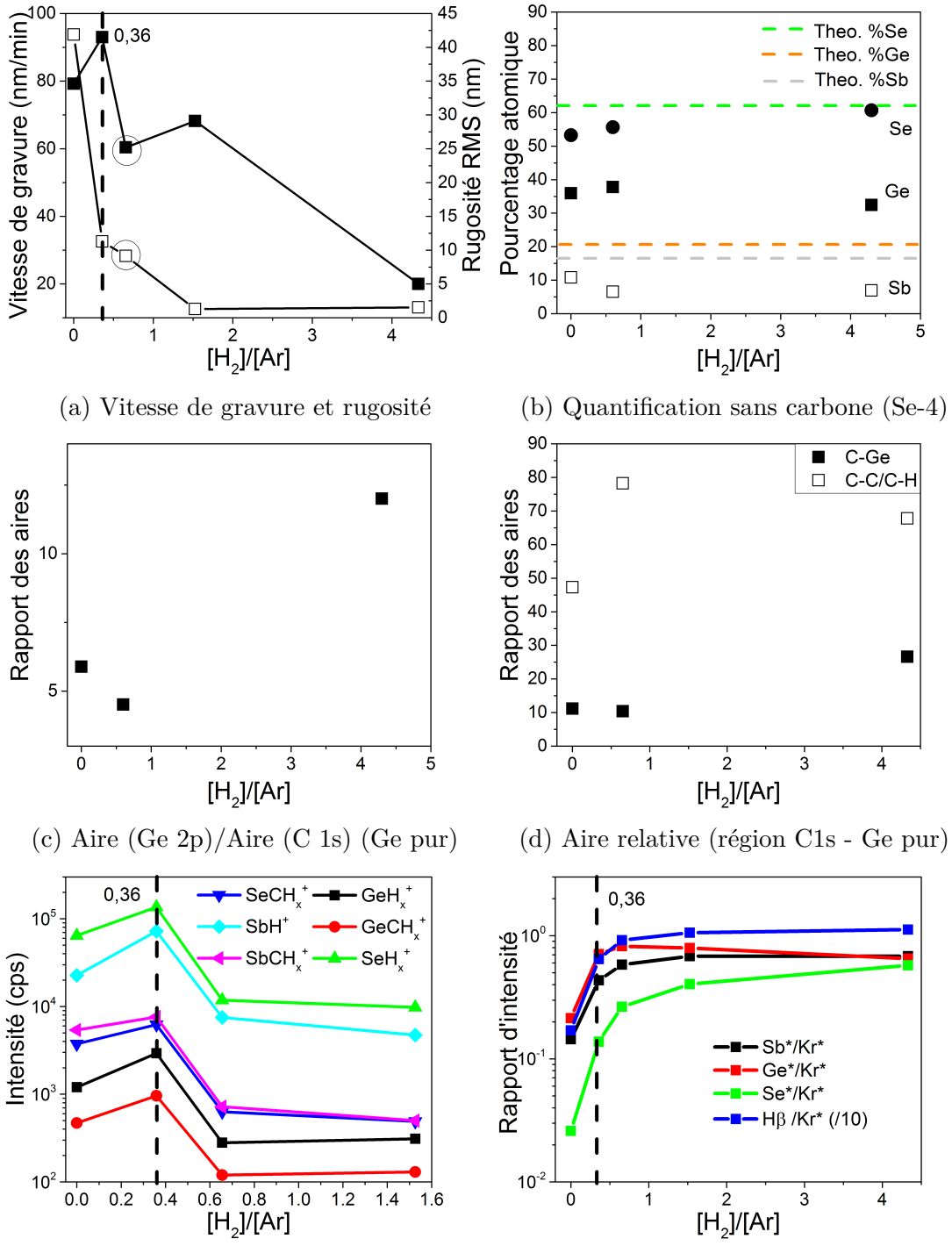
Avec la pression, une augmentation de la densité électronique [204], *et donc des phénomènes d'ionisation et d'excitation (Fig.6.10a et Fig.6.10b)*, ainsi qu'une plus grande concentration de C_xH_y favoriseraient les recombinaisons ions/neutres. Mais il subsiste un manque de compréhension sur la formation des produits ioniques M^+ (M=Ge, Sb et Se).

6.3.2 Effets du rapport H_2/Ar (CH_4 fixé à 4%)

En modifiant le rapport $\frac{[H_2]}{[Ar]}$, nous explorons soit une gravure dominée par les ions H_x^+, soit une gravure dominée par les ions Ar^+. Le rendement de pulvérisation, des éléments Ge, Sb et Se, par les ions H_x^+, est tel que l'endommagement est négligeable. L'impact de ces ions va permettre une gravure plus lente mais lisse (Fig.6.2c et Fig.6.11a).

Un procédé purement physique (CH_4/Ar) génère une importante rugosité en surface, mais aussi un enrichissement de germanium à la surface. Ce cas a été démontré en SF_6/Ar (Sec.4.2.1), CHF_3/Ar (Annexe D), et maintenant en CH_4/Ar (Fig.6.11b). Cet effet s'atténue par l'ajout d'hydrogène. Ce résultat donne une information sur la sélectivité du germanium par rapport au sélénium et à l'antimoine.

La vitesse de gravure et les intensités des ions suivent une même tendance avec un maximum à $\frac{[H_2]}{[Ar]}$=0,35 (Fig.6.11e). Pour ce même rapport, nous observons un rapport $I_{hydrure}/I_{méthyle}$ plus important pour le germanium et le sélénium. Pour $\frac{[H_2]}{[Ar]}$>0,35, les signaux des ions chutent, car la densité des produits ($\propto$ vitesse de gravure - Fig.6.11a) et la densité électronique sont abaissées [213, 214].



(a) Vitesse de gravure et rugosité

(b) Quantification sans carbone (Se-4)

(c) Aire (Ge 2p)/Aire (C 1s) (Ge pur)

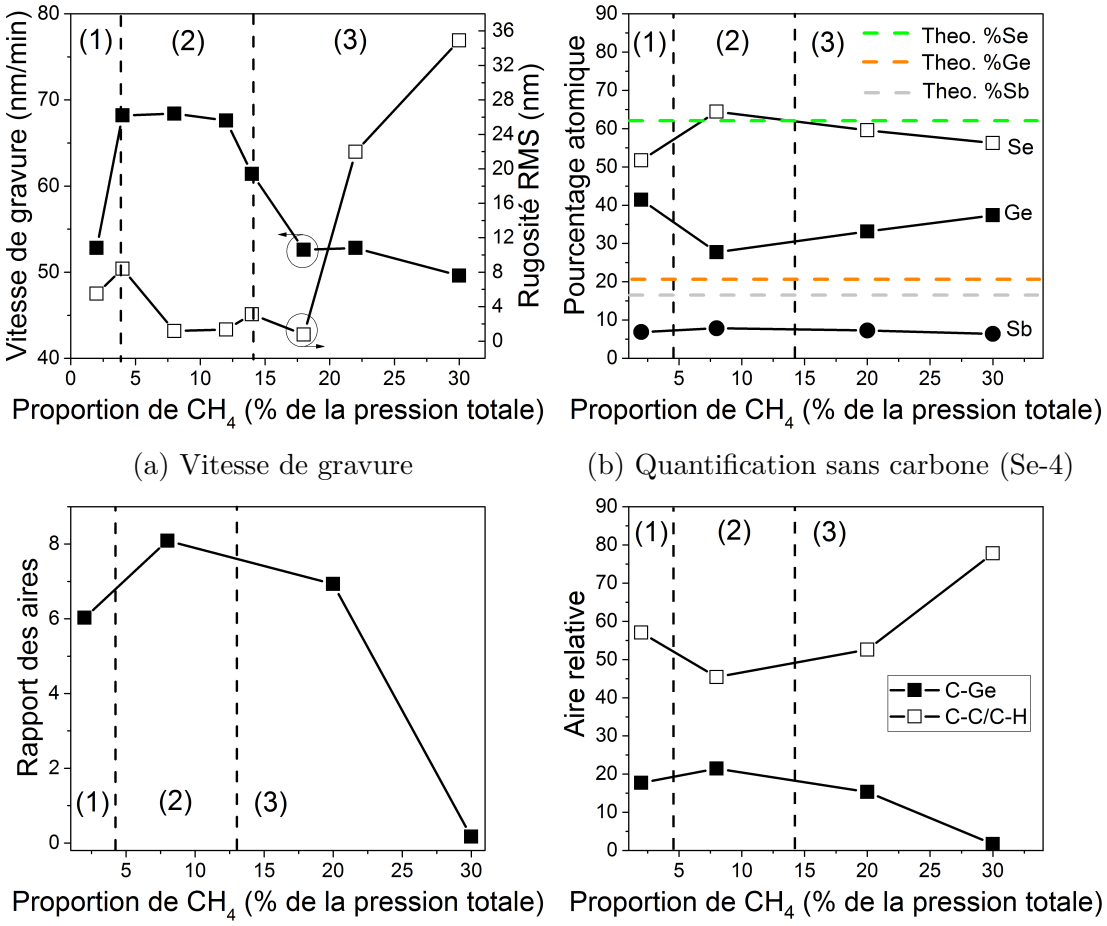
(d) Aire relative (région C1s - Ge pur)

(e) Spectrométrie de masse (ions)

(f) Spectroscopie d'émission optique

FIGURE 6.11 – a) Caractéristiques de gravure ; b) c) d) analyses XPS *in situ* ; e) et f) intensités des produits en fonction du rapport $[H_2]/[Ar]$ en $CH_4/H_2/Ar$ (4% CH_4) à 3 mTorr, 1100 W, -150 V et entre 30 (4/0/96) et 90 sccm (4/78/18).

6.3.3 Effets de la proportion de CH_4 (rapport H_2/Ar fixé)



(a) Vitesse de gravure

(b) Quantification sans carbone (Se-4)

(c) Aire (Ge 2p)/Aire (C 1s) (Ge pur)

(d) Aire relative (région C1s - Ge pur)

FIGURE 6.12 – a) Caractéristiques de gravure ; b) c) d) analyses XPS *in situ* en fonction de la proportion de CH_4 en plasma de CH_4/H_2/Ar (x/y/z) à 1100 W, 3 mTorr et entre 76 et 65 sccm.

Sur la Fig.6.12a, nous distinguons trois régimes de gravure selon la proportion de méthane :

- La première région décrit majoritairement la gravure physique avec un maximum d'ions Ar^+ et peu de radicaux CH_x.
- Dans la deuxième région, des conditions optimales sont observées entre 4 et 12% de CH_4. Ce plateau signifie que les concentrations d'hydrogène atomique et de radicaux CH_x sont optimales pour permettre une gravure du verre avec une vitesse de formation de la couche CH_x-(Ge, Sb, Se) relativement faible. Nous considérons ce plateau comme un effet de synergie (Sec.1.3.5).
- La troisième région démontre qu'un dépôt des espèces neutres réactives CH_x est de plus en plus conséquent. Au-dessus de 14%, la vitesse de gravure chute et la rugosité

augmente. Pour le ternaire, le potentiel appliqué au porte-substrat est suffisamment élevé pour compenser le dépôt.

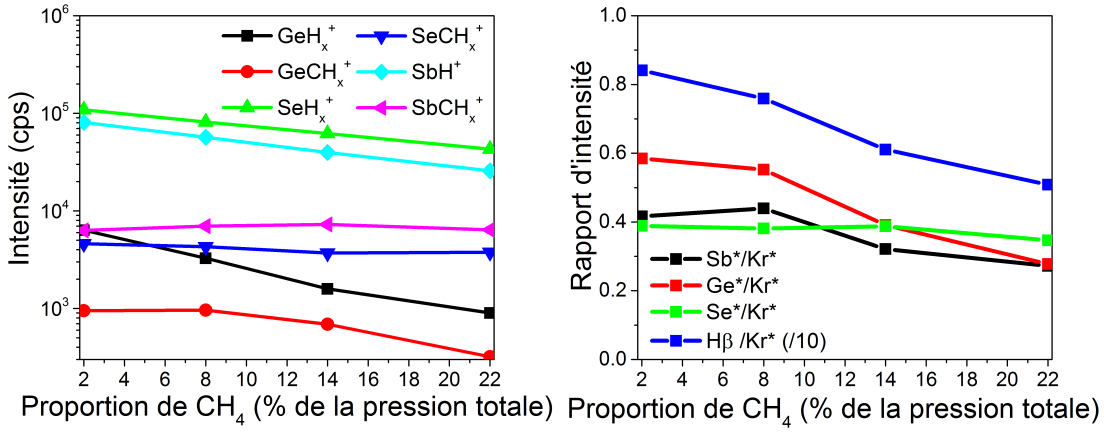
Nous assumons que la concentration d'Ar^+ décroît avec la proportion de CH_4, similairement à un plasma de CH_4/Ar. En comparaison avec des gravures dans une telle chimie, nous observons deux types de variations :

- Il y a un effet de synergie entre les ions Ar^+ et les radicaux CH_x. Dans ce cas, l'ajout de CH_4 augmente la vitesse de gravure jusqu'à une certaine proportion. Ce phénomène est présent sur une grande variété de matériaux tels que le CoFe [217], TaN [218] et InZnO [219]. Les auteurs confirment un effet non négligeable du bombardement ionique pour graver les produits non volatils et pour favoriser la désorption des produits. **La gravure du verre Ge-Sb-Se (Se-4) se situerait dans ce cas**.
- La gravure chimique par les radicaux CH_x est bien moins efficace que la gravure physique par les ions Ar^+, et la la vitesse de gravure chute. Ce cas est observé sur des matériaux tels que le Pd [220], TiN, Ru [221] et HfO_2 [222].

Sur la Fig.6.12b, nous observons une variation brusque des proportions relatives du germanium et du sélénium dans la deuxième zone. Pour cette même zone, le rapport des aires sur la Fig.6.12c présente également un maximum de germanium en surface.

Ainsi, il semblerait que l'effet de synergie profite au germanium dans cette gamme de conditions, mais davantage au sélénium pour expliquer les observées variations des proportions sur le ternaire. Le pourcentage d'antimoine présente aussi un maximum dans la deuxième zone, et serait une conséquence de l'effet de synergie.

À 30% de CH_4, nous constatons que l'échantillon de germanium pur est recouvert de carbone (Fig.6.12c et Fig.6.12d), mais le dépôt n'est pas observé sur le ternaire.



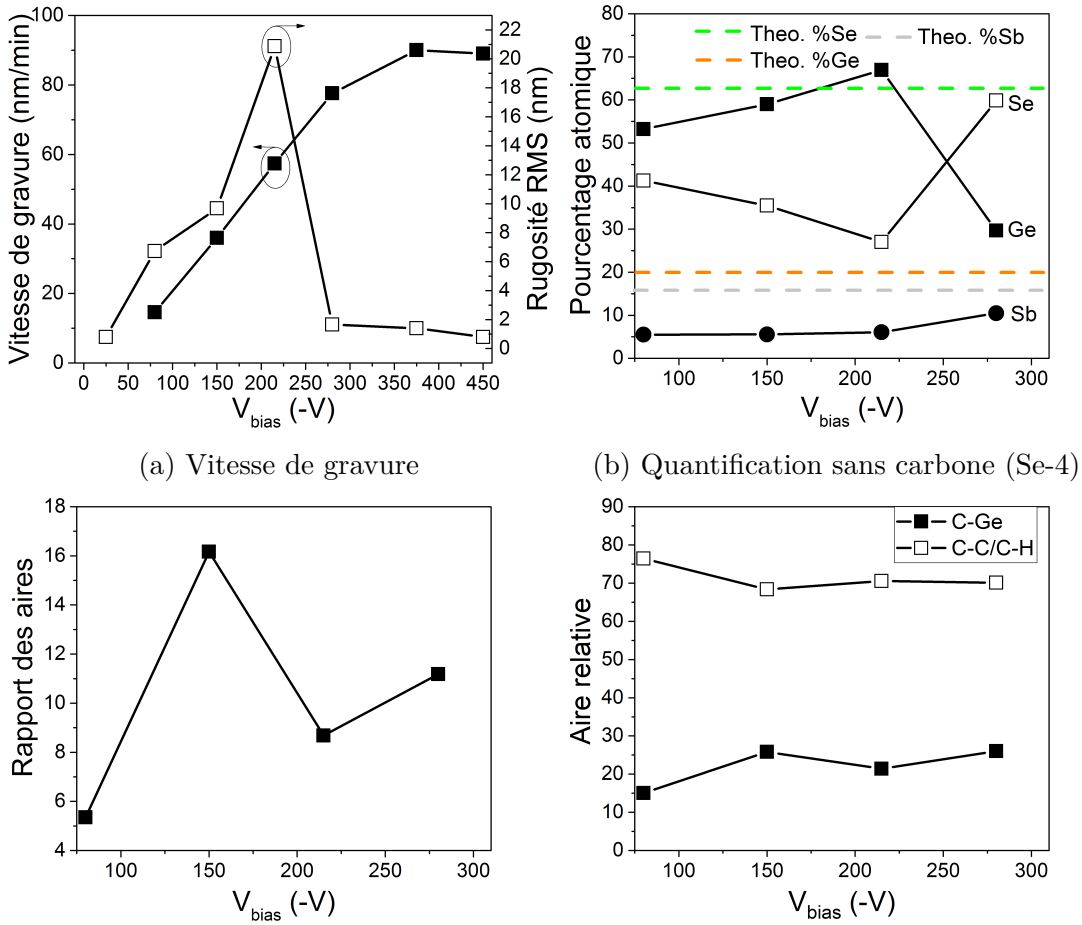
(a) Spectrométrie de masse (ions) (b) Spectrométrie de masse

FIGURE 6.13 – Intensités des produits en fonction de la proportion de CH_4 en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (x/y/z) à 1100 W, 3 mTorr et entre 76 et 65 sccm.

Il y a une perte de l'intensité pour tous les ions avec la proportion de CH_4 (Fig.6.13a). Cette baisse est plus importante pour les ions hydrures, et elle reste cohérente dans la mesure où le plasma produit plus de radicaux CH_x.

Sur la Fig.6.13b, la baisse d'intensité peut être affectée par la densité électronique (phénomène d'excitation et d'attachement), la concentration des produits M* (M = Ge, Sb et Se) et l'excitation par quenching. Ici, les intensités des raies ne corrèlent pas avec la vitesse de gravure, car il y a une baisse progressive de la densité électronique.

6.3.4 Effets de la polarisation



(a) Vitesse de gravure

(b) Quantification sans carbone (Se-4)

(c) Aire (Ge 2p)/Aire (C 1s) (Ge pur)

(d) Aire relative (région C1s - Ge pur)

FIGURE 6.14 – a) Caractéristiques de gravure ; b) c) d) analyses XPS *in situ* en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (8/36/56) à 5 mTorr, 1100 W, -150 V et 75 sccm.

Sur la Fig.6.14a, la profondeur de gravure est en dessous du seuil de détection (20 nm) pour V_{bias}= -18 V. Pour cette valeur, nous en concluons que la gravure compense le dépôt de carbone. Il devient crucial d'accélerer les ions sur l'échantillon afin d'avoir un

rendement de pulvérisation suffisant. Une fois le seuil de pulvérisation du carbone atteint (avant -80 V), le procédé rentre en régime de gravure.

Entre - 80 et -280 V, la vitesse de gravure augmente linéairement, jusqu'à se stabiliser à haute polarisation (-375 V). Les produits $Ge_xC_yH_z$ s'accumule jusqu'à -225 V se traduisant par une importante rugosité (Fig.6.14b). Lorsque l'énergie des ions est suffisament importante pour graver physiquement les produits non volatils, la surface devient lisse (<3nm).

Nous avons vu en plasma de SF_6/Ar qu'augmenter l'énergie des ions permet une gravure des produits non volatils. Or, le carbone est l'élément à graver dont le seuil de pulvérisation est le plus élevé (Sec.1.3.4 - Fig.1.17).

6.4 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le plasma, sans quoi, la compréhension de l'interaction plasma/surface aurait été impossible. Pour cela, il a fallu individuellement considérer les mélanges suivants : CH_4/H_2, CH_4/Ar et H_2/Ar. Concernant l'émission optique, les résultats (rapports d'intensité et bandes vibrationnelles du C_2) sont cohérents. La spectrométrie de masse des ions recoupent avec une partie des études sur les mélanges cités précédemment.

L'analyse XPS *in situ* du ternaire Ge-Sb-Se a été plus aisée que pour les matériaux binaires (Sec.5.1), car elle ne tient pas compte des liaisons Sb-Sb. Mais, la décomposition de la région C 1s s'est révélée impossible ce qui a limité l'interprétation au regard de la quantification. En alternative, nous avons procédé à une analyse *in situ* sur un échantillon de germanium pur. Ce dernier présente des pics clairement identifiables et attribués aux liaisons C-C et C-Ge. Mais ce type d'expérience n'est pas une solution fiable pour aborder le dépôt sur le ternaire, car le dépôt sur le germanium pur semble plus important que sur le ternaire.

Réduire le flux ionique revient à s'éloigner *en quelque sorte* du point de synergie. Or, la gravure du germanium requiert un bombardement ionique, auquel cas, la surface s'enrichit en germanium. L'ajout d'hydrogène a peu d'impact sur la composition en surface, mais énormément sur les caractéristiques de gravure. Une gravure à partir des ions H_x^+ tend à conserver la composition initiale du verre, mais réduit drastiquement la vitesse de gravure. Enfin, un effet de synergie a été mis en évidence lorsque la proportion de CH_4 est comprise entre 4 et 14%. Cette valeur serait susceptible de changer pour d'autres conditions.

Dans l'ensemble, l'analyse plasma a été peu pertinente dans le sens où l'intensité des produits de gravure ne corrèlent absolument pas avec les vitesses de gravure. Il faudrait idéalement recouper ces valeurs avec des mesures de paramètres plasmas.

En analyse XPS *in situ*, les observations suivantes sont synthétisées :

- L'effet de la polarisation confirme que le germanium est responsable de la rugosité.
- Lorsque les concentrations d'espèces méthyles varient fortement, les proportions de germanium et de sélénium, à la surface, ont des variations opposées. (pression, % de CH_4).
- L'antimoine expose le moins de variation quelle que soit la variable étudiée.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur la gravure par plasma du verre de chalcogénure Ge-Sb-Se. L'objectif était d'étudier la viabilité d'un procédé en plasma fluoré. Cet objectif a été étendu au plasma à base de méthane. L'idée générale était d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de gravure afin de pouvoir optimiser de futurs procédés.

Dans un premier temps, nous avons identifié les produits de gravure en plasma de SF_6 (Tab.7.1). Des expériences ont été réalisées sur des binaires stœchiométriques $GeSe_2$ et Sb_2Se_3. La première étape a consisté à analyser la surface, après gravure, par analyse XPS *in situ*. Ces résultats ont exposé les produits non saturés GeF_x et SeF_x ainsi que les composés non volatils SbF_x.

Nous considérons un produit stable lorsque sa couche de valence est complète. C'est cette stabilité qui a été déterminée par les seuils d'apparition en spectrométrie de masse. Les produits stables GeF_2 et GeF_4 sont d'ores et déjà identifiés dans la littérature. Nous nous sommes focalisés sur le sélénium. Par adsorption successive de fluor, celui-ci forme des espèces neutres stables SeF_2, SeF_4 et SeF_6.

Une bonne corrélation a été obtenue entre un motif SeS théorique et nos résultats en spectrométrie de masse. Nous en avons déduit que les espèces SeF_x/SeF_x^+ se recombinent avec les espèces SF_x/SF_x^+ pour former des ions mixtes $SeSF_x^+$. L'identification des produits a été réalisée lors de la gravure du binaire Sb_2Se_3, mais une faible vitesse de gravure a limité notre étude aux ions.

	Surface
Éléments	Produits non volatils/non saturés
Ge	GeF_x (x=1, 3)
Sb	SbF_x (x=1 à 5) $Se_{5-x}SbF_x$ (x=1 à 5)
Se	SeF_x (x=1, 3 ,5)

	Plasma		
Éléments	Neutres stables	Ions	Espèces excitées
Ge	GeF_x (x=2, 4)	GeF_x^+	Ge*
Sb		SbF_x^+	Sb*
Se	SeF_x (x=2, 4 ,6)	SeF_x^+ $SSeF_x^+$ (x=2, 3, 7) $Se_2F_7^+$	Se*

Tableau 7.1 – Liste des produits de gravure fluorés. Les espèces en bleu étaient déjà identifiées. *Si x n'est pas spécifié, x est égal au nombre d'électrons de valence moins un.*

Pour le verre $GeSe_2$, une vitesse de gravure de 3 μm/min et une corrélation partielle avec les signaux des différents produits démontrent que la gravure chimique est le méca-

nisme dominant. L'oxydation du verre a exclu l'oxygène de nos plans expérimentaux.

À l'opposé, le binaire Sb_2Se_3 a montré une résistance au plasma de SF_6, et la notion d'espèce limitante a été présentée. Ici, les ions sont nécessaires pour graver le verre.

Le point manquant est l'étude des ions négatifs en gravure des cibles. Ceci permettrait d'aborder les phénomènes d'attachement pour l'ensemble des produits et de les inclure à nos schémas réactionnels.

Nous avons plus particulièrement mis en évidence les produits Se-Sb-F en surface lors de l'analyse XPS *in situ* du ternaire Ge-Sb-Se lors de la gravure en plasma de SF_6 pur. Ces produits sont responsables d'un phénomène de micro-masquage.

Afin de contourner ce problème tout en utilisant le précurseur SF_6, nous avons opté pour un plasma de SF_6/Ar. Ce dernier mélange a présenté des résultats très intéressants mis en évidence par analyse XPS, jusqu'à réduire efficacement la proportion de fluor en surface. Ces analyses ont été supportées par de la modélisation plasma, et le rôle actif du fluor a été exposé pour des conditions dont le rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ était élevé (>100).

À cela, des caractéristiques de gravure telles que la vitesse de gravure et la rugosité ont permis d'aborder la notion de synergie. Quelle que soit la variable balayée (pression, puissance, rapport [SF_6]/[Ar] ect.), il y a une condition où le rapport $\frac{\Gamma_F}{\Gamma_{Ar^+}}$ a été optimal. Suite aux résultats obtenus, nous avons ciblé nos conditions adéquates, *relativement éloignées de la condition de synergie*, à basse pression (<2 mTorr) et avec une forte proportion d'argon (>90%). Pour ces conditions, nous en avons déduit que le flux ionique est tel qu'il a ralentit la vitesse de formation des produits $Se_{5-x}SbF_x$.

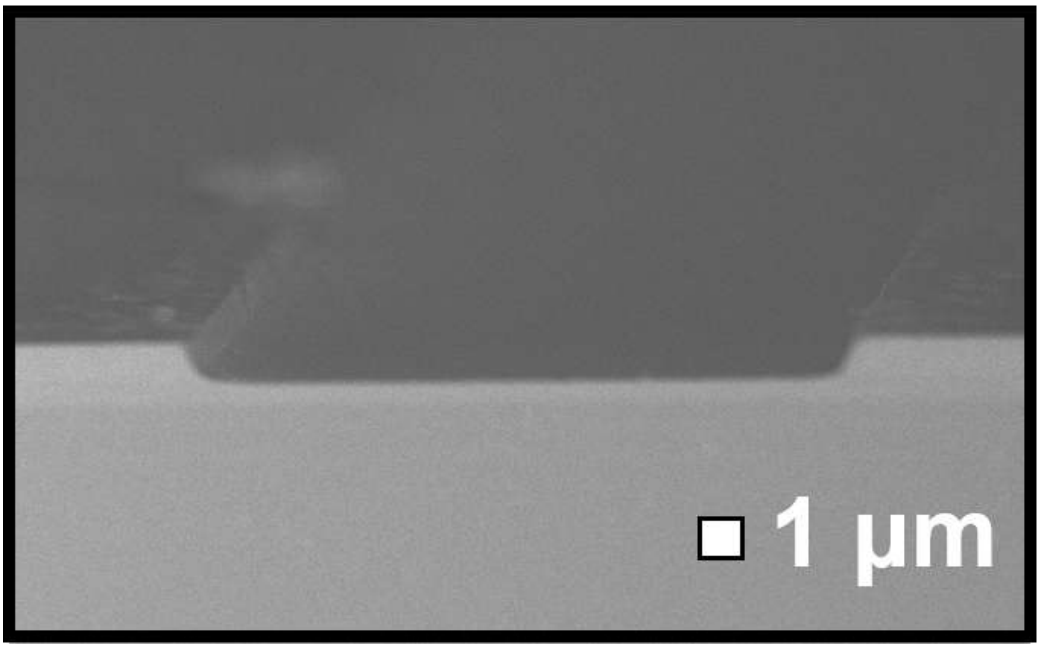


FIGURE 7.15 – Observation en coupe (MEB) en plasma de SF_6/Ar (5/95) à 1200 W, 2 mTorr, -150 V et 40,5 sccm.

Par ailleurs, le mélange SF_6/Ar tend vers un procédé *quasi-anisotrope* avec un angle, entre le haut et le fond de la structure, proche de 90°. Au terme des chapitres 4 et 5, les mécanismes de gravure en plasma de SF_6 sont compris et l'optimisation de ce type de procédé est vraisemblablement réalisable comme le montre la Fig.7.15.

D'autres perspectives d'étude s'ouvrent quant à la gravure en plasma fluoré. Nous avons brièvement étudié la possibilité de graver en plasmas de CHF_3 et CHF_3/Ar. La dernière chimie a donné des résultats similaires à un plasma de SF_6/Ar. Il serait intéressant d'étendre le procédé à d'autres plasmas fluorés tels que le CF_4/Ar et le C_4F_8/Ar. Avec la formation d'une couche de passivation, le procédé pourrait atteindre une anisotropie parfaite.

Concernant les plasmas à base de méthane, les liaisons Ge-C, Sb-C et Se-C ont été identifiées à la surface des échantillons purs. Ces liaisons n'ont pas été systématiquement retrouvées lors de l'étude des binaires, notamment le binaire Sb_2Se_3 dont les régions Sb 3d et Sb 4d des échantillons gravé et non gravé sont semblables.

L'état plasma a offert la possibilité d'observer une grande variété de produits de gravure (Tab.7.2). Malheureusement, aucun produit neutre n'a pu être identifié, et l'étude a été focalisée sur les ions et les espèces excitées.

	Surface	
Éléments	Produits non volatils/non saturés	
Ge	GeC_x (x=1, 2)	Se_{4-x}-Ge-C_x (x=1 à 2)
Sb	SbC_x (x=1 à 3)	Se_{3-x}-Sb-C_x (x=1 à 2)
Se	SeC_x (x=1 à 2)	

	Plasma			
Éléments	Ions			Espèces excitées
Ge	$GeC_xH_y^+$			Ge*
Sb	$SbC_xH_y^+$	$Sb_2C_yH_z^+$	$SeSbC_xH_y^+$	Sb*
Se	$SeC_xH_y^+$	$Se_2C_xH_y^+$		Se*

Tableau 7.2 – Liste des produits de gravure hydrures et méthyles. Les espèces en bleu étaient déjà identifiées.

Il existe à ce jour très peu de papiers sur la gravure en plasma de méthane et il est impossible de réellement comparer avec les articles existants. C'est pourquoi nous avons caractérisé la chimie du plasma en fonction de trois paramètres : la pression, le rapport $[H_2]/[Ar]$ et la proportion de méthane. La chimie est si complexe qu'il faudrait idéalement un modèle pour en tirer des informations. Mais, si tel est le cas, le modèle devrait prendre en compte plus de 200 réactions (sans compter les produits).

Il était indispensable d'utiliser l'analyse XPS *in situ* pour l'étude du ternaire. Pour cet outil, la quantification du carbone est impossible à cause d'une superposition des

pics. Afin d'apporter des informations complémentaires, nous avons utilisé des échantillons de germanium purs, mais ces derniers étaient loin de décrire la cinétique de gravure du ternaire.

Pour l'ensemble des paramètres, il semble y avoir une relation entre la proportion de germanium à la surface et rugosité. En effet, les produits $Ge_xC_yH_y$ sont favorisées à haute pression et à haute proportion de méthane. De plus, l'effet de la polarisation sur la composition en surface montre qu'il y a présence de produits non volatils $Ge_xC_yH_y$ jusqu'à un certain seuil de polarisation.

La prochaine étape serait de se focaliser sur les motifs obtenus après gravure. À température ambiante, de dernières expériences montrent que la résine S1818 n'est pas adaptée pour ce type de plasma, car elle génère des résidus trop importants en fond de structure. Une phase d'optimisation sur un masque *solide* ou en procédé cryogénique reste à réaliser (Fig.7.16).

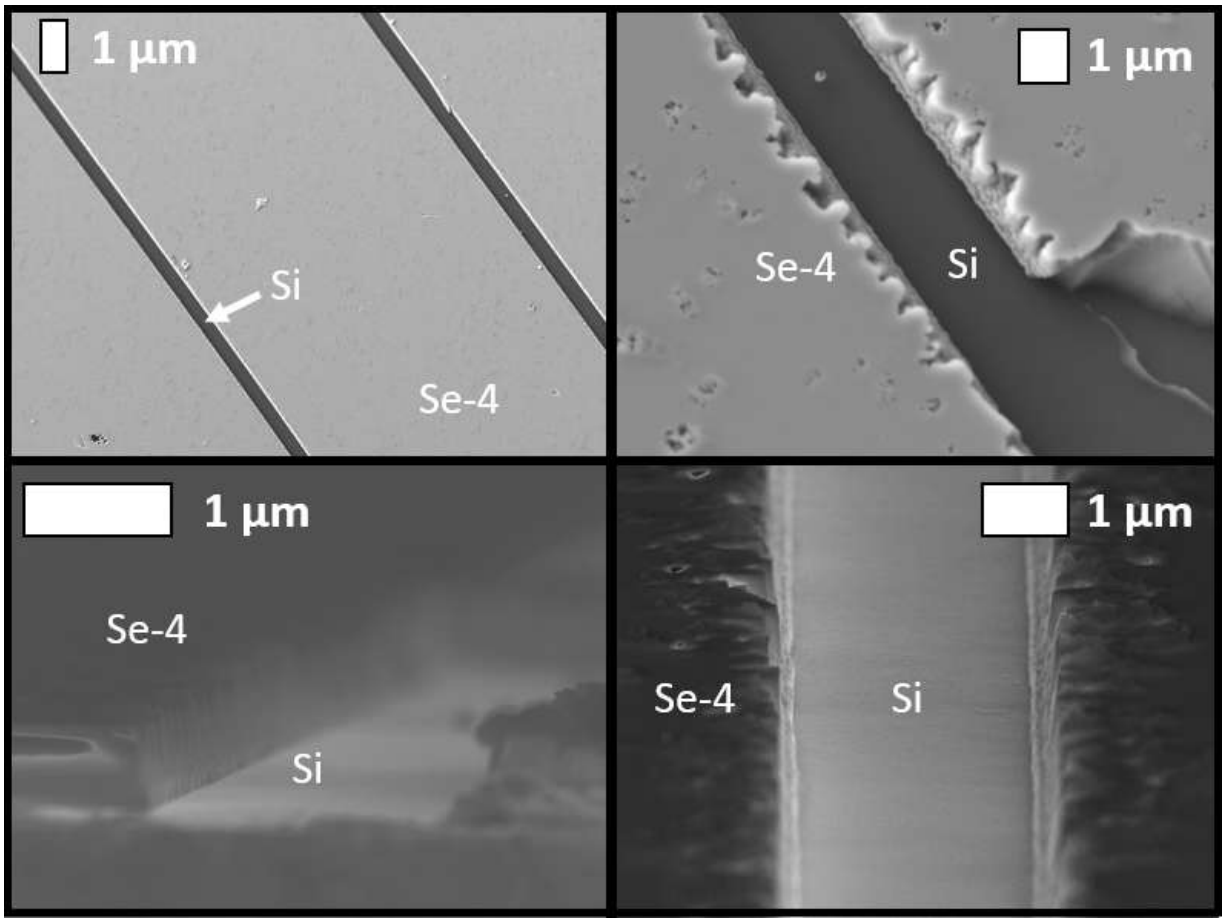


FIGURE 7.16 – Motif observé au MEB en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ (8/56/36) à 1100 W, 2 mTorr, -200 V_{bias} et $T_{substrat}$ de -40 °C.

Actuellement, pour la gravure des verres de chalcogénure, nous développons des motifs spécifiques de l'ordre du micromètre. Nous pouvons nous demander si, comme le silicium, la gravure va s'étendre vers des grandeurs de type tranchée ou vers de "l'Atomic Layer Etching" (ALE). Ici, la vitesse de gravure est de l'ordre de 100 nm/min. Une limite de 500 nm/min a été atteinte, mais en modifiant radicalement la composition en surface. À l'opposé, il a été possible d'obtenir une plus faible valeur de vitesse de gravure en plasma de méthane (20 nm/min) tout en conservant la composition initiale.

Lorsque le besoin d'une application viendra, il sera nécessaire de prendre du recul et d'adapter le procédé selon les besoins recherchés. En prenant en compte le choix du type de source plasma, des gaz et des conditions plasmas, il existe une infinité de solutions pour un problème.

Annexe A

Positions et déplacements chimiques des liaisons M-X (M = Ge, Sb, Se / X = O, F, Se, C)

	Homopolaires	Oxydes	Fluorés	Selenides		Carbonés
	Ge-Ge	Ge-O/Ge-O_x	Ge-F	Ge-Se_3	Ge-Se_2	Ge-C
Ge 3d	29 [223] 29.1 [224] 29 [229] 30.05 [230]	32.5 (+3.4) [224]	30.22 [225]	29.85 [225] 30.30 [227] 30.8 (+1.8) [229] 30.57 (+0.52) [230] 30.9 [231]	29.97 [227]	29.5 [226] 29.9 [228]
Ge 2p	1217.6 [232] 1217.4 [233] 1218.4 [96]	1220.5 (+2.9) [232] 1221.7 (+4.1) [232] 1220.4 (+3) [233] 1221.1 (+3.7) [233]	1220.2 (+2.6) [232] 1221.1 (+3.7) [233] 1221 (+3.6) [96]			
	Sb-Sb	Sb-O_x	Sb-F	Sb-Se_x		Sb-C
Sb 4d	32.3 [234] 32.54 [230]	35.1 (+2.8) [234]	36.4 (+4.1) [234]	32.99 (+0.55) [230] 32.71 [225] 32.76 [225]		
Sb 3d $\frac{5}{2}$	528.2 [223] 528.0 [233] 528.5 [234]	530.1 (+1.6) [234] 530.5 [235]	532.7 [233] b)KSbF6 531.9 (+3.4) [234] 531.6 [235]			
Sb 3d $\frac{3}{2}$	537.5 [223] 537.8 [234]	539.4 (+1.6) [234] 539.6 [235]	541.2 (+3.4) [234] 540.7 [235]			
	Se-Se-Se	Se-O_x	Se-F	Se-Se-(Ge,Sb)	(Ge,Sb)-Se-(Ge,Sb)	Se-C
Se 3d	54.8 [236] 54.40 [227] 55.5 [229] 54.87 [230] 55.5 [238]	59.1 (+4.3) [236] 58.7 [237] 59.9 (+4.4) [238]		53.94 [225] 53.90 [227] 54.7 (-0.8) [229] 54.47(-0.4) [230]	53.61 [225] 53.65 [227] 54.3(-1.2) [229] 54.08 [230]	
Se 3p $\frac{3}{2}$	161.5 [229] 160.8 [236]	165.1 (+4.3) [236]		160.8 (-0.7) [229]	160.4 (-1.1) [229]	161.2 (+0.3) [236]
Se 3p $\frac{1}{2}$	167.2 [229] 166.5 [236]	170.8 (+4.3) [236]		166.5 (-0.7) [229]	166.1 (-1.1) [229]	166.8 [236]

Tableau A.1 – Positions et déplacements chimiques par rapport à la liaison homopolaire (entre parenthèses) pour différents composés.

Annexe B

Schémas réactionnels du plasma de SF_6 et de Ar

Réaction		Énergie seuil (eV)	Coefficient de réaction (cm^3,s^{-1})	Ref.
Dissociation par impact électronique				
R_1 :	e+$SF_6 \rightarrow SF_5$+F+e	9,6	$k_1 = 1,5 \times 10^{-8} Te^{0,7} e^{-11,1/T_e} cm^3, s^{-1}$	[239, 240]
R_2 :	e+$SF_6 \rightarrow SF_4 + 2F$+$e$	12,4	$k_2 = 9 \times 10^{-9} e^{-13,4/T_e} cm^3, s^{-1}$	[239, 240]
R_3 :	e+$SF_6 \rightarrow SF_3 + 3F$+$e$	16,0	$k_3 = 2,5 \times 10^{-8} e^{-33,5/T_e} cm^3, s^{-1}$	[239, 240]
R_4 :	e+$SF_6 \rightarrow SF_2$+$F_2 + 2F$+e	18,6	$k_4 = 2,3 \times 10^{-8} e^{-23,9/T_e} cm^3, s^{-1}$	[240]
R_5 :	e+$SF_6 \rightarrow SF$+$F_2 + 3F$+e	22,7	$k_5 = 1,5 \times 10^{-9} e^{-26,0/T_e} cm^3, s^{-1}$	[240]
R_6 :	e+$SF_5 \rightarrow SF_4$+F+e	5,0	$k_6 = 1,46 \times 10^{-7} e^{-9,0/T_e} cm^3, s^{-1}$	[241]
R_7 :	e+$SF_4 \rightarrow SF_3$+F+e	8,5	$k_7 = 6,2 \times 10^{-8} e^{-9,0/T_e} cm^3, s^{-1}$	[241]
R_8 :	e+$SF_3 \rightarrow SF_2$+F+e	5,0	$k_8 = 8,6 \times 10^{-8} e^{-9,08/T_e} cm^3, s^{-1}$	[241]
R_9 :	e+$SF_2 \rightarrow$ SF+F+e	8,0	$k_9 = 4,54 \times 10^{-8} e^{-9,0/T_e} cm^3, s^{-1}$	[241]
R_{10} :	e+SF$\rightarrow$ S+F+e	7,9	$k_{10} = 6,2 \times 10^{-8} e^{-9,0/T_e} cm^3, s^{-1}$	[241]
R_{11} :	e+$F_2 \rightarrow$ 2F+e	1,6	$k_{11} = 1,18 \times 10^{-8} e^{-5,77/T_e} cm^3, s^{-1}$	[242]
Ionisation par impact électronique				
R_{12} :	e+$SF_6 \rightarrow SF_5^+$+F+2e	16,0	$k_{12} = 2,5 \times 10^{-8} Te^{0,5} e^{-18,1/T_e} cm^3, s^{-1}$	[239, 243, 240]
R_{13} :	e+$SF_6 \rightarrow SF_4^+ + 2F$+2$e$	20	$k_{13} = 2,1 \times 10^{-9} Te^{0,5} e^{-25,0/Te} cm^3, s^{-1}$	[239, 243, 240]
R_{14} :	e+$SF_6 \rightarrow SF_3^+ + 3F$+2$e$	20,5	$k_{14} = 3,2 \times 10^{-8} e^{-20,7/Te} cm^3, s^{-1}$	[239, 243, 240]
R_{15} :	e+$SF_6 \rightarrow SF_2^+$+$F_2 + 2F$+2e	28	$k_{15} = 3,5 \times 10^{-11} Te^{1,7} e^{-26,0/Te} cm^3, s^{-1}$	[239]
R_{16} :	e+$SF_6 \rightarrow SF^+$+$F_2 + 3F$+2e	37,5	$k_{16} = 5,0 \times 10^{-11} Te^{2,0} e^{-33,0/Te} cm^3, s^{-1}$	[239]
R_{17} :	e+$SF_6 \rightarrow S^+$+$F_2 + 4F$+2e	18	$k_{17} = 1,4 \times 10^{-8} e^{-43,9/Te} cm^3, s^{-1}$	[239]
R_{18} :	e+$SF_6 \rightarrow F^+$+SF_4+F+2e	23	$k_{18} = 1,2 \times 10^{-10} Te^{2,0} e^{-43,1/Te} cm^3, s^{-1}$	[239]
R_{19} :	e+$SF_5 \rightarrow SF_5^+ + 2e$	11	$k_{19} = 1,0 \times 10^{-7} e^{-17,8/Te} cm^3, s^{-1}$	[244]
R_{20} :	e+$SF_5 \rightarrow SF_4^+$+F+2e	15	$k_{20} = 9,4 \times 10^{-8} e^{-22,2/Te} cm^3, s^{-1}$	[244]
R_{21} :	e+$SF_4 \rightarrow SF_4^+ + 2e$	13	$k_{21} = 4,77 \times 10^{-8} e^{-16,35/Te} cm^3, s^{-1}$	[244, 240]
R_{22} :	e+$SF_4 \rightarrow SF_3^+$+F+2e	14,5	$k_{22} = 5,31 \times 10^{-8} e^{-17,67/Te} cm^3, s^{-1}$	[244, 240]
R_{23} :	e+$SF_3 \rightarrow SF_3^+ + 2e$	11	$k_{23} = 1,0 \times 10^{-7} e^{-18,9/Te} cm^3, s^{-1}$	[244]
R_{24} :	e+$SF_2 \rightarrow SF_2^+ + 2e$	10,8	$k_{24} = 1,96 \times 10^{-7} e^{-17,1/Te} cm^3, s^{-1}$	[245]
R_{25} :	e+SF$\rightarrow SF^+ + 2e$	10,3	$k_{25} = 1,93 \times 10^{-7} e^{-18,2/Te} cm^3, s^{-1}$	[245]
R_{26} :	e+S$\rightarrow S^+ + 2e$	10	$k_{26} = 1,4 \times 10^{-7} e^{-9,0/Te} cm^3, s^{-1}$	[246]
R_{27} :	e+F$\rightarrow F^+ + 2e$	15	$k_{27} = 1,3 \times 10^{-8} e^{-16,5/Te} cm^3, s^{-1}$	[247]
R_{28} :	e+$F_2 \rightarrow F_2^+ + 2e$	15,69	$k_{28} = 3,37 \times 10^{-8} e^{-21,17/Te} cm^3, s^{-1}$	[244]

Tableau B.1 – 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 d'attachement et détachement électronique			
R_{29} : $e + SF_6 \rightarrow SF_6^-$	0	$k_{29} = 2.45 \times 10^{-10}/Te^{1.49} cm^3.s^{-1}$	[239]
R_{30} : $e + SF_6 \rightarrow SF_5^- + F$	0.1	$k_{30} = 2.02 \times 10^{-11}/Te^{1.46} cm^3.s^{-1}$	[239]
R_{31} : $e + SF_6 \rightarrow SF_4^- + 2F$	5.4	$k_{31} = 3.9 \times 10^{-12} e^{0.45Te - 0.04Te^2} cm^3.s^{-1}$	[239]
R_{32} : $e + SF_6 \rightarrow SF_3^- + 3F$	11.2	$k_{32} = 1.2 \times 10^{-13} e^{0.7Te - 0.05Te^2} cm^3.s^{-1}$	[239]
R_{33} : $e + SF_6 \rightarrow SF_2^- + 4F$	12	$k_{33} = 5.4 \times 10^{-15} e^{0.77Te - 0.05Te^2} cm^3.s^{-1}$	[239]
R_{34} : $e + SF_6 \rightarrow F^- + SF_5$	2.9	$k_{34} = 2.45 \times 10^{-9}/Te^{0.75} cm^3.s^{-1}$	[239]
R_{35} : $e + SF_6 \rightarrow F^- + SF_4 + F$	5.4	$k_{35} = 3.4 \times 10^{-11} e^{0.46Te - 0.04Te^2} cm^3.s^{-1}$	[239]
R_{36} : $e + SF_6 \rightarrow F_2^- + SF_4$	5.4	$k_{36} = 2.2 \times 10^{-13} e^{0.71Te - 0.05Te^2} cm^3.s^{-1}$	[239]
R_{37} : $e + F_2 \rightarrow F^- + F$	0	$k_{37} = 3.05 \times 10^{-9}/Te^{0.87} cm^3.s^{-1}$	[248]
R_{38} : $X^- + Y \rightarrow X + Y + e$ [a]		$k_{38} = 5.27 \times 10^{-14} cm^3.s^{-1}$	[239]
Recombinaisons neutre/neutre			
R_{39} : $S + F \rightarrow SF$		$k_{39} = 2.0 \times 10^{-16} cm^3.s^{-1}$	[249]
R_{40} : $SF + F \rightarrow SF_2$		$k_{40} = 2.9 \times 10^{-14} cm^3.s^{-1}$	[249]
R_{41} : $SF_2 + F \rightarrow SF_3$		$k_{41} = 2.6 \times 10^{-12} cm^3.s^{-1}$	[249]
R_{42} : $SF_3 + F \rightarrow SF_4$		$k_{42} = 1.6 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[249]
R_{43} : $SF_4 + F \rightarrow SF_5$		$k_{43} = 1.7 \times 10^{-12} cm^3.s^{-1}$	[249]
R_{44} : $SF_5 + F \rightarrow SF_6$		$k_{44} = 1.0 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[249]
R_{45} : $SF + SF \rightarrow S + SF_2$		$k_{45} = 2.5 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[249]
R_{46} : $SF_3 + SF_3 \rightarrow SF_2 + SF_4$		$k_{46} = 2.5 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[249]
R_{47} : $SF_5 + SF_5 \rightarrow SF_4 + SF_6$		$k_{47} = 2.5 \times 10^{-11} cm^3.s^{-1}$	[249]
R_{48} : $SF_x + F_2 \rightarrow SF_{x+1} + F$; $x = (0, 5)$		$k_{48} = 7.0 \times 10^{-15} cm^3.s^{-1}$	[250]
Réactions Ion/neutre			
R_{49} : $SF_5^+ + SF_6 \rightarrow SF_3^+ + SF_6 + F_2$		$k_{49} = 6.0 \times 10^{-12} cm^3.s^{-1}$	[251]
Recombinaisons ion/ion			
R_{50} : $X^+ + Y^- \rightarrow X + Y$ [b]		$k_{50} = 1.0 \times 10^{-7} cm^3.s^{-1}$	[250]
Collisions élastiques et excitations			
R_{51} : $e + SF_x \rightarrow SF_x + e$; $x = (0, 6)$	0	$k_{51} = 2.8 \times 10^{-7} e^{\frac{-1.5}{Te}} cm^3.s^{-1}$	[239]
R_{52} : $e + SF_6 \rightarrow SF_6(vib) + e$	0.09	$k_{52} = 7.9 \times 10^{-8} e^{-0.1Te + 0.002Te^2} cm^3.s^{-1}$	[239]
R_{53} : $e + F \rightarrow F + e$	0	$k_{53} = 1.1 \times 10^{-7} e^{\frac{-1.93}{Te}} cm^3.s^{-1}$	[242, 248]
R_{54} : $e + F_2 \rightarrow F_2 + e$	0	$k_{54} = 2.5 \times 10^{-7} e^{\frac{-0.5}{Te}} cm^3.s^{-1}$	[242, 248]
R_{55} : $e + F_2 \rightarrow F_2(vib) + e$	0.11	$k_{55} = 1.8 \times 10^{-10} Te^{-1.72} e^{\frac{-1.55}{Te}} cm^3.s^{-1}$	[242, 248]

Tableau B.2 – 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.

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

Reaction		Énergie seuil (eV)	Coefficient de réaction ($cm^3.s^{-1}$)	Ref.
Réactions à la surface				
R_{56} :	$SF_5^+ + wall \rightarrow SF_5$		$k_{56} = 2\mu_{B,SF_5^+}\left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[252]
R_{57} :	$SF_4^+ + wall \rightarrow SF_4$		$k_{57} = 2\mu_{B,SF_4^+}\left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[252]
R_{58} :	$SF_3^+ + wall \rightarrow SF_3$		$k_{58} = 2\mu_{B,SF_3^+}\left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[252]
R_{59} :	$SF_2^+ + wall \rightarrow SF_2$		$k_{59} = 2\mu_{B,SF_2^+}\left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[252]
R_{60} :	$SF^+ + wall \rightarrow SF$		$k_{60} = 2\mu_{B,SF^+}\left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[252]
R_{61} :	$S^+ + wall \rightarrow S$		$k_{61} = 2\mu_{B,S^+}\left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[252]
R_{62} :	$F^+ + wall \rightarrow F$		$k_{62} = 2\mu_{B,F^+}\left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[252]
R_{63} :	$F_2^+ + wall \rightarrow F_2$		$k_{63} = 2\mu_{B,F_2^+}\left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[252]
R_{64} :	$SF_5 + wall \rightarrow$		$k_{64} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[253]
R_{65} :	$SF_3 + wall \rightarrow$		$k_{65} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[253]
R_{66} :	$SF + wall \rightarrow$		$k_{66} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[253]
R_{67} :	$S + wall \rightarrow$		$k_{67} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[253]
R_{68} :	$F + wall \rightarrow 1/2F_2$		$k_{68} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[253]

Tableau B.3 – Schéma réactionnel du plasma de SF_6 : réactions à la surface.

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	$k_{105} = 1.235 \times 10^{-7} exp(-18.69/Te)$	[252]
R_{106} :	$e + Ar \rightarrow Ar^* + e$	12	$k_{106} = 3.71 \times 10^{-8} exp(-15.06/Te)$	[252]
R_{107} :	$e + Ar^* \rightarrow Ar^+ + 2e$	15.9	$k_{107} = 2.05 \times 10^{-7} exp(-4.95/Te)$	[252]
R_{108} :	$e + Ar^* \rightarrow Ar + e$	12	$k_{108} = 2.0 \times 10^{-7}$	[252]
R_{109} :	$2Ar^* \rightarrow Ar + Ar^+ + e$		$k_{109} = 6.2 \times 10^{-10}$	[252]
R_{110} :	$Ar^+ + wall \rightarrow Ar$		$k_{110} = 2\mu_{B,Ar^+}\left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R}\right) s^{-1}$	[252]
R_{111} :	$Ar^* + wall \rightarrow Ar$		$k_{111} = \frac{D}{\Lambda^2} s^{-1}$	[252]
R_{112} :	$e + Ar \rightarrow Ar + e$	0	$k_{112} = -1.12 \times 10^{-8} + \frac{3.9\times10^{-8}}{Te} - \frac{1.33\times10^{-8}}{Te^2} + \frac{2.0\times10^{-9}}{Te^3} - \frac{1.43\times10^{-10}}{Te^4} + \frac{3.95\times10^{-12}}{Te^5}$	[252]

Tableau B.4 – Schéma réactionnel de l'Ar.

Annexe C

Tableaux récapitulatifs des décompositions de l'analyse XPS

% d'Ar	Sb-Se			Sb-O/Sb-F		
(% de P_{tot})	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire
95%	529,19	1,12	33,41	530,80	1,56	66,59
90%	529,34	0,96	56,19	530,99	1,48	43,81
80%	529,41	0,97	60,57	530,94	1,47	39,43
60%	529,53	0,94	22,26	530,84	1,52	77,74
40%	529,73	1,01	14,66	531,03	1,53	85,34

Proportion d'argon
900 W
- 200 V_{bias}
2 mTorr
30 à 40,5 sccm

% d'Ar	Se^1			Se^2			Se-F			Se^3		
(% de P_{tot})	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire
95%	53,78	0,99	64,74	54,29	1,14	35,26						
90%	54,04	0,92	64,19	54,86	0,93	35,81						
80%	54,08	0,93	64,25	54,88	0,95	35,75						
60%	54,40	1,04	60,12	55,12	0,87	38,12	58,74	1,39	1,76			
40%	54,47	0,89	29,94	55,09	1,16	60,32	58,81	1,07	1,25	55,27	0,76	8,48

% d'Ar	Ge^1			Ge^2			F^1			F^2		
(% de P_{tot})	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire
95%	1220,33	1,90	97,66	1218,61	0,91	2,34	685,79	2,32	100,00			
90%	1220,53	1,72	97,33	1218,86	0,77	2,67	686,30	2,32	100,00			
80%	1220,61	1,75	96,28	1219,06	0,85	3,72	686,49	2,40	100,00			
60%	1219,68	1,77	58,34	1218,99	0,99	41,66	686,35	1,81	47,50	684,99	1,46	52,50
40%	1220,05	1,82	66,80	1219,34	1,01	33,20	686,13	1,97	53,43	684,98	1,38	46,57

Tableau C.1 – Valeurs utilisées pour la décomposition des pics Ge 2p, F 1s, Sb 3d, Se 3d en plasma de SF_6/Ar en fonction de la proportion d'argon.

Pression	Ge-Se^1			Ge-Se^2			F 1s		
(mTorr)	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire rel.
0,5	1220,82	2,52	35,08	1222,58	1,82	64,92	687,71	3,2	16,40
1	1221,06	2,24	37,79	1222,63	1,73	62,21	686,71	3,34	55,20
2	1220,43	1,86	100,00				685,73	2,43	68,75
4	1220,63	2,08	100,00				685,79	2,42	100
10	1220,60	2,02	100,00				685,71	2,34	78,20

Pression
900 W
-150 V_{bias}
95 % d'argon
40,5 sccm

Pression	Sb-Se			Sb-F/Sb-O^1			Sb-F/Sb-O^2			Sb-F/Sb-O^3		
(mTorr)	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire
0,5	529,32	1,04	32,66	530,60	1,61	67,34	531,61	0,99	62,67	533,22	1,44	71,16
1	529,30	1,13	28,55	530,70	1,51	71,45	532,44	1,25	25,18			
2	529,40	1,09	27,61	530,89	1,68	72,39						
4	529,47	0,93	5,63	530,92	1,59	94,37						
10	529,56	0,99	9,23	531,07	1,58	90,77						

Pression	Se^1			Se^2			Se-F^2			Se-F^1		
(mTorr)	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire	Pos.	FWHM	Aire
0,5	54,28	1,30	85,17	54,94	0,91	14,83						
1	54,27	0,95	60,70	54,85	0,83	39,30						
2	54,13	1,09	59,08	54,82	1,06	40,92	58,83	1,19	1,70			
4	54,08	0,68	8,94	54,81	1,41	91,06	59,02	1,25	10,54	57,47	0,88	2,30
10	54,09	0,59	5,40	54,78	1,36	94,60	59,16	1,49	15,34	57,45	0,88	2,11

Tableau C.2 – Valeurs utilisées pour la décomposition des pics Ge 2p, F1s, Sb 3d, et Se 3d en plasma de SF_6/Ar en fonction de la pression. *Pour F 1s, les aires sont normalisées par rapport au maximum quelle que soit la pression. Pour Ge 2p, Sb 3d et Se 3d les aires sont normalisées telles que la somme pour chaque pression soit égale à 100.*

	Ge^3			Ge^4			Ge^5		
$[H_2]/[Ar]$	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.
0	1217.04	1.20	1.97	1218.56	1.63	88.44	1219.32	2.10	9.59
0.6	1217.36	1.52	4.74	1218.38	1.66	85.02	1219.55	1.70	10.24
4				1218.37	1.71	83.61	1218.88	2.32	16.39

	Sb^4			Sb^5		
$[H_2]/[Ar]$	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.
0	528.80	1.09	48.83	529.46	1.15	51.17
0.6	528.75	1.11	53.54	529.49	1.03	46.46
4	528.78	1.12	51.20	529.50	1.07	48.80

	Se^6			Se^7		
$[H_2]/[Ar]$	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.
0	54.51	0.88	79.39	54.80	1.03	20.61
0.6	54.47	0.96	91.74	55.00	1.06	8.26
4	54.48	0.94	86.22	54.92	1.02	13.78

$[H_2]/[Ar]$
1100 W
3 mTorr
-150 V
4% CH4
75 sccm

Tableau C.3 – Valeurs utilisées pour la décomposition des pics Ge 2p, Sb 3d, Se 3d en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ en fonction du rapport $[H_2]/[Ar]$.

	Ge^3			Ge^4			Ge^5		
(%CH4)	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.
2				1218.38	1.71	95.41	1219.64	1.82	4.59
8				1218.74	1.74	94.92	1219.69	2.10	5.08
20	1216.92	0.99	1.33	1218.44	1.70	92.42	1219.43	1.92	6.25
30	1216.91	0.84	0.97	1218.56	1.76	82.14	1219.39	2.11	16.89

	Sb^4			Sb^5		
(%CH4)	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.
2	528.82	1.13	59.42	529.57	1.00	40.58
8	529.17	1.16	57.08	529.87	1.04	42.92
20	528.84	1.18	53.01	529.50	1.10	46.99
30	528.91	1.15	40.54	529.59	1.10	59.46

	Se^6			Se^7		
(%CH4)	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.
2	54.53	0.94	90.88	54.74	1.14	9.12
8	54.86	0.99	78.70	55.00	1.20	21.30
20	54.51	0.94	86.56	55.00	1.03	13.44
30	54.65	0.94	83.42	55.05	1.15	16.58

Proportion de CH_4
1100 W
3 mTorr
-150 V
[H2]/[Ar] : 1.51 à 1.8
76 à 61 sccm

Tableau C.4 – Valeurs utilisées pour la décomposition des pics Ge 2p, Sb 3d, Se 3d en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ en fonction de la proportion de CH_4.

	Ge^3			Ge^4			Ge^5		
(mTorr)	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.
2	1217.20	1.34	2.47	1219.51	1.85	5.31	1218.36	1.67	92.22
7	1217.49	1.54	3.87	1219.38	1.98	20.58	1218.37	1.69	75.55
12	1217.61	1.47	3.41	1219.48	2.46	52.81	1218.55	1.64	43.78

Pression
1100 W
-150 V
4 % CH4
$[H_2]/[Ar] = 1.5$
75 sccm

	Sb^4			Sb^5		
(mTorr)	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.
2	529.02	1.38	93.77	529.73	0.73	6.23
7	529.16	1.45	93.31	529.82	0.73	6.69
12	529.27	1.38	83.88	530.01	0.84	16.12

	Se^6			Se^7		
(mTorr)	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.
2	54.49	0.92	92.99	55.07	0.89	7.01
7	54.56	0.97	76.77	54.94	0.99	23.23
12	54.80	1.04	82.40	54.97	0.98	17.60

Tableau C.5 – Valeurs utilisées pour la décomposition des pics Ge 2p, Sb 3d, Se 3d en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ en fonction de la pression.

	Ge^3			Ge^4			Ge^5		
(-V)	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.
80	1217.71	1.796	6.42	1218.49	1.651	72.61	1219.28	2.167	20.96
150	1217.08	1.391	3.22	1218.32	1.594	77.55	1218.98	1.951	19.21
215	1217.06	1.5	4.44	1218.12	1.6	89.01	1219.46	1.383	6.54
280	1217.07	1.284	1.88	1218.35	1.594	81.37	1218.93	2.264	16.73

	Sb^4			Sb^5		
(-V)	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.
80	528.78	1.052	40.01	529.54	1.084	59.98
150	528.77	1.074	53.31	529.48	1.025	46.68
215	528.58	1.039	74.14	529.4	0.906	25.85
280	528.66	1.055	49.64	529.31	1.187	50.35

	Se^6			Se^7		
(-V)	Pos.	FWHM	Aire rel.	Pos.	FWHM	Aire rel.
80	54.58	0.955	97.82	55.44	0.617	2.17
150	54.52	0.932	96.64	55.27	0.71	3.35
215	54.36	0.866	99.30	55.2	0.392	0.69
280	54.44	0.868	85.87	54.9	0.893	14.12

$\underline{\mathbf{V}_{bias}}$
1100 W
5 mTorr
8% CH_4
$[H_2]/[Ar]$=1.5
74 sccm

Tableau C.6 – Valeurs utilisées pour la décomposition des pics Ge 2p, Sb 3d, Se 3d en plasma de $CH_4/H_2/Ar$ en fonction de la polarisation.

Annexe D

Gravure en CHF_3/Ar

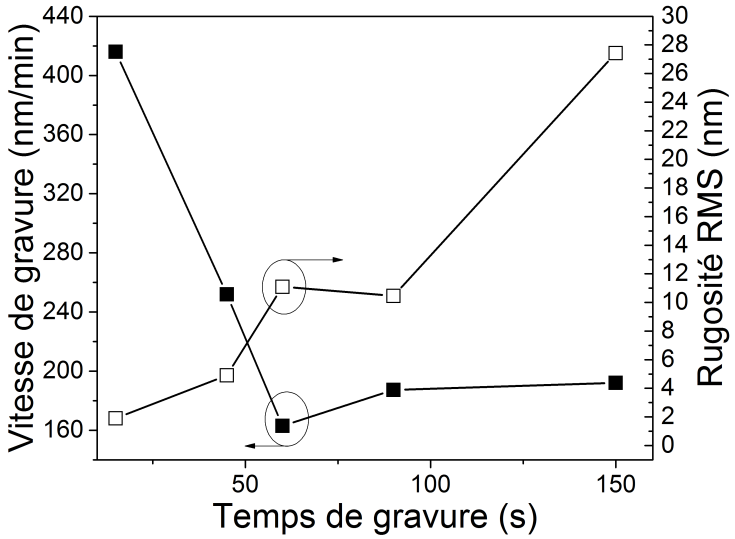
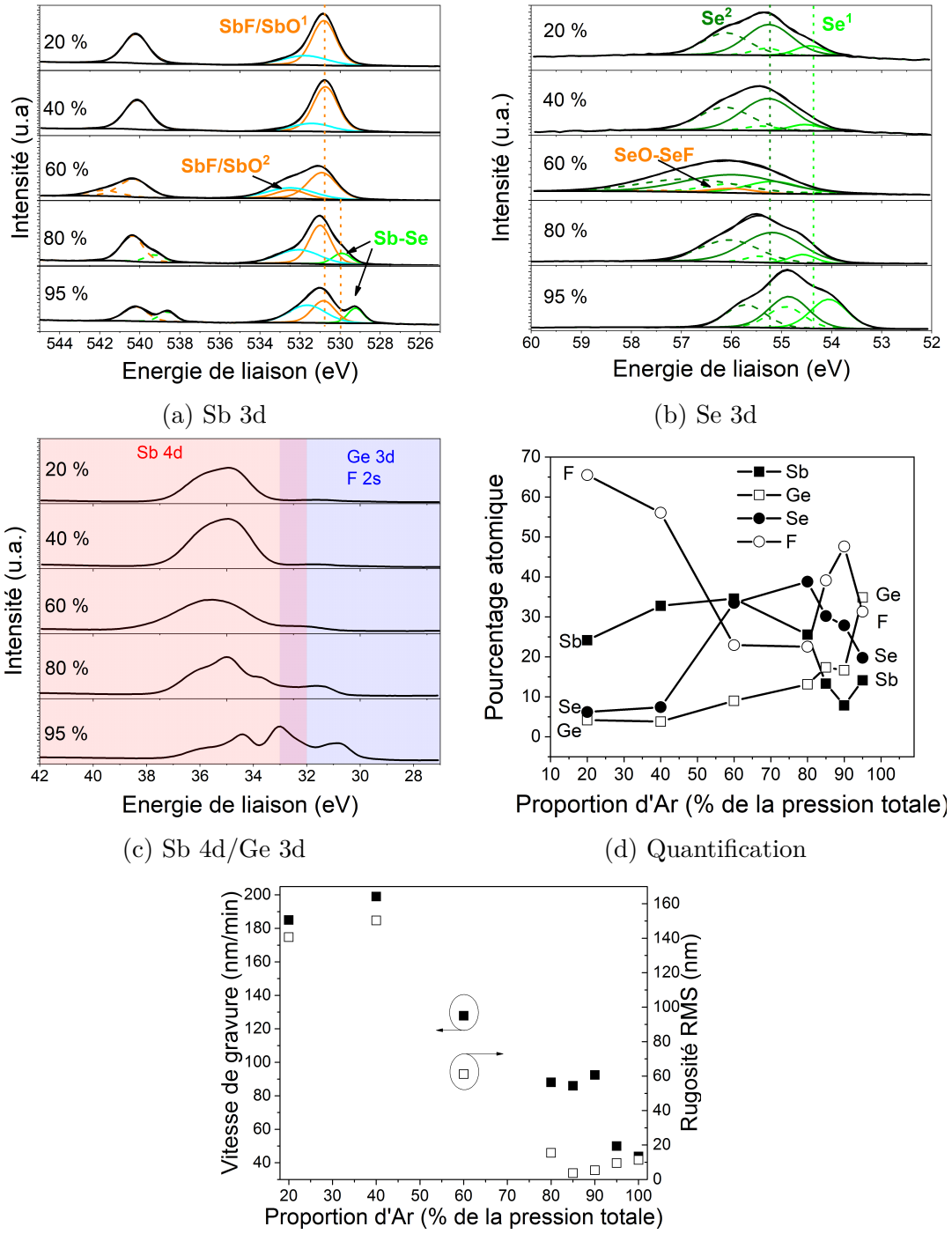


FIGURE D.1 – Effets du micro-masquage en plasma de CHF_3 pur à 5 mTorr, 1000 W et -100 V_{bias}.



(a) Sb 3d

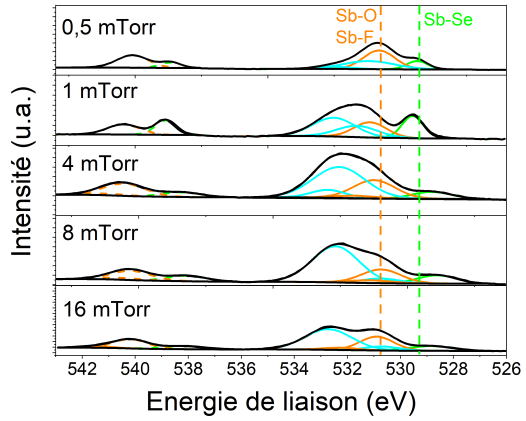
(b) Se 3d

(c) Sb 4d/Ge 3d

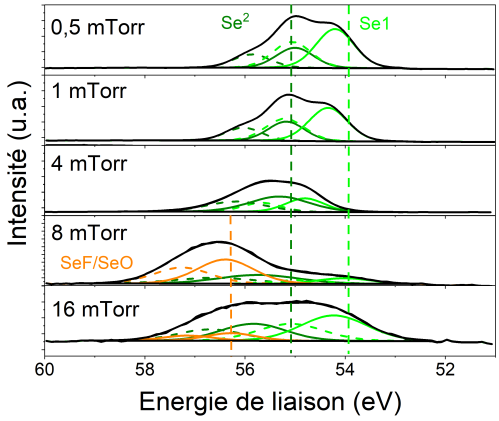
(d) Quantification

(e) Vitesse de gravure et rugosité

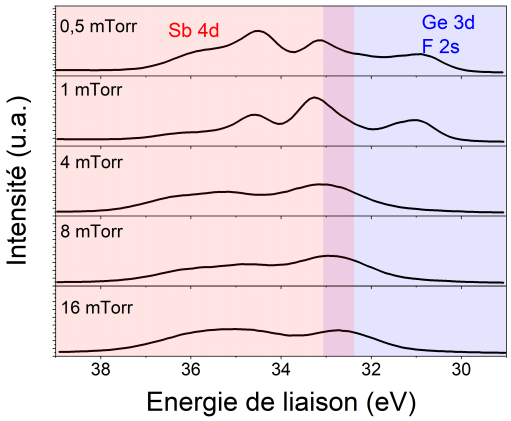
FIGURE D.2 – a) b) c) d) Spectres XPS *ex situ* ; d) caractéristiques de gravure en plasma de CHF_3/Ar en variant le pourcentage d'argon à 10 mTorr, 1100 W, -100 V_{bias} et entre 50 et 30 sccm (débit total).



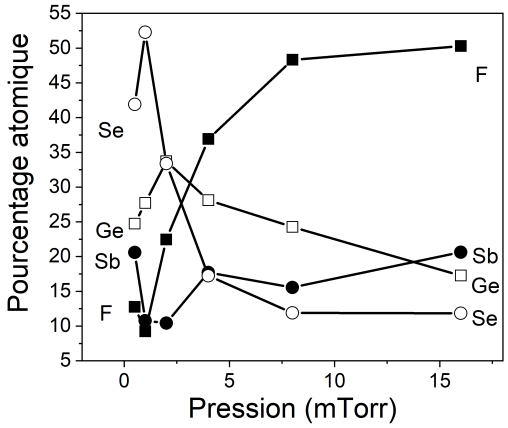
(a) Sb 3d



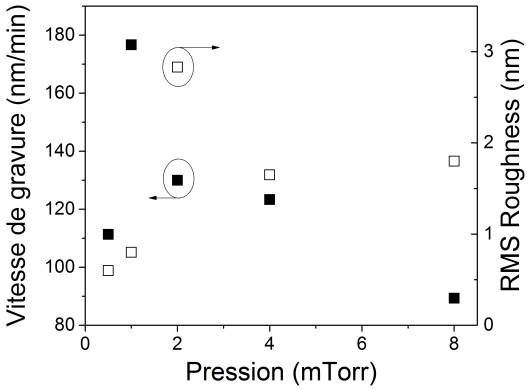
(b) Se 3d



(c) Sb 4d/Ge 3d



(d) Quantification



(e) Quantification

FIGURE D.3 – a) b) c) d) Spectres XPS *ex situ* ; d) de gravure en plasma en plasma de CHF_3/Ar en variant la pression à 80% d'argon, 1100 W, -100 V_{bias} et entre 50 et 30 sccm (débit total).

Annexe E

Abondances relatives des isotopes

Ge	
Masse	Int. rel.
70	20.84
71	0.00
72	27.54
73	7.73
74	36.28
75	0.00
76	7.61

Sb	
Masse	Int. rel.
121	57.21
122	0.00
123	42.79

Se	
Masse	Int. rel.
74	0.89
75	0.00
76	9.37
77	7.63
78	23.77
79	0.00
80	49.61
81	0.00
82	8.73

Ge_2	
Masse	Int. rel.
140	4.34
141	0.00
142	11.48
143	3.22
144	22.71
145	4.26
146	23.75
147	5.61
148	17.35
149	1.18
150	5.52
151	0.00
152	0.58

Sb_2	
Masse	Int. rel.
242	32.73
243	0.00
244	48.96
245	0.00
246	18.31

Se_2	
Masse	Int. rel.
148	0.01
149	0.00
150	0.17
151	0.14
152	1.30
153	1.43
154	5.92
155	3.63
156	15.10
157	7.57
158	25.22
159	1.33
160	28.76
161	0.00
162	8.66
163	0.00
164	0.76

Tableau E.1 – Abondance des isotopes [148].

Bibliographie

[1] P. K. Tien. "Light Waves in Thin Films and Integrated Optics". *Appl. Opt.* 10.11 (1971), p. 2395-2413.

[2] W. H. Zachariasen. "The atomic arrangement in glass". *J. Am. Chem. Soc.* 54.10 (1932), p. 3841-3851.

[3] E. Baudet. "Micro-capteurs optiques fonctionnant dans l'infrarouge pour la détection de polluants émergents en eaux souterraines et marines". Thèse de doct. Rennes 1, 2015.

[4] X. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Pledel et J. Lucas. "Glasses for seeing beyond visible". *Chemistry* 14.2 (2008), p. 432-442.

[5] J. L. Adam et X. Zhang. *Chalcogenide Glasses - 1st Edition*. 2013.

[6] A. A. Wilhelm, P. Lucas, D. L. DeRosa et M. R. Riley. "Biocompatibility of Te–As–Se glass fibers for cell-based bio-optic infrared sensors". *J. Mater. Res.* 22.4 (2007), p. 1098-1104.

[7] J. Keirsse, B. Bureau, C. Boussard-Pledel, P. Leroyer, M. Ropert, V. Dupont, M.-L. Anne, C. Ribault, O. Sire, O. Loreal et J. L. Adam. "Chalcogenide glass fibers used for in situ infrared spectroscopy in biology and medicine". *Proc. SPIE* 5459 (2004), p. 61-69.

[8] A. A. Wilhelm, C. Boussard-Plédel, Q. Coulombier, J. Lucas, B. Bureau et P. Lucas. "Development of Far-Infrared-Transmitting Te Based Glasses Suitable for Carbon Dioxide Detection and Space Optics". *Adv. Mater.* 19.22 (2007), p. 3796-3800.

[9] J. D. Musgraves, N. Carlie, J. Hu, L. Petit, A. Agarwal, L. C. Kimerling et K. A. Richardson. "Comparison of the optical, thermal and structural properties of Ge–Sb–S thin films deposited using thermal evaporation and pulsed laser deposition techniques". *Acta Mater.* 59.12 (2011), p. 5032-5039.

[10] V. Nazabal, F. Charpentier, J-L. Adam, P. Nemec, H Lhermite, M-L. Brandily-Anne, J. Charrier, J-P. Guin et A. Moréac. "Sputtering and Pulsed Laser Deposition for Near- and Mid-Infrared Applications : A Comparative Study of $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$ and $Ge_{25}Sb_{10}Se_{65}$ Amorphous Thin Films". *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8 (2010), p. 990-1000.

[11] G. C. Chern et I. Lauks. "Spin-coated amorphous chalcogenide films". *J. Appl. Phys.* 53.10 (1982), p. 6979-6982.

[12] S. Song, N. Carlie, J. Boudies, L. Petit, K. Richardson et C. B. Arnold. "Spin-coating of $Ge_{23}Sb_7S_{70}$ chalcogenide glass thin films". *J. Non-Cryst. Solids* 355.45 (2009), p. 2272-2278.

[13] P. R. Willmott et J. R. Huber. "Pulsed laser vaporization and deposition". *Rev. Mod. Phys.* 72.1 (2000), p. 315-328.

[14] J. Schou. "Physical aspects of the pulsed laser deposition technique : The stoichiometric transfer of material from target to film". *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009), p. 5191-5198.

[15] K. E. Youden, T. Grevatt, R. W. Eason, H. N. Rutt, R. S. Deol et G. Wylangowski. "Pulsed laser deposition of Ga-La-S chalcogenide glass thin film optical waveguides". *Appl. Phys. Lett.* 63.12 (1993), p. 1601-1603.

[16] W. R. Grove. "On the electro-chemical polarity of gases". *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 142 (1852), p. 87-101.

[17] V. Balan, C. Vigreux et A. Pradel. "Chalcogenide thin films deposited by radio-frequency sputtering". *J. Optoelectron. Adv. M.* 6 (2004).

[18] J. H. Shi, Z. Q. Li, D. W. Zhang, Q. Q. Liu, Z. Sun et S. M. Huang. "Fabrication of $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films by sputtering from a single quaternary chalcogenide target". *Prog. Photovolt : Res. Appl.* 19.2 (2011), p. 160-164.

[19] D. A. Turnbull, J. S. Sanghera, V. Q. Nguyen et I. D. Aggarwal. "Fabrication of waveguides in sputtered films of GeAsSe glass via photodarkening with above bandgap light". *Mater. Lett.* 58.1 (2004), p. 51-54.

[20] E. Baudet, M. Sergent, P. Nemec, C. Cardinaud, E. Rinnert, K. Michel, L. Jouany, B. Bureau et V. Nazabal. "Experimental design approach for deposition optimization of RF sputtered chalcogenide thin films devoted to environmental optical sensors". *Sci. Rep.* 7.1 (2017), p. 3500.

[21] E. Sleeckx, P. Nagels, R. Callaerts et M. Van Roy. "Plasma-enhanced C.V.D. of amorphous Ge_xS_{1-x}, and Ge_xSe_{1-x}films". *J. Phys. IV* 03.C3 (1993), p. C3-419-C3-426.

[22] J. Hu, V. Tarasov, N. Carlie, N-N. Feng, L. Petit, A. Agarwal, K. Richardson et L. Kimerling. "Si-CMOS-compatible lift-off fabrication of low-loss planar chalcogenide waveguides". *Opt. Express* 15.19 (2007), p. 11798-11807.

[23] M. Veinguer, A. Feigel, B. Sfez, M. Klebanov et V. Lyubin. "New application of inorganic chalcogenide photoresists in lift-off photolithography". *J. Optoelectron. Adv. M.* 5 (2003), p. 1361-1364.

[24] J.-F. Viens, C. Meneghini, A. Villeneuve, T. V. Galstian, E. J. Knystautas, M. A. Duguay, K. A. Richardson et T. Cardinal. "Fabrication and characterization of integrated optical waveguides in sulfide chalcogenide glasses". *J. Light. Technol.* 17.7 (1999), p. 1184-1191.

[25] Y. Utsugi et S. Zembutsu. "Relief-type diffraction grating by amorphous chalcogenide films". *Appl. Phys. Lett.* 27.9 (1975), p. 508-509.

[26] A. Yoshikawa, O. Ochi, H. Nagai et Y. Mizushima. “A novel inorganic photoresist utilizing Ag photodoping in Se-Ge glass films”. *Appl. Phys. Lett.* 29.10 (1976), p. 677-679.

[27] J. Hu, V. Tarasov, N. Carlie, L. Petit, A. Agarwal, K. Richardson et L. Kimerling. “Exploration of waveguide fabrication from thermally evaporated Ge–Sb–S glass films”. *Opt. Mater.* 30.10 (2008), p. 1560-1566.

[28] D-Y. Choi, S. Maden, A. Rode, R. Wang et B. Luther-Davies. “Plasma etching of As_2S_3 films for optical waveguides”. *J. Non-Cryst. Solids* 354.27 (2008), p. 3179-3183.

[29] G. Feng, B. Liu, Z. Song, S. Lv, L. Wu, S. Feng et B. Chen. “Dry etching of nanosized $GeSb_2Te_4$ patterns using TiN hard mask for high density phase-change memory”. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9.2 (2009), p. 1526-1529.

[30] W. Crookes. “On radiant matter ; a lecture delivered to the British Association for the Advancement of Science, at Sheffield, Friday, August 22, 1879”. *Am. J. Sci.* Series 3 Vol. 18.106 (1879), p. 241-262.

[31] K.-D. Weltmann et Th von Woedtke. “Plasma medicine-current state of research and medical application”. *Plasma Phys. Control. Fusion* 59.1 (2017), p. 014031.

[32] F.-G. Chizoba Ekezie, D.-W. Sun et J.-H Cheng. “A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry : Current applications and future trends”. *Trends Food Sci Technol* 69 (2017), p. 46-58.

[33] R. A. Jelil. “A review of low-temperature plasma treatment of textile materials”. *J. Mater. Sci.* 50.18 (2015), p. 5913-5943.

[34] A. Anders. “Metal plasma immersion ion implantation and deposition : a review”. *Surf. Coat. Technol.* 3rd International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation 93.2 (1997), p. 158-167.

[35] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2nd Edition*. 2005.

[36] W. Hittorf. “Ueber die Electricitätsleitung der Gase”. *Ann. Phys.* 21 (1884), p. 137.

[37] Sir J. J. Thomson. “The electrodeless discharge through gases”. *Proc. Phys. Soc.* 40.1 (1927), p. 79.

[38] J. W. Denneman. “Determination of electromagnetic properties of low-pressure electrodeless inductive discharges”. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 23.3 (1990), p. 293.

[39] K. A. MacKinnon. “On the origin of the electrodeless discharge”. *Phil. Mag. S. 7* 8.52 (1929), p. 605-616.

[40] Th. Wegner, C. Küllig et J. Meichsner. “Mode transition and hysteresis in inductively coupled radio frequency argon discharge”. *Phys. Plasmas* 23.2 (2016), p. 023503.

[41] J. Wang, Y.-C. Du, X. Zhang, Z. Zheng, Y. Liu, L. Xu, P. Wang et J.-X. Cao. “E→H mode transition density and power in two types of inductively coupled plasma configuration”. *Phys. Plasmas* 21.7 (2014), p. 073502.

[42] R. B. Piejak, V. A. Godyak et B. M. Alexandrovich. "A simple analysis of an inductive RF discharge". *Plasma Sources Sci. Technol.* 1.3 (1992), p. 179.

[43] P. Chabert et N. Braithwaite. *Physics of Radio-Frequency Plasmas*. 2011.

[44] K. Suzuki, K. Nakamura, H. Ohkubo et H. Sugai. "Power transfer efficiency and mode jump in an inductive RF discharge". *Plasma Sources Sci. Technol.* 7.1 (1998), p. 13.

[45] V. Raballand. "Gravure en plasma dense fluorocarboné de matériaux organosiliciés à faible constante diélectrique (SiOCH, SiOCH poreux). Etude d'un procédé de polarisation pulsée." Thèse de doct. Université de Nantes, 2006.

[46] W. L. Nighan et W. J. Wiegand. "Causes of arcing in cw CO_2 convection laser discharges". *Appl. Phys. Lett.* 25.11 (1974), p. 633-636.

[47] A. Descoeudres, L. Sansonnens et C. Hollenstein. "Attachment-induced ionization instability in electronegative capacitive RF discharges". *Plasma Sources Sci. Technol.* 12.2 (2003), p. 152.

[48] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg et A. M. Marakhtanov. "Instabilities in low-pressure inductive discharges with attaching gases". *Appl. Phys. Lett.* 75.23 (1999), p. 3617-3619.

[49] P. Chabert, T. E. Sheridan, R. W. Boswell et J. Perrin. "Electrostatic probe measurement of the negative ion fraction in an SF_6 helicon discharge". *Plasma Sources Sci. Technol.* 8.4 (1999), p. 561.

[50] L. Lallement. "Gravure en plasmas denses fluorés de verres de silice pour l'élaboration de dispositifs microfluidiques : étude expérimentale et modélisation". Thèse de doct. Nantes, 2009.

[51] L. G. Christophorou et J. K. Olthoff. "Electron Attachment Cross Sections and Negative Ion States of SF_6". *Int. J. Mass Spectrom.* (2001).

[52] M. A. Lieberman. "Analytical solution for capacitive RF sheath". *Plasma Science, IEEE Transactions on* 16 (1989), p. 638-644.

[53] E. Kawamura, V. Vahedi, M. A. Lieberman et C. K. Birdsall. "Ion energy distributions in rf sheaths ; review, analysis and simulation". *Plasma Sources Sci. Technol.* 8.3 (1999), R45-R64.

[54] M. J. Kushner et D. Zhang. "An electron impact cross section set for CHF_3". *J. Appl. Phys.* 88.6 (2000), p. 3231-3234.

[55] R. Behrisch et W. Eckstein. *Sputtering by Particle Bombardment - Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*. 2007.

[56] N. Laegreid et G. K. Wehner. "Sputtering Yields of Metals for Ar^+ and Ne^+ Ions with Energies from 50 to 600 eV". *J. Appl. Phys.* 32.3 (1961), p. 365-369.

[57] D. Rosenberg et G. K. Wehner. "Sputtering Yields for Low Energy He^+-, Kr^+-, and Xe^+-Ion Bombardment". *J. Appl. Phys.* 33.5 (1962), p. 1842-1845.

[58] U. Gerlach-Meyer, J. W. Coburn et E. Kay. "Ion-enhanced gas-surface chemistry : The influence of the mass of the incident ion". *Surf. Sci.* 103.1 (1981), p. 177-188.

[59] J. W. Coburn, H. F. Winters et T. J. Chuang. “Ion-surface interactions in plasma etching”. *J. Appl. Phys.* 48.8 (1977), p. 3532-3540.

[60] H. H. Andersen et H. L. Bay. “A survey of sputtering-yield data for plasma-wall interaction calculations”. *J. Nucl. Mater.* 93-94 (1980), p. 625-633.

[61] H. F. Winters et J. W. Coburn. “The etching of silicon with XeF_2 vapor”. *Appl. Phys. Lett.* 34.1 (1979), p. 70-73.

[62] V. M. Donnelly. “Review Article : Reactions of fluorine atoms with silicon, revisited, again”. *J. Vac. Sci. Technol. A* 35.5 (2017), p. 05C202.

[63] J. W. Coburn et H. F. Winters. “Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching”. *J. Appl. Phys.* 50.5 (1979), p. 3189-3196.

[64] D. C. Gray, I. Tepermeister et H. H. Sawin. “Phenomenological modeling of ion-enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma etching”. *J. Vac. Sci. Technol. B. Microelectron. Nanometer Struct.* 11.4 (1993), p. 1243-1257.

[65] J. P. Chang, J. C. Arnold, G. C. H. Zau, H.-S. Shin et H. H. Sawin. “Kinetic study of low energy argon ion-enhanced plasma etching of polysilicon with atomic/molecular chlorine”. *J. Vac. Sci. Technol. A* 15.4 (1997), p. 1853-1863.

[66] J. T. Drotar, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu et G.-C. Wang. “Mechanisms for plasma and reactive ion etch-front roughening”. *Phys. Rev. B* 61.4 (2000), p. 3012-3021.

[67] T. Karabacak. “Thin-film growth dynamics with shadowing and re-emission effects”. *J Nanophotonics* 5.1 (2011), p. 052501.

[68] M. Martin et G. Cunge. “Surface roughness generated by plasma etching processes of silicon”. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanometer Struct Process Meas Phenom* 26.4 (2008), p. 1281-1288.

[69] E. Gogolides, V. Constantoudis, G. Kokkoris, D. Kontziampasis, K. Tsougeni, G. Boulousis, M. Vlachopoulou et A. Tserepi. “Controlling roughness : from etching to nanotexturing and plasma-directed organization on organic and inorganic materials”. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 44.17 (2011), p. 174021.

[70] S. P. Zimin, E. S. Gorlachev, I. I. Amirov et H. Zogg. “Micromasking effect and nanostructure self-formation on the surface of lead chalcogenide epitaxial films on Si substrates during argon plasma treatment”. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 42.16 (2009), p. 165205.

[71] X. Li, T. Abe et M. Esashi. “Deep reactive ion etching of Pyrex glass using SF_6 plasma”. *Sens. Actuator A-Phys.* 87.3 (2001), p. 139-145.

[72] M. Boufnichel, P. Lefaucheux, S. Aachboun, R. Dussart et P. Ranson. “Origin, control and elimination of undercut in silicon deep plasma etching in the cryogenic process”. *Microelectron. Eng.* 77.3 (2005), p. 327-336.

[73] R. J. Hoekstra, M. J. Kushner, V. Sukharev et P. Schoenborn. “Microtrenching resulting from specular reflection during chlorine etching of silicon”. *J. Vac. Sci. Technol. B. Microelectron. Nanometer Struct.* 16.4 (1998), p. 2102-2104.

[74] M. A. Vyvoda, M. Li, D. B. Graves, H. Lee, M. V. Malyshev, F. P. Klemens, J. T. C. Lee et V. M. Donnelly. "Role of sidewall scattering in feature profile evolution during Cl_2 and HBr plasma etching of silicon". *J. Vac. Sci. Technol. B. Microelectron. Nanometer Struct.* 18.2 (2000), p. 820-833.

[75] N. Hosokawa, R. Matsuzaki et T. Asamaki. "RF Sputter-Etching by Fluoro-Chloro-Hydrocarbon Gases". *Jpn. J. Appl. Phys.* 13.S1 (1974), p. 435.

[76] T. Fujii, S. Iijima et K. Iwase. "Mass spectrometric detection of $H_2O_2H^+$: a CH_4/O_2 microwave discharge plasma". *Chem. Phys. Lett.* 341.5 (2001), p. 513-517.

[77] K.-I. Tanaka et N. Mutsukura. "Deposition of Diamond-Like Carbon Film and Mass Spectrometry Measurement in CH_4/O_2 RF Plasma". *Plasma Chem. Plasma Process.* 19.2 (1999), p. 217-227.

[78] J. Charrier, M. L. Anne, H. Lhermite, V. Nazabal, J. P. Guin, F. Charpentier, T. Jouan, F. Henrio, D. Bosc et J.L. Adam. "Sulphide $Ga_xGe_{25-x}Sb_{10}S_{65}$(x=0,5) sputtered films : Fabrication and optical characterizations of planar and rib optical waveguides". *J. Appl. Phys.* 104.7 (2008), p. 073110.

[79] J. E. Tremblay, Y. H. Lin, M. N. Sakib, M. Malinowski, S. Novak, P. Qiao, C. Chang-Hasnain, K. Richardson, S. Fathpour et M. C. Wu. "High-Q and low-loss chalcogenide waveguide for nonlinear supercontinuum generation". *2016 IEEE Photonics Conference (IPC)*. 2016, p. 158-159.

[80] J. Hu, V. Tarasov, A. Agarwal, L. Kimerling, N. Carlie, L. Petit et K. Richardson. "Fabrication and testing of planar chalcogenide waveguide integrated microfluidic sensor". *Opt. Express* 15.5 (2007), p. 2307-2314.

[81] Q. Du, Y. Huang, J. Li, D. Kita, J. Michon, H. Lin, L. Li, S. Novak, K. Richardson, W. Zhang et J. Hu. "Low-loss photonic device in Ge-Sb-S chalcogenide glass". *Opt. Lett.* 41.13 (2016), p. 3090-3093.

[82] D. Y. Choi, S. Madden, A. Rode, R. Wang et B. Luther-Davies. "Fabrication of low loss $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ (AMTIR-1) planar waveguides". *Appl. Phys. Lett.* 91.1 (2007), p. 011115.

[83] K. T. Vu et S. J. Madden. "Reactive ion etching of tellurite and chalcogenide waveguides using hydrogen, methane, and argon". *J. Vac. Sci. Technol. A* 29.1 (2011), p. 011023.

[84] V. Balan, C. Vigreux, A. Pradel, A. Llobera, C. Dominguez, M. I. Alonso et M. Garriga. "Chalcogenide glass-based rib ARROW waveguide". *J. Non-Cryst. Solids.* 13th Int. Symp. on Non-Oxide Glasses and New Optical Materials 326-327 (2003), p. 455-459.

[85] V. Balan, C. Vigreux, A. Pradel et M. Ribes. "Waveguides Based Upon Chalcogenide Glasses". *J. Optoelectron. Adv. M.* 3 (2001), p. 6.

[86] J. Li, X. Shen, J. Sun, K. Vu, D.-Y. Choi, R. Wang, B. Luther-Davies, S. Dai, T. Xu et Q. Nie. "Fabrication and characterization of $Ge_{20}Sb_{15}Se_{65}$ chalcogenide glass rib waveguides for telecommunication wavelengths". *Thin Solid Films* 545 (2013), p. 462-465.

[87] E. Baudet, A. Gutierrez-Arroyo, P. Němec, L. Bodiou, J. Lemaitre, O. De. Sagazan, H. Lhermitte, E. Rinnert, K. Michel, B. Bureau, J. Charrier et V. Nazabal. "Selenide sputtered films development for MIR environmental sensor". *Opt. Mater. Express* 6.8 (2016), p. 2616-2627.

[88] J. Charrier, M.-L. Brandily, H. Lhermite, K. Michel, B. Bureau, F. Verger et V. Nazabal. "Evanescent wave optical micro-sensor based on chalcogenide glass". *Sensors and Actuators B : Chemical* 173 (2012), p. 468-476.

[89] W. Li, Y. Ruan, B. Luther-Davies et A. Rode. "Dry-etch of As_2S_3 thin films for optical waveguide fabrication". 23 (2005), p. 1626.

[90] S. J. Madden, D.-Y. Choi, D. A. Bulla, A. V. Rode, B. Luther-Davies, V. G. Ta'eed, M. D. Pelusi et B. J. Eggleton. "Long, low loss etched As_2S_3 chalcogenide waveguides for all-optical signal regeneration". *Opt. Express* 15.22 (2007), p. 14414-14421.

[91] K. Petkov, G. Vassilev et V. Vassilev. "Dry etching of thin chalcogenide films". *J. Phys. : Conf. Ser.* 223.1 (2010), p. 012011.

[92] C. Vigreux-Bercovici, V. Ranieri, L. Labadie, J-E. Broquin, P. Kern et A. Pradel. "Waveguides based on $Te_2As_3Se_5$ thick films for spatial interferometry". *J. Non-Cryst. Solids* 352.23–25 (2006), p. 2416-2419.

[93] C. Xu, B. Liu, Z. Song, S. Feng et B. Chen. "Reactive-ion etching of Sn-doped $Ge_2Sb_2Te_5$ in CHF_3/O_2 plasma for non-volatile phase-change memory device". *Thin Solid Films* 516 (2008), p. 7871-7874.

[94] J. Li, Y. Xia, B. Liu, G. Feng, Z. Song, D. Gao, Z. Xu, W. Wang, Y. Chan et S. Feng. "Direct evidence of reactive ion etching induced damages in $Ge_2Sb_2Te_5$ based on different halogen plasmas". *Appl. Surf. Sci.* 378 (2016), p. 163-166.

[95] S.-M. Yoon, D-Y. Choi, Y.-S. Park et B.-G. Yu. "Dry Etching of $Ge_2Sb_2Te_5$ Thin Films into Nanosized Patterns Using TiN Hard Mask". *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006), p1080-p1083.

[96] S.-K. Kang, J. S. Oh, B. J. Park, S. W. Kim, J. T. Lim, G. Y. Yeom, C. J. Kang et G. J. Min. "X-ray photoelectron spectroscopic study of $Ge_2Sb_2Te_5$ etched by fluorocarbon inductively coupled plasmas". *Appl. Phys. Lett.* 93.4 (2008), p. 043126.

[97] Z. Zhang, S. Song, Z. Song, Y. Cheng, M. Zhu, X. Li, Y. Zhu, X. Guo, W. Yin, L. Wu, B. Liu, S. Feng et D. Zhou. "Etching of new phase change material $Ti_{0.5}Sb_2Te_3$ by Cl_2/Ar and CF_4/Ar inductively coupled plasmas". *Appl. Surf. Sci.* 311 (2014), p. 68-73.

[98] W. Wang, B. Liu, Q. Jin, Y. Xia, Q. Wang, D. Yao, S. Song, Z. Song, X. Guo, H. Zheng et S. Feng. "Etching Characteristics and Mechanisms of Ti-Sb-Te Phase Change Material in CHF_3/O_2/Ar Plasma for Nano-Devices". *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5.9 (2016), P499-P502.

[99] B. Liu, Q. Wang, Z. Zhang, S. Li, Y. Zheng, L. Li, S. Song, W. Yin, D. Yao, Z. Song et S. Feng. "Etching characteristics of phase change material GeTe in inductively coupled BCl_3/Ar plasma for phase change memory". *Microelectron. Eng.* 161 (2016), p. 69-73.

[100] Y. Xia, B. Liu, Q. Wang, D. Yao, D. Gao, Z. Xu, Z. Zhang, Z. Song, S. Song, X. Guo, H. Zheng et S. Feng. "CHF_3/O_2-Based Plasma Reactive Ion Etching of GeTe for Nonvolatile Phase Change Memory". *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* 29.2 (2016), p. 98-103.

[101] S.-M. Yoon, N.-Y. Lee, S.-O. Ryu, Y.-S. Park, S.-Y. Lee, K.-J. Choi et B.-G. Yu. "Etching Characteristics of $Ge_2Sb_2Te_5$ Using High-Density Helicon Plasma for the Nonvolatile Phase-Change Memory Applications". *Jpn. J. Appl. Phys.* 44.6L (2005), p. L869.

[102] P. G. Huggett, K. Frick et H. W. Lehmann. "Development of silver sensitized germanium selenide photoresist by reactive sputter etching in SF_6". *Appl. Phys. Lett.* 42.7 (1983), p. 592-594.

[103] A. Yoshikawa, O. Ochi et Y. Mizushima. "Dry development of Se-Ge inorganic photoresist". *Appl. Phys. Lett.* 36.1 (1980), p. 107-109.

[104] T. Venkatesan. "The chemical reactivity and lithographic sensitivity of obliquely deposited germanium selenide films used as low energy ion beam resists". *J. Vac. Sci. Technol.* 19.4 (1981), p. 1368-1373.

[105] L. Li, T. L. Gilton, K-Y. Ko, J. T. Moore et K. Signorini. "Plasma etching methods and methods of forming memory devices comprising a chalcogenide comprising layer received operably proximate conductive electrodes". Brev. US6831019B1. 2004.

[106] U. Karlson, W. T. Frankenberger et W. F. Spencer. "Physicochemical properties of dimethyl selenide and dimethyl diselenide". *J. Chem. Eng. Data* 39.3 (1994), p. 608-610.

[107] L. Berka, T. Briggs, M. Millard et W. Jolly. "The preparation of stibine and the measurement of its vapour pressure". *J. Inorg. Nucl. Chem.* 14.3 (1960), p. 190-194.

[108] C. L. Yaws et M. A. Satyro. "Chapter 2 - Vapor Pressure – Inorganic Compounds". *The Yaws Handbook of Vapor Pressure (Second Edition)*. Gulf Professional Publishing, 2015, p. 315-322.

[109] J. Rumble. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 98th Edition*. 98th edition. Boca Raton London New York : Taylor & Francis Ltd., 2017.

[110] T. S. Kim, H. Y. Yang, Y. H. Kil, T. S. Jeong, S. Kang et K. H. Shim. "Dry Etching of Germanium by Using Inductively Coupled CF_4 Plasma". *J. Korean Phys. Soc.* 54.6 (2009), p. 2290-2296.

[111] K-H. Shim, Y-H. Kil, H. D. Yang, B. K. Park, J-H. Yang, S. Kang, T. S. Jeong et T. S. Kim. "Characteristics of germanium dry etching using inductively coupled SF_6 plasma". *Mater. Sci. Semicond. Process.* 15.4 (2012), p. 364-370.

[112] M. C. Peignon, C. Cardinaud, G. Turban, C. Charles et R. W. Boswell. "X-ray photoelectron study of the reactive ion etching of Si_xGe_{1-x}alloys in SF_6 plasmas". *J. Vac. Sci. Technol. A* 14.1 (1996), p. 156-164.

[113] A. Campo, C. Cardinaud et G. Turban. "Comparison of etching processes of silicon and germanium in SF_6–O_2 radio-frequency plasma". *J. Vac. Sci. Technol. B. Microelectron. Nanometer Struct.* 13.2 (1995), p. 235-241.

[114] C. Wongwanitwattana, V. A. Shah, M. Myronov, E. H. C. Parker, T. Whall et D. R. Leadley. "Precision plasma etching of Si, Ge, and Ge :P by SF_6 with added O_2". *J. Vac. Sci. Technol. A* 32.3 (2014), p. 031302.

[115] G. S. Oehrlein, T. D. Bestwick, P. L. Jones et J. W. Corbett. "Selective dry etching of silicon with respect to germanium". *Appl. Phys. Lett.* 56.15 (1990), p. 1436-1438.

[116] C. Monget. "Germanium etching in high density plasmas for 0.18 um complementary metal–oxide–semiconductor gate patterning applications". *J. Vac. Sci. Technol. B. Microelectron. Nanometer Struct.* 16.4 (1998), p. 1833.

[117] M. Lindblom, J. Reinspach, O. von Hofsten, M. Bertilson, H. M. Hertz et A. Holmberg. "High-aspect-ratio germanium zone plates fabricated by reactive ion etching in chlorine". *J. Vac. Sci. Technol. B. Microelectron. Nanometer Struct.* 27.2 (2009), p. L1-L3.

[118] T. D. Bestwick, G. S. Oehrlein, Y. Zhang, G. M. W. Kroesen et E. de Frésart. "Reactive ion etching of SiGe alloys using HBr". *Appl. Phys. Lett.* 59.3 (1991), p. 336-338.

[119] S. J. Pearton, U. K. Chakrabarti, W. S. Hobson et A. P. Kinsella. "Reactive ion etching of GaAs, AlGaAs, and GaSb in Cl_2 and $SiCl_4$". *J. Vac. Sci. Technol. B. Microelectron. Nanometer Struct.* 8.4 (1990), p. 607-617.

[120] G.-D. Zhang, W.-G. Sun, S.-L. Xu, H.-Y. Zhao, H.-Y. Su et H.-Z. Wang. "Inductively coupled plasma-reactive ion etching of InSb using $CH_4/H_2/Ar$ plasma". *J. Vac. Sci. Technol. A* 27.4 (2009), p. 681-685.

[121] V. Pusino, C. Xie, A. Khalid, I. G. Thayne et D. R. S. Cumming. "Development of InSb dry etch for mid-IR applications". *Microelectron. Eng.* 153 (2016), p. 11-14.

[122] J. Sun et J. Kosel. "Room temperature inductively coupled plasma etching of InAs/InSb in $BCl_3/Cl_2/Ar$". *Microelectron. Eng.* Special issue MNE 2011 - Part II 98 (2012), p. 222-225.

[123] G. Smolinsky, R. P. Chang et T. M. Mayer. "Plasma etching of III-V compound semiconductor materials and their oxides". *J. Vac. Sci. Technol.* 18.1 (1981), p. 12-16.

[124] W. R. Chen, S. J. Chang, Y. K. Su, W. H. Lan, A. C. H. Lin et H. Chang. "Reactive Ion Etching of ZnSe, ZnSSe, ZnCdSe and ZnMgSSe by H_2/Ar and $CH_4/H_2/Ar$". *Jpn. J. Appl. Phys.* 39.6R (2000), p. 3308.

[125] T. Kümmell, G. Bacher, A. Forchel, J. Nürnberger, W. Faschinger, G. Landwehr, B. Jobst et D. Hommel. "Fabrication of dry etched CdZnSe/ZnSe quantum wires by thermally assisted electron cyclotron resonance etching". *Appl. Phys. Lett.* 71.3 (1997), p. 344-346.

[126] P. K. Gupta, A. Kumar, L. K. Malhotra et K. L. Chopra. "Plasma-processed positive and negative resist behavior of obliquely deposited amorphous P–Se films". *J. Vac. Sci. Technol. B. Microelectron. Nanometer Struct.* 3.6 (1985), p. 1590-1593.

[127] M. A. Foad, C. D. W. Wilkinson, C. Dunscomb et R. H. Williams. "CH_4/H_2 : A universal reactive ion etch for II-VI semiconductors ?" *Appl. Phys. Lett.* 60.20 (1992), p. 2531-2533.

[128] T. Schwarzl, W. Heiß, G. Kocher-Oberlehner et G. Springholz. "CH_4/H_2 plasma etching of IV-VI semiconductor nanostructures". *Semicond. Sci. Technol.* 14 (1999), p. L11.

[129] B. J. Molnar et D. B. Dove. "Structure of amorphous GeSe thin films". *J. Non-Cryst. Solids* 16.2 (1974), p. 149-160.

[130] H. Wiedemeier et H. Georg von Schnering. "Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe". *Z. Kristallog.* 148 (1978), p. 295-303.

[131] Z. V. Popović et P. M. Nikolić. "Infrared and Raman spectra of $GeSe_2$". *Solid State Commun.* 27.5 (1978), p. 561-565.

[132] O. Matsuda, K. Inoue et K. Murase. "Resonant Raman study on crystalline $GeSe_2$ in relation to amorphous states". *Solid State Commun.* 75.4 (1990), p. 303-308.

[133] S. Sugai. "Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses". *Phys. Rev. B* 35.3 (1987), p. 1345-1361.

[134] T. G. Edwards et S. Sen. "Structure and Relaxation in Germanium Selenide Glasses and Supercooled Liquids : A Raman Spectroscopic Study". *J. Phys. Chem. B* 115.15 (2011), p. 4307-4314.

[135] G. P. Voutsas, A. G. Papazoglou, P. J. Rentzeperis et D. Siapkas. "The crystal structure of antimony selenide, Sb_2Se_3". *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 171.1-4 (2015), p. 261-268.

[136] N. W. Tideswell, F. H. Kruse et J. D. McCullough. "The crystal structure of antimony selenide, Sb_2Se_3". *Acta Cryst* 10.2 (1957), p. 99-102.

[137] Y. Yu, R. H. Wang, Q. Chen et L.-M. Peng. "High-Quality Ultralong Sb_2Se_3 and Sb_2S_3 Nanoribbons on a Large Scale via a Simple Chemical Route". *J. Phys. Chem. B* 110.27 (2006), p. 13415-13419.

[138] Y. Zhang, G. Li, B. Zhang et L. Zhang. "Synthesis and characterization of hollow Sb_2Se_3 nanospheres". *Mater. Lett.* 58.17 (2004), p. 2279-2282.

[139] Y. Zhou, L. Wang, S. Chen, S. Qin, Xinsheng Liu, J. Chen, D-J. Xue, M. Luo, Y. Cao, Y. Cheng, E. H. Sargent et J. Tang. "Thin-film Sb_2Se_3 photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries". *Nat. Photonics* 9 (2015), p. 409-415.

[140] X. Hu, J. Tao, S. Chen, J. Xue, G. Weng, Kaijiang, Z. Hu, J. Jiang, S. Chen, Z. Zhu et J. Chu. "Improving the efficiency of Sb_2Se_3 thin-film solar cells by post annealing treatment in vacuum condition". *Sol Energy Mater Sol Cells* 187 (2018), p. 170-175.

[141] Z. Chen, X. Guo, H. Guo, C. Ma, J. Qiu, N. Yuan et J. Ding. "Fabrication of a semi-transparent thin-film Sb_2Se_3 solar cell". *Mater. Lett.* 236 (2019), p. 503-505.

[142] N. Hu, M. A. Cheney, Y. Hanifehpour, S. Woo Joo et B-K. Min. "Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of Sb_2Se_3 Nanorods". *J. Nanomater.* 2017 (2017), p. 1-8.

[143] C. Chen, W. Li, Y. Zhou, C. Chen, M. Luo, X. Liu, K. Zeng, B. Yang, C. Zhang, J. Han et J. Tang. "Optical properties of amorphous and polycrystalline Sb_2Se_3 thin films prepared by thermal evaporation". *Appl. Phys. Lett.* 107.4 (2015), p. 043905.

[144] H. Tichá et M. Frumar. "Optical absorption of glassy semiconductors of the GeSbSe system". *J. Non-Cryst. Solids* 16.1 (1974), p. 110-116.

[145] M. Frumar, H. Tichá, J. Klikorka et P. Tomíška. "Optical absorption in vitreous $GeSb_2Se_4$". *J. Non-Cryst. Solids* 13.1 (1973), p. 173-178.

[146] M. D. Rechtin, A. R. Hilton et D. J. Hayes. "Infrared transmission in GE-SB-SE glasses". *J. Electron. Mater.* 4.2 (1975), p. 347-362.

[147] G. Opletal, D. W. Drumm, T. C. Petersen, R. P. Wang et S. P. Russo. "Ab Initio Comparison of Bonding Environments and Threshold Behavior in $Ge_xAs_{10}Se_{90-x}$ and $Ge_xSb_{10}Se_{90-x}$ Glass Models". *J. Phys. Chem.* 119.24 (2015), p. 6421-6427.

[148] G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot et A. H. Wapstra. "The Nubase evaluation of nuclear and decay properties". *Nucl. Phys. A*. The 2003 NUBASE and Atomic Mass Evaluations 729.1 (2003), p. 3-128.

[149] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader et and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1), [Online]. Available : `https://physics.nist.gov/asd` [2019, May 2]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2018.

[150] R. W. B. Pearse et A. G. Gaydon. *The identification of molecular spectra*. 4th edition. London : Chapman et Hall ; New York : Wiley, 1976.

[151] A. Pateau. "Simulation multi-échelle de la gravure profonde du silicium par procédé Bosch". thesis. Nantes, 2014.

[152] G. Le Dain. "Modélisation de la gravure profonde du silicium en plasmas fluorés : etude du procédé BOSCH : simulations et calibration expérimentale". Thèse de doct. Nantes, 2018.

[153] M. O. Krause et J. G. Ferreira. "K X-ray emission spectra of Mg and Al". *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* 8.12 (1975), p. 2007.

[154] C. J. Powell et A. Jablonski. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database - Version 1.2*. National Institute of Standards et Technology, Gaithersburg, MD, 2010.

[155] D. A. Shirley. "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold". *Phys. Rev. B* 5.12 (1972), p. 4709-4714.

[156] M. P Seah, I. S Gilmore et S. J Spencer. "Quantitative XPS : I. Analysis of X-ray photoelectron intensities from elemental data in a digital photoelectron database". *J Electron Spectrosc* 120.1 (2001), p. 93-111.

[157] S. Ciraci, E. Tekman, A. Baratoff et Inder P. Batra. "Theoretical study of short- and long-range forces and atom transfer in scanning force microscopy". *Phys. Rev. B* 46.16 (1992), p. 10411-10422.

[158] A. Meurk, P. F. Luckham et L. Bergström. "Direct Measurement of Repulsive and Attractive van der Waals Forces between Inorganic Materials". *Langmuir* 13.14 (1997), p. 3896-3899.

[159] H. C. Hamaker. "The London—van der Waals attraction between spherical particles". *Physica* 4.10 (1937), p. 1058-1072.

[160] K. E. Greenberg et P. J. Hargis. "Detection of sulfur dimers in SF_6 and SF_6/O_2 plasma-etching discharges". *Appl. Phys. Lett.* 54.14 (1989), p. 1374-1376.

[161] N. Sadeghi, H. Debontride, G. Turban et M. C. Peignon. "Kinetics of formation of sulfur dimers in pure SF_6 and SF_6-O_2 discharges". *Plasma Chem Plasma P.* 10.4 (1990), p. 553-569.

[162] A. Fowler et W. M. Vaidya. "The spectrum of the flame of carbon disulphide". *Proc. Royal Soc. Lond.* 132.819 (1931), p. 310-330.

[163] K. L. Andrew et K. W. W. Meissner. "Arc Spectrum of Germanium". *J. Opt. Soc. Am.* 49 (1959), p. 146-159.

[164] M. Horie, T. Tamura, M. Ohgaki, H. Yoshida, Y. Kisaka et Y. Kobayashi. "TeSeF films by TeSe-SeF_6/Ar reactive sputtering for ablative optical recording". *J. Appl. Phys.* 75.5 (1994), p. 2680-2689.

[165] G. K. Jarvis, C. A. Mayhew, R. Y. L. Chim, R. A. Kennedy et R. P. Tuckett. "Fragmentation of the valence electronic states of SeF_6^+ and TeF_6^+ studied by threshold photoelectron-photoion coincidence spectroscopy". *Chem. Phys. Lett.* 320 (2000), p. 104-112.

[166] P. W. Harland, S. Cradock et J. C. J. Thynne. "Positive- and negative-ion formation due to the electron bombardment of germanium tetrafluoride". *Int. J. Mass Spectrom.* 10.2 (1972), p. 169-195.

[167] R. P. Graham, J. Macnamara, I. H. Crocker et R. B. MacFarlane. "The isotopic constitution of germanium". *Can. J. Chem.* 29.1 (1951), p. 89-102.

[168] R. A. Clark, B. K. McNamara, C. J. Barinaga, James M. Peterson, Niranjan Govind, A. Andersen, D. G. Abrecht, J. M. Schwantes et N. E. Ballou. "Electron Ionization Mass Spectrum of Tellurium Hexafluoride". *Inorg. Chem.* 54.10 (2015), p. 4821-4826.

[169] L. C. Frees, I. Sauers, H. W. Ellis et L. G. Christophorou. "Positive ions in spark breakdown of SF_6". *J. Phys. D : Appl. Phys.* 14.9 (1981), p. 1629-1642.

[170] I. Sauers et G. Harman. "A mass spectrometric study of positive and negative ion formation in an SF_6 corona. I. Sources of sulphur-fluoride ions". *J. Phys. D : Appl. Phys.* 25.5 (1992), p. 761-773.

[171] A. Picard, G. Turban et B. Grolleau. "Plasma diagnostics of a SF_6 radiofrequency discharge used for the etching of silicon". *J. Phys. D : Appl. Phys.* 19.6 (1986), p. 991.

[172] B. N. Chapman et V. J. Minkiewicz. "Flow rate effects in plasma etching". *J. Vac. Sci. Technol* 15.2 (1978), p. 329-332.

[173] S. Tinck, T. Tillocher, R. Dussart, E. C. Neyts et A. Bogaerts. “Elucidating the effects of gas flow rate on an SF_6 inductively coupled plasma and on the silicon etch rate, by a combined experimental and theoretical investigation”. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 49.38 (2016), p. 385201.

[174] H.-C. Liu, Y.-H. Lin et W. Hsu. “Sidewall roughness control in advanced silicon etch process”. *Microsyst. Technol.* 10.1 (2003), p. 29-34.

[175] S-J. Oh, H-C. Lee et C-W. Chung. “A study on plasma parameters in Ar/SF_6 inductively coupled plasma”. *Phys. Plasmas* 24.1 (2017), p. 013512.

[176] L. Lallement, A. Rhallabi, C. Cardinaud, M. C. Peignon-Fernandez et L. L. Alves. “Global model and diagnostic of a low-pressure SF_6/Ar inductively coupled plasma”. *Plasma Sources Sci. Technol.* 18.2 (2009), p. 025001.

[177] A. Züttel. “Materials for hydrogen storage”. *Mater. Today* 6.9 (2003), p. 24-33.

[178] K. M. Thomas. “Hydrogen adsorption and storage on porous materials”. *Catal. Today* 120.3 (2007), p. 389-398.

[179] K. Tamaru. “Adsorption of Hydrogen on Germanium”. *J. Phys. Chem.* 61.5 (1957), p. 647-649.

[180] S. K. Jo. “Surface Reactions of Atomic Hydrogen with Ge(100) in Comparison with Si(100)”. *Appl. Sci. Converg. Technol.* 26.6 (2017), p. 174-178.

[181] P. Kraus, C. Gösweiner, A. Tamtögl, F. Apolloner et W. E. Ernst. “Adhesion Properties of Hydrogen on Sb(111) Probed by Helium Atom Scattering”. *EPL* 114.5 (2016), p. 56001.

[182] K. Tamaru, M. Boudart et H. Taylor. “The Thermal Decomposition of Germane. I. Kinetics”. *J. Phys. Chem.* 59.9 (1955), p. 801-805.

[183] K. Tamaru. “The Thermal Decomposition of Stibine”. *J. Phys. Chem.* 59.10 (1955), p. 1084-1088.

[184] R. K. Pearson et G. R. Haugen. “Kinetics of the thermal decomposition of H_2Se”. *Int. J. Hydrog. Energy* 6.5 (1981), p. 509-519.

[185] F. Saalfeld. “The mass spectra of some volatile hydrides”. Thèse de doct. Iowa State University, 1961.

[186] D-A. Klug, W. Du et C. Greenlief. “Adsorption and decomposition of Ge_2H_6 on Si(100)”. *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993), p. 2067-2072.

[187] B. L. Lewis, M. O. Andreae, P. N Froelich et R. A. Mortlock. “A REVIEW OF THE BIOGEOCHEMISTRY OF GERMANIUM IN NATURAL WATERS”. *Sci. Total Environ.* 73.1 (1988), p. 107-120.

[188] R. O. Jenkins, P. J. Craig, W. Goessler, D. Miller, N. Ostah et K. J. Irgolic. “Biomethylation of Inorganic Antimony Compounds by an Aerobic Fungus : Scopulariopsis brevicaulis”. 32.7 (1998), p. 882-885.

[189] P. Andrewes, W. R. Cullen, J. Feldmann, I. Koch et E. Polishchuk. “Methylantimony compound formation in the medium of Scopulariopsis brevicaulis cultures :13CD3-L-methionine as a source of the methyl group”. 13 (1999), p. 681-687.

[190] I. Koch, L. Wang, J. Feldmann, P. Andrewes, K. Reimer et W. R. Cullen. "Antimony Species in Environmental Samples". *INT J ENVIRON ANAL CHEM* 77 (2000), p. 111-131.

[191] M. Birringer, S. Pilawa et L. Flohé. "Trends in selenium biochemistry." *Nat Prod Rep* 19.6 (2002), p. 693-718.

[192] V. H. Dibeler. "Mass spectra of the tetramethyl compounds of carbon silicon, germanium, tin, and lead". 49.4 (1952), p. 235.

[193] J. J. de Ridder et G. Dijkstra. "Mass spectra of the tetramethyl and tetraethyl compounds of carbon, silicon, germanium, tin and lead". *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 86.7 (1967), p. 737-745.

[194] C Greenlief et D. Ann Klug. "Thermal stability of methyl groups on silicon(100) generated by the decomposition of tetramethylgermane". *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992).

[195] S. Sugahara, M. Kadoshima, T. Kitamura, S. Imai et M. Matsumura. "Atomic hydrogen-assisted ALE of germanium". *APPL SURF SCI.* 90.3 (1995), p. 349-356.

[196] Y. Avigal, D. Itzhak et M. Schieber. "Low Carbon Contamination of Epitaxial Germanium Films Produced by Pyrolysis of Alkyi Germanium Compounds". *J. Electrochem. Soc.* 122.9 (1975), p. 1226-1229.

[197] M. Dodd, S. A. Pergantis, W. R. Cullen, H. Li, G. K. Eigendorf et K. J. Reimer. "Antimony Speciation in Freshwater Plant Extracts by Using Hydride Generation-Gas Chromatography-Mass Spectrometry". *Analyst* 121.2 (1996), p. 223-228.

[198] J. H. Tsai, R. D. Hiserodt, C-T. Ho, T. G. Hartman et R. T. Rosen. "Determination of Volatile Organic Selenium Compounds from the Maillard Reaction in a Selenomethionine-Glucose Model System". *J. Agric. Food Chem.* 46.7 (1998), p. 2541-2545.

[199] C. Gabel-Jensen, S. A. Bak, F. R. Lauritsen, H. Rüsz Hansen, L. Badolo et B. Gammelgaard. "In situ identification of dimethyl diselenide in hepatocytes treated with methylseleninic acid by membrane inlet mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.* 24.7 (2009), p. 949-952.

[200] Y. Guern. "Transition probabilities derived from emission measurements for the system 5p3-5p26s of neutral antimony". *J QUANT SPECTROSC RADIAT* 24 (1980), p. 133-136.

[201] J. A. Dean et W. J. Carnes. "A study of the emission spectra of arsenic, antimony and bismuth from the reaction zone of acetylene-oxygen flames". *Analyst* 87.1038 (1962), p. 743-747.

[202] R. K. Janev et D. Reiter. "Collision Processes of Hydrocarbon Species in Hydrogen Plasmas : I. The Methane Family". *ChemInform* 34 (2003).

[203] R. K. Janev, D. Reiter et U. Samm. *Collision processes in low-temperature hydrogen plasmas*. Rapp. tech. JUEL–4105. 2003.

[204] A. Pageau. "Exploration de différents gaz précurseurs de méthyle pour la gravure par plasma de matériaux CdHgTe pour la réalisation de détecteur infrarouge". Thèse de doct. Université de Nantes, 2014.

[205] M. Heintze, M. Magureanu et M. Kettlitz. “Mechanism of C_3 hydrocarbon formation from methane in a pulsed microwave plasma”. *J. Appl. Phys.* 92.12 (2002), p. 7022-7031.

[206] W. Zhang et Y. Catherine. “Deposition of carbon films by the dissociation of methane in r.f. discharge”. *Surf. Coat. Technol.* 47.1 (1991), p. 69-83.

[207] E. H. A. Dekempeneer, J. Smeets, J. Meneve, L. Eersels et R. Jacobs. “Plasma processes in methane discharges during r.f. plasma-assisted chemical vapour deposition of a-C :H thin films”. *Thin Solid Films* 241.1 (1994), p. 269-273.

[208] L. Rolland. “Etude de procédé de gravure séléctive de l’oxyde de silicium en plasma dense de CHF_3/CH_4”. Thèse de doct. Université de Nantes, 2000.

[209] Sir J. J. Thomson. “XXVI. Rays of positive electricity”. *Philos. Mag.* 21.122 (1911), p. 225-249.

[210] T. Oka. “Interstellar $H_3{}^+$”. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103.33 (2006), p. 12235-12242.

[211] T. R. Geballe et T. Oka. “Detection of $H_3{}^+$ in interstellar space”. *Nature* 384.6607 (1996), p. 334-335.

[212] I. Méndez, F. J. Gordillo-Vázquez, V. J. Herrero et I. Tanarro. “Atom and Ion Chemistry in Low Pressure Hydrogen DC Plasmas”. *J. Phys. Chem. A* 110.18 (2006), p. 6060-6066.

[213] T. Kimura et H. Kasugai. “Properties of inductively coupled rf Ar/H_2 plasmas : Experiment and global model”. *J. Appl. Phys.* 107 (2010), p. 083308-083308.

[214] N. Laidani, R. Bartali, P. Tosi et M. Anderle. “Argon–hydrogen rf plasma study for carbon film deposition”. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 37.18 (2004), p. 2593-2606.

[215] A. N. Zavilopulo, M. I. Mykyta et O. B. Shpenik. “Specific features of the dissociative ionization of methane molecules”. *Tech. Phys. Lett.* 38.10 (2012), p. 947-950.

[216] A. Bogaerts et R. Gijbels. “Hybrid Monte Carlo—fluid modeling network for an argon/hydrogen direct current glow discharge”. *Spectrochim. Acta B* 57.6 (2002), p. 1071-1099.

[217] D-S. Um, D-P. Kim, J-C. Woo, C-I. Kim, S-K. Lee, T-W. Jung et S-C. Moon. “Dry etching of CoFe films using a CH_4/Ar inductively coupled plasma for magnetic random access memory application”. *J. Vac. Sci. Technol. A* 27.4 (2009), p. 818-820.

[218] J-C. Woo et C-I. Kim. “Dry etching of TaN thin film using CH_4/Ar inductively coupled plasma”. *Vacuum* 86.1 (2011), p. 1-6.

[219] W. T. Lim, L. Stafford, J-I. Song, J-S. Park, Y. W. Heo, J-H. Lee, J-J. Kim et S. J. Pearton. “High-density plasma etching of indium–zinc oxide films in Ar/Cl_2 and $Ar/CH_4/H_2$ chemistries”. *APPL SURF SCI.* 253.5 (2006), p. 2752-2757.

[220] J. Y. Lee, J. S. Choi, D. H. Cho, S. M. Hwang et C. W. Chung. “Dry etching of palladium thin films in high density plasmas of CH_3OH/Ar, C_2H_5OH/Ar, CH_4/Ar, and $CH_4/O_2/Ar$ gas mixtures”. *Thin Solid Films* 636 (2017), p. 325-332.

[221] S. M. Hwang, A. Garay, J. Choi et C. Chung. "Etch characteristics of Ru thin films using O_2/Ar, CH_4/Ar, and O_2/CH_4/Ar plasmas". *Thin Solid Films* 615 (2016).

[222] J-C. Woo, G-H. Kim, D-P. Kim et C-I. Kim. "Etch Properties of HfO_2 Thin Films using CH_4/Ar Inductively Coupled Plasma". *Trans. Electr. Electron. Mater.* 8 (2007).

[223] R. B. Shalvoy, G. B. Fisher et P. J. Stiles. "Bond ionicity and structural stability of some average-valence-five materials studied by x-ray photoemission". *Phys. Rev. B* 15.4 (1977), p. 1680-1697.

[224] G. Hollinger, P. Kumurdjian, J. M. Mackowski, P. Pertosa, L. Porte et Tran Minh Duc. "ESCA study of molecular $GeS_{3-x}Te_xAs_2$ glasses". *J Electron Spectrosc.* The International Journal on Theoretical and Experimental Aspects of Electron Spectroscopy 5.1 (1974), p. 237-245.

[225] D.C Sati, L.P. Purohit, R Mehra, A Kovalski, Roman Golovchak et Himanshu Jain. "Structural Investigation of SBGESE Glasses by High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy". *J. Nano- Electron. Phys.* 3 (2011), p. 302-307.

[226] J. Vilcarromero, F. Marques et J. Andreu. "Bonding properties of rf-co-sputtering amorphous Ge-C films studied by X-ray photoelectron and Raman spectroscopies". *J. Non-Cryst. Solids* s 227-230 (1998), p. 427-431.

[227] R. Golovchak, O. Shpotyuk, M. Iovu, A. Kovalskiy et H. Jain. "Topology and chemical order in $As_xGe_xSe_{1-2x}$ glasses : A high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy study". *J. Non-Cryst. Solids* 357.19–20 (2011), p. 3454-3460.

[228] Z. Chang-Yong, W. Li-Wu et H. Ning-Kang. "Effect of Bias on Content of GeC in $Ge_{1-x}C_x$ Films". *Chinese Phys. Lett.* 24.3 (2007), p. 803.

[229] T. Ueno. "X-Ray Photoelectron and Anger Electron Spectroscopic Studies of Chemical Shifts in Amorphous Ge–Se System". *Jpn. J. Appl. Phys.* 22.9R (1983), p. 1349.

[230] W.-H. Wei, S. Xiang, S.-W. Xu, L. Fang et R.-P. Wang. "Structural investigation on $Ge_xSb_{10}Se_{90-x}$ glasses using x-ray photoelectron spectra". *J. Appl. Phys.* 115.18 (2014), p. 183506.

[231] H. Yin, Y. Liu, L. Li, J. Zheng, H. Zeng et G. Chen. "Study of effects of Te addition and oxygen contamination on the surface short range order structure of GeBiSe glass by XPS". *J. Alloys Compd.* 712 (2017), p. 560-566.

[232] W. E. Morgan et J. R. Van Wazer. "Binding energy shifts in the x-ray photoelectron spectra of a series of related Group IVa compounds". *J. Phys. Chem.* 77.7 (1973), p. 964-969.

[233] C. D. Wagner. "Chemical Shifts of Auger Lines, and the Auger Parameter". *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 60 (1975).

[234] W. E. Morgan, W. J. Stec et J. R. Van Wazer. "Inner-orbital binding-energy shifts of antimony and bismuth compounds". *Inorg. Chem.* 12.4 (1973), p. 953-955.

[235] F. L. Lie, W. Rachmady et A. J. Muscat. "A comparison of liquid and gas phase surface preparation of III–V compound semiconductors for atomic layer deposition". *Microelectron Eng* 86.2 (2009), p. 122-127.

[236] H. Rupp et U. Weser. “X-ray photoelectron spectroscopy of some selenium containing amino acids”. *Bioinorg. Chem.* 5.1 (1975), p. 21-32.

[237] A. Wendel, W. Pilz, R. Ladenstein, G. Sawatzki et U. Weser. “Substrate-induced redox change of selenium in glutathione peroxidase studied by X-ray photoelectron spectroscopy”. *Biochim. Biophys. Acta* 377.1 (1975), p. 211-215.

[238] M. Shenasa, S. Sainkar et D. Lichtman. “XPS study of some selected selenium compounds”. *J Electron Spectrosc* 40.4 (1986), p. 329-337.

[239] L. G. Christophorou et J. K. Olthoff. “Electron Interactions With SF_6”. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 29.3 (2000), p. 267-330.

[240] M. Ito, M. Goto, H. Toyoda et H. Sugai. “Relative Cross Sections for Electron-Impact Dissociation of SF_6 into SF_x (x = 1-3) Neutral Radicals”. *Contrib. Plasma Phys.* 35.4-5 (1995), p. 405-413.

[241] C. Riccardi, R. Barni, F. de Colle et M. Fontanesi. “Modeling and diagnostic of an SF/sub 6/ RF plasma at low pressure”. *{IEEE} Trans. Plasma Sci.* 28.1 (2000), p. 278-287.

[242] J. T. Gudmundsson. “Global model of plasma chemistry in a low-pressure O_2/F_2 discharge”. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 35.4 (2002), p. 328.

[243] T. Stanski et B. Adamczyk. “Measurements of dissociative ionization cross section of SF_6 by using double collector cycloidal mass spectrometer”. *Int.. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.* 46 (1983), p. 31-34.

[244] V. Tarnovsky, H. Deutsch, K. E. Martus et K. Becker. “Electron impact ionization of the SF_5 and SF_3 free radicals”. *J. Chem. Phys.* 109.16 (1998), p. 6596-6600.

[245] M. A. Ali, K. K. Irikura et Y.-K. Kim. “Electron-impact total ionization cross sections of SF_x (x = 1–5)”. *Int. J. Mass Spectrom.* 201.1–3 (2000), p. 187-195.

[246] R. S. Freund, R. C. Wetzel, R. J. Shul et T. R. Hayes. “Cross-section measurements for electron-impact ionization of atoms”. *Phys. Rev. A* 41.7 (1990), p. 3575-3595.

[247] T. R. Hayes, R. C. Wetzel et R. S. Freund. “Absolute electron-impact-ionization cross-section measurements of the halogen atoms”. *Phys. Rev. A* 35.2 (1987), p. 578-584.

[248] W. L. Morgan. “A critical evaluation of low-energy electron impact cross sections for plasma processing modeling. I : Cl₂, F₂, and HCl”. *Plasma Chem Plasma Process* 12.4 (1992), p. 449-476.

[249] K. R. Ryan et I. C. Plumb. “A model for the etching of silicon in SF₆/O<sub>2</s plasmas”. *Plasma Chem Plasma Process* 10.2 (1990), p. 207-229.

[250] H. M. Anderson, J. A. Merson et R. W. Light. “A Kinetic Model for Plasma Etching Silicon in a SF_6/O_2 RF Discharge”. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 14.2 (1986), p. 156-164.

[251] Z. A. Talib et M. Saporoschenko. “Drift-tube studies of SF_3^+ and SF_5^+ ions in SF_6 gas”. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 116.1 (1992), p. 1-12.

[252] C. Lee et M. A. Lieberman. “Global model of Ar, O_2, Cl_2, and Ar/O_2 high-density plasma discharges”. *J. Vac. Sci. Technol. A* 13.2 (1995), p. 368-380.

[253] P. J. Chantry. “A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density”. *J. Appl. Phys.* 62.4 (1987), p. 1141-1148.

UNIVERSITE MATIERE BRETAGNE MOLECULES LOIRE ET MATERIAUX

UNIVERSITÉ DE NANTES

Titre : Gravure du verre de chalcogénure GeSbSe en plasma fluoré ou à base de méthane

Mots clés : Gravure plasma, Spectroscopie d'émission optique (OES), Spectroscopie de photoélectrons X (XPS), $GeSe_2$, Sb_2Se_3

Notre étude est focalisée sur la gravure du verre de chalcogénure GeSbSe en plasmas de SF_6, SF_6/Ar et CH_4/H_2/Ar. Ce travail s'étend aux éléments purs Ge, Sb et Se ainsi qu'aux binaires $GeSe_2$ et Sb_2Se_3.
Une partie de ce travail est portée sur l'identification des produits de gravure fluorés, hydrures et hydrocarbonés à la surface des matériaux et dans le plasma. La spectrométrie de masse a permis d'enregistrer des spectres très riches comportant des produits jusque-là non identifiés dans la littérature.
En plasmas fluorés, la composition de surface affecte la rugosité et la vitesse de gravure. De plus, la formation de produits de gravure fluorés et non volatils ($SeSbF_x$) induit un effet de micro-masquage. Pour cette raison, nous avons cherché à diminuer la vitesse de formation des produits $SeSbF_x$. Ainsi, l'ajout d'argon au précurseur SF_6 a réduit significativement la concentration de fluor atomique à la surface pour de hautes proportions d'argon (>90%) et de basses pressions (<2mTorr). Pour ces dernières conditions, la gravure a généré une surface lisse (< 5nm), une vitesse de gravure correcte (>50 nm/min) ainsi qu'un profil quasi-anisotrope.
Pour s'affranchir des produits de gravure non volatils, nous avons exploré la chimie CH_4/H_2/Ar. Cette dernière s'est également révélée très efficace pour graver l'antimoine tout en gardant des caractéristiques de gravure viables. Nous avons identifié les produits $Ge_xC_yH_z$ comme responsables de la rugosité pour de hautes pressions (>3mTorr) ou de hautes proportions de méthane (>30%). Outre la capacité de graver le verre GeSbSe, un tel plasma est une alternative prometteuse.

Title : Etching of the GeSbSe chalcogenide glass in fluorine-based or methane-based plasma.

Keywords : Plasma etching, Optical emission spectroscopy (OES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), $GeSe_2$, Sb_2Se_3

This study is focused on the etching of the GeSbSe chalcogenide glass in SF_6, SF_6/Ar et CH_4/H_2/Ar plasmas. This work is extended to the etching of pure elements Ge, Sb, Se along with binary materials $GeSe_2$ et Sb_2Se_3.
A part of this work is dedicated to the identification of fluoride, hydride and hydrocarbon etching products at the surface of the materials and inside the plasma. Mass spectrometry analysis shows rich spectra containing some unheard-of products.
In fluorine-based plasmas, the surface composition affects the surface roughness and the etch rate. Inevitably, the formation of non-volatile fluorine products ($SeSbF_x$) induces micromasking effects. This is the reason why we have sought to slow down the $SeSbF_x$ kinetic formation by adding Ar to SF_6. Using that mixture, we managed to reduce the fluorine atomic concentration at the surface for high content of Ar (>90%) and for a lower pressure (<2mTorr). With such conditions, we obtained a smooth surface (<5nm), an acceptable etch rate (>50 nm/min) and a quasi-anisotropic profile.
To free from non-volatile halogen products, we explored the CH_4/H_2/Ar chemistry. The latter efficiently etched the antimony while having viable etching characteristics. Surface analyses showed that the $Ge_xC_yH_z$ products are linked to the roughness for higher pressure (>3mTorr) and a significant CH_4 content (>30%). In addition to the capacity to etch the GeSbSe glass, such plasma is a promising alternative.