

Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium

Xavier Mellhaoui

▶ To cite this version:

Xavier Mellhaoui. Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université d'Orléans, 2006. Français. NNT: . tel-00080722

HAL Id: tel-00080722 https://theses.hal.science/tel-00080722

Submitted on 20 Jun 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE D'ORLEANS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Physique des Plasmas

PAR

MELLHAOUI Xavier

Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium

Soutenue le 24 mai 2006

MEMBRES DU JURY:

- M. Pascal BRAULT, Dir. de Rech CNRS-GREMI Orléans	Président
- M. Christophe CARDINAUD, Dir de Rech CNRS/IMN-LPCM Nantes	Rapporteur
- M. Jean-Paul GILLES, Professeur IEF Orsay	Rapporteur
- Mme Christine ANCEAU, STMicroelectronic Tours	Examinateur
- M Rémi DUSSART, MdC Univ Orléans - GREMI	Co-directeur de thèse
- M. Pierre RANSON, Professeur Univ Orléans - GREMI	Directeur de thèse

Devant l'inconnu.

Qui effraie le plus l'Homme, c'est l'Inconnu. Sitôt cet Inconnu, même adverse, identifié, l'Homme se sent rassuré. Mais "ne pas savoir" déclenche son processus d'imagination. Apparaît alors en chacun son démon intérieur, son "pire personnel". Et croyant affronter les ténèbres, il affronte les monstres fantasmagoriques de son propre inconscient. Pourtant, c'est à l'instant où l'être humain rencontre un phénomène nouveau non identifié que son esprit fonctionne à son meilleur niveau. Il est attentif. Il est éveillé. De toutes ses facultés sensorielles, il cherche à comprendre afin d'endiguer la peur. Il se découvre des talents insoupçonnés. L'inconnu l'excite et le facscine tout à la fois. Il le redoute et en même temps l'espère pour voir si son cerveau saura trouver les solutions pour s'y adapter. Tant q'une chose n'est pas nommée, elle dispose d'un pouvoir de défi pour l'humanité.

Nous, les dieux, Bernard Werber.

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués au laboratoire GREMI (Groupe de Recherche sur l'Energétique des milieux Ionisés) à Orléans. Ils n'auraient pas pu aboutir sans la collaboration, l'aide et le soutien de plusieurs personnes que je tiens tout particulièrement à remercier ici.

Je souhaite remercier Monsieur Pascal BRAULT, Directeur de Recherche au GREMI, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier messieurs Christophe CARDINAUD, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut des Matériaux de Nantes - Jean Rouxel, Jean-Paul GILLES, Professeur de l'Institut d'Electronique Fondamentale d'Orsay, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.

J'exprime aussi de vifs remerciements à Madame Christine ANCEAU, Ingénieur de Recherche à STMicroeclectronics de Tours, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse en temps qu'examinateur.

Je remercie les deux invités exceptionnels qui sont Monsieur Mohamed BOUFNICHEL, Ingénieur de Recherche à STMicroeclectronics de Tours, et Monsieur Enric GARCIA CAUREL, Ingénieur de Recherche au Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces de Palaiseau, pour leurs remarques spécifiques.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Michel POUVESLE, Directeur de Recherche CNRS, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire et m'avoir donné les moyens nécessaires pour mener à bien ces travaux.

Merci à Monsieur Pierre RANSON, Professeur de l'Université d'Orléans, et Monsieur Rémi DUS-SART, Maître de Conférences de l'Université d'Orléans, pour leur encadrement, leurs compétences, leurs conseils et leur confiance pendant ces quatre années.

Je remercie spécialement notre génial ingénieur, Monsieur Philippe LEFAUCHEUX, pour la conception des pièces mécaniques, son écoute, sa motivation et sa joie de vivre.

J'adresse mille remerciements au futur docteur Thomas , co-thèsard de l'Equipe Gravure Profonde, pour les nombreuses discussions, les multiples sports et les diverses chambres partagées ensemble en conférence. Courage! Tu as bientôt fini.

Merci à deux filles enthousiastes, anciennes stagiaires de l'équipe gravure profonde : Maïté et Carole, sans qui une partie des résultats n'auraient pas pu être possibles.

Bon courage Laurianne pour prendre la suite de cette thèse.

Un merci pour Ratiba: on s'est senti bien seul en entrant en thèse au GREMI en 2002 face à la

flopé des autres générations de thésards.

Je remercie tous les présents et anciens locataires du bureau L054 (ex W054) - Majorie, Corinne, Abdelaziz, Khalid... et Maxime qui est quasiment dans le bureau, pour m'avoir supporté mais aussi pour les concours de Yetisports.

Merci aux conseils des autres thèsards et anciens des autres bureaux : Clément, Vanessa, Ouassima, Elise, Fakkhereddine, Stéphanie, Lenaïc, Amaël, Sylvain et tous les autres que je n'ai pu cité.

N'oublions nos deux formidables secrétaires qui sont Sylvie JAUFFRION et Evelyne COUDERT qui nous permettent d'éviter la paperasse. Je remercie aussi l'encadrement technique apporté par nos techniciens et ingénieurs. Je tiens à remercier particulièrement Guy COUDRAT pour l'élaboration de la plus pièce mécanique du laboratoire.

J'associe cette thèse à tous les autres permanents du laboratoire de m'avoir accueilli et surtout supporté mes cris, mes hurlements et mes éclats de rire dans les couloirs. Enfin, vous pouvez souffler, le laboratoire va pouvoir redevenir calme.

Un merci à Monsieur Benoît ROUSSEAU, directeur du département GMP de l'IUT d'Orléans, et Professeur Brahim SARH qui m'ont permis de finir dans de bonnes conditions financières ma dernière année de thèse.

Maintenant, je tiens à remercier les amis et la famille pour le soutien apporté durant cette thèse. Principalement Fred et François, mais aussi Solenn et son mari Ibrahim, Delphine et son mari Fred. Mais aussi mon père qui s'est inquiété du temps perdu, ma soeur Anne-Sophie et mon frère Grégoire. J'espère qu'Hadrien suivra les traces de son oncle et de son grand-père maternel. Enfin, je remercie ma femme Fatima pour sa présence reposante et apaisante.

Je tiens à rendre un hommage à ma mère, morte durant ma thèse, dont son présence me manque chaque jour qui passe.

Table des matières

Introduction générale

Ι	Gén	enéralités 1			
	I.A	Le silicium			
		I.A.1	.A.1 Généralités		
		I.A.2	La méthe	ode d'élaboration du silicium cristallin	15
		I.A.3	Structure	e du silicium cristallin	17
	I.B	La phy	vsique des	plasmas	20
		I.B.1	Définitio	n d'un plasma	20
		I.B.2	Exemple	s de plasmas	20
		I.B.3	Les carao	ctéristiques physiques des plasmas	21
	I.C	La gra	vure en m	nicroélectronique	24
		I.C.1	Principe	de la gravure \ldots	24
		I.C.2	Les carao	ctéristiques de la gravure	25
			I.C.2.a	La vitesse de gravure verticale moyenne \hdots	25
			I.C.2.b	La sélectivité	25
			I.C.2.c	Le degré d'anisotropie	26
			I.C.2.d	La pente des flancs	27
			I.C.2.e	Le facteur d'aspect	27
		I.C.3	La gravu	re humide	27
		I.C.4	La gravu	re par faisceau d'ions	28
		I.C.5	La gravu	re par plasma	29
			I.C.5.a	Généralités	29
			I.C.5.b	Le principe de la gravure par plasma	31
	I.C.5.c ARDE ou RIE Lag				
		I.C.6	La gravu	re du silicium par plasma	33
			I.C.6.a	Le procédé de gravure Bosch \hdots	33
			I.C.6.b	Le procédé de gravure cryogénique	35
	I.D	Etat d	e l'art de	la cryogravure et objectifs de la thèse	37

11

Π	Disp	ositifs	s expérimentaux	41
	II.A	Les réa	acteurs plasmas	41
		II.A.1	Introduction	41
		II.A.2	Le réacteur expérimental : l'Hélicon	43
			II.A.2.a La source	43
			II.A.2.b La chambre de diffusion	44
			II.A.2.c Système de pompage	45
			II.A.2.d Le porte-substrat cryogénique	45
			II.A.2.e Le mode opératoire	45
		II.A.3	Le réacteur industriel : Alcatel 601E	45
			II.A.3.a La source	45
			II.A.3.b La chambre de diffusion	46
			II.A.3.c Système de pompage	46
			II.A.3.d Les porte-substrats cryogéniques	47
			II.A.3.e Le mode opératoire	47
	II.B	Les dis	spositifs d'analyse	48
		II.B.1	La Microscopie Electronique à Balayage	48
		II.B.2	L'Ellipsométrie Spectroscopique	48
			II.B.2.a Principe de la mesure	48
			II.B.2.b Description des différentes techniques	50
			II.B.2.c Les différents modes d'acquisition	54
			II.B.2.d Simulation du modèle	54
		II.B.3	La Spectrométrie de Masse	58
			II.B.3.a Principe	58
			II.B.3.b Description	59
		II.B.4	Logiciels d'analyse des images	62
			II.B.4.a Présentation des logiciels	62
			II.B.4.b Protocole d'utilisation	62
	II.C	Conclu	usion	63
TTI	La r	oassiva	tion dans le procédé cryogravure	65
	III.A	Introd	uction \ldots	65
	III.B	Effet d	de la température, de la teneur en oxygène et de la tension d'autopolarisation	
		dans la	a cryogravure	65
	III.C	Evolut	tion des espèces suivie par spectrométrie de masse	68
		III.C.1	L'Étude de différentes phases gazeuses avant l'étude de la désorption	69
			III.C.1.a Analyse de la phase gazeuse résiduelle dans le réacteur	69
			III.C.1.b Etude du mélange gazeux SF_6/O_2	70
			III.C.1.c Etude du plasma SF_6/O_2	72
			III.C.1.d Etude du mélange gazeux ${\rm SiF_4/O_2}$	74

surpassivation	
•	76
III.C.3 Etude de la désorption des espèces après un plasma $\rm SF_6/O_2$ en condition de	
gravure \ldots 7	77
III.DAnalyse de profils de gravure après reconstruction d'une couche de passivation 8	80
III.D.1 Synthèse de la couche de passivation après une gravure anisotrope 8	80
III.D.1.a Mode opératoire	81
III.D.1.b Plasma SiF $_4/O_2$	81
III.D.1.c Plasma SO_2/O_2	82
III.D.2 Synthèse de la couche de passivation après une gravure isotrope 8	83
III.D.2.a Mode opératoire	84
III.D.2.b Plasma SiF ₄ /O ₂ \ldots 88	85
III.D.2.c Utilisation du SiF ₄ gazeux (sans plasma) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $ 8	86
III.D.2.d Insertion d'un plasma de SiF_4	87
III.D.2.e Insertion d'un plasma SF_6 suivi d'un plasma d'O ₂ 9	92
III.E Conclusion	95
V Caractérisation de films $SiO_x F_y$ par ellipsométrie spectroscopique 9	97
IV.A Introduction	97
IV.B Elimination du bombardement ionique par un système de grilles électrostatiques 9	98
IV.B.1 Principe et mise en place du système de grilles électrostatiques 9	98
IV.B.2 Caractérisation électrique du système de grilles	99
IV.C Analyse des films pour différentes conditions : influence de la température et plasma Ar10	01
IV.C.1 Influence de la température sur l'état de surface d'un substrat non traité 10	01
IV.C.2 Interaction d'un plasma Ar et d'un substrat de silicium $\ldots \ldots \ldots$	02
IV.C.2. a Spectres obtenus et modélisation ellipsométrique $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 10$	02
IV.C.2.b Comparaison des films obtenus par un plasma Ar à des températures	
de consigne différentes $\ldots \ldots 10$	03
IV.D Interaction d'un mélange gazeux SF_6/O_2 et d'un substrat de silicium 10	03
0 0 0, -	na
IV.E Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz SF_6 et $O_2 10$	03
IV.E Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz SF ₆ et $O_2 10$ IV.E.1 Interaction d'un plasma SF ₆ et d'un substrat de silicium	09
IV.E Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz SF6 et O_2 10IV.E.1 Interaction d'un plasma SF6 et d'un substrat de silicium	09 09 09
 IV.E Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz SF₆ et O₂ 10 IV.E.1 Interaction d'un plasma SF₆ et d'un substrat de silicium 10 IV.E.1.a Spectres obtenus et modélisation ellipsométrique	09 09 09
 IV.E Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz SF₆ et O₂ 10 IV.E.1 Interaction d'un plasma SF₆ et d'un substrat de silicium 10 IV.E.1.a Spectres obtenus et modélisation ellipsométrique	09 09 09 11
 IV.E Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz SF₆ et O₂ 10 IV.E.1 Interaction d'un plasma SF₆ et d'un substrat de silicium	09 09 09 11
IV.E Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz SF6 et O_2 10IV.E.1 Interaction d'un plasma SF6 et d'un substrat de silicium	09 09 09 11 12 12
IV.E Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz SF6 et O_2 10IV.E.1 Interaction d'un plasma SF6 et d'un substrat de siliciumIV.E.1.a Spectres obtenus et modélisation ellipsométriqueIV.E.1.b Comparaison des films obtenus par un plasma SF6 à des températures de consigne différentesIV.E.2 Interaction d'un plasma SF6 suivi d'un plasma O_2 et d'un substrat de siliciumIV.E.2.a Spectres obtenus et modélisation ellipsométriqueIV.E.2.b Comparaison des films obtenus par un plasma O_2 précédé d'un plasma	09 09 09 11 12 12
 IV.E Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz SF₆ et O₂ 10 IV.E.1 Interaction d'un plasma SF₆ et d'un substrat de silicium	09 09 11 12 12 13
IV.E Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz SF6 et O_2 10IV.E.1 Interaction d'un plasma SF6 et d'un substrat de silicium10IV.E.1.a Spectres obtenus et modélisation ellipsométrique10IV.E.1.b Comparaison des films obtenus par un plasma SF6 à des températures de consigne différentes11IV.E.2 Interaction d'un plasma SF6 suivi d'un plasma O_2 et d'un substrat de silicium11IV.E.2.a Spectres obtenus et modélisation ellipsométrique11IV.E.2.b Comparaison des films obtenus par un plasma O_2 et d'un substrat de silicium11IV.E.2.b Comparaison des films obtenus par un plasma O_2 précédé d'un plasma SF6 à des températures de consigne différentes11IV.E.3 Interaction d'un plasma SF6/ O_2 et d'un substrat de silicium11IV.E.3 Interaction d'un plasma SF6/ O_2 et d'un substrat de silicium11	09 09 11 12 12 13 14

Index des abréviations et sigles utilisés	169
Bibliographie	165
Conclusion générale	161
V.D Conclusion	158
V.C Discussion sur les mécanismes d'apparition des MSC dans le procédé de cryo	gravure 157
Colonnaires	154
V.B.6 Influence des plans cristallins du silicium sur la formation des MicroSt	ructures
V.B.5 Influence du \mathbf{temps} sur la formation des MicroStructures Colonnaires	3 152
V.B.4 Influence de la pression sur la formation des MicroStructures Colonn	naires 150
V.B.3 Influence de la puissance de la source sur la formation des MicroSt. Colonnaires	ructures
V.B.2 Influence de la tension d'autopolarisation sur la formation des Mic. tures Colonnaires	142 roStruc- 144
V.B.1 Influence de la température et de la proportion d'oxygène sur la fo	rmation
V.A.2 Experimentation	
V A 2 Expérimentation	149 III
V.A. Generantes	139
V Les MicroStructures Colonnaires	139
IV.G.Conclusion	136
IV F 2 f Plasma SiF $\langle O_2 \rangle$ à 1200W	<u>2</u> de depot 130
à -100°C et en présence du système de grilles \ldots	126 de dépôt 130
température cryogénique pendant leur remontée en tempéra IV.F.2.d Etude complémentaire de la synthèse du film obtenu en plasma	ture 125 a ${\rm SiF_4/O_2}$
IV.F.2.6 Comparaison des films obtenus par un plasma SiF ₄ /O ₂ a des ratures de consigne différentes	tempe- 125 otenus à
IV.F.2.a Spectres obtenus et modélisation ellipsométrique \dots	121
IV.F.2 Interaction d'un plasma ${\rm SiF_4/O_2}$ et d'un substrat de silicium $~$	121
génique	119
IV.F Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz	SiF_4 et O_2119
ratures de consigne différentes	118
IV.E.3.b Comparaison des films obtenus par un plasma SF_6/O_2 à des	s tempé-

Xavier Mellhaoui

Index des symboles utilisés

Introduction générale

La conquête de l'espace entre les deux blocs - USA et URSS - était le point de départ pour la course à la miniaturisation des systèmes électroniques embarqués. De nos jours, la miniaturisation des micropuces n'est plus conduite pas un intérêt politique ni d'ailleurs par un intérêt scientifique, mais purement par un intérêt économique. Le coût par bit doit tomber, impliquant ainsi l'augmentation du nombre de transistors sur une seule puce par une augmentation de leurs nombres. La seule voie possible est de diminuer la taille de ces transistors (canal, porte, source, drain) mais aussi en augmentant la longueur des interconnexions (100 mètres/circuit en 1995 à 10 km/circuits en 2005).

La première partie de cette course a été amenée à l'aide de la gravure liquide. Mais cette voie a donné ces limites de résolutions dans les années 70. Les industriels de la microélectronique ont commencé à utiliser la gravure par la voie sèche : la gravure par plasma. Seule la gravure plasma permet d'obtenir un contrôle de l'anisotropie des motifs (rapport entre la dimension verticale et latérale).

Ainsi dans les années 70, les réacteurs plasmas furent utilisés dans les procédés de gravure ou de dépôt des couches minces par les industries de la microélectronique. Une seconde génération de réacteur plasma (RF inductif) est apparue dans les années 90 pour combler les problèmes techniques survenus lors de la précédente (RF capacitif). Ces nouvelles sources permettent un contrôle indépendant de l'énergie des ions de leurs flux. Les sources RF inductifs sont maintenant utilisées durant toute la chaîne de production d'un composant électronique. Le silicium est ainsi usiné pour donner, à l'échelle nanométrique, des transistors MOS (Métal-Oxyde-Semi-conducteur); et à l'échelle micrométrique, des MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems), des MOEMS (Micro-Opto-Electro-Mechanical-Systems), des vias traversants ou des tranchées pour des caissons d'isolation. Le procédé à l'échelle micrométrique du silicium est dénommé la gravure profonde du silicium.

La gravure profonde du silicium est obtenue principalement par deux procédés : le Bosch et le cryogénique. Le premier procédé, Bosch, est largement utilisé par l'industrie tandis que le procédé cryogénique est utilisé par notre partenaire, STMicroelectronic. Seulement, le procédé Bosch commence à montrer ces limites en termes de profondeur gravée et rugosité des flancs, d'où le pari sur la technique cryogénique pour remplacer le Bosch dans les années à venir. Mais toute nouvelle technique employée doit être étudié pour la comprendre et l'améliorer.

Cette thèse s'inscrit ainsi dans la suite de plusieurs travaux menés au laboratoire GREMI sur la gravure profonde du silicium par un plasma de chimie SF_6/O_2 à basse température (Aachboun, 2000 ; Boufnichel, 2002 ; Marcos, 2002). S.Aachboun a montré la faisabilité de la gravure profonde du silicium par la gravure cryogénique. Il a ainsi réalisé un prototype de caisson d'isolation de 50 μ m de profondeur pour certifier l'ensemble du projet gravure-remplissage-tests électriques.

Dans son travail de thèse, M.Boufnichel a corrélé les paramètres du plasma (puissance, tension d'autopolarisation, pression, temps, débits des gaz SF_6 et O_2) avec les paramètres géométriques des motifs (forme du masque, ouverture) et les profils de gravure (profondeur, undercut, bowing, pente des flancs).

Le travail de thèse de G.Marcos a permis de développer un modèle de gravure montrant l'évolution topographique et chimique de la surface du silicium durant le procédé. Le modèle numérique a ainsi été comparé aux travaux de M.Boufnichel pour affiner la compréhension des mécanismes mis en jeu.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte de connaissance de la cryogravure. L'objectif est :

- approfondir la connaissance des mécanismes physico-chimiques mis en jeu au cours de la cryogravure en analysant la couche de passivation SiO_xF_y qui se forme lors du procédé;
- mettre en place un nouveau réacteur avec un nouvel outil d'analyse de la surface, l'ellipsomètre spectroscopique, pour analyser in situ la couche de passivation;
- obtenir une étude paramétrique du mode de formation des MicroStructures Colonnaires en envisageant de contrôler leurs modes d'apparition.

Le mémoire est organisé en cinq chapitres :

- 1. Des rappels sur le silicium, les plasmas et la gravure sont exposés dans ce premier chapitre.
- 2. Il est expliqué les moyens mis en oeuvre au sein du laboratoire pour effectuer ce mémoire. Il sera ainsi détailler les réacteurs RF inductifs utilisés ainsi que les moyens d'analyses : l'ellipsométrie spectroscopique, la spectrométrie de masse, la microscopie électronique à balayage.
- 3. Le premier chapitre des résultats présente l'importance de la molécule SiF_4 dans le procédé de cryogravure. Une étude a été menée sur l'utilisation de cette molécule dans le dépôt d'une couche de passivation. On propose ainsi deux hypothèses sur les mécanismes mis en jeu dans la formation de la couche de passivation à basse température.
- 4. Le traitement du silicium par des différents plasmas (Ar, SF₆, O₂, SF₆/O₂ et SiF₄/O₂) à la température ambiante et à la température cryogénique fait l'objet du quatrième chapitre. L'état de la surface du silicium a été ainsi analysé uniquement par l'ellipsométrie spectroscopique pour en déduire les épaisseurs et les indices optiques des films obtenus. Les couches formées ont été suivies durant la remontée en température pour suivre leurs modes de disparition.
- 5. le dernier chapitre concerne les MicroStructures Colonnaires par le procédé cryogravure. Il a été cherché les conditions plasmas de formation des MicroStructures Colonnaires et l'influence du plasma sur leurs dimensions caractéristiques (hauteur et aire).

Le vocabulaire spécifique au sujet traité dans cette thèse est mieux connu dans son expression anglaise. Le français étant la langue pour la rédaction d'une thèse, il a été utilisé au mieux le vocabulaire technique français. Dans cette thèse, certaines unités ont été laissées dans leurs formes usuelles malgré le système d'unité SI existant. Un glossaire récapitule tous les sigles utilisés au cours de cette thèse.

Chapitre I

Généralités

Avant de présenter le travail accompli sur la compréhension des mécanismes physico-chimiques intervenant dans le procédé de gravure plasma du silicium à température cryogénique, nous allons préciser ce que sous-entend dans ce travail les termes silicium, plasma et gravure. Nous donnerons successivement quelques généralités et nous rappellerons les propriétés importantes de ces trois entités pour aborder ensuite l'étude proprement dite. Puis nous terminerons par l'état de l'art sur la cryogravure.

I.A Le silicium

I.A.1 Généralités

Le silicium est l'un des éléments les plus utilisés par l'Homme. Par exemple, le sable et l'argile sont des composants clés dans la fabrication de la brique (connue il y a plus d'un millénaire). Le sable seul est utilisé pour faire du béton ou élaborer du verre. La silice (oxyde de silicium SiO_2) est le composant le plus fréquent du sable sous forme de quartz (structure cristalline hexagonale). L'argile par contre est composé de silicates : le silicium est l'anion et l'aluminium (ou autre élément métallique) est le cation. Les silicates présentent une structure feuilletée qui explique leur plasticité, ou bien une structure fibreuse qui explique leurs qualités d'absorption. Les silicates constituent 95% de la croûte terrestre, ce qui place le silicium comme élément le plus présent dans la croûte (25,7% en masse) en dehors de l'oxygène.

Pour l'industrie de la microélectronique, le silicium présente l'intérêt d'être un semiconducteur élémentaire, son oxyde est stable et imperméable aux impuretés contrairement au GeO₂. Il possède un gap plus grand que le germanium et une meilleure tenue en température. Enfin, il est disponible en abondance et il est facilement exploitable.

I.A.2 La méthode d'élaboration du silicium cristallin

Le procédé commercial le plus courant pour la préparation du silicium est de réduire l'oxyde de silicium SiO₂ en le chauffant par un arc électrique (environ 13 kWh.kg⁻¹) dans un haut-fourneau

avec du charbon. On obtient ainsi du silicium amorphe sous forme de poudre marron foncé de qualité métallurgique (MGS : Metallurgical Grade Silicon).

Le silicium utilisé dans l'industrie électronique (EGS: Electronic Grade Silicon) est obtenu à partir du silicium MGS. La concentration d'impuretés contenues dans le silicium EGS est de l'ordre de 10^{13} à 10^{14} cm⁻³. Le silicium MGS est attaqué par l'acide chlorhydrique (HCl) en présence d'un catalyseur et à haute température. Le produit de réaction obtenu est un gaz pur dont la formule est SiHCl₃. Par CVD (Chemical Vapor Deposition), le gaz réagit avec l'hydrogène pour former du silicium EGS. Une fine tige de silicium de qualité EGS est introduite dans le réacteur pour permettre la nucléation du silicium sur sa surface. Le silicium EGS obtenu se dépose sous forme polycristalline.

Le cristal de silicium employé dans l'industrie des semiconducteurs est principalement élaboré par la méthode de Czochralski (CZ). Le silicium EGS polycristallin est concassé pour être mis dans un bain de silicium en fusion. Un germe monocristallin chauffé à une température proche de celle de fusion ($T_{fusion} = 1414^{\circ}$ C) est positionné à la surface du bain de silicium fondu (voir la figure I.1). Par capillarité, le liquide de silicium monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur. Le germe en rotation est alors tiré lentement vers le haut pour permettre la cristallisation du silicium selon l'axe du germe. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe. L'ensemble de la croissance est effectué en maintenant le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain. On obtient alors un lingot de silicium monocristallin.







FIG. I.1 – Schéma de principe du procédé de tirage Czochralski.

FIG. I.2 – Schéma de principe du procédé de zone fondue.

Le lingot obtenu peut ensuite être purifié par le procédé de la zone fondue (FZ) (voir la figure I.2). Ce procédé permet de diminuer les concentrations en impuretés contenues dans le silicium mais aussi de doper le silicium. Sous une atmosphère azotée, le lingot passe lentement au travers d'une bobine d'induction traversée par un courant à haute fréquence : des courants de Foucault apparaissent dans le lingot au niveau de la bobine; le lingot y fond localement et les impuretés stationnent à l'entrée de la zone d'influence de la bobine où leur limite de solubilité est maximale. Dans ce même procédé, il est possible de doper le lingot à l'aide des gaz PH_3 ou B_2H_6 (dopage de type N causé par le phosphore, dopage de type P causé par le Bore). Pour obtenir le degré de pureté désiré dans le lingot de silicium, on peut recommencer l'étape du procédé de FZ autant de fois que nécessaire. Il existe une limitation dans ce procédé : le diamètre des lingots de silicium est déterminé par la taille de la bobine.

Après les procédés CZ et FZ, le lingot est usiné au diamètre désiré par une roue diamantée. Un méplat est créé pour visualiser l'orientation cristalline du lingot ainsi que le type de dopage (n et p) (voir la figure I.3). Le lingot est ensuite découpé en fines tranches vierges (ou wafers) par une scie diamantée. Les plaquettes de silicium monocristallin seront ainsi prêtes pour une utilisation par l'industrie des semi-conducteurs après les dernières étapes de finition (polissage...). Il est important de contrôler que les plaquettes de silicium possèdent une uniformité planaire de $\pm 5 \mu$ m en raison de certains procédés tels que la lithographie.



FIG. I.3 – Méplats d'identification des plaquettes de silicium.

I.A.3 Structure du silicium cristallin

Le réseau du silicium est cubique à faces centrées. Une base primitive de deux atomes identiques placés en 000 et $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ est associée à chaque noeud (voir la figure I.4). La maille élémentaire conventionnelle contient huit atomes. On ne peut pas obtenir une maille primitive pour la base du silicium avec un seul atome.

La liaison de type tétraédrique de la structure cristalline du silicium est représentée dans la figure I.5. Chaque atome de silicium possède quatre plus proches voisins et douze seconds plus proches voisins. Le réseau du silicium est relativement vide : la proportion maximale de l'espace qui peut être remplie par des sphères dures est de 0,34 tandis que pour une structure compacte, elle est de 0,74. La structure de silicium résulte des liaisons covalentes de type sp³ que l'on trouve dans la colonne IV du tableau périodique (C, Si, Ge, Sn).



FIG. I.4 – Positions atomiques dans la maille cubique du silicium en projection sur une face; les fractions indiquent les côtes des atomes par rapport au plan de base, en unités d'arête. Les points en 0 et $\frac{1}{2}$ sont sur le réseau cfc; ceux en $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ sont sur un réseau identique déplacé par rapport au premier d'un quart de diagonale. Quand le réseau est cfc, la base est formée de deux atomes identiques en 000 et $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ (Kittel, 1998).



FIG. I.5 – Structure cristalline du silicium montrant les liaisons tétraédriques avec le paramètre cristallin a = 5,43 Å (Kittel, 1998).

Dans la figure I.6, les trois principaux plans cristallins sont représentés : le plan (100), (110) et (111). L'angle entre le plan (001) et (111) est de 54,74° tandis que l'angle entre plan (110) et le plan (111) est de 35,26°. L'énergie de surface pour ces plans cristallins du silicium est donnée dans le tableau I.1 (Dabrowski and Müssig, 2000).



FIG. I.6 – Indices de quelques plans importants d'un cristal cubique.

L'énergie de liaison de Si-Si peut être estimée à partir de l'énergie de cohésion à $E_c = 4,63$ eV quand une surface est créée. Chaque atome de silicium peut se lier à $n_b = 4$ atomes et chaque liaison est la contribution de $n_a = 2$ atomes. L'énergie de liaison est donnée par $E = n_a \frac{E_c}{n_b}$ soit environ 2,3 eV. L'énergie par unité de surface est estimée en multipliant l'énergie de liaison par la densité de liaisons pendantes. Cette dernière est le nombre N de liaisons pendantes par unité de surface 2A (deux surfaces sont créées). Nous obtenons ainsi l'énergie par unité de surface qui est égale à EN/2A soit

$1,1N/A (eV/Å^2).$

Nous remarquons que l'énergie de surface est plus importante pour le plan (100) que pour le plan Si(111). Il existe plus d'atomes par unité de surface sur le plan Si(111) que sur le plan Si(100), mais les liaisons pendantes par unité de surface sont plus importantes dans le plan Si(100) que Si(111). Ces caractéristiques expliquent les différences obtenues dans la gravure du silicium selon l'orientation cristallographique des plaquettes.

Plan	Liaisons	Aire de la	Atomes	Liaisons	Energie
cristallin	pendantes	cellule	par unité	pendantes	par unité
du Si	(atomes)	\mathbf{A}, \mathbf{A}^2	de surface	par unité	de surface
	par cellules		$ imes 10^{14} \mathrm{cm}^{-2}$	de surface	$1.1 \mathrm{N/A}, \mathrm{eV. \AA^{-2}}$
	N(M)			$\mathbf{N}/\mathbf{A},\mathbf{\AA}^{-2}$	
Si(100)	2 (1 atome)	14,4	6,9	0,139	0,15
Si(110)	2 (2 atomes)	20,8	9,6	0,096	0,11
Si(111)	1 (2 atomes)	12,5	16	0,08	0,09

TAB. I.1 – La densités des liaisons pendantes, des atomes, l'énergie de surface estimée du silicium selon les plans cristallins (Dabrowski and Müssig, 2000).

L'industrie de la microélectronique utilise majoritairement le plus simple des plans cristallins du silicium : le plan (100). En effet, la direction de clivage la plus simple est le plan (100) par rapport au plan (111) (voir la figure I.7). Les puces ont ainsi une forme carrée ou rectangulaire au lieu d'une forme triangulaire avec le silicium (111). De plus, l'élaboration des lingots de Si(100) est plus simple (donc moins chère) que ceux des Si(110) et Si(111).



FIG. I.7 – Les directions de clivage pour une tranche de silicium (100) et (111).

Ainsi une majorité des puces électroniques sont fabriquées à partir d'un wafer d'orientation cristalline (100). La réalisation d'une puce comprend un grand nombre d'étapes élémentaires (> 100). Les procédés plasma sont utilisés dans la plupart d'entre elles (dépôt, gravure de différentes couches semi-conductrices, isolantes et métalliques...).

I.B La physique des plasmas

I.B.1 Définition d'un plasma

Le plasma est un gaz qui a été soumis à une quantité d'énergie suffisante pour arracher les électrons de leurs atomes (phénomène d'ionisation). On crée ainsi des particules chargées négatives (électrons) et positives (ions issus de l'ionisation) dans le plasma. Cette caractéristique fait que le plasma se comporte différemment d'un gaz neutre en présence de champs électriques et/ou magnétiques. Le plasma est ainsi nommé "quatrième état de la matière" (après les états solide, liquide et gazeux). Il existe plusieurs types de plasmas : leurs natures sont très différentes et donc leurs propriétés également. Les théories et les modèles décrivant les plasmas font appel à de nombreux domaines de la physique : la théorie cinétique des gaz, la physique statistique, l'hydrodynamique, la physique atomique et moléculaire...

Historiquement, en 1928, le physicien américain Irving Langmuir fut le premier à employer en physique le terme " plasma " par analogie au plasma sanguin auquel le phénomène ressemblait visuellement. À l'origine, un plasma désignait un gaz entièrement ionisé, globalement neutre. Par la suite, la définition a été étendue aux plasmas partiellement ionisés, dans lesquels les proportions de particules chargées sont suffisantes pour que leur comportement diffère d'un gaz neutre. Puis, la physique des plasmas s'est intéressée à la dynamique des faisceaux d'électrons, de protons, d'ions lourds: des plasmas non neutres. Aujourd'hui, on parle de plasma lorsque la matière que l'on observe contient beaucoup de particules chargées disparates qui peuvent interagir entre elles et avec l'environnement de différentes de façons : c'est une "soupe" d'électrons, ions (électropositifs et éventuellement électronégatifs), atomes neutres, radicaux, molécules, clusters, agrégats. Les théoriciens s'intéressent même aux plasmas de quarks.

I.B.2 Exemples de plasmas

Les plasmas sont extrêmement répandus dans l'univers puisqu'ils constituent plus de 99% de la matière connue (essentiellement dans les étoiles). Par contre dans notre environnement proche, sur "la Terre", les plasmas passent quasiment inapercus.

D'une façon générale, on peut ainsi distinguer

- les plasmas naturels :
 - les étoiles, nébuleuses gazeuses, quasars, pulsars;
 - le vent solaire, l'ionosphère et les aurores boréales;
 - les éclairs et la foudre;

• des plasmas industriels ou des laboratoires essentiellement créés par voie électrique¹ (décharge caractérisée par des densités de courant assez faibles ou avec des densités de courant plus élevées), par irradiation² de faisceaux énergétiques (lasers, particules α ...) ou par voie thermique³.

- lampes, écrans, torches de découpe, production de rayon X...¹;
- les plasmas de traitement^{1,2,3}: dépôt, gravure, modification de surface ou dopage par implantation ionique;

- la propulsion de satellites par plasmas¹;
- la fusion nucléaire (JET, ITER, MégaJoule...)^{1,2,3};
- et de nombreuses autres applications qui ne sont encore que des expériences de laboratoire ou des prototypes (radar, amélioration de combustion, traitement des déchets, stérilisation ...)^{1,2,3}.

I.B.3 Les caractéristiques physiques des plasmas

Plusieurs grandeurs physiques sont définies dans la suite pour caractériser les plasmas entre eux. De fait, les plasmas peuvent être très différents les uns des autres (par exemple l'intérieur des étoiles massives et le vent solaire) et leurs propriétés également (pression, température, densité...).

i Température des espèces

Dans un plasma, il y a autant d'ions que d'électrons du fait de la neutralité globale du plasma, exception faite des faisceaux de particules. Les électrons ayant une masse 1800 fois plus faible que les protons ($m_p/m_e = 1836$), ils ont moins d'inertie et sont plus sensibles aux forces électromagnétiques extérieures. Il est donc plus facile de donner de l'énergie aux électrons qu'aux espèces plus lourdes : les ions. On peut alors différencier les plasmas en trois catégories : la première où seuls les électrons ont acquis assez d'énergie pour effectuer des réactions (ionisation, excitation et dissociation chimique), la seconde où les ions ont également une énergie suffisante pour influer sur le comportement du plasma, et la dernière qui est à l'intersection des deux autres. On nomme les premiers "plasmas froids", les seconds "plasmas chauds" et les troisièmes "plasmas thermiques".

Pourquoi cette différenciation entre les plasmas? En physique des plasmas, on mesure l'énergie cinétique des électrons ou des ions par leur température (comme en physique statistique : $E \sim k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann). Cette dénomination fait référence à l'énergie des ions. Dans le cas des "plasmas froids", la température (ou l'énergie) des électrons est très supérieure à celle des ions. Dans le cas des "plasmas thermiques", la température des ions est proche de celle des électrons (> 1 eV) tandis que dans les "plasmas chauds", la température des ions est également proche de celle des électrons mais est supérieure à 100 eV.

Cette différenciation scientifique est également culturelle et monétaire :

- les "plasmas chauds" nécessitent plus d'énergie pour leur création, et les installations qui les produisent sont alors moins nombreuses (plus coûteuses...). Un savoir-faire théorique a été acquis (JET, ITER, Mégajoule...);
- les plasmas thermiques sont généralement des plasmas de haute pression (plasma de soudure à l'arc, foudre...);
- les "plasmas froids" peuvent être étudiés en laboratoire. Un savoir-faire expérimental a été acquis et il existe un transfert technologique dans les industries (gravure, dépôt...);

ii Le degré d'ionisation

Le degré d'ionisation d'un gaz est défini par le rapport

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + N_n},\tag{I.1}$$

avec n_e la densité électronique (nombre de particules par unité de volume) et N_n la densité des neutres.

Si $\alpha = 0$, alors nous avons un gaz neutre, et si $\alpha = 1$, alors le plasma est totalement ionisé. Dans le cas de nos réacteurs de gravure, le taux d'ionisation possède une valeur de l'ordre de 10^{-4} au niveau de la plaquette à graver. Le plasma est faiblement ionisé.

iii La longueur de Debye λ_D

L'application locale d'un potentiel différent de celui du plasma provoque un champ électrique à son voisinage. Les particules chargées réagissent alors à ce champ électrique pour diminuer son effet. On peut alors définir une longueur caractéristique, la longueur de Debye λ_D , au-delà de laquelle l'effet du champ électrique n'est plus perceptible par les espèces chargées du plasma.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}},\tag{I.2}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, e la charge de l'électron, n_e la densité électronique.

iv Le potentiel plasma \mathbf{V}_p

Le potentiel V_p est le potentiel moyen de toutes les espèces contenues au centre du plasma. On prend souvent ce potentiel comme référence pour les autres potentiels $(V-V_p)$.

v Le potentiel flottant \mathbf{V}_f

 V_f est le potentiel d'une surface isolée plongée dans un plasma. Cette surface recueille un courant globalement nul ce qui implique en fait que le courant d'électrons est égal en valeur absolue au courant d'ions. La différence de mobilité des électrons et des ions impliquent alors que le potentiel de la surface V_p est inférieur au potentiel du plasma V_p . De fait la surface se charge négativement.

Pour un corps isolé électriquement (comme un substrat par exemple), il se crée un équilibre entre le flux d'ions et le flux d'électrons. Il se fixe donc à un potentiel inférieur au potentiel plasma: le potentiel flottant V_f . La différence de potentiel est exprimée par la formule suivante

$$V_p - V_f = \frac{kT_e}{2e} \ln \frac{m_i}{2,3 \ m_e},\tag{I.3}$$

où m_i est la masse de l'ion, m_e la masse de l'électron, e la charge élémentaire de l'électron.

En général, la différence entre le potentiel plasma V_p et le potentiel flottant V_f est de l'ordre de 10 à 20 V dans nos plasmas de gravure.

vi La gaine électrostatique

Les plasmas créés en laboratoire sont confinés par les parois du réacteur; ils ne peuvent donc pas être considérés comme infinis. Il se forme autour de la paroi une *gaine électrostatique* où les propriétés du plasma sont différentes. Généralement, la gaine n'est pas électriquement neutre, il y a souvent un surplus d'ions. Le potentiel électrique peut varier de façon abrupte à travers la gaine de plasma (voir la figure I.8). L'épaisseur de la gaine de plasma est typiquement de l'ordre de quelques longueurs de Debye.



FIG. I.8 – Variation du potentiel au voisinage d'une paroi isolée.

Si la distance parcourue par une particule sans collision est supérieure à la largeur de la gaine électrostatique (ce qui est le plus souvent le cas à basse pression), il n'y a pas de collision entre les particules dans la gaine : on a une gaine *non-collisionnelle*. La gaine apparaît ainsi sombre à l'oeil de l'observateur.

vii La fréquence plasma

Quand on introduit une perturbation dans un plasma à l'équilibre, les électrons se mettent à osciller avec une pulsation bien définie.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_p e^2}{\epsilon_0 m_p}},\tag{I.4}$$

où n_p est la densité des particules considérées (électrons, ions....), m_p la masse de la particule considérée

A une fréquence d'excitation de 13,56 MHz dans nos conditions usuelles, les électrons et les ions auront des comportements différents par rapport à cette fréquence d'excitation. La fréquence plasma électronique étant supérieure à la fréquence d'excitation, les électrons suivront les oscillations de l'onde d'excitation. La fréquence de plasma ionique étant, quant à elle, inférieure à cette fréquence d'excitation, les ions paraîtront immobiles face aux électrons.

Dans le cas de l'application d'un potentiel négatif d'un substrat à une fréquence de 13,56 MHz, les ions ne subiront que la polarisation moyenne V_{dc} induite.

viii Potentiel de polarisation

Dans une gaine non-collisionnelle, et à une fréquence de 13,56 MHz, les ions ne subissent que l'influence de la polarisation moyenne induite par la fréquence d'excitation. Ainsi du plasma (au

potentiel V_p) à la surface du substrat (au potentiel moyen V_{dc}), les ions subissent une accélération proportionnelle à la différence de potentiel V_p - V_{dc} . Les ions bombardent alors la surface avec une énergie E_i de la forme $E_i = e (V_p - V_{dc})$.

ix Les ordres de grandeur pour quelques plasmas typiques

Le tableau I.2 est une liste non-exhaustive des caractéristiques des plasmas naturels ou artificiels existants (Delcroix and Bers, 1994).

Dénomination	Densité	Température				
	$ m \acute{e}lectronique (m^{-3})$	électronique (K)				
	Faiblement ionisé					
Ionosphère basse	10^{9}	$10^{2,5}$				
Décharge dans les gaz	$10^{15} - 10^{20}$	$10^4 - 10^5$				
	Fortement ionisé					
Couronne solaire	$10^{13} - 10^{16}$	$10^{6,5}$				
Fusion magnétique	10^{20}	10^{7}				
(Tokamak)						
Fusion inertielle	10^{25}	10^{5}				
(Mégajoule)						
Explosion nucléaire	10^{26}	10^{6}				
Dense						
Cœur d'étoile	10^{33}	$10^{7,5}$				
Naine blanche	10^{38}	10^{7}				

TAB. I.2 – Caractéristiques pour différents plasmas naturels ou artificiels.

I.C La gravure en microélectronique

Dans cette thèse, nous étudions la gravure du silicium par plasma "froid". Avant d'expliquer notre procédé de gravure profonde du silicium, il est nécessaire de donner les principes généraux de la gravure et les caractéristiques qui la composent.

I.C.1 Principe de la gravure

La gravure d'un matériau est le procédé qui permet d'enlever de la matière (voir la figure I.9). Pour effectuer une gravure, un agent de gravure réagit avec le matériau pour donner un produit de gravure. Pour créer un motif dans un matériau donné, on protége le matériau par un masque (voir la figure I.10). Le masque est choisi pour qu'il réagisse moins vite avec l'agent de gravure que le matériau à graver : on parle alors de *sélectivité* (voir le paragraphe I.C.2.b). Le motif se forme alors de façon soustractive sur les zones non protégées par le masque. Après avoir gravé sur une profondeur voulue, on enlève le masque.



FIG. I.9 – Principe de la gravure d'un matériau.



FIG. I.10 – Principe de la gravure d'un matériau pour la formation d'un motif.

I.C.2 Les caractéristiques de la gravure

Dans cette partie, nous détaillons les principales caractéristiques de la gravure et les termes techniques qui l'accompagnent (sélectivité, facteur d'aspect...).

I.C.2.a La vitesse de gravure verticale moyenne

$$v_g = \frac{\text{profondeur du motif gravé}}{\text{temps de gravure}} \tag{I.5}$$

La vitesse de gravure verticale moyenne v_g est le rapport de la profondeur du motif gravé sur la durée de la gravure. Il est important que cette vitesse moyenne soit la plus importante possible : le nombre de motifs traités par heure sera ainsi plus important, d'où un gain de productivité plus intéressant pour l'industriel. Il faut noter que la vitesse de gravure instantanée n'est pas forcément constante : la vitesse de gravure est importante en haut du motif et basse au fond du motif (voir le paragraphe I.C.5.c).

I.C.2.b La sélectivité

Durant la gravure d'un matériau, le masque, ou lorsqu'elle existe la sous-couche, peut être également attaqué par les agents gravants. L'objectif est de réduire ou d'annuler la vitesse de gravure du masque (ou de la sous-couche) par rapport à celle du matériau. On définit ainsi la sélectivité film/masque (ou film/sous-couche) comme le rapport de la vitesse de gravure verticale du matériau v_g sur la vitesse de gravure verticale du masque v_m (ou de la sous-couche v_s):

$$S = \frac{\mathbf{v}_g}{\mathbf{v}_m \ (\text{ou } \mathbf{v}_s)}.\tag{I.6}$$

Plus la sélectivité est grande, plus le masque pourra être fin et préservé. Par exemple, dans le procédé de cryogravure, la sélectivité S_{Si/SiO_2} est supérieure à 100:1. Le masque est très peu gravé par la chimie du plasma SF_6/O_2 .

I.C.2.c Le degré d'anisotropie

Le degré d'anisotropie est calculé par la formule suivante

$$A = 1 - \frac{v_l}{v_g}.\tag{I.7}$$

Le degré d'anisotropie A représente la tendance du procédé de gravure à graver selon la direction verticale :

- Si le matériau a sa vitesse de gravure *latérale* v_l qui est équivalente à sa vitesse de gravure *verticale* v_g , alors le degré d'anisotropie sera égal à 0. C'est généralement le cas pour les attaques chimiques en milieu liquide (voir la figure I.11 avec A = 0).
- Si la vitesse de gravure *latérale* est nulle, le degré d'anisotropie sera alors égal à 1. Nous obtenons dans ce cas une tranchée anisotrope (voir la figure I.11 avec A = 1). Les gravures par plasmas permettent de contrôler le degré d'anisotropie A.



FIG. I.11 – Différence entre un motif isotrope et un motif anisotrope.

Pour obtenir un degré d'anisotropie qui tend vers 1, il faut évidemment diminuer la vitesse de gravure *latérale*. La vitesse de gravure *latérale* est l'équilibre entre deux effets : la gravure chimique des flancs par les neutres (peu de bombardement ionique sur les flancs) et la protection de ces flancs par une couche de passivation déposée par le plasma.

I.C.2.d La pente des flancs

Dans le cas où la gravure est quasiment anisotrope, on peut caractériser le profil de gravure par la pente de ses flancs. Idéalement A = 1 et la pente du profil est à $\theta = 90^{\circ}$.

Quand on cherche à remplir les motifs créés, les pentes des flancs ne doivent pas dépasser les 90°. Les motifs doivent alors avoir un profil légèrement positif (voir la figure I.12).



FIG. I.12 – Profil positif ($\theta < 90^{\circ}$) et profil négatif ($\theta > 90^{\circ}$).

I.C.2.e Le facteur d'aspect

Le facteur d'aspect FA est le rapport entre la profondeur D gravée du motif sur l'ouverture O du motif.

$$FA = \frac{D}{O} \tag{I.8}$$

Durant le procédé de gravure, le facteur d'aspect augmente avec la profondeur. Cependant, il peut avoir apparition de l'effet ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching) durant la gravure (voir le paragraphe I.C.5.c).

I.C.3 La gravure humide

Au début de l'ère de la microélectronique, les matériaux étaient gravés par la gravure chimique liquide (ou la gravure humide). Cette voie a ses avantages : une attaque qui peut être très sélective, un faible coût des produits et du matériel, et une cinétique souvent rapide. Mais elle présente beaucoup d'inconvénients (voir le tableau I.3) : la gravure est généralement isotrope d'où une résolution limitée, la quantité de produit gravant est importante, la manipulation est délicate (acides et bases à forte concentration), et il existe des problèmes d'adhésion des masques de résine (gravure par pénétration capillaire à l'interface masque et film).

La gravure humide ne permet pas d'obtenir des profils anisotropes et profonds avec une vitesse de gravure élevée. La mise en place de réacteur de gravure par voie sèche, c'est-à-dire par plasma, permet de réunir les conditions pour l'obtention de profils désirés dans la miniaturisation des microprocesseurs (loi de Moore (Moore, 1965)).

Film à traiter	Agent gravant	Remarques
$\rm Si_3N_4$	HF, H_3PO_4 bouillant	pas de solution satisfaisante,
		problème de sélectivité
Al	H_3PO_4	• attaque préférentielle aux joints
		de grains plutôt que dans les grains
		• micro-masquage
		dû à la formation des bulles
		\bullet excellente sélectivité avec Si et ${\rm SiO}_2$
SiO_2	$\mathrm{HF:}\mathrm{NH}_4\mathrm{F}$	
Si polycristallin	HF:HNO ₃	grande variabilité de V_g ,
		effet de la structure des grains
Si	HF:HNO ₃	attaque anisotrope:
	(attaque isotrope)	sélectivité:<100>/<111> \sim 100
	KOH bouillant	$<\!\!110\!\!>/\!<\!\!111\!\!>\sim400$
	(attaque anisotrope)	

TAB. I.3 – Exemples de différents matériaux et leurs agents de gravure par voie humide.

Aujourd'hui, la gravure humide est utilisée pour le nettoyage des surfaces (élimination des contaminations métalliques ou organiques, élimination de l'oxyde natif sur Si...) ou encore pour enlever les résines après la gravure plasma.

I.C.4 La gravure par faisceau d'ions

Le principe de la gravure par faisceau d'ions est de pulvériser le matériau que l'on souhaite graver par des ions positifs fortement accélérés. L'énergie cinétique des ions est de l'ordre de 100-1000 eV. La gravure par faisceau d'ions permet d'obtenir une parfaite anisotropie par rapport à la gravure humide. Les principales techniques utilisées sont :

- IBE (Ion Beam Etching): un faisceau d'ions (généralement de l'argon) grave le matériau par collision physique (sputtering) (voir la figure I.13);
- RIBE (Reactive Ion Beam Etching): un faisceau d'ions réactifs créés au niveau du canon d'ions est utilisé pour graver le matériau;
- CAIBE (Chemically Assisted Ion Beam Etching): le gaz réactif est amené au-dessus du matériau qui est soumis au faisceau d'ions. L'interaction entre le faisceau d'ions et le gaz réactif crée des espèces radicalaires réactives avec le matériau. On obtient ainsi une gravure chimique (formation de produits volatils) et une gravure physique.

Dans toutes ces techniques, le matériau a l'avantage d'être séparé du plasma. Cependant l'importante énergie amenée par les ions se transforme en effet Joule d'où la nécessité d'un refroidissement important du porte-substrat.



vacuum pump

FIG. I.13 – Principe d'un réacteur de pulvérisation par faisceau d'ions IBE et CAIBE. (Cakmak and White, 2001)

I.C.5 La gravure par plasma

Depuis les années 70, l'industrie de la microélectronique utilise la gravure par plasma pour obtenir des profils de gravure anisotropes.

I.C.5.a Généralités

Comme en gravure humide, il faut d'abord choisir le gaz gravant en fonction du matériau. Dans le cas de la gravure par plasma, le produit de réaction doit être aussi volatil et stable aux pressions et températures de travail. Le tableau I.4 (Cardinaud *et al*, 2000) présente à titre d'exemple quelques matériaux avec leurs gaz gravants et leurs produits de réaction volatils. Les produits de réaction volatils sont accompagnés de leur point d'évaporation à la pression atmosphérique.

Matériaux à graver	Gaz de gravure	Produits de réaction volatils
		(Température d'évaporation °C)
GaAs	Cl_2, BCl_3, HCl	AsCl ₃ (130,2), GaCl ₃ (201,3)
SiO_2	CF_4, C_4F_8	SiF_4 (-86 subl) / CO
$\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$	CF_4/O_2	${ m SiF_4}$ (-86) / ${ m N_2}$
Si	SF_6, Cl_2	SiF_4 (-86 subl), $SiCl_4$ (57,6)
	HBr, CF_4	SiBr (154)
Al, Al dopé	$\mathrm{CCl}_4,\mathrm{CCl}_4/\mathrm{Cl}_2$	$AlCl_3$ (178 subl)
avec Si, Cu, Ti	$\mathrm{BCl}_3,\mathrm{BCl}_3/\mathrm{Cl}_2$	
TiN, TiC	mêmes gaz que Al	$TiCl_4$ (136,4)
Cu	HCl/Ar, HBr	CuCl (1490), CuCl ₂ (993)
		CuBr (1345)

TAB. I.4 – Exemples de différents matériaux et leurs agents de gravure par voie plasma (Cardinaud et al, 2000).

On peut remarquer ainsi que le cuivre possède des produits de réaction dont le point d'évaporation est incompatible avec les étapes de gravure de la microtechnologie. Par exemple, il n'est pas possible de chauffer le cuivre à une température de 993°C pour désorber le produit de gravure CuCl₂ en raison de l'utilisation de résine et de diélectrique organique. L'incorporation du cuivre dans les niveaux métalliques des puces électroniques a obligé la modification de fabrication des puces. Avant l'aluminium pouvait être gravé, mais le cuivre doit subir quant à lui un polissage mécano-chimique. Cette nouvelle mise en oeuvre est appelée le procédé Damascène.

Pour le matériau étudié au cours de cette thèse, le silicium, la température d'évaporation du SiF_4 est de -86°C à la pression atmosphérique. A l'aide de l'équation de Antoine (I.9), on peut ainsi déterminer la pression partielle de vapeur saturante en fonction de la température pour le SiF_4 (voir la figure I.14) (NIST, 2005).

$$A = 7,1$$

 $Log_{10}(p) = A - \frac{B}{C+T}$ avec $B = 1220.5$ (I.9)
 $C = -6.8$

p en Bar, T en Kelvin



FIG. I.14 – La pression partielle de vapeur saturante du produit de réaction SiF_4 en fonction de la température déduite de l'équation de Antoine.

Dans le procédé cryogravure du silicium, la température du substrat est de T ~ -100°C, on remarque d'après la figure I.14 que la pression partielle de vapeur saturante du SiF₄ (~ 500 mBar) est plus élevée que la pression de travail du procédé (entre 10 μ Bar à 100 μ Bar). Le produit de réaction SiF₄ reste ainsi toujours volatil à la température de travail du procédé de cryogravure.

I.C.5.b Le principe de la gravure par plasma

La gravure en milieu plasma associe les avantages du procédé liquide et du procédé par faisceau d'ions :

- la gravure liquide permet d'obtenir une gravure sélective et rapide;
- le faisceau d'ions permet d'obtenir l'anisotropie de la gravure en apportant de l'énergie au fond du motif.

Le procédé plasma est plus souple que les procédés par gravure liquide et par faisceau d'ions en raison du nombre de paramètres disponibles. Pour un matériau donné, on peut jouer sur différents paramètres du plasma (la pression des gaz, le degré d'ionisation du plasma...), de plus on peut faire varier la polarisation du substrat pour diminuer ou augmenter le bombardement ionique à sa surface. Par ce jeu de paramètres, la gravure au sein du réacteur peut passer d'une gravure chimique par les neutres à une gravure physique par les ions.



FIG. I.15 – La gravure chimique du silicium assistée par les ions (Coburn and Winters, 1979a).

Cependant la vitesse de gravure obtenu en plasma est plus importante avec la synergie de neutresions. Ce phénomène a été bien montré par la célèbre expérience de Coburn et Winters (Coburn and Winters, 1979a) (voir la figure I.15).

Nous pouvons observer qu'en régime de gravure purement chimique (XeF_2) ou en régime de gravure purement physique (Ar^+) , la vitesse de gravure du silicium ne dépasse pas les 5 Å.min⁻¹. En revanche, l'utilisation simultanée des ions Ar^+ et de XeF_2 dans la gravure du silicium permet d'obtenir une vitesse de l'ordre de 55 Å.min⁻¹. Il apparaît que l'emploi de la gravure chimique et de la gravure physique permet de gagner une décade pour la vitesse de gravure : c'est le phénomène de synergie.

I.C.5.c ARDE ou RIE Lag

En plasma de gravure, on peut observer l'effet ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching) ou RIE Lag (Reactive Ion Etching Lag) (Kiihamäki, 2000 ; Jansen *et al*, 1997b ; de Boer *et al*, 2002).

La gravure dépend du facteur d'aspect FA du motif à graver. La vitesse de gravure diminue avec l'augmentation du facteur de forme du motif (voir la figure I.16). Cela signifie qu'un motif de faible ouverture se grave moins vite qu'un motif de grande ouverture.

La vitesse de gravure dépend des paramètres du plasma : le flux des neutres, le flux des ions ainsi que l'énergie des ions.

Le flux des neutres suit la loi de diffusion de type Knudsen (voir la figure I.16). Les radicaux diffusent au fond du motif par collision sur le flanc du motif sans qu'il y ait réaction chimique (Coburn and Winters, 1989). Si le coefficient de collage S des radicaux est nul, alors les radicaux diffuseront jusqu'au fond de la tranchée. Par contre, dans le cas où S tend vers 1, la quantité de radicaux arrivant au fond du motif sera plus faible.



FIG. I.16 – La vitesse de gravure normalisée dans un trou en fonction du facteur d'aspect pour différents coefficients de collage S des neutres. (Coburn and Winters, 1989).

Le flux des ions est limité par la charge différentielle du motif. Durant le plasma, les parois du masque (souvent isolant) peuvent se charger. Les ions sont alors déviés vers les parois du motif, perdant ainsi leur énergie cinétique par réflexion sur les parois. Le fond de motif est alors plus faiblement attaqué par le bombardement ionique. La vitesse de gravure diminue rapidement avec le facteur d'aspect.

La seconde limitation du **flux ionique** est la divergence du faisceau ionique dans le motif (Jansen *et al*, 1997b). La divergence peut être induite par les collisions dans la gaine ou par la réfraction électrostatique de la gaine lorsque celle-ci est déformée. Quand la divergence du faisceau augmente, les ions se dirigent alors plus vers les parois que vers le fond du motif. Les ions perdent leur énergie cinétique par réflexion et frappent le fond du motif avec moins d'énergie. Ainsi avec l'augmentation

de FA, la vitesse de gravure diminue rapidement. Cette diminution est ainsi accélérée par un angle de divergence ionique plus grand.

I.C.6 La gravure du silicium par plasma

Pour effectuer la gravure plasma du silicium, deux procédés principaux peuvent être utilisés :

- le procédé Bosch : ce procédé s'effectue à température ambiante avec alternance des étapes de gravure et de passivation;
- − le procédé cryogénique: la gravure et la passivation s'effectuent durant la même étape et à basse température (\approx -100°C).

Dans les deux procédés, la gravure du silicium s'effectue avec le SF_6 . Le plasma SF_6 forme des radicaux fluorés qui réagissent avec le silicium pour créer des espèces volatiles SiF_4 . La réaction du fluor avec le silicium est la suivante :

$$Si + 4\dot{F} \longrightarrow SiF_4$$
 (I.10)

C'est une réaction exothermique avec une enthalpie de formation $\Delta H^{\circ} = -1570 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } 25^{\circ}\text{C}.$

I.C.6.a Le procédé de gravure Bosch

A température ambiante, le procédé de gravure Bosch utilise une alternance de plasma de gravure (SF_6) et de plasma de passivation $(C_4F_8, C_2F_6, CF_4 \text{ ou } CHF_3)$. Le plasma SF_6 grave de manière isotrope le silicium (voir la figure I.17). Après le court plasma SF_6 , le plasma de passivation C_4F_8 dépose une couche épaisse de protection sur les flancs mais mince sur le fond du motif en déposant un polymère de type C_xF_y (voir la figure I.18). L'épaisseur du dépôt de passivation est conditionnée par les paramètres du plasma de l'étape de passivation. L'étape de gravure suivante détruit la couche de passivation au fond de motif à l'aide du bombardement ionique. Le silicium non protégé par la couche de passivation est alors gravé dans cette même étape par les radicaux fluorés provenant du plasma SF_6 . En augmentant le nombre d'alternances des étapes de gravure et de passivation, une gravure profonde anisotrope peut être alors obtenue avec un fort rapport d'aspect.

Comme on peut le voir sur la figure I.17, ce procédé présente sur les flancs des motifs un premier défaut : le scalloping (ou l'oscillation des flancs). Cette particularité est gênante pour le remplissage des motifs car des espaces demeurent vides. De plus, l'ondulation des flancs ne permet pas une réflexion optimale d'un faisceau optique dans les MOEMS (Micro OptoElectronical Mechanical Systems).

Un second défaut apparaît : l'effet de la polymérisation (étape de passivation). Le polymère se dépose sur les flancs et le fond du motif mais aussi sur les parois du réacteur. La seule étape de plasma de gravure ne suffit pas à enlever complètement cette couche des parois du réacteur pendant le procédé. Au cours du temps, il se créé un dépôt de plus en plus épais qui influe sur les paramètres plasma du procédé Bosch : il y a apparition d'une dérive des paramètres plasmas. Donc il est nécessaire d'effectuer régulièrement un nettoyage des parois du réacteur pour obtenir des procédés


FIG. I.17 – Principe du procédé Bosch de gravure du silicium (alternance d'étapes de gravure et de passivation) (Boufnichel, 2002).



FIG. I.18 – Influence du rapport F/C et de la polarisation du PS sur la gravure et le dépôt. (Coburn, 2002)

reproductibles au cours du temps.

L'avantage du procédé Bosch est d'opérer à température ambiante : il n'est pas nécessaire d'avoir une technologie complexe pour le porte-substrat. Le procédé de gravure à température ambiante a des points de procédés plus *robustes* (il est notamment peu sensible à la variation de température du wafer).

I.C.6.b Le procédé de gravure cryogénique

i Le principe

En gravure cryogénique ou cryogravure (voir la figure I.19), le silicium refroidi à basse température ($\approx -100^{\circ}$ C) est gravé par un plasma de chimie SF₆/O₂. Le SF₆ est toujours l'agent gravant du silicium : le produit de réaction volatil stable est toujours le SiF₄. Mais de l'oxygène est ajouté au mélange gazeux pour permettre d'obtenir une protection des flancs durant la gravure. Cette couche de passivation de la forme SiO_xF_y apparaît seulement sur le silicium à température cryogénique.



FIG. I.19 – Principe du procédé de la cryogravure du silicium.

ii Avantages et inconvénients

La méthode de gravure par la voie cryogénique en plasma SF_6/O_2 permet d'obtenir des vitesses de gravure deux fois plus importantes qu'en procédé Bosch. En effet, les étapes de passivation entre chaque gravure n'existent plus car la protection des flancs est continue durant la cryogravure. Mais la cryogravure permet aussi d'obtenir des facteurs d'aspect plus importants qu'en procédé ambiant.

Le fait d'avoir une gravure anisotrope dont la passivation est continue au cours du procédé permet

ainsi d'obtenir des flancs de motifs lisses : l'effet scalloping n'apparaît pas.

La couche de passivation ne se forme que sur du silicium refroidi à température cryogénique, donc elle ne se dépose pas sur les parois du réacteur qui restent à température ambiante. La seule pollution possible ést celle des espèces soufrées sur les parois. Mais cette pollution ne nécessite pas de nettoyage important comme en procédé Bosch: il n'y a pas de dérive des paramètres causée par l'état de surface des parois du réacteur.

Par contre, le procédé de cryogravure nécessite un contrôle strict de la température de surface du wafer de silicium pour obtenir une reproductibilité et une uniformité des profils. Le porte-substrat doit pouvoir établir une température de consigne au 1°C près. La technologie du porte-substrat est ainsi complexe : interaction de la technologie de la cryogénie (azote liquide) et de la thermique (résistantes chauffantes).

iii Les défauts de la gravure du silicium par le procédé cryogénique

Il existe plusieurs défauts dans la gravure cryogénique du silicium qui sont présentés ici (voir la figure I.20):



(a) L'undercut, le bowing et le (b) Le trenching black silicon



(c) Le notching

FIG. I.20 – Les défauts dans le procédé de la gravure cyrogénique

L'undercut (ou la perte sous le masque) représente la gravure sous le masque d'oxyde de silicium (voir la figure I.20.a). Après l'élimination du masque, l'undercut augmente l'ouverture des motifs. Quand l'ouverture finale des motifs est critique pour un type de microsystème électronique, on doit tenir compte de l'undercut résultant de la gravure en diminuant l'ouverture des motifs.

Le bowing est un bombage des flancs localisé généralement en haut des motifs (voir la figure I.20.a). Le profil de la pente du motif est changé localement, ce qui induit des zones de vide dans la suite du remplissage des motifs (Boufnichel, 2002). Il y a alors une perte des propriétés physiques des composants électroniques.

Les MicroStructures Colonnaires présente l'aspect de micro-herbage au fond du motif (voir la figure I.20.a). L'apparition du black silicon ralentit considérablement la gravure profonde des motifs en procédé cryogénique. Une étude détaillée du black silicon est présentée dans le chapitre "Les MicroStructures Colonnaires" (voir le chapitre V).

Le trenching apparaît sur les flancs où le flux ionique est plus important qu'au centre du motif (voir la figure I.20.b). Ainsi la vitesse de gravure est plus faible au centre qu'aux bords du motif.

Le notching peut apparaître lors de la gravure du SOI (Silicium sur Isolant) (voir la figure I.20.c). En effet, la couche enterrée se charge positivement et repousse les ions positifs vers les parois du fond du motif. Les ions bombardent alors les flancs du motif et détruisent la couche de passivation. Ainsi les radicaux fluorés peuvent graver le silicium non protégé par la couche de passivation. Le notching n'a pas été rencontré au cours de cette thèse qui ne comprend pas l'étude de la gravure de SOI.

I.D Etat de l'art de la cryogravure et objectifs de la thèse

De nombreuses publications (Winters, 1978 ; Coburn and Winters, 1979b ; Donnelly and Flamm, 1980 ; Royer *et al*, 1996) suggérent le mécanisme réactionnel de la gravure du silicium suivant :

- Etape 1: adsorption non-dissociative des molécules $SF_6: SF_{6(q)} \rightleftharpoons SF_{6(ads)};$
- Etape 2: adsorption dissociative: $SF_{6(ads)} + Si \rightleftharpoons SF_{n-1(ads)} + F_{(ads)}$ (n=1 à 6);
- Etape 3: fluoration du silicium: $SiF_{x-1(s)} + F_{(ads)} \rightarrow SiF_{x(s)}$ (x=1 à 3);
- Etape 4: création de la molécule $SiF_4: SiF_{3(s)} + F_{(ads)} \rightarrow SiF_{4(ads)};$
- Etape 5: désorption de la molécule $SiF_4: SiF_{4(ads)} \rightarrow SiF_{4(g)}$.

L'équipe de Tachi (Tachi *et al*, 1988) a étudié en premier la gravure du silicium à basse température par un plasma SF₆ dans un réacteur RIE et ECR (Electron-Cyclotron Resonance). Il a été mis en évidence une réduction de la gravure latérale du silicium à partir de -70°C et une élimination à -110°C. De plus, la gravure à basse température présentait une augmentation de la sélectivité vis-à-vis du masque en résine et du masque en SiO₂. L'étude compléte de la gravure du silicium à basse température est présentée dans l'article de Tachi (Tachi *et al*, 1991). L'article présente la gravure par différents gaz (SF₆, NF₃, CF₄, Cl₂ et CBrF₃). Il a été observé que la vitesse de gravure est constante quelque soit la température de substrat (-150°C à +30°C) et les gaz utilisés à deux exceptions près : en-dessous de -140°C, le SF₆ se physisorbe, diminuant fortement la vitesse de gravure ; la gravure par le gaz CBrF₃ ne permet pas d'obtenir une vitesse de gravure constante dans la gamme de température étudiée. L'étude a montré qu'un plasma SF₆ permet d'obtenir des vitesses de gravure trois plus importantes qu'avec les autres gaz.

En 1991, l'équipe de Tachi (Tsujimoto *et al*, 1991) a continué l'étude de la gravure de motifs par un procédé cryogénique dans un réacteur ECR. Il a été constaté une réduction de la gravure latérale à basse température dans les différents gaz de gravure (SF₆, NF₃ et CF₄).

L'interprétation de cet effet par Tachi est l'absence de réaction sur les flancs de motifs due à une augmentation du temps de résidence des atomes et à une augmentation des espèces radicalaires qui sont physisorbées sur les flancs mais aussi sur le fond du motif. Cependant les ions, étant toujours présents durant le procédé, bombardent le fond du motif pour accroître la probabilité de réaction de gravure entre le silicium et les espèces physisorbées : il y a *activation* de la réaction par les ions. Tachi (Tachi *et al*, 1988) a ainsi montré l'importance de la gravure du silicium à basse température.

Il est admis maintenant que l'anisotropie dans la gravure du silicium en plasma SF₆ est causée par la présence d'oxygène durant le procédé à basse température (Bartha *et al*, 1995 ; Puech and Maquin, 1996 ; Aachboun, 2000 ; Boufnichel, 2002). Durant les expériences de Tachi, le plasma était créé dans une source plasma dont le tube était en quartz (SiO₂). Or les radicaux de fluor sont capables de graver le silicium du quartz (SiO₂) et de libérer de l'oxygène en proportion non négligeable (10-30 sccm de oxygène) dans le plasma (Blauw, 2004). Ainsi il y a eu création d'une couche de passivation de type SiO_xF_y sur les flancs des motifs qui les préservait d'une gravure latérale.

L'ajout d'oxygène comme gaz passivant dans une chimie plasma SF₆ a été faite par l'équipe de D'Emic (D'Emic *et al*, 1992) mais à la température ambiante. De plus, pour obtenir une gravure anisotrope, le rapport de O_2/SF_6 est de 5% à 65%. Il existe ainsi une compétition entre l'oxydation de la surface de silicium et la gravure par les radicaux fluorés. La stoechiométrie de la couche de passivation sur les flancs a été mesurée par XPS (X-Ray Photo-electron Spectroscopic): elle est de SiO_{1,7}F dans des conditions particulières de gravure (50% de O_2/SF_6 , 25 mTorr, 200 W et 35 min). Dans ces conditions de gravure, les vitesses de gravure sont faibles (< 1 μ m.min⁻¹) pour des profondeurs faibles.

Les premiers à avoir eu l'idée de conjuguer oxygène et basse température sont Bartha *et al* (Bartha *et al*, 1995). Ils ont tenté de reproduire les expériences de Tachi (Tachi *et al*, 1988) mais avec une source et une chambre en Aluminium anodisé. Ainsi ils n'ont pas pu reproduire les résultats de Tachi. Par contre, ils savaient que le quartz subit une érosion durant la gravure et donne l'équivalent de quelques sccm d'oxygène. Aussi pour compenser la perte d'oxygène venant du quartz, et non présent dans l'aluminium, ils ont ajouté de l'oxygène au plasma SF₆ à basse température. Ils ont ainsi pensé qu'une très fine couche d'oxyde pouvait protéger les flancs et permettre d'obtenir une gravure anisotrope. De plus, cette couche est dépendante de la température du wafer de silicium. La poursuite de l'étude (Puech and Maquin, 1996) de l'ajout d'oxygène dans un plasma SF_6 a montré que les profils de gravures changeaient de forme : l'augmentation du débit d'oxygène permet de passer d'un profil isotrope à un profil anisotrope.

Les travaux de Wells (Wells *et al*, 1997) ont montré qu'il pouvait avoir, dans certaines conditions de plasma en chimie SF_6/O_2 à basse température, le phénomène de "facetting".

Des travaux précédents (Aachboun, 2000 ; Boufnichel, 2002 ; Dussart *et al*, 2004) ont apporté des éclaircissements sur les propriétés de la couche de passivation. Tout d'abord, une tentative d'analyse ex-situ XPS des flancs de tranchées a été faite après un plasma de cryogravure en plasma SF₆/O₂ (Dussart *et al*, 2004). Le transfert s'est effectué sous atmosphère d'azote et à température ambiante. L'analyse XPS a montré une absence d'oxydation sur les flancs ainsi que l'absence de fluor. Le rapport d'oxygène dans le silicium est plus faible que dans le cas d'un oxyde natif. La couche de passivation n'est pas une simple couche d'oxyde de type SiO₂ stable à température ambiante. Plusieurs expériences ont été effectuées pour vérifier son mode de disparition. A la fin du procédé de cryogravure, il a été wérifié que cette couche ne disparaît pas à la fin du plasma mais qu'elle reste stable à basse température. Il a été montré qu'elle disparaît lors de la remontée en température de l'échantillon : la couche de passivation est volatile à température ambiante. Pour améliorer la compréhension, des expériences de protection des flancs ont été faites dans des chimies très proches de la chimie SF₆/O₂ proche de 65% permet d'obtenir une protection des flancs à basse température. Il semble ainsi nécessaire d'avoir du fluor et/ou du soufre dans la formation de la couche de passivation

Beaucoup de questions restent encore sans réponses : Le soufre est-il nécessaire à la formation de la couche de passivation? Quelle est la température de désorption de la couche? Quelle est la stoechiométrie de la couche SiO_xF_y ? Quelle est l'épaisseur de la couche, son mode de formation? Cette thèse tente de répondre à une partie de ces questions.

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux

Les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de la thèse sont décrits dans ce chapitre. Les plasmas d'étude sont réalisés au sein de deux réacteurs : un réacteur expérimental dit Hélicon - et un réacteur industriel - Alcatel 601E.

Pour comprendre les interactions plasma - surface qui s'opèrent dans les deux réacteurs, différents outils de caractérisation ont été utilisés :

- l'ellipsométrie spectroscopique pour l'analyse *in-situ* de la surface traitée;
- la spectrométrie de masse pour l'analyse *in-situ* de la phase gazeuse;
- la microscopie électronique à balayage pour l'étude *ex-situ* de la morphologie des gravures réalisées.

II.A Les réacteurs plasmas

II.A.1 Introduction

Différents types de sources plasma existent pour la création d'un plasma froid basse pression (voir le tableau II.1).





FIG. II.1 – Schéma de principe d'une antenne Hélicon de type Boswell.

FIG. II.2 – Schéma de principe de l'antenne ICP à une spirale du réacteur Alcatel 601E.

Sources	Avantages	Inconvénients
RIE	simplicité, uniformité	gamme de pression limitée,
(Reactive Ion Etching)		pas de découplage
		du flux et de l'énergie des ions
ECR	découplage du flux	technologie compliquée,
(Electron Cyclotron Resonance)	et de l'énergie des ions	gamme de pression
		limitée
TCP	gamme de pression	uniformité radiale
(Transformer Coupled Plasma),	étendue,	
ICP	découplage du flux	
(Inductively Coupled Plasma)	et de l'énergie des ions	
Hélicon	dissociation	champ magnétique et
	plus importante	puissance
		plus importants

TAB. II.1 – Récapitulatif des avantages et inconvénients pour différentes sources de plasmas.

Le réacteur expérimental *Hélicon* possède une source de type hélicon (voir la figure II.1) mais, dans nos conditions standard de plasmas, il se comporte comme un ICP. Le réacteur industriel *601* possède une source ICP (voir la figure II.2).

Les deux réacteurs ont une configuration géométrique très proche (voir la figure II.3). Tous deux ont une source dans laquelle le plasma est créé et une chambre de diffusion de ce plasma à la base de laquelle les substrats sont placés.

La source comprend :

- un tube en **alumine** Al_2O_3 : Le tube en alumine n'est pas attaqué par la chimie SF_6 utilisée dans les réacteurs car le produit de gravure AlF_3 possède une température de sublimation de 1297°C. Dans le cas d'un tube en quartz, les produits de gravure sont le SiF_4 et O_2 , produits volatils dans nos conditions de gravure;
- une antenne qui est plaquée à l'extérieur du tube en alumine : elle n'est ainsi pas au contact du plasma. Ce type d'excitation externe a l'avantage d'éviter toute contamination métallique causée par la pulvérisation de l'électrode.
- un générateur RF de 13,56 MHz raccordé à une boîte d'accord, elle-même raccordée à l'antenne : un générateur RF ne délivre sa puissance maximale que pour une résistance 50 Ω.
 La puissance réfléchie est ainsi minimisée à l'aide de la boîte d'accord ;
- une bobine de confinement : des pertes électroniques radiales ayant lieu par diffusion et recombinaison sur les surfaces du tube sont ainsi diminuées;
- une arrivée des \mathbf{gaz} par le haut de la source.

La chambre de diffusion comprend :

 une enceinte métallique: le plasma diffuse de la source à la chambre de diffusion, lieu de l'interaction entre le wafer et le plasma;

- des aimants permanents: ils permettent de diminuer les recombinaisons des espèces sur les parois et ainsi d'augmenter le confinement du plasma au sein de la chambre et obtenir une meilleure répartition radiale du plasma;
- un porte-substrat cryogénique (PSC) polarisable à l'aide d'un générateur RF de 13,56 MHz raccordé par une boîte d'accord. La température du porte-substrat est contrôlée par un régulateur PID (Proportional, Integral, Derivative) qui ajuste le chauffage des résistances thermiques pour un débit d'azote liquide fixé;
- un contact thermique : une pression d'hélium assure ce contact thermique sous le wafer entre le substrat et le PSC, et permet d'homogénéiser la thermalisation du wafer (surtout durant le plasma) : l'hélium est un très bon gaz caloporteur (0,155 W.m⁻¹.K⁻¹) et il est inerte chimiquement avec la chimie du plasma de gravure.
- un groupe de pompage pour obtenir des plasmas froids basse pression.



FIG. II.3 – Schéma de principe d'un réacteur plasma ICP pour la gravure cryogénique.

II.A.2 Le réacteur expérimental : l'Hélicon

II.A.2.a La source

La source (voir II.4) est une antenne de la forme *Hélicon* de type Boswell. Cette antenne est plaquée à l'extérieur du tube en alumine (voir la figure II.4). Le tube en alumine a un diamètre de 140 mm et une hauteur de 250 mm. L'antenne est alimentée par un générateur RF à la fréquence de 13,56 MHz avec une puissance maximale de 2000 W. Pour nos expériences, cette puissance maximale a été limitée à 1200 W pour éviter un trop fort échauffement de la source. Entre l'antenne et le générateur, une boîte d'accord manuelle permet d'obtenir un couplage optimal entre le plasma et le générateur. Les gaz étudiés sont injectés par le haut de la source. Ces gaz sont contrôlés par des

débitmètres massiques Tylan (200 sccm SF_6 , 15 sccm O_2 , 250 sccm SiF_4 et 20 sccm Ar). Le plasma est confiné par un champ magnétique créé à l'aide d'une bobine (voir la figure II.5). Pour un courant de 0,35 A (12 V appliqués à la bobine en conditions standard), il a été mesuré au milieu de la source une induction magnétique de 4,15 mT soit 41,5 Gauss.



FIG. II.4 – Le tube et l'antenne de l'Hélicon.



FIG. II.5 – La bobine de l'Hélicon.

II.A.2.b La chambre de diffusion

La chambre de diffusion (voir la figure II.6) a été réalisée afin d'acquérir différents moyens d'analyse *in-situ* du plasma et du wafer. Le pompage de l'enceinte s'effectue par une mince couronne qui est à la même hauteur que le porte-substrat. Sur cette couronne, une grille anti-plasma est posée pour stopper la diffusion du plasma. Le diamètre de la chambre est de 285 mm et sa hauteur de 180 mm. La chambre possède deux hublots DN100 en vis à vis, quatre DN40 inclinés à 70° de la normale (deux sont utilisés pour l'ellipsomètre spectroscopique), six DN25 (sonde de Langmuir, spectromètre de masse...) et enfin quatre DN16 dont un utilisé par la Jauge Baratron (mesure de la pression). Une cage multipolaire à aimants permanents est positionnée dans la chambre de diffusion. Cette cage est composée de 16 aimants en opposition de pôle maintenus par deux couronnes ($\phi = 280$ mm).



FIG. II.6 – La chambre de diffusion de l'Hélicon et l'ellipsomètre spectroscopique.

II.A.2.c Système de pompage

Le vide primaire ($\leq 10^{-1}$ mBar) est assuré par une pompe Alcatel 2015 CIT à palettes (15 m³/h). La pression résiduelle ($\approx 3.10^{-6}$ mBar) et la pression de travail sont obtenues à l'aide d'une pompe turbomoléculaire (Alcatel 5900 et son contrôleur CFV 900: 880 l/s) dont le refoulement est assuré par une pompe primaire à palettes Alcatel 2033C d'une vitesse de pompage de 33 m³/h. La pression résiduelle est mesurée par une jauge à ionisation Penning. Une vanne de laminage est située en amont de la turbo-pompe pour réguler la pression de travail dans l'enceinte plasma. Ce système de pompage permet d'obtenir une pression de travail dans la gamme de 2 à 10 Pa pour un débit total maximum de 40 sccm.

II.A.2.d Le porte-substrat cryogénique

Le PSC du réacteur Hélicon peut accueillir des wafers de dimension 4 pouces (diamètre de 100 mm). Ce porte-substrat est constitué d'une série de résistances chauffantes et d'un système de circulation d'azote liquide. La température est contrôlée par un régulateur PID à microprocesseur (EUROTERM TYPE 810). Une pression d'hélium de 10 mBar est appliquée sous le wafer. L'injection s'effectue par le milieu du porte-substrat. Le PSC est polarisable par un générateur RF dont la puissance maximale est de 250 W et dont la puissance réfléchie est minimisée par une boîte d'accord manuelle.

II.A.2.e Le mode opératoire

Un wafer de 4" ($\phi = 100 \text{ mm}$) est placé sur le porte-substrat. Il est fixé mécaniquement par une couronne de clampage, serrée manuellement à l'aide d'une clé dynamométrique (couple de serrage fixé à 15 cN.m). Après avoir refermé le réacteur en positionnant le porte-substrat à la base de la chambre de diffusion, le vide est effectué sous le substrat. Cette dernière étape évite de casser le wafer. En effet, si le vide était effectué en premier dans l'enceinte du réacteur, il apparaîtrait une surpression sous le wafer, ce qui entraînerait sa rupture. Le vide est ensuite réalisé dans le réacteur. Le refroidissement du PSC peut s'effectuer à l'aide de l'azote liquide pressurisé à une pression de 1,4 Bar. Pour toutes les expériences effectuées dans ce réacteur, on est obligé de "casser" le vide pour chaque nouvel échantillon inséré.

II.A.3 Le réacteur industriel : Alcatel 601E

Le réacteur industriel Alcatel 601E est un réacteur automatisé dont l'interface entre le réacteur et l'utilisateur est assurée par un ordinateur.

II.A.3.a La source

La source est constituée d'un tube en alumine et d'une spire (l'antenne) (voir la figure II.2). Le diamètre du tube d'alumine est de 180 mm et sa hauteur est de 250 mm. Le confinement du plasma est assuré par une bobine. Une tension de 12 V la traverse pour obtenir un courant de 0,8 A : une

induction magnétique d'une valeur de 16,4 Gauss (valeur standard) est ainsi obtenue au centre de la source. Un générateur RF de 3 kW est connecté à l'antenne et la puissance réfléchie est contrôlée par une boîte d'accord automatique.

II.A.3.b La chambre de diffusion

Le diamètre de la chambre de diffusion est de 400 mm et sa hauteur est de 270 mm. Cette chambre possède quatre hublots DN25 dont un utilisé par la Jauge Baratron (mesure de la pression de travail). Les trois autres hublots sont utilisés pour effectuer des analyses du plasma (sonde de Langmuir, spectrométrie de masse et spectroscopie d'émission optique). Des aimants de confinement sont positionnés sur la paroi extérieure de la chambre de diffusion.

Dans cette chambre, l'échantillon (wafer Si, $SiO_2...$) est posé sur le porte-substrat. Le pompage de l'enceinte s'effectue par une couronne qui est à la même hauteur que le porte-substrat. Sur cette couronne, une grille anti-plasma est positionnée autour du porte-substrat pour stopper la diffusion du plasma au-delà du PSC.



FIG. II.7 – La photo du réacteur de l'Alcatel 601E.

II.A.3.c Système de pompage

La pression résiduelle ainsi que celle de travail dans l'enceinte sont atteintes à l'aide d'une pompe turbomoléculaire (Alcatel ATH 1300M : 1250 l/s) assistée d'une pompe primaire (ADP 81 : $25 \text{ m}^3/\text{h}$). La pression résiduelle possède une valeur limite de 2.10^{-7} mBar. Une vanne motorisée de type VAT permet de réguler la pression de travail dans l'enceinte. La pression de travail est comprise entre 1 et 13 Pa.

II.A.3.d Les porte-substrats cryogéniques

Au cours de cette thèse, deux types de porte-substrats ont été utilisés. En effet, avant 2004, l'Alcatel 601E possédait un porte-substrat dit mécanique, car le wafer était clampé mécaniquement au support. L'utilisation d'une couronne de clampage provoque l'apparition d'une flèche au centre du substrat et déforme la gaine électrostatique. La couronne modifie ainsi la trajectoire des ions, ce qui résulte, dans certains cas, en une détérioration de la qualité des profils de gravure. Pour optimiser l'homogénéité des gravures sur toute la surface du wafer gravée, un nouveau type de portesubstrat a été mis au point par Alcatel. Ce nouveau porte-substrat possède maintenant un clampage électrostatique et supporte des wafers de dimension 6" ($\phi = 150$ mm). Une tension continue dont la polarisation est alternée au cours du temps est appliquée au PSC. La tension génère ainsi une migration des charges électriques de signes opposés sur la face supérieure du PSC d'une part, et sur la face arrière du wafer d'autre part (voir la figure II.8). Les charges permettent de plaquer toute la surface du wafer avec une pression de plusieurs dizaines de millibars (Lefaucheux, 2004). La régulation thermique des porte-substrats permet d'obtenir une température de consigne du substrat dans la gamme de +40°C à -150°C. Le transfert thermique est assuré par un mince film d'hélium sous le wafer à une pression fixée par l'utilisateur (10 mBar dans nos études). Un générateur RF (maximum 500 W) peut polariser les PSC et la puissance réfléchie est minimisée à l'aide d'une boîte d'accord automatique.



FIG. II.8 – Schéma de principe du porte-substrat cryogénique électrostatique.

II.A.3.e Le mode opératoire

L'utilisateur définit les différentes étapes (thermalisation, temporisation, procédé) au niveau de l'ordinateur de contrôle de la machine. Le réacteur possède un sas de transfert des substrats sous vide et de faible volume pour éviter la remontée à la pression atmosphérique et augmenter ainsi la productivité. Une plaque est positionnée sur le satellite du sas où le vide est atteint rapidement à l'aide d'une pompe primaire. A une pression inférieure à 10^{-3} mBar, le satellite descend pour permettre au robot de transfert de s'activer. A la mise en place du wafer sur le PSC, celui-ci se positionne en hauteur. Le clampage est ensuite effectué et l'injection d'hélium peut s'établir sous le wafer. Une temporisation de 2 minutes est alors effectuée pour permettre au substrat de se thermaliser à la température de consigne. L'ouverture des vannes de gaz, dont les débits sont régulée par des débitmètres massiques, est alors effectuée. La pression voulue par l'utilisateur est régulée par la vanne de laminage motorisée. Les puissances source et/ou porte-substrat sont appliquées avec minimisation de la puissance réfléchie par une boîte d'accord automatisée. Une tension de 12 V est appliquée à la bobine de confinement de la source. Le temps du procédé défini par l'utilisateur est géré par l'ordinateur de contrôle. A la fin du traitement plasma, les générateurs RF sont éteints; et le confinement de la source s'arrête aussi. L'injecton des gaz est arrêtée et la vanne de laminage s'ouvre totalement. L'injection de l'hélium est stoppée suivie du clampage électrostatique. Le porte-substrat se met alors en position basse pour permettre le retour de la plaque vers le sas.

II.B Les dispositifs d'analyse

Différents types d'analyse ont été utilisés au cours de la thèse. La phase gazeuse analysée par spectrométrie de masse et les substrats analysés par l'ellipsométrie spectroscopique sont étudiés dans l'enceinte du réacteur (*in-situ*). Les substrats sont aussi analysés par microscopie électronique à balayage à l'extérieur de l'enceinte (*ex-situ*).

II.B.1 La Microscopie Electronique à Balayage

La technique d'analyse par microscopie électronique à balayage (à effet de champ ou non) consiste à balayer la surface d'un matériau par un faisceau d'électrons. Ces électrons sont accélérés dans un canon à une tension de 20 kV. Soumis au bombardement électronique, le matériau réémet des électrons secondaires (électrons de surface d'énergie inférieure à 50 eV). Ces électrons secondaires sont collectés et analysés par l'électronique du Microscope Electronique à Balayage (MEB) pour former une image grâce au balayage synchrone d'un écran vidéo. Cette méthode permet ainsi d'étudier la morphologie du matériau, d'évaluer sa rugosité...

Pour nos études de gravure, nous utilisons un microscope Leica Cambridge Ltd S350.

II.B.2 L'Ellipsométrie Spectroscopique

L'ellipsomètre spectroscopique est le seul diagnostic *in-situ* employé au cours de cette thèse sur le réacteur Hélicon pour analyser la surface du matériau. Cet ellipsomètre spectroscopique Jobin-Yvon a la caractéristique d'être à modulation de phase. Il permet de balayer le spectre UV-visible (1,5 - 5 eV). Ce diagnostic peut analyser une large variété de matériaux dont les semi-conducteurs. Il est de plus facile à utiliser durant notre procédé de gravure plasma du silicium. Ce dispositif d'analyse est non-destructif et très sensible à la modification de surface. L'ellipsométrie spectroscopique permet alors la mesure indirecte de l'épaisseur et des indices optiques du matériau.

II.B.2.a Principe de la mesure

Quand une onde plane arrive sur une surface plane, une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface et l'autre partie est réfléchie par cette surface (voir la figure II.9).

Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes : l'un (\vec{E}_{pi}) parallèle au plan d'incidence, l'autre (\vec{E}_{si}) perpendiculaire au plan d'incidence [indices : p pour parallèle, s pour perpendiculaire (de l'allemand *senkrecht*), *i* pour incident].



Normale à la Surface

- \vec{E}_{pi} composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique incident
- \vec{E}_{si} composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique incident
- \vec{E}_{pr} composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique réfléchi
- \vec{E}_{sr} composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique réfléchi
- ϕ_0 angle d'incidence
- ϕ_1 angle de réfraction

FIG. II.9 – Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon.

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut-être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

 le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| exp(j\delta p) \tag{II.1}$$

 le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| exp(j\delta s) \tag{II.2}$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Les modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase, δp , δs , le retard introduit par la réflexion.

En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi exp(j\Delta) \tag{II.3}$$

avec tan $\Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ rapport des modules, $\Delta = \delta_p - \delta_s$ différence de phase introduite par la réflexion. Pour un échantillon isotrope et massif, l'angle de réfraction ϕ_1 est régi par la loi de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \tag{II.4}$$

Mécanimes physico-chimiques dans

le procédé de gravure plasma du Silicium

avec N_0 indice du milieu 0 (milieu extérieur);

 $N_1 = n_1 + jk_1;$

 n_1 indice (réel) de réfraction et k_1 coefficient d'extinction du milieu 1;

 ϕ_0 angle d'incidence; ϕ_1 angle de réfraction.

Les coefficients de réflexion (r_p, r_s) et de transmission (t_p, t_s) peuvent être déduits de la continuité des composantes tangentielles des champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} à l'interface:

$$r_{p} = \frac{N_{1} \cos \phi_{0} - N_{0} \cos \phi_{1}}{N_{1} \cos \phi_{0} + N_{0} \cos \phi_{1}}$$
$$r_{s} = \frac{N_{0} \cos \phi_{0} - N_{1} \cos \phi_{1}}{N_{0} \cos \phi_{0} + N_{1} \cos \phi_{1}}$$
$$t_{p} = \frac{2N_{0} \cos \phi_{0}}{N_{1} \cos \phi_{0} + N_{0} \cos \phi_{1}}$$
$$t_{s} = \frac{2N_{0} \cos \phi_{0}}{N_{0} \cos \phi_{0} + N_{1} \cos \phi_{1}}$$

Ces coefficients ne dépendent que de l'angle d'incidence ϕ_0 et des indices des milieux 0 et 1, lesquels varient avec la longueur d'onde.

Pratiquement, la mesure de ρ (voir l'équation II.3) conduit à l'identification de deux quantités (Ψ et Δ , ou tan Ψ et cos Δ). Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon qui pourront être : les indices n et k d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice n et l'épaisseur e d'une couche connaissant son coefficient d'extinction k. C'est le type d'exploitation d'un **ellipsomètre à une seule longueur d'onde**.

Pour l'analyse d'un échantillon composé d'une **superposition de couches**, le nombre total d'inconnues correspondra à chaque fois aux indices réel et imaginaire, l'épaisseur de chaque couche, ainsi que les indices du substrat : ceci conduit, pour N couches, à 3N + 2 inconnues. Il n'est pas possible d'identifier toutes les inconnues, sachant que la mesure ne porte que sur deux quantités. La solution consiste alors à supposer que l'indice des couches est connu ou résulte d'un mélange de matériaux connus. Les inconnues à mesurer se réduiront donc aux épaisseurs de chaque couche et, éventuellement, aux concentrations des composants d'une couche. Ces grandeurs étant invariantes avec la longueur d'onde, il suffira simplement de faire des mesures pour un nombre suffisamment grand de longueurs d'onde pour identifier toutes les inconnues.

II.B.2.b Description des différentes techniques

i La méthode de zéro

Le principe de la méthode de zéro est d'obtenir l'extinction du signal par rotation des polariseurs. La lumière émise par la source (voir la figure II.10) qui n'a pas de polarisation traverse le polariseur et acquiert une polarisation rectiligne. Le compensateur est orienté de manière à obtenir après réflexion sur l'échantillon une polarisation rectiligne. L'analyseur est ensuite orienté de manière à obtenir une extinction du faisceau. L'ellipsomètre à extinction permet d'acquérir directement les angles ellipsométriques Ψ et Δ pour une seule longueur d'onde donnée. Par contre, il permet difficilement d'obtenir des angles ellipsométriques pour d'autres longueurs d'onde. La méthode est lente à cause de la rotation des éléments. Sa précision dépend du bruit de fond du détecteur car elle travaille toujours au minimum du signal.



FIG. II.10 – Schéma de principe de l'ellipsomètre à extinction.

ii La méthode par éléments tournants

Le principe de la méthode par éléments tournants est de mesurer l'intensité sur le détecteur pour différents angles de rotation de l'élément tournant. Cet élément peut être le polariseur, l'analyseur ou le compensateur. La configuration la plus répandue est celle de l'analyseur tournant (voir la figure II.11).

Ce type d'ellipsomètre est facile à mettre en oeuvre. La technique donne une très bonne précision des angles ellipsométriques. Il n'y a pas de problèmes d'achromaticité. Par contre, l'alignement du faisceau et des composants optiques doit atteindre un bon niveau de précision. Il existe une incertitude de mesure pour l'angle Δ autour de 0° ou 180°. Cet ellipsomètre est difficilement utilisable en mode cinétique (voir le paragraphe II.B.2.c) car la rotation de l'élément est le facteur limitant pour l'analyse ellipsométrique.



FIG. II.11 – Schéma de principe de l'ellipsomètre à éléments tournants.

iii La méthode à modulation de phase

Description de l'ellipsomètre Jobin-Yvon FUV200 à modulation de phase

L'ellipsomètre (voir les figures II.6 et II.12) utilise une lampe à arc xénon comme source de lumière UV-visible. L'amorçage est produit dans la lampe par une impulsion de haute tension.

La lumière blanche non polarisée produite par la lampe à arc xénon traverse une fibre optique pour arriver dans la partie appelée **analyseur**.

Cet analyseur comprend:

- un diaphragme pour déterminer l'aire du spot incident sur l'échantillon;
- des miroirs pour améliorer la convergence du faisceau lumineux;
- et un polariseur pour polariser linéairement la lumière.



FIG. II.12 – Schémas de principe de l'ellipsomètre à modulation de phase positionné sur le réacteur Hélicon.

Après l'analyseur, le faisceau arrive alors sur l'échantillon d'étude. Les composantes du champ électrique de la lumière sont alors modifiées lors de la réflexion par les propriétés physiques et chimiques du matériau.

Après réflexion sur l'échantillon, la lumière traverse le modulateur photoélastique solidaire du deuxième polariseur. A la sortie de ce polariseur, la lumière est polarisée rectilignement. Elle est ensuite convertie en signal électrique à l'aide de photomultiplicateurs placés dans le détecteur (FUV200 pour le mode spectroscopique ou MWL-SCAN pour le mode cinétique).

Principe de la modulation de phase

L'ellipsomètre à modulation de phase ne requiert aucune caractéristique particulière au niveau de la polarisation pour la source et le détecteur (Drevillon *et al*, 1982 ; Acher *et al*, 1989). Le vecteur champ électrique au niveau du détecteur est donné par:

 $\mathbf{E}_{\mathbf{d}} = \mathbf{P}.\mathbf{R}(P - M)\mathbf{M}.\mathbf{R}(M).\mathbf{E}.\mathbf{R}(A).\mathbf{A}.\mathbf{L}$

L'action de chaque élément est représentée par une matrice 2x2 à coefficients complexes :

- polariseur, analyseur: $\mathbf{P} = \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ (dans le système des axes propres du polariseur ou de l'analyseur);
- $ext{ modulateur: } \mathbf{M} = \left(egin{array}{cc} exp \ j \ \delta(t) & 0 \ 0 & 1 \end{array}
 ight) ext{ avec } \delta(t) \ = \ lpha \ sin \ \omega t$
- rotation: $\mathbf{R}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$ avec θ l'angle de l'analyseur (A), du modulateur (M) ou de la différence entre le polariseur et le modulateur (P-M);

$$- ext{ lampe isotrope : } \mathbf{L} = \left(egin{array}{c} E_0 \ E_0 \end{array}
ight)$$

Le vecteur champ électrique est donné en intensité: $I = |\vec{E}_d|^2 = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t)$ avec $I_0 = B[1 - \cos 2\Delta \cos 2A$

- $+\cos 2(P-M)\cos 2M(\cos 2A \cos 2\Psi)$ $+\sin 2A\cos \Delta \cos 2(P-M)\sin 2\Psi \sin 2M]$
- $$\begin{split} I_s &= B[\sin 2(P-M)\sin 2A\sin 2\Psi\sin\Delta]\\ I_c &= B\sin 2(P-M)[(\cos 2\Psi-\cos 2A)\sin 2M+\sin 2A\cos 2M\sin 2\Psi\cos\Delta]\\ \text{avec} \quad B &= \frac{E_0^2}{4|r_p^2+r_s^2|} \end{split}$$

Les fonctions $\sin \delta(t)$ et $\cos \delta(t)$ sont définies par leur développement en série de Fourier :

$$\sin \delta(t) = 2 \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m+1}(\alpha) \sin[(2m+1)\omega t]$$
$$\cos \delta(t) = J_0(\alpha) + 2 \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m}(\alpha) \cos(2m\omega t)$$

avec J_m fonction de Bessel de première espèce d'ordre m.

Dans l'exploitation du signal, seules les harmoniques m = 0, 1 et 2 sont utilisées, les autres harmoniques n'apportent pas d'informations supplémentaires.

Pour des conditions de mesures optimales, α doit vérifier la condition: $J_0(\alpha) = 0$ (J_0 fonction de Bessel d'ordre zéro); or l'amplitude de modulation α est proportionnelle à la tension d'excitation V_m du cristal modulateur et inversement proportionnelle à la longueur d'onde λ :

$$\alpha = \frac{QV_m}{\lambda}$$

Il conviendra donc d'ajuster la tension en fonction de la longueur d'onde.

Cette méthode ne nécessite pas un alignement très précis (pas d'éléments en rotation). Son utilisation requiert toutefois une électronique performante, capable d'assurer la saisie du signal et son traitement à une fréquence compatible avec la fréquence de modulation de 50 kHz. Le modulateur devra être calibré en fonction de la longueur d'onde et de la tension d'excitation asservie à celle-ci. Le polariseur P et le modulateur M sont utilisés dans des positions spécifiques afin d'obtenir des expressions simplifiées des intensités détectées :

 $P-M = \pm 45^{\circ} \text{ et } A = \pm 45^{\circ}$

On obtient pour les intensités détectées :

$$\begin{split} \mathrm{I}_0 &= 1 \\ \mathrm{I}_s &= \pm_A \sin 2\Psi \sin \Delta \\ \mathrm{I}_c &= \pm_M \pm_A \sin 2\Psi \cos \Delta \quad \mathrm{configuration \ II} \\ \mathrm{I}_c &= \pm_M \pm_A \cos 2\Psi \qquad \qquad \mathrm{configuration \ III} \end{split}$$

Les angles ellipsométriques sont déterminés par les deux grandeurs I_s et I_c :

Configuration II $(M = 0^{\circ} \text{ et } A = +45^{\circ})$:

 Δ déterminé Indétermination entre Ψ et 90° - Ψ (point critique à 45°)

Configuration III $(M = -45^{\circ} \text{ et } A = +45^{\circ})$: Ψ déterminé Indétermination entre Δ et 180° - Δ (point critique à 90°)

II.B.2.c Les différents modes d'acquisition

L'ellipsomètre spectroscopique possède deux modes d'acquisition suivant les propriétés du matériau recherchées.

Le premier est le mode spectroscopique. Si le matériau n'est soumis à aucun changement de propriétés physiques et chimiques, l'analyse de ses angles ellipsométriques sera effectuée sur toute l'étendue du spectre d'énergie (1,5 eV à 5 eV) en utilisant un faible pas d'énergie pendant l'acquisition. Le détecteur utilisé dans ce cas est le FUV200.

L'autre mode possible avec l'ellipsomètre est le mode cinétique. Le but étant d'observer la dépendance temporelle des angles ellipsométriques à différentes longueurs d'onde fixes d'un matériau dont les propriétés évoluent dans le temps. Le MWL-SCAN est utilisé pour la détection du signal optique.

L'une des applications de ce dernier mode est le suivi du dépôt ou de la gravure en milieu plasma d'une couche d'indices optiques connus.

II.B.2.d Simulation du modèle

Pour déterminer l'épaisseur et les indices optiques des matériaux inconnus, on est amené à faire des hypothèses sur la nature de ceux-ci. On doit construire un modèle mathématique en donnant le type de substrat de départ, ici le c-Si (silicium monocristallin). Puis on construit une couche dont les propriétés optiques sont celles d'un matériau connu ou sont obtenues à partir d'un modèle de dispersion. Les paramètres du modèle mathématique sont ajustés par des méthodes d'ajustement aux courbes expérimentales.

i Modèle de dispersion

En assimilant le système à un oscillateur harmonique simple, on peut déterminer la constante diélectrique en fonction de la fréquence d'oscillation d'un électron ayant une fréquence de résonance ω_t (Kittel, 1998).

L'équation du mouvement d'un électron dans un champ électrique local (la lumière polarisée) est donné par l'équation suivante :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + m\Gamma_0\frac{dx}{dt} + m\omega_t^2 x = -eE_{0x}e^{i\omega t}$$
(II.5)

La solution est de la forme:

$$x = x_0 e^{i\omega t}$$

On obtient alors:

$$-x_0m\omega^2 + x_0m\Gamma_0i\omega + x_0m\omega_t^2 = -eE_{0x}$$
$$(-\omega^2 + \Gamma_0i\omega + \omega_t^2)x_0 = -\frac{eE_{0x}}{m}$$

Le moment dipolaire de l'électron a la valeur :

$$p_x = -ex_0$$

il en découle que :

$$p_x = \frac{e^2 E_{0x}}{m} \frac{1}{\omega_t^2 - \omega^2 + \Gamma_0 i\omega}$$

La fonction diélectrique prend alors la forme suivante :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{p_x}{\varepsilon_0 E_{0x}}$$

 soit :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_t^2 - \omega^2 + \Gamma_0 i \omega}$$

Pour les études ellipsométriques, seuls les effets à haute énergie sont pris en compte et on obtient alors pour la fonction diélectrique :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_t^2 - \omega^2 + \Gamma_0 i\omega}$$
(II.6)

Pour obtenir la fonction diélectrique statique ε_S , on pose $\omega = 0$ et on obtient alors :

$$\varepsilon_S = \varepsilon_\infty + \frac{1}{\omega_t^2} \frac{e^2}{\varepsilon_0 m}$$

Soit

$$\frac{e^2}{\varepsilon_0 m} = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \omega_t^2$$

On combine cette dernière équation avec l'équation II.6 pour obtenir $\varepsilon(\omega)$ en fonction de paramètres accessibles en ellipsométrie spectroscopique:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega}$$
(II.7)

Mécanimes physico-chimiques dans

le procédé de gravure plasma du Silicium

ii Théorie des milieux effectifs

Les grains, le vide, les régions désordonnées ou autres inhomogénéités contenus dans un film à une échelle microscopique (10-10000 Å) affectent fortement les propriétés optiques du film qui est homogène à l'échelle macroscopique. La réponse diélectrique d'un film dépend ainsi du mélange des différents constituants hétérogènes. Premièrement, la réponse diélectrique intrinsèque d'un des constituants dépend de sa composition. Deuxièmement, l'écrantage des charges qui peut apparaître entre les grains entraîne une différence entre le champ électrique local et le champ électrique macroscopique du film. En effet, l'efficacité de l'écrantage dépend de la forme et de la taille du grain, donc sa contribution à la réponse diélectrique dépendra de ces derniers paramètres.

Dans la suite, nous considérons que les échantillons sont macroscopiquement homogènes, c'està-dire que la structure interne ne peut pas être déterminée par une mesure optique. En supposant que les dimensions des grains n'excédent pas la longueur d'onde de la lumière, on peut utiliser en approximation la théorie du milieux effectifs qui permet de calculer l'indice optique dérivé de l'équation II.8. La relation de Bruggeman (Bruggeman, 1935), donnant l'indice d'un milieu constitué de particules sphériques de deux matériaux différents s'écrit :

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_m} = C_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} + C_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m}$$
(II.8)

avec $\varepsilon_e = n_e^2$ et $\varepsilon_m = n_m^2$ permittivité relative effective et permittivité relative du milieu avant l'inclusion de particules;

 $\varepsilon_i = n_i^2$ permittivité relative du matériau i (i=1 ou 2);

 C_i concentration du matériau i (i=1 ou 2).

Plusieurs hypothèses peuvent être faites à partir de cette équation :

- $\varepsilon_m = 1$: c'est *l'approximation de Lorentz-Lorenz* qui suppose que le mélange est composé de deux matériaux jouant des rôles identiques (le milieu recevant des particules peut-être considéré comme du vide);
- $-\varepsilon_m = \varepsilon_1$: c'est *l'approximation de Maxwell-Garnett* qui suppose que le milieu 2 est la phase diluée dans le milieu 1 (Garnett, 1904);
- $-\varepsilon_m = \varepsilon_e$: c'est l'approximation de Bruggeman (ou EMA: effective medium approximation) qui suppose que le mélange des matériaux 1 et 2 en proportions comparables est le milieu effectif (Aspnes, 1982).

En fait, le modèle EMA est bien adapté à des mélanges de matériaux isotropes et homogènes. De plus, les constituants du mélange sont traités de manière équivalente, sans hypothèse préalable sur leurs proportions relatives dans le mélange. Nous avons ainsi une théorie auto-cohérente due au fait que le mélange des différents constituants constitue le milieu effectif.

La permittivité effective est alors solution de l'équation II.8:

$$2\varepsilon_e^2 + \varepsilon_e[(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(3C - 1) - \varepsilon_1] - \varepsilon_1\varepsilon_2 = 0$$

avec $C = C_2 = 1 - C_1$

 $\varepsilon_e = \varepsilon_m$

Pour une couche formée d'un mélange physique de matériaux (on suppose que les matériaux ne

réagissent pas entre eux chimiquement), la variation de concentration d'un matériau dans l'autre conduit à faire varier l'indice sur le spectre considéré. Ainsi nous obtenons un ajustement entre les courbes calculées du modèle - si il est réaliste - avec les courbes mesurées d'un matériau non totalement connu. Et ceci en faisant varier des paramètres indépendants de la longueur d'onde (épaisseurs, concentrations).

Dans le cas de la **rugosité** à une interface, elle peut être traitée comme un mélange d'indices des milieux séparés par l'interface.

iii La procédure de convergence

Deux méthodes de convergences sont proposées par le logiciel d'exploitation des courbes ellipsométriques.

La première méthode, la méthode Simplex (Press *et al*, 1992a), a été proposé par Nelder et Mead en 1965. C'est une méthode géométrique : méthode d'ordre zéro qui ne requiert pas le calcul de gradient. Elle cherche le minimum de la fonction $P_i = P_0 + \lambda e_i$ où P_0 est le point de départ, P_i un point calculé, λ le coefficient d'échelle et e_i les N vecteurs unités. Elle est basée sur la comparaison des valeurs de la fonction aux (N + 1) sommets d'un simplexe. Le minimum est cherché en modifiant le simplex par des opérations de réflexion, réflexion/expansion et contractions. Cette méthode ne s'applique qu'à des problèmes sans bornes, dégénérescence du simplex, méthode locale : elle s'arrête quand un minimum local est trouvé.

La deuxième méthode est la méthode de Levenberg-Marquardt (Press *et al*, 1992b). Elle fait appel au calcul de dérivées partielles. Elle nécessite une seule valeur initiale des n inconnus. Dans cette méthode, le choix de cette valeur initiale est crucial pour obtenir une convergence vers le minimum local par l'algorithme. Si cette valeur est correctement déterminée, alors l'algorithme converge rapidement vers une solution.

Ces deux méthodes sont complémentaires : la méthode Simplex est utilisée quand les valeurs des paramètres sont inconnues, la méthode Levenberg-Marquardt qualifie la qualité de l'ajustement de la simulation à l'expérimental.

iv Minimisation des paramètres

Les deux procédures de convergence, Simplex et Levenberg-Marquardt, cherchent à minimiser la valeur χ décrite dans l'équation II.9. Les valeurs calculées par le modèle et les valeurs expérimentales obtenues sont ainsi comparées systématiquement et quantitativement par l'évaluation du paramètre χ durant l'ajustement du modèle.

$$\chi^{2} = \frac{1}{N - P - 1} \sum_{i=1}^{N} \left((\cos\Delta_{exp} - \cos\Delta_{cal})_{i}^{2} + (\tan\Psi_{exp} - \tan\Psi_{cal})_{i}^{2} \right)$$
(II.9)

où N est le nombre de points d'acquisition et P le nombre de paramètres inconnus.

II.B.3 La Spectrométrie de Masse

La spectrométrie de masse est un outil de caractérisation d'une phase liquide ou gazeuse (de Hoffmann *et al*, 1999). Ce diagnostic est d'une mise en place aisée et il est simple d'emploi. De plus, cette méthode d'analyse est très sensible, sélective et rapide dans la détermination des éléments chimiques.

Pour nos expériences, nous utilisons un Spectromètre de Masse Quadripolaire M 200 (QMS200) de marque Balzers. Deux modes de fonctionnement ont été utilisées pour analyser notre phase gazeuse :

- un balayage du rapport m/q de 1 à 200 uma (unité de masse atomique) pour obtenir un spectre de masse des espèces présentes dans la phase gazeuse étudiée;
- un balayage en temps pour des rapports m/q choisis à l'avance pour suivre l'évolution au cours du temps : c'est le mode Multi Ion Detection (MID).

Pour éviter les collisions et la recombinaison des radicaux, le spectromètre de masse doit opérer à une pression de travail inférieure à 10^{-5} mBar. Le pompage est effectuée par une pompe turbo moléculaire Pfeiffer Vacuum TMU 65 dont la vitesse de pompage de 56 l.s⁻¹. Elle est assistée d'une pompe primaire dont la vitesse de pompage est de 2,1 m^3 /h. La pression résiduelle du spectromètre obtenue est alors de l'ordre de 10^{-8} mBar.

Le spectromètre de masse est contrôlé par le logiciel Balzers Quadstar 421 sous environnement Windows. Ce logiciel permet de régler les paramètres d'utilisation du spectromètre de masse (intensité du filament, tension d'arrachement des électrons, tension du quadripôle...), ainsi que les modes d'acquisition (spectre en fonction de la masse ou en suivi temporel).

II.B.3.a Principe

La source d'ions ionise une molécule mais elle peut aussi la dissocier en plusieurs fragments neutres ou ionisés. Les ions obtenus sont dirigés vers le filtre de masse (le quadripôle RF) et ils sont différenciés selon leur rapport masse/charge. Après leur passage du quadripôle, les ions arrivent sur le détecteur (collecteur Faraday ou multiplieur d'électrons secondaires) pour être collectés. Le spectromètre de masse donne ainsi un graphe de l'intensité de chaque élément en fonction de son rapport m/q où **m** est la masse atomique de l'élément et **q** le nombre de charges élémentaires.



FIG. II.13 – Schéma de principe du spectromètre de masse QMS200.

II.B.3.b Description

i La source d'ions

La source est destinée à ioniser les atomes et les molécules entrant dans le spectromètre : les ions seront produits avec une ou plusieurs charges. Le QMS200 utilise une source à impact électronique. Cette source (voir la figure II.14) est basée sur le principe de l'émission d'électrons par l'échauffement d'un filament d'iridium. L'iridium est constitué de deux isotopes : ¹⁹¹Ir (37,2%) et ¹⁹³Ir (62,7%) qui peuvent être détectés par la suite. Ces électrons sont ensuite accélérés dans la source d'ions par une différence de potentiel et entrent en collision avec les molécules gazeuses à analyser. Les ions formés sont ensuite dirigés vers le quadripôle RF à l'aide de lentilles électrostatiques.



FIG. II.14 – Schéma d'une source par impact électronique. (de Hoffmann et al, 1999)

L'utilisateur peut choisir l'énergie des électrons de 30 eV à 110 eV. A faible énergie, la molécule mère sera moins fragmentée mais le signal de détection sera faible, tandis qu'à haute énergie, la molécule mère sera complètement fragmentée d'où une perte d'information sur cette molécule. La différence de potentiel à 70 eV a été choisie dans nos études. En moyenne, à 70 eV, un ion est produit pour mille molécules entrantes dans la source dans les conditions standard du spectromètre de masse (de Hoffmann *et al*, 1999).

ii Le filtre de masse : le quadripôle RF

Après leur passage à travers les lentilles électrostatiques, les ions obtenus dans la source ont la même énergie cinétique à leur arrivée sur le filtre de masse. Ce filtre sépare les ions selon leur rapport masse/charge. Le principe de ce filtre est basé sur le fait que l'accélération et la trajectoire des ions sous l'effet d'un champ électrique sont fonction du rapport m/q.

Le filtre de masse est constitué de quatre barreaux de forme théoriquement hyperboliques alignés parallèlement selon l'axe (Oz) (voir la figure II.15).

Un ion positif pénétrant dans le quadripôle sera attiré vers une barre négative. Si le potentiel

change avant son arrivée sur la barre, l'ion changera alors de direction. Une distance de $2r_0$ séparent les barreaux qui sont connectés électriquement. Les barreaux opposés sont soumis au même potentiel $\pm \Phi_0$.



FIG. II.15 – Schéma de principe de l'analyseur quadripolaire à barres hyperboliques. Les lignes d'équipotentiel sont représentées en haut à gauche.

Le principe est d'appliquer un potentiel électrique total constitué d'un potentiel alternatif quadripolaire superposé à un potentiel constant. Le potentiel électrique résultant sur les barres est de la forme :

$$\Phi_0 = +(U + V \cos \omega t)$$
 et $-\Phi_0 = -(U + V \cos \omega t)$

Dans cette équation, $\pm \Phi_0$ représente la tension appliquée aux barres, ω la fréquence angulaire du champ RF, U est la tension continue et V est l'amplitude " zéro à pic" de la tension RF.

Un champ électrique quadripolaire est ainsi créé au niveau des barreaux polarisés par Φ_0 . Il apparaît ainsi des conditions d'oscillations stables ou instables des trajectoires ioniques. On parle d'oscillations stables quand l'amplitude des trajectoires ioniques ne dépasse pas une valeur r_0 autour de l'axe (Oz), au delà elles sont dites instables. Seul un ion ayant des oscillations stables pourra être détecté à la sortie de l'analyseur quadripolaire tandis qu'un ion ayant des oscillations instables se déchargera sur les électrodes de l'analyseur.

Un ion de masse faible subit plus fortement l'influence du potentiel alternatif contrairement à un ion de masse lourde qui possède une grande inertie. Dans le plan (yz), cet ion de masse faible sera par conséquent focalisé dans l'axe (Oz) tandis que l'ion de masse lourde se dirige vers une des deux électrodes de potentiel continu négatif -U pour y être déchargé. Cet ion de masse faible, dans le plan (yz), est soumis à l'effet d'un filtre passe-bas en masse.

Dans le plan (xz), l'effet inverse se produit. Un ion de masse lourde est ainsi stabilisé dans l'axe (Oz) par déviations successives par les électrodes positives en tension continue +U, tandis qu'un ion de masse faible sera désaxé de (Oz) par la tension alternative. Les deux électrodes de potentiel $+\Phi_0$ se comportent comme un filtre passe-haut en masse.

La combinaison des deux plans (xz) et (yz) permet de réaliser un filtre passe-bande de masse dans le quadripôle. La "masse de coupure" m/q est déterminée par les paramètres U et V et sa "largeur de masse" est égale à β le rapport de U sur V ($\beta = U/V$).

Ce type d'analyseur permet d'obtenir à sa sortie une trajectoire des ions focalisée dans l'axe (Oz). Par contre, son facteur de transmission diminue pour des rapports m/q élevés.

iii La détection des ions

Les ions, après être séparés en masse et charge, sont détectés électriquement. Les méthodes de détection varient avec la sensibilité et les vitesses de détection selon l'étude.

Le collecteur de Faraday

Le premier détecteur est le simple collecteur de Faraday. L'ion heurte le collecteur et transfère sa charge. Il en résulte alors un courant très sensible et proportionnel au nombre d'ions. La limite de mesure, pour un temps de quelques secondes, est de l'ordre de 10^{-16} A.

Le multiplieur d'électrons secondaires

Dans le cas où le courant d'ions est faible ou lorsque la phase gazeuse est dans un état de transition très court, le spectromètre de masse utilise un second système de détection : le multiplieur d'électrons secondaires (MES) (voir la figure II.16). Les ions à détecter sont accélérés à une énergie de quelques keV pour frapper un premier multiplicateur à dynode. Ils libèrent ainsi des électrons secondaires qui sont eux-mêmes réaccélérés pour collisionner avec sur un second multiplicateur. Le processus continue et il apparaît un phénomène d'avalanche dans le MES. Après la série de photomultiplicateurs à dynode, les électrons secondaires émis sont collectés par l'électronique du spectromètre de masse. Cette méthode permet ainsi d'obtenir un gain du signal de détection des ions de 10^4 à 10^8 .



FIG. II.16 – Schéma de principe du multiplieur d'électrons secondaires.

II.B.4 Logiciels d'analyse des images

II.B.4.a Présentation des logiciels

Dans le cadre de cette thèse, après l'analyse des échantillons par le MEB, la détermination de l'aire caractéristique des microstructures colonnaires est obtenue à l'aide de deux logiciels. Le premier, ImageTool version 3.00, est un logiciel libre d'accès, et le second, SIMeG, est un logiciel qui a été développé par G. Bruneau (Bruneau, 2003), en collaboration avec l'équipe Gravure Profonde du Laboratoire GREMI.

II.B.4.b Protocole d'utilisation

Les clichés des vues de dessus des microstructures colonnaires obtenues au MEB sont chargés dans les logiciels de traitement d'image. Tout d'abord, le logiciel doit reconnaître l'échelle métrique de l'image pour obtenir directement l'aire des microstructures colonnaires en μ m². Ensuite avant d'effectuer le comptage des aires, il faut définir le seuil de discrimination de niveaux de gris pour reconnaître les microstructures. C'est l'étape critique pour la reconnaissance des aires. Le seuillage (voir la figure II.17) permet de discriminer un pixel d'un niveau de gris donné en un pixel noir ou blanc. Une fois le seuillage effectué, le comptage des structures colonnaires et la mesure de leur aire de l'image des structures colonnaires peut alors commencer. Ce comptage est ensuite reporté dans un tableau de résultats. On définit alors le pas de l'histogramme à partir des données du tableau et on détermine ainsi l'aire caractéristique des microstructures colonnaires en lui attribuant la valeur la plus probable.



FIG. II.17 – Schéma de principe d'utilisation du logiciel de traitement d'image: (a) image obtenue au MEB, (b) image après avoir subit un seuillage, (c) image ayant subit un comptage, (d) tableau des résultats, (e) histogramme des résultas.

II.C Conclusion

Ce chapitre a présenté les réacteurs d'étude de l'équipe gravure profonde du GREMI (réacteur expérimental hélicon et réacteur commercial A601E) ainsi que l'instrumentation associée. La pression et la puissance de travail des réacteurs sont quasiment semblables (puissance plus élevée pour A601E). Pour réaliser l'étude des mécanismes de gravure plasma du silicium, plusieurs gaz ont été utilisés dans le cadre de cette thèse:

- l'hexafluorure de soufre SF₆;
- l'oxygène O₂;
- l'argon Ar;
- le tétrafluorure de silicium SiF₄.

L'étude de l'interaction plasma-surface est basée sur l'analyse de l'état de surface après gravure et les espèces restantes à basse température. Dans ce chapitre, les différentes techniques d'analyse disponibles au cours de la thèse ont été décrites :

- l'ellipsométrie spectroscopique *in-situ*: cette caractérisation permet de déterminer indirectement l'épaisseur et les propriétés optiques des couches minces;
- la spectrométrie de masse *in-situ*: ce diagnostic permet de déterminer les espèces chimiques contenues dans la phase gazeuse;
- la microscopie électronique à balayage *ex-situ*: cette technique permet de définir la morphologie des échantillons après les traitements plasmas.

Chapitre III

La passivation dans le procédé cryogravure

III.A Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons des explications sur les mécanismes de formation de la couche de passivation créée dans la cryogravure. Nous rappellerons succinctement l'importance des effets de la température, de l'oxygène et de la tension d'autopolarisation dans le procédé cryogravure. Les espèces désorbées après des plasmas SF_6/O_2 et SiF_4/O_2 seront suivies par spectrométrie de masse pour déterminer la composition de la couche de passivation. Après l'analyse en masse des espèces désorbées, nous présenterons des plasmas de construction d'une couche de passivation. Ces expériences de construction de la couche permettent de comprendre la formation de la couche de passivation au cours du procédé gravure cryogénique.

III.B Effet de la température, de la teneur en oxygène et de la tension d'autopolarisation dans la cryogravure

Les figures III.1, III.2 et III.4 montrent l'importance des paramètres tels que la température, la teneur en oxygène dans le mélange gazeux et la tension d'autopolarisation dans le procédé cryogravure sur l'aspect final des motifs (tranchées de 4 μ m d'ouverture).

Dans la figure III.1, les profils isotropes sont obtenus en plasma SF₆ pur (sans oxygène) à différentes températures (de T = $+30^{\circ}$ C à T = -110° C). A T = -110° C, le profil gravé est légèrement différent des trois autres profils (moins circulaire et légèrement plus anguleux) mais il reste essentiellement isotrope.



FIG. III.1 – Evolution des profils de gravure en fonction de la température après un plasma SF_6 sans bias.

Dans la figure III.2, l'ajout d'oxygène dans le plasma SF₆ ne modifie pas significativement les profils de gravure à T = +30°C et T = -50°C. Par contre, à T = -80°C et T = -110°C, ils sont fortement changés. A T = -110°C, le profil de gravure présente l'aspect d'un losange. Il apparaît une composante de la vitesse de gravure à 45° de la normale de la surface. Cet angle ne correspond pas à une direction caractéristique du silicium (Dabrowski and Müssig, 2000) cependant la direction <111> s'en approche (54,74°). On peut penser qu'il existe une composante de deux vitesses comme il est montré dans la figure III.3. La vitesse de gravure du motif doit être la somme de la vitesse de gravure selon une direction <111> et selon la direction $[00\overline{1}]$, cette dernière étant supérieure à la première. Dans des conditions standard de gravure (SF₆/O₂ avec bias), la vitesse de gravure est plus importante dans un échantillon de Si(100) que dans un échantillon de Si(111) (Zijlstra *et al*, 1999 ; Blauw *et al*, 2000). Seulement durant une gravure standard, l'échantillon est soumis à un bombardement ionique. Or ici, l'échantillon n'y est pas soumis (plasma SF₆/O₂ sans bias) d'où une vitesse de gravure plus faible selon la direction <111>. Le profil final est ainsi dicté par la faible vitesse de gravure du plan (111).



FIG. III.2 – Evolution des profils de gravure en fonction de la température après un plasma SF_6/O_2 sans bias.



FIG. III.3 – Profil de gravure pour un plasma SF_6/O_2 sans bias à T=-110°C.

Dans la figure III.4, l'application d'une tension d'autopolarisation durant le plasma SF_6/O_2 modifie les profils de gravure pour toutes les températures. A $T = +30^{\circ}C$, le profil reste essentiellement isotrope mais le fond de la gravure est légèrement plat. Le bombardement ionique peut être observé en fond du motif.

A T = -50°C, le profil n'est pas isotrope et l'effet du bombardement ionique est plus prononcé dans ce cas. A T = -80°C, le profil de la tranchée devient anisotrope avec une pente positive. A T = -110°C, le profil de la tranchée est anisotrope : la gravure latérale est quasiment éliminée et la profondeur gravée est importante. La pente des profils gravés est légèrement négative, et, en fond de tranchée, on retrouve une orientation cristalline.



FIG. III.4 – Evolution des profils de gravure en fonction de la température après un plasma SF_6/O_2 avec bias.

A basse température, l'ajout d'oxygène dans le plasma SF₆ permet la protection des flancs par la

formation d'une couche de passivation sur la surface du silicium (les flancs et le fond de la tranchée). Les ions incidents, étant à la normale du fond de la tranchée, frappent majoritairement le fond de la tranchée. En fond de motif, les ions enlèvent la couche de passivation ou empêchent sa formation, et permettent aux radicaux fluorés d'attaquer le silicium non protégé par la couche. Par contre, les flancs étant très peu frappés par les ions, la couche de passivation est préservée, empêchant par voie de conséquence la gravure chimique due aux radicaux fluorés. La gravure latérale est ainsi fortement diminuée tandis que la gravure verticale est préservée : nous obtenons une gravure anisotrope.

L'obtention d'un profil anisotrope en cryogravure s'explique par la présence d'une couche de passivation présente sur les flancs. Cette dernière n'étant présente qu'à basse température, il est intéressant de l'analyser lors de sa disparition dans la phase gazeuse afin de déterminer sa composition. Dans la suite, nous présenterons des spectres de masse de la phase gazeuse. Cela nous permettra de mieux comprendre la composition de la couche de passivation. D'autres expériences seront présentées pour tenter d'estimer son épaisseur ainsi que sa cinétique de croissance. On tentera d'expliquer les mécanismes de formation de la couche et de sa disparition lors du bombardement ionique. L'explication se poursuivra aussi par la compréhension des mécanismes d'apparition de la composante cristallographique durant le procédé de cryogravure.

III.C Evolution des espèces suivie par spectrométrie de masse

D'après nos expériences antérieures (Dussart *et al*, 2004), nous avons montré que la couche de passivation disparaissait en grande partie lors de la remontée en température de l'échantillon. On peut donc supposer que la couche de passivation se désorbe en molécules volatiles dans la phase gazeuse lors de la remontée en température. Ces molécules devraient pouvoir être détectées par la spectrométrie de masse lorsque l'on réchauffe le PSC.

Durant un plasma SF_6/O_2 à basse température, la couche de passivation se forme pendant le procédé. A l'extinction du plasma, on réchauffe le PSC jusqu'à la température ambiante pour analyser les molécules qui peuvent désorber de la couche. Pour augmenter le temps de résidence dans la phase gazeuse des molécules désorbées, le réacteur est isolé du groupe de pompage. La phase gazeuse contenant les molécules désorbées est ainsi analysée à l'aide du spectromètre de masse. Nous obtenons alors, en fonction de la température du PSC, la température de désorption de chaque molécule étudiée. Les parois du réacteur étant à la température ambiante et le PSC à basse température, les molécules désorbées proviennent majoritairement de la surface de silicium traitée par le plasma et, éventuellement, de la couronne de clampage du PSC.

Après un traitement plasma des échantillons, nous suivons la désorption des espèces par spectrométrie de masse. Le mode opératoire des expériences de désorption est le suivant :

- plasma sur un substrat de silicium à température cryogénique;
- extinction du plasma;
- arrêt de l'alimentation en gaz et pompage jusqu'au vide résiduel ($< 3.10^{-6}$ mbar);
- isolation de l'enceinte par la vanne tiroir séparant le groupe de pompage du réacteur pour

augmenter le temps de résidence des produits de désorption dans le réacteur;

- le porte-substrat est chauffé selon deux processus :
 - 1. par palier de 10°C jusqu'à T = +20°C : un balayage en masse de 0 à 160 uma est effectué à chaque palier;
 - une vitesse de remontée de 1°C/ 15 s jusqu'à 20°C: le mode MID est utilisé durant toute la remontée en température (voir la section II.B.3 pour le principe du MID).

Pour ces expériences de désorption des espèces, durant la remontée en température, le pompage de l'enceinte n'est pas effectué avant chaque mesure. La pression au sein du réacteur augmente au cours de la mesure à cause des fuites, du dégazage et à de la désorption. Les fuites sont en grande partie responsables de cette augmentation de pression.

III.C.1 Etude de différentes phases gazeuses avant l'étude de la désorption

Avant de commencer l'étude de la désorption des espèces après un plasma, une analyse préliminaire est effectuée par spectrométrie de masse. La première consiste en une analyse de la phase gazeuse résiduelle, la seconde en une analyse d'un mélange gazeux SF_6/O_2 , la troisième en une analyse d'un plasma SF_6/O_2 et la dernière en une analyse d'un mélange gazeux SiF_4/O_2 .

III.C.1.a Analyse de la phase gazeuse résiduelle dans le réacteur

La pression résiduelle au sein du réacteur est d'environ 3.10^{-6} mBar. La figure III.5 présente un exemple de spectre de masse entre 0 et 50 uma des espèces présentes dans le vide résiduel. Les ions principalement détectés sont N⁺ (14 uma), O⁺ (16 uma), HO⁺ (17 uma), H₂O⁺ (18 uma), N₂⁺ (28 uma) et O₂⁺ (32 uma) qui montrent la présence des molécules H₂O, N₂ et O₂ dans la phase gazeuse résiduelle. On note la présence de l'ion F⁺ (19 uma) dans ce spectre. Le fluor présent provient principalement de la contamination du fluor dans la source d'ions du spectromètre de masse. Le spectre fait apparaître, en moindre quantité, la présence d'ions Ar⁺ (40 uma).

L'ensemble de ces molécules constitue donc le vide résiduel existant dans le système expérimental composé du spectromètre de masse, la chambre de diffusion et la source.


FIG. III.5 – Spectre de masse de la phase gazeuse résiduelle dans la réacteur.

III.C.1.b Etude du mélange gazeux SF_6/O_2

Un mélange de gaz SF_6/O_2 est injecté dans le réacteur (20 sccm SF_6 , 5 sccm O_2 , 3 Pa, -110°C). Un balayage de masse est effectué entre 0 et 150 uma. Ce balayage qui est représenté sur la figure III.6 permet d'identifier toutes les espèces présentes avant l'allumage du plasma.

Les principales espèces détectées sont les ions He⁺ (4 uma), O⁺ (16 uma), O⁺₂/S⁺ (32 uma), SF⁺ (51 uma), SF⁺₂ (70 uma), SF⁺₃ (89 uma), SF⁺₄ (108 uma) et SF⁺₅ (127 uma). Le premier ion He⁺ provient de l'ionisation de l'hélium qui permet le refroidissement du substrat de silicium tandis que les masses suivantes proviennent principalement de la fragmentation de la molécule SF₆ dans la source d'ions du spectromètre de masse. L'oxygène injecté se dissocie aussi en ions O⁺ (16 uma) et O⁺₂ (32 uma). Les ions détectés N⁺ (14 uma), HO⁺ (17 uma), H₂O⁺ (18 uma) et N⁺₂ (28 uma) dans la phase gazeuse résiduelle sont aussi présents, ce qui indique encore la présence des gaz H₂O et N₂.

Chaque espèce ionique contenant du soufre est représentée par 3 pics: un pic principal et deux pics "satellites". Les pics "satellites" de faible intensité proviennent de la faible abondance des deux autres isotopes du soufre. Par exemple, pour l'ion SF⁺, le pic principal est situé à 51 uma $(^{32}S + {}^{19}F)$. En effet, l'ion majoritaire est ^{32}S (voir le tableau III.1). Les deux satellites sont ainsi à



FIG. III.6 – Spectre de masse d'un mélange de gaz SF_6/O_2 dans le réacteur. (20 sccm SF_6 , 5 sccm O_2 , 3 Pa, -110°C)

52 uma	$(^{33}S + $	$^{19}F)$	et 53	uma	(^{34}S)	+ 19]	F). I	le q	uatri	ème	isotop	be e	existe	mais	il	n'est	pas	détecté	ė par
le spect	romètre	e de n	asse.																

Isotope du soufre	^{32}S	^{33}S	^{34}S	$^{36}\mathrm{S}$				
Abondance isotopique (%)	95,02	0,75	4,21	0,02				
TAB. III.1 – Principaux isotopes du soufre.								

Le balayage en masse du mélange de gaz SF_6/O_2 permet d'établir un spectre de référence pour la comparaison avec le plasma SF_6/O_2 de gravure du silicium. Le balayage en masse du plasma est présenté dans le prochain paragraphe.

III.C.1.c Etude du plasma SF_6/O_2

Un balayage en masse compris entre 0 et 150 uma est effectué durant le plasma SF_6/O_2 de gravure en conditions standard de gravure cryogénique (T = -100°C, 20 sccm SF_6 avec 5 sccm O_2 , 800 W de puissance RF source, 110 W de puissance RF bias, 3 Pa, 20 minutes). La gravure cryogénique d'une plaque 4" possédant des tranchées d'ouvertures différentes a été effectuée. Le traitement plasma permet d'obtenir les profils anisotropes montrés en figure III.7 avec 5 ouvertures différentes (50, 20, 10, 8 et 6 μ m).

Nous pouvons remarquer que la profondeur des tranchées augmente quand l'ouverture des tranchées correspondantes augmente. Cet effet est causé par l'effet ARDE dont le principe est expliqué dans le paragraphe I.C.5.c.



FIG. III.7 – Tranchées anisotropes obtenues un plasma SF_6/O_2 de gravure en conditions standard à basse température.

Sur le spectre de masse III.8, on peut observer l'apparition des mêmes pics observés sur la figure III.6. Les ions des espèces soufrées de type SF_x sont présentes ainsi que les ions de H₂O, O₂ et N₂. Par contre, il apparaît de nouveaux ions de la forme SO_xF_y : SOF^+ (67 uma), SO_2F^+ (83 uma), SOF_2^+ (86 uma), $SO_2F_2^+$ (102 uma) et SOF_3^+ (105 uma). Les ions SO^+ (48 uma), S_2^+ ou SO_2^+ (64 uma) et $S_2F_2^+$ (102 uma, même masse que $SO_2F_2^+$) apparaissent aussi sur le balayage en masse. Nous pouvons observer les produits de gravure qui sont de la forme SiF_x : SiF^+ (47 uma), SiF_2^+ (66 uma), SiF_3^+ (85 uma) et SiF_4^+ (104 uma).

Comme on a pu l'observer pour le soufre dans le paragraphe précédent, l'ion contenant un atome



FIG. III.8 – Spectre de masse d'un plasma SF_6/O_2 dans le réacteur. (20 sccm SF_6 , 5 sccm O_2 , 3 Pa, -110°C, source = 800 W, bias = 110 W)

de silicium est représenté par un pic principal et par deux "satellites". L'isotope majoritaire pour le silicium est ²⁸Si accompagné de deux isotopes (²⁹Si et ³⁰Si) dont les abondances sont faibles en comparaison avec le premier (voir le tableau III.2).

Les espèces SO_xF_y détectées sont causées par la réaction entre un radical O et les SF_x comme de nombreuses équipes l'ont montré (d'Agostino and Flamm, 1981; Ryan and Plumb, 1988a; Sadeghi et al, 1990).

Isotope du silicium	²⁸ Si	29 Si	30 Si				
Abondance isotopique (%)	92,23	4,67	3,1				
TAD III 2 Dring singer is stones de silision							

TAB. III.2 – Principaux isotopes du silicium.

L'analyse des espèces produites durant la gravure du silicium par un plasma SF_6/O_2 a mis en évidence la présence du produit de gravure SiF₄ parmi les espèces produites. Avant d'étudier la désorption des espèces produites après un plasma SF_6/O_2 , il est intéressant d'étudier le spectre de fragmentation du produit de gravure SiF_4 en présence de O_2 .

III.C.1.d Etude du mélange gazeux SiF_4/O_2

Sur la figure III.9, le balayage de masse est effectué pour un mélange de gaz SiF_4/O_2 (20/13 sccm à 3 Pa, -100°C). On observe les pics des ions Si⁺ (28 uma), SiF⁺ (47 uma), SiF⁺₂ (66 uma), SiF⁺₃ (85 uma) et SiF_4^+ (104 uma) ainsi que les pics des isotopes. Sur la figure, les ions Si^+ , SiF_2^+ , SiF_2^+ et SiF_3^+ sont dissociés une deuxième fois, on observe ainsi les ions Si^{2+} (14 uma), SiF^{2+} (23,5 uma), $\operatorname{SiF}_{2}^{2+}$ (33 uma) et $\operatorname{SiF}_{3}^{2+}$ (42,5 uma). La fragmentation du SiF_{4} s'accompagne aussi de la formation des ions F^+ (19 uma), HF^+ (20 uma) et F_2^+ (38 uma). Dans le cas des ions dont l'origine est la fragmentation de O₂, on a O²⁺ (8 uma), O⁺ (16 uma), O⁺₂ (32 uma) et ¹⁸O¹⁶O⁺ (34 uma).

La fragmentation des molécules O_2 et SiF₄ ne donne pas de molécules de la forme SiO_xF_y. Il n'existe pas d'interaction entre les deux molécules dans un mélange de gaz. Les molécules sont stables. De plus, il apparaît que l'ion majoritaire dans la fragmentation du SiF_4 est l'ion SiF_3^+ . Il existe un rapport de 1% entre les ions SiF_3^+ et SiF_4^+ avec une énergie d'ionisation de 70 eV.

Après cette présentation de la fragmentation du SiF₄ en présence de O₂, nous allons suivre la désorption des espèces après la gravure du silicium par un plasma SF_6/O_2 à basse température en régime de surpassivation.



FIG. III.9 – Spectre de masse d'un mélange de gaz SiF_4/O_2 dans le réacteur. (20 sccm SiF_4 , 13 sccm O_2 , 3 Pa, -100°C)

III.C.2 Etude de la désorption des espèces après un plasma SF_6/O_2 en condition de surpassivation

Ce premier traitement plasma est effectué en régime de surpassivation (forte teneur d'oxygène dans le mélange SF_6/O_2) sur une plaquette de 4" de silicium non masquée. Durant le régime de surpassivation, des microstructures colonnaires sont obtenues à la surface du silicium (voir chapitre V), ce qui entraîne une grande surface effective de silicium qui est alors une grande source d'espèces provenant de la désorption de la couche de passivation.



FIG. III.10 – Spectre de masse des espèces désorbées après un plasma SF_6/O_2 en condition de "surpassivation" à quatre températures de désorption.

La figure III.10 montre une partie des spectres obtenus durant la remontée en température de l'échantillon. Nous n'avons représenté que quatre températures dans le domaine de masse 80-90 uma qui permet d'observer quatre espèces différentes : SO_2F^+ (83 uma), SiF_3^+ (85 uma) et son isotope (87 uma), SOF_2^+ (86 uma) et son isotope (88 uma), et SF_3^+ (89 uma).

Entre -110°C et -70°C, une augmentation d'environ un facteur 10 des pics des espèces soufrées $(SO_2F^+, SOF_2^+ \text{ et } SF_3^+)$ est observée tandis que l'espèce SiF_3^+ reste essentiellement constante. De -70°C à -50°C, le pic SiF_3^+ augmente d'un facteur 40 alors que les pics des espèces soufrées augmentent légèrement. De -50°C à -30°C, tous les pics augmentent légèrement avec la pression de la chambre de diffusion.

A partir de ces observations, on peut dire que les espèces soufrées désorbent principalement entre -110°C et -70°C. Mais le produit de gravure SiF_4 sous la forme de l'ion SiF_3^+ collecté par le spectromètre de masse désorbe principalement entre -70°C à -50°C.

Dans la suite de cette étude, un plasma SF_6/O_2 en conditions standard de gravure est effectué pour suivre la désorption des espèces après le plasma et durant la remontée en température.

III.C.3 Etude de la désorption des espèces après un plasma SF_6/O_2 en condition de gravure

Dans cette partie, nous avons suivi les espèces qui se désorbent durant la remontée en température de l'échantillon (voir la figure III.7) après le plasma SF_6/O_2 étudié dans le paragraphe III.C.1.c.

Durant le procédé de gravure du silicium par un plasma SF_6/O_2 à basse température, une couche de passivation est créée permettant ainsi de protéger les flancs de la tranchée et d'obtenir des tranchées profondes (voir le paragraphe I.D). Cette couche disparaît lors de la remontée en température de l'échantillon : les espèces la composant désorbent alors dans la phase gazeuse. Le spectromètre de masse est utilisé afin d'étudier les espèces contenues dans la phase gazeuse lors de la remontée de l'échantillon de silicium.

Dans les figures III.11, III.12, III.13 et III.14, nous avons suivi l'évolution des pics de masse par MID durant la remontée en température (1°C/15 sec) du substrat après le traitement plasma. Les espèces désorbées proviennent soit des flancs des tranchées et/ou du masque SiO₂ soit de la couronne de clampage.

Dans la figure III.11, on a suivi en masse les espèces SF_x (SF^+ , SF_2^+ , SF_3^+ et SF_4^+) durant la remontée en température. Entre -100°C et -80°C, l'intensité des ions SF_x augmente très légèrement (6.10^{-13} A à 2.10^{-12} A pour les ions SF^+ , SF_2^+ , SF_3^+ ; 2.10^{-13} A à 4.10^{-13} A pour l'ion SF_4^+) et demeure constante durant le reste de la remontée en température. L'intensité du signal est faible durant la remontée en température ce qui indique une faible présence des espèces SF_x . La faible remontée du signal entre -100°C et -80°C provient de l'échantillon mais aussi du PSC. Pour le reste de la gamme de température, la source des espèces SF_x désorbées provient du dispositif expérimental dans son ensemble : échantillon - PSC - parois du réacteur. Les espèces SF_x se déposent très peu à basse température sur le masque ou sur les flancs de l'échantillon.

La figure III.12 montre l'évolution des espèces SO_xF_y au cours de la remontée en température. Les pics SOF^+ , $SO_2F_2^+$, SO_2F^+ et l'isotope de SOF_2^+ augmentent $(3.10^{-11} \text{ A} \text{ a} 8.10^{-11} \text{ A} \text{ pour l'ion}$ SOF^+ ; $2.10^{-12} \text{ A} \text{ a} 2.10^{-11} \text{ A}$ pour les ions SO_2F^+ et $SO_2F_2^+$; $7.10^{-13} \text{ A} \text{ a} 2.10^{-12} \text{ A}$ pour l'ion SOF_2^+ iso) entre -100°C et -75°C. Puis les pics restent stables de -75°C à +20°C. L'ion SOF^+ provient de la fragmentation de la molécule SOF_2 . En effet, l'intensité de ces ions a la même évolution durant la remontée en température (Ryan and Plumb, 1988b). L'ion SO_2F^+ a aussi la même évolution que l'ion $SO_2F_2^+$. La molécule SO_2F_2 est fragmentée en ion SO_2F^+ comme décrit par (Ryan and Plumb, 1988b). On peut aussi noter que le pic à 105 uma qui pourrait être apparenté à l'ion SOF_3^+ n'a pas la même évolution que les autres ions $SO_xF_y^+$: une augmentation est observée entre -70°C et -50°C $(2.10^{-13} \text{ A} \text{ a} 8.10^{-11} \text{ A})$. Par conséquent, ce pic est attribué à l'isotope de l'ion SiF_4^+ à 105 uma car il possède la même évolution que les ions SiF_3^+ (85 uma) et SiF_4^+ (104 uma) (voir la figure III.13).

Dans la figure III.13, nous pouvons suivre l'évolution des pics SiF_x durant le réchauffement de



FIG. III.11 – Evolution de la désorption des espèces SF_x après un plasma SF_6/O_2 de gravure en conditions standard à basse température.



FIG. III.12 – Evolution de la désorption des espèces $SO_x F_y$ après un plasma SF_6/O_2 de gravure en conditions standard à basse température.



FIG. III.13 – Evolution de la désorption des espèces SiF_x après un plasma SF_6/O_2 de gravure en conditions standard à basse température.



FIG. III.14 – Evolution de la désorption des espèces $SiO_x F_y$ après un plasma SF_6/O_2 de gravure en conditions standard à basse température.

l'échantillon. On peut constater que l'intensité des espèces SiF_3^+ et SiF_4^+ ont la même évolution durant la remontée en température : leur signal augmente principalement entre -70°C et -50°C (2.10⁻¹¹ A à 4.10^{-10} A pour l'ion SiF_3^+ ; 7.10^{-13} A à 10^{-11} A pour l'ion SiF_4^+). Il a été vu dans le paragraphe précédent que l'ion SiF_3^+ (85 uma) a pour origine la fragmentation de la molécule SiF_4 qui est le produit majoritaire de gravure du silicium par le SF_6 . Il apparaît qu'une partie du produit de gravure demeure à basse température sur le wafer ou sur les flancs des tranchées. Les pics SiF_2^+ (66 uma) et SiF^+ (47 uma) augmentent au cours de la remontée en température (1,5.10⁻¹² A à 3.10⁻¹¹ A pour l'ion SiF_3^+ ; 8.10^{-13} A à 5.10^{-12} A pour l'ion SiF_2^+) mais cette augmentation diffère de celle observée pour les pics SiF_3^+ et SiF_4^+ . Le pic à "66 uma" peut être aussi attribué à un isotope de l'ion SO_2^+ dont la masse de l'ion (64 uma) n'a pas été suivie durant cette étude.

Les signaux des espèces $\text{SiO}_x F_y$ (voir III.14) demeurent très faibles (environ 3.10^{-13} A) et évoluent peu avec l'augmentation de la température à part l'espèce SiOF_x^+ qui augmente légèrement entre -100°C et -90°C.

Après un plasma de gravure en conditions standard, on observe une désorption des espèces SOF, SO₂F et SO₂F₂ entre -100°C et -80°C. Par contre, les espèces SiF₃ et SiF₄ désorbent dans la gamme de température de -80°C et -50°C. Pour les espèces SF_x et SiO_xF_y, aucune désorption n'est observable pour ces conditions normales de gravure.

D'après les résultats obtenus précédemment, il nous apparaît que le produit de gravure SiF_4 joue un rôle dans la formation de la couche de passivation. Pour continuer l'étude de la formation de la couche de passivation, on présentera les expériences utilisant du SiF_4 dans la préservation des motifs de gravure.

III.D Analyse de profils de gravure après reconstruction d'une couche de passivation

Dans la partie de l'état de l'art du procédé de la cryogravure (voir le paragraphe I.D), il a été rappelé succinctement les précédents travaux sur la compréhension de la couche de passivation. La couche de passivation ne se forme qu'à basse température. Ainsi toutes les expériences suivantes pour tenter de construire la couche s'exécuteront à basse température.

III.D.1 Synthèse de la couche de passivation après une gravure anisotrope

Les précédents travaux de l'équipe ont montré que la couche de passivation était détruite lors de la remontée en température (Boufnichel, 2002 ; Dussart *et al*, 2004). Ces mêmes travaux ont permis de montrer que la couche de passivation pouvait être reconstruite dans des conditions particulières : plasma $O_2/SF_6 \sim 65\%$ à T = -110°C (Boufnichel, 2002 ; Dussart *et al*, 2004). Un plasma d'O₂ seul ne suffit pas à la reconstruction de la couche de passivation. Ainsi le soufre et/ou le fluor semblent être nécessaires à la formation de la couche de passivation. Afin d'éclaircir ce point, des expériences de reconstruction de la couche de passivation ont été effectuées avec des plasmas SiF₄/O₂ (c'est-à-dire sans soufre mais avec du fluor) et SO₂/O₂ (c'est-à-dire sans fluor mais avec du soufre) pour identifier le rôle du soufre et du fluor dans la formation de la couche de passivation.

III.D.1.a Mode opératoire

Dans un premier temps, une gravure par plasma SF_6/O_2 est effectuée durant 10 minutes pour obtenir des tranchées au profil anisotrope : une profondeur de 52 μ m pour une ouverture de 4 μ m est obtenue. Comme la couche de passivation disparaît à la température ambiante, l'échantillon est chauffé à +30°C durant 30 minutes pour détruire la couche de passivation existante sur les flancs. L'échantillon est de nouveau refroidi à -110°C pour être traité par un plasma de reconstruction de la couche de passivation durant 30 secondes : soit par un plasma SiF₄/O₂ soit par un plasma SO₂/O₂. Enfin, un dernier plasma de 3 minutes est effectué pour vérifier si l'étape de reconstruction a permis de synthétiser une couche de passivation qui puisse protéger les flancs et ainsi observer si la gravure profonde continue.

Les profils anisotropes sont obtenus par un plasma SF_6/O_2 nommé "STD" dans la suite. Les conditions expérimentales du plasma "STD" sont $O_2/SF_6 \sim 7\%$, 1000 W, 30 V_{Bias}, 10 minutes, 2,8 Pa et T = -110°C. Sur la figure III.15, le profil est anisotrope avec une pente négative au fond de la tranchée. La profondeur de la tranchée est de 40 μ m pour une ouverture de 4 μ m. Dans les prochaines expériences présentées, le profil du premier plasma "STD" est représenté en pointillés sur les prochaines figures.



FIG. III.15 – Profil de gravure après 10 minutes d'un plasma "STD".

III.D.1.b Plasma SiF_4/O_2

Après 10 minutes de plasma "STD", l'échantillon est remonté à $+30^{\circ}$ C durant 30 minutes afin de détruire la couche de passivation présente sur les flancs du motif. L'échantillon est de nouveau refroidi à -110° C puis stabilisé à cette température durant 10 minutes. L'étape de reconstruction de la couche de passivation est effectuée par un plasma SiF₄/O₂ (O₂/SiF₄ ~ 65%, 1000 W, 30 s, 2,8 Pa, -30 V). L'étape de reconstruction est soumise à 3 minutes du plasma "STD". La figure III.16 présente le profil de gravure obtenu à la fin du dernier plasma "STD". On remarque que le profil de la gravure suit le profil de référence (en pointillés) mais il présente aussi une continuité dans la gravure profonde du motif : la profondeur a été augmentée de 7 μ m. La gravure durant les 3 dernières minutes du dernier plasma "STD" continue la gravure anisotrope de la tranchée. L'étape du plasma SiF₄/O₂ permet de continuer la gravure anisotrope malgré une destruction de la couche de passivation lors de la remontée en température.



FIG. III.16 – Profil de gravure après 10 minutes de plasma "STD" suivi de la destruction de la couche de passivation puis 30 secondes d'un plasma SiF_4/O_2 et de 3 minutes de plasma "STD" à basse température.

D'après ces observations, il apparaît alors qu'une couche de passivation a été construite durant le plasma SiF_4/O_2 qui a permis la préservation du profil de gravure. On peut en déduire que le fluor est nécessaire dans la formation de la couche de passivation. La prochaine expérience présente le plasma SO_2/O_2 , plasma utilisé pour former une couche de passivation, afin de connaître le rôle du soufre dans la formation de la couche de passivation.

III.D.1.c Plasma SO_2/O_2

Le paragraphe précédent a montré qu'il était possible de construire une couche de passivation par un plasma SiF₄/O₂ à basse température. En changeant seulement cette étape par un plasma SO₂/O₂ $(O_2/SO_2 \sim 65\%, 1000 \text{ W}, 30 \text{ s}, 2,8 \text{ Pa}, -30 \text{ V})$, l'expérience a été refaite dans son ensemble. La figure III.17 présente le résultat obtenu dans le cas d'une construction d'une couche de passivation par un plasma SO₂/O₂. On remarque une apparition de défauts importants en haut de motif : les flancs sont attaqués durant les 3 dernières minutes du plasma "STD" et le motif n'est plus parfaitement anisotrope.

Les observations de la figure III.17 indiquent que le plasma de construction SO_2/O_2 ne permet pas de construire une couche de passivation résistant au dernier plasma "STD". Le soufre ne semble donc pas suffisant à la formation de la couche de passivation.



FIG. III.17 – Profil de gravure après 10 minutes de plasma "STD" suivi de la destruction de la couche de passivation puis de 30 secondes d'un plasma SO_2/O_2 et de 3 minutes de plasma "STD" à basse température.

A la lumière des résultats des deux dernières expériences, on peut dire que le fluor et l'oxygène jouent un rôle dans le mécanisme de formation de la couche de passivation. Le soufre ne suffit pas à la formation de la couche. La couche de passivation prend alors pour formule brute SiO_xF_y dont la stoechiométrie n'est pas connue actuellement.

Les expériences précédentes ont montré qu'un mélange SiF_4/O_2 permettait de construire une couche de passivation à basse température. Or le SiF_4 , qui reste le produit de gravure du procédé principal (plasma SF_6/O_2), est détecté en quantité importante par la spectrométrie de masse durant le plasma SF_6/O_2 mais aussi lors de la désorption des espèces durant la remontée en température. La molécule SiF_4 semble donc jouer un rôle important dans la formation de la couche de passivation. Pour mettre en évidence le mécanisme de passivation avec le SiF_4 qui apporte à la fois du fluor (nécessaire à la couche) et du silicium, des expériences de synthèse de couches ont été menées et sont présentées dans la suite.

III.D.2 Synthèse de la couche de passivation après une gravure isotrope

Dans cette partie, une gravure en plasma SF_6 sans bias est effectuée à basse température permettant d'obtenir un profil isotrope, signe d'une absence de couche de passivation sur la surface du silicium. A la suite de ce plasma, un plasma traite ce profil isotrope pour mettre en place, à la surface de la cavité obtenue, une couche qui puisse résister à un plasma test de gravure. Ce plasma test n'est qu'un simple plasma SF_6 mais possédant des ions énergétiques qui bombardent uniquement le fond de la cavité. La destruction ou la préservation du profil isotrope permet de nous indiquer si le plasma de construction de la couche de protection a été réussi ou non.

III.D.2.a Mode opératoire

Dans ce chapitre, tous les profils étudiés sont des tranchées de 10 μ m d'ouverture. Les échantillons sont traités par une série de plasmas qui comprend tout d'abord un plasma dit "REF" suivi d'étapes intermédiaires pour tenter de construire une couche de passivation et enfin un dernier plasma dit "FINAL". Chaque plasma est détaillé par la suite.

Les tranchées sont traitées par un premier plasma de SF_6 appelé "REF" (T = -83°C, 200 sccm SF_6 , 1000 W, bias nul, 2,8 Pa, 10 min). On peut remarquer que le profil de gravure (voir la figure III.18) possède une forme isotrope. Ce profil isotrope indique qu'aucune couche de passivation n'a été créée à la surface du silicium durant le procédé de gravure. Le profil de gravure obtenu sera représenté par une ligne en tirets dans les prochaines figures pour faciliter la comparaison avec les autres profils.



FIG. III.18 – Profil de gravure après un plasma REF.

Le plasma "FINAL" possède les mêmes conditions que le plasma "REF" avec deux différences : une durée de 3 minutes de procédé et une tension d'autopolarisation V_{bias} égale à -37 V pendant les minutes additionnelles. On remarque sur la figure III.19 que la gravure isotrope continue avec les trois minutes supplémentaires de l'étape plasma "FINAL".

Deux cas peuvent se présenter avant d'effectuer le dernier plasma dit "FINAL":

- les étapes de construction de passivation ne réussissent pas à former une couche de passivation sur la cavité: le plasma "FINAL" continue alors la gravure isotrope de la cavité comme on l'observe sur la figure III.19;
- 2. les étapes de construction réussissent à former la couche de passivation : le bombardement ionique du dernier plasma "FINAL" permet de détruire la couche au fond de la cavité et permet ainsi aux radicaux fluorés de graver le silicium non protégé de manière isotrope.

Dans la suite, des plasmas SiF_4 , SF_6 et O_2 sont utilisés pour essayer de former une couche de passivation après le plasma "REF".

De plus, le profil obtenu après le plasma "REF" et "FINAL" (sans étapes insérées entre les deux) est tracé en traits mixtes (_.._) pour comparer au profil "REF".



FIG. III.19 – Profil de gravure après un plasma REF suivi d'un plasma FINAL.

Les gravures obtenues après le plasma "REF" et le plasma "REF" suivi de "FINAL" possèdent une vitesse de gravure similaire : $3,4 \ \mu m.min^{-1}$ dans le premier cas et $3,1 \ \mu m.min^{-1}$ pour le second. Les vitesses de gravure obtenues permettent d'indiquer que le profil de gravure "REF" est reproductible d'une expérience à une autre. Pour augmenter la qualité de la reproductibilité des résultats, avant le plasma "REF", on effectue un plasma d'argon afin d'éliminer l'oxyde natif de l'échantillon qui pourrait ralentir la gravure par SF₆ sans tension d'autopolarisation.

Dans la suite, il est présenté plusieurs constructions de la couche de passivation après une gravure isotrope par des plasmas différents $(SiF_4, O_2 et SF_6)$.

III.D.2.b Plasma SiF_4/O_2

Un plasma de mélange gazeux SiF₄ et O₂ est inséré entre les deux étapes "REF et "FINAL" (Dussart *et al*, 2004). Cette étape intermédiaire est toujours effectuée à basse température (T = -83°C). L'insertion de cette étape (voir la figure III.20) amène un profil à double cavité. Nous ne retrouvons pas le profil obtenu dans le cas d'un plasma "REF" suivi d'un plasma "FINAL". L'insertion d'un plasma SiF₄/O₂ a changé le profil de la gravure. Nous pouvons observer que le profil de la première cavité suit parfaitement le profil de la cavité "REF": on peut noter la parfaite reproductibilité du plasma "REF". La seconde cavité est moins importante que la première cavité. La gravure de la seconde cavité est uniquement obtenue durant le plasma "FINAL". Il apparaît clairement que la première cavité a été protégée par une couche de passivation. Le plasma SiF₄/O₂ (O₂/SiF₄ ~ 65%, 1000 W, 1 min, 2,8 Pa, -37 V) inséré entre "REF" et "FINAL" a permis de créer cette couche de passivation qui s'est formée sur toute la surface de la première cavité obtenue après le plasma "REF". Mais au moment de la gravure "FINAL", le bombardement ionique a permis de briser la couche de passivation uniquement au fond de la première cavité. Les radicaux fluorés ont pu alors attaquer le silicium non protégé par la couche de passivation, permettant ainsi l'obtention de la seconde cavité.



FIG. III.20 – Profil de gravure après un plasma REF suivi d'un plasma SiF_4/O_2 et d'un plasma FINAL.

Ce test, par l'insertion d'un plasma SiF_4/O_2 sur un échantillon de Si refroidi, a permis de montrer qu'on peut synthétiser une couche de passivation à basse température. Cette couche protège efficacement le silicium de l'attaque chimique des radicaux fluorés. De plus, ce test permet de valider le principe expérimental pour la suite des expériences. En effet, il est intéressant de connaître le processus de formation de la couche de passivation en essayant de connaître le rôle exact des molécules SiF_4 et O_2 . Le premier processus envisageable dans la gravure en plasma SF_6/O_2 est la physisorption des produits de gravure SiF_4 à la surface du silicium suivi ou non de l'adsorption chimique de l'oxygène pour synthétiser la couche.

III.D.2.c Utilisation du SiF₄ gazeux (sans plasma)

Tachi (Tachi *et al*, 1988) pensait que le fait de refroidir l'échantillon permettait de ralentir voire de "geler" les réactions se passant sur les flancs. Dans le paragraphe I.D, on a vu qu'avant d'obtenir une molécule de SiF₄ volatile, cette molécule est adsorbée à la surface du silicium. On peut alors se demander si le facteur limitant de la gravure des flancs soit la non-désorption du produit de gravure. Ainsi, dans cette partie, une étape est insérée pour simuler à la surface du silicium une adsorption non dissociative du SiF₄.

i Injection de SiF₄ seul sans plasma

Après le plasma "REF", le gaz SiF₄ est injecté, par la source, pour tenter de physisorber les molécules SiF₄ sur le silicium à basse température. L'échantillon subit ensuite le plasma "FINAL" pour déterminer si la physisorption est le mécanisme de formation de la couche de passivation. En observant la figure III.21, on constate que le profil obtenu se superpose à celui du profil "REF"+"FINAL". La seule physisorption de la molécule SiF₄ ne permet donc pas de créer une couche de passivation qui résiste au dernier plasma de gravure. L'hypothèse d'une adsorption non dissociative de la molécule SiF₄ permettant de créer une protection du silicium vis à vis des radicaux fluorés est fausse dans le cas présent.



FIG. III.21 – Profil de gravure après un plasma REF suivi d'une injection de SiF_4 et d'un plasma FINAL.

Dans la suite, il est ajouté un plasma O_2 à la physisorption du SiF₄ pour activer l'adsorption de la molécule SiF₄ afin de former une molécule de la forme SiOF à la surface du silicium.

ii Injection de SiF $_4$ sans plasma suivi d'un plasma O $_2$

Un plasma O_2 est ajouté après l'injection du SiF_4 pour observer si les radicaux d'oxygène ne permettent pas d'interagir avec les molécules SiF_4 physisorbées sur le silicium refroidi pour synthétiser une couche de passivation de la forme SiOF. On observe le résultat sur la figure III.22. Le profil obtenu suit le profil "REF"+"FINAL" avec un léger creux au fond du motif. Il n'y a pas eu de couche de passivation résistant aux 3 dernières minutes de gravure. Le léger creux est situé dans l'axe du bombardement ionique.

Pour expliquer ce phénomène, on peut se référer à un processus mis en évidence par Yarmoff (Yarmoff and McFeely, 1987):

$$\operatorname{SiF}_{4(ads)} \xrightarrow{Ar^+} \operatorname{SiF}_{3(ads)} + \operatorname{F}_{(ads)}$$

Il a montré que les molécules SiF_4 absorbées à la surface du silicium étaient dissociées en surface par les ions Ar^+ en molécules SiF_3 adsorbées et en radicaux fluorés. Ces derniers ainsi créés peuvent s'attaquer au silicium tandis que les molécules $SiF_{3(ads)}$ sont pulvérisées par les ions. Dans le cas présent, le bombardement ionique serait effectué par les ions O^+ du plasma.

En conclusion, la simple physisorption de SiF₄, suivie ou non d'un plasma O₂, ne permet pas de construire une couche efficace qui résiste aux radicaux fluorés du plasma "FINAL". Nous allons maintenant étudier l'influence d'un plasma de SiF₄, pour savoir si les radicaux SiF_x créés dans le plasma SiF₄ peuvent s'adsorber sur le silicium pour former une couche de passivation.

III.D.2.d Insertion d'un plasma de SiF_4

Il a été vu précédemment que l'adsorption non dissociative du SiF₄ ainsi que l'adsorption dissociative activée par les ions O⁺ ne permettent pas la formation d'une couche de passivation. Il est intéressant de savoir, dans un premier temps, si les radicaux SiF_x adsorbés permettent de former la



FIG. III.22 – Profil de gravure après un plasma REF suivi d'une injection de SiF_4 et d'un plasma O_2 et suivi d'un plasma FINAL.

couche de passivation. Les radicaux SiF_x , dans nos expériences suivantes, sont formés dans le plasma SiF_4 .

i Sans insertion d'oxygène O_2

Dans la figure III.23, entre les étapes "REF" et "FINAL", une étape de plasma de SiF_4 sans oxygène est insérée pour tenter de construire la couche de passivation. On remarque que le profil obtenu est isotrope et qu'il suit le profil "REF+FINAL". Ici encore, on peut dire qu'il n'y pas eu de formation d'une couche protégeant efficacement le silicium d'un plasma SF_6 .



FIG. III.23 – Profil de gravure après un plasma REF suivi d'un plasma SiF₄ et d'un plasma FINAL.

Il apparaît que les radicaux SiF_x créés dans le plasma SiF_4 ne permettent pas à eux seuls de construire une couche de passivation qui soit efficace durant le dernier plasma "FINAL". L'oxygène est nécessaire à la formation de la couche de passivation. Il est ainsi ajouté, dans la suite, de l'oxygène dans les étapes d'insertion pour observer son effet sur la préservation du profil "REF".

ii Avec insertion d'oxygène O_2 (sans plasma)

Une étape d'oxygène sans plasma est ajoutée au plasma de SiF₄ entre les étapes "REF" et "FINAL". Les deux étapes insérées sont alternées dix fois comme on peut le voir sur la figure III.24. On constate que le profil obtenu est isotrope mais aussi plus large et plus profond que le profil "REF"+"FINAL". Le profil obtenu montre qu'il n'y a pas eu préservation du profil "REF" par les étapes insérées mais au contraire une poursuite de la gravure durant ces étapes. En effet, Williams (Williams and Fisher, 2003) a montré qu'un plasma pur de SiF₄ peut graver le silicium comme dans le cas présenté. Les radicaux SiF_x créés par le plasma SiF₄ ont permis la gravure du silicium au lieu de le protéger. A la différence de l'expérience de la section précédente, le temps total des étapes du plasma SiF₄ est de 5 minutes. L'effet de la gravure du silicium durant les étapes de plasma SiF₄ est ainsi visible au MEB.



FIG. III.24 – Profil de gravure après un plasma REF suivi de 10 alternances d'un plasma SiF_4 et d'une injection d'O₂ puis suivi d'un plasma FINAL.

L'addition de l'oxygène sans plasma au plasma SiF_4 ne permet pas de synthétiser une couche de passivation résistant au dernier plasma "FINAL". La prochaine expérience remplace l'étape O_2 sans plasma par un plasma O_2 pour essayer de former une couche qui inhibe la gravure du plasma "FINAL".

iii Avec insertion d'un plasma d'oxygène O₂

Les paragraphes précédents ont montré que la physisorption de SiF_4 avec ou sans plasma O_2 ne permet pas d'obtenir une couche de protection du silicium. Dans le paragraphe précédent, l'insertion de plasmas SiF_4 suivis d'injections O_2 (sans plasma) ne permet pas de synthétiser une couche de passivation. Le dernier cas à étudier est maintenant la construction d'une couche de passivation par une succession de plasmas SiF_4 suivis de plasmas O_2 .

Dans les expériences montrées dans la figure III.25, un plasma O_2 suit le plasma SiF_4 . Les deux plasmas sont insérés entre le plasma "REF" et le plasma "FINAL". Les deux étapes insérées sont alternées N fois.

Dans le cas où on effectue ces deux étapes une seule fois, on peut observer sur la figure III.25 que le profil obtenu est de forme isotrope. Le profil suit le profil obtenu après le plasma "REF" et le plasma "FINAL". Il apparaît ainsi que les deux étapes insérées n'ont pas permis de construire une couche de passivation qui puisse la protéger du dernier plasma "FINAL".

En augmentant le nombre d'alternances à 3, on remarque, sur la figure III.25, l'apparition d'une seconde cavité au fond de la première. Cette seconde cavité ne peut s'expliquer que par la présence d'une couche de passivation créée durant les étapes insérées entre "REF" et "FINAL", mais qui n'a pas résisté correctement au dernier plasma "FINAL". On peut envisager que les 3 alternances ont permis de construire une couche de protection. Durant le plasma "FINAL", les ions bombardent le fond, ce qui entraîne une destruction de la couche. Les radicaux fluorés attaquent ainsi préférentiellement le silicium non protégé d'où l'apparition de la seconde cavité. Seulement la couche de passivation n'est pas assez conséquente pour résister aux 3 minutes du plasma "FINAL" qu'elle cède. Cette rupture entraîne une perte de protection sur le reste de la cavité d'où l'obtention d'un profil intermédiaire entre le profil "REF" et le profil "REF"+"FINAL".



FIG. III.25 – Profil de gravure après un plasma REF suivi de N alternances d'un plasma SiF_4 et d'un plasma O_2 puis suivi d'un plasma FINAL.

Dans le cas où nous effectuons 5 alternances, on peut constater que la première cavité tend à se superposer sur le profil "REF" (profil en tirets) tandis que l'ouverture de la seconde cavité diminue. L'accroissement du nombre d'alternances augmente l'efficacité de la couche de passivation. La couche de passivation devient plus efficace et résiste plus longtemps à la gravure chimique durant le plasma "FINAL". Le bombardement ionique a percé la couche de passivation en fond de cavité permettant ainsi aux espèces fluorées d'attaquer le silicium non protégé. L'ouverture de la seconde cavité est moins grande que dans le cas précédent : cet effet s'explique par une diminution de l'attaque chimique latérale au niveau de l'ouverture en raison d'une couche plus résistante.

Avec 10 alternances, on remarque que la première cavité suit parfaitement le profil "REF" tandis que l'ouverture de la seconde diminue encore par rapport au profil des 5 alternances. La couche formée dans ce cas est plus efficace qu'avec 5 alternances. Cette couche diminue les effets de la gravure par le plasma "FINAL" sur le profil "REF". Seuls les ions arrivent à percer la couche et permettent l'attaque du silicium par les fluors. Là où le bombardement ionique est absent, les radicaux fluorés ne peuvent pas, durant les 3 minutes de plasma "FINAL", casser la couche et pouvoir ainsi graver le silicium masqué par la couche de passivation.

La succession des alternances des plasmas SiF_4 et des plasmas O_2 met en évidence l'existence d'une synthèse d'une couche de passivation de type SiO_xF_y . Du fait de l'alternance des plasmas, la synthèse des molécules SiOF ne se déroule pas dans la phase gazeuse mais uniquement à la surface du silicium.

Un premier mécanisme peut être proposé dans la formation d'une couche de passivation de type $SiO_x F_y$.

Durant le plasma SiF₄, des espèces SiF_x sont créées au sein du plasma. Ces espèces se déposent sur le silicium refroidi à basse température par un simple processus d'adsorption non dissociative (voir la figure III.26). Zhang (Zhang and Fisher, 2004) a montré que toutes les espèces SiF_x pouvaient se déposer par adsorption non dissociative sur le silicium et servir de précurseur à une molécule de la forme SiOF, principalement les molécules SiF et SiF₃.



FIG. III.26 – Mécanisme de simple adsorption non dissociative des molécules SiF_x .

Les molécules SiF₂ et SiF₄ (Bruno *et al*, 1991) peuvent servir de précurseur à la formation de la molécule SiO_xF_y en formant respectivement la molécule SiF et SiF₃ à la surface du silicium par le mécanisme d'adsorption dissociative (voir la figure III.27).

Ensuite, durant le plasma O_2 , les radicaux d'oxygène réagissent avec les espèces SiF_x adsorbées pour former une couche de passivation de type SiO_xF_y . La figure III.28 montre ainsi les deux voies possibles de la réaction de l'oxygène radicalaire avec les espèces SiF_x présentes à la surface. Le pre-



FIG. III.27 – Mécanisme de simple adsorption dissociative des molécules SiF_x .

mier mécanisme réactionnel est que le radical O réagit directement avec l'espèce SiF_x pour former la molécule SiO_xF_y . Le deuxième est que l'oxygène se fixe en premier sur un site libre du silicium, puis par migration à la surface du silicium, le radical O réagit avec le site SiF_x voisin pour former la molécule SiO_xF_y . Les deux mécanismes ne sont alors que des réactions de surface, la molécule SiO_xF_y ne se forme pas dans le plasma.



FIG. III.28 – Mécanismes de formation de la molécule $SiO_x F_y$.

Les précurseurs SiF_x sont formés par le plasma SiF_4 . Il est intéressant de former ces précurseurs directement à la surface du silicium à l'aide d'un plasma SF_6 . L'expérience suivante a pour objet de former ces précurseurs en remplaçant le plasma SiF_4 par un plasma SF_6 .

III.D.2.e Insertion d'un plasma SF₆ suivi d'un plasma d'O₂

Dans cette expérience, nous avons remplacé le plasma SiF_4 par un plasma SF_6 pour former à la surface du silicium des précurseurs SiF_x qui puissent réagir avec les radicaux d'oxygène. L'étape insérée, plasma SF_6 , entre "REF" et "FINAL" est suivie d'un plasma O_2 . Ces deux étapes insérées sont alternées dix fois. On remarque d'abord sur la figure III.29.a, c'est-à-dire avant l'étape "FI-NAL", que les étapes insérées et alternées créent une seconde cavité au fond de la première, celle-ci se superposant à la cavité de référence. On peut conclure qu'avant le plasma "FINAL" l'alternance d'un plasma SF_6 et d'un plasma O_2 permet de graver le fond de la première cavité en gardant intact le reste de celle-ci.

A la fin de l'étape "FINAL", on peut constater sur la figure III.29.b, que le profil de la première cavité suit le profil de "REF"+"FINAL"; et que le profil de la seconde cavité est plus large et profond



FIG. III.29 – Profil de gravure après un plasma REF suivi de 10 alternances d'un plasma SF_6 et d'un plasma O_2 (a) puis d'un plasma FINAL (b).

qu'avant le dernier plasma. Dans ce cas, on peut penser que nous n'avons eu qu'une gravure isotrope des deux cavités durant l'étape finale. Dans cette expérience, nous avons formé une fine couche de passivation sur les parois de la première cavité pendant les étapes insérées qui n'a pas résistée aux 3 dernières minutes de gravure.

Pour récapituler ce paragraphe, avant l'étape "FINAL", on n'attaque que le fond de cavité durant les alternances SF_6/O_2 et non latéralement. Le court plasma d'oxygène permet la formation d'une passivation légère qui résiste aux 30 secondes de plasma SF_6 à faible débit : il existe une oxydation de la surface. Cette couche protège les parois de la cavité durant les 30 secondes du court plasma SF_6 des étapes insérées. Mais la couche n'est pas suffisamment efficace pour résister au plasma "FINAL" de 3 minutes.

Après le plasma "FINAL", les radicaux fluorés attaquent le silicium du fond mais aussi les parois latérales. La couche de passivation créée à la dernière alternance de l'étape de l'oxygène résiste aux 30 secondes de plasma SF_6 mais pas à la totalité des 3 minutes de plasma SF_6 . Durant le plasma SF_6/O_2 , la couche de passivation semble posséder une faible épaisseur. Or le produit de gravure SiF_4 sort des motifs, se dissocie dans le plasma et retourne dans les motifs pour former la couche de passivation avec les radicaux oxygénés (voir le paragraphe III.D.2.d.iii). La probabilité qu'il retourne dans les motifs diminue avec la diminution de l'ouverture des motifs. Or des motifs à haute anisotropie sont obtenus pour des ouvertures très faibles (Zijlstra *et al*, 1999 ; Boufnichel *et al*, 2005). Il existe alors une couche de passivation présente dans ces petites structures d'où la possibilité d'un autre mécanisme pour expliquer la formation de la couche de passivation sans le recours à la dissociation des produits de gravure SiF_4 .

Un second mécanisme peut être proposé avec ce nouveau résultat (voir la figure III.30). Durant le plasma SF₆, les radicaux fluorés créés dans le plasma réagissent avec le silicium refroidi. La réaction de formation de SiF_x se déroule sur quelques monocouches du silicium (Oehrlein, 1993 ; Lieberman and Lichtenberg, 1994 ; Barone and Graves, 1995). De plus, avant d'obtenir la molécule SiF₄, des sites SiF_x sont créés dans les quelques monocouches du silicium. Ces sites SiF_x peuvent réagir avec les radicaux oxygénés du plasma. Les réactions entre les sites SiF_x et les radicaux oxygénés permettent de former une fine couche de passivation SiO_xF_y, peu robuste, mais suffisamment efficace pour la gravure du Si en plasma SF₆/O₂.



FIG. III.30 – Mécanismes de formation de la molécule $SiO_x F_y$.

III.E Conclusion

Dans ce chapitre, il a été fait un bref rappel de la nécessité d'utiliser un mélange SF_6/O_2 , une basse température et une tension d'autopolarisation dans le procédé cryogravure pour l'obtention de gravures profondes anisotropes.

La spectrométrie de masse a été utilisée pour étudier la désorption de la couche de passivation durant la remontée en température. Différents plasmas ont été étudiés par cette technique : un plasma SF_6/O_2 en conditions standard de gravure et un plasma SF_6/O_2 avec une forte concentration d'oxygène en conditions de formation de MicroStructures Colonnaires. Cette technique a montré qu'il existe très peu de désorption de SF_x et de SiO_xF_y . Par contre il existe une désorption de SO_xF_y et des espèces SiF_x dont le produit de gravure SiF_4 qui désorbe principalement entre -70°C et -50°C.

Les plasmas SiF_4/O_2 et SO_2/O_2 ont été utilisés afin de déterminer si le fluor et/ou le soufre sont utiles dans la formation de la couche de passivation. Seul le plasma SiF_4/O_2 a permis de construire une couche de passivation : ce plasma a montré que le fluor est important dans la formation de la couche de passivation. Par contre, le plasma SO_2/O_2 , ne permettant pas de construire une couche de passivation, indique que le soufre n'a pas de rôle déterminant dans la création d'une couche de passivation. Ces résultats permettent de justifier que la couche de passivation prend la forme $\text{SiO}_x F_y$ dont la stoechiométrie n'est pas déterminée.

Différentes expériences ont été testées pour déterminer la formation de la couche de passivation de type $\text{SiO}_x F_y$ (voir la figure III.31). Ainsi l'insertion de SiF_4 (plasma ou non) avec de l'oxygène (plasma ou non) a permis de comprendre la formation de la couche de passivation. Les expériences ont ainsi montré l'importance d'utiliser les plasmas SiF_4 et les plasmas O_2 dans la synthèse d'une couche de passivation. Ainsi les tests ont montré l'importance des radicaux SiF_x et des radicaux d'oxygène. Ils ont aussi prouvé que la formation de la couche est créée à la surface et non dans le plasma.



FIG. III.31 – Synthèse des mécanismes de formation de la molécule $SiO_x F_y$.

Nous pouvons proposer deux mécanismes possibles dans la formation de la couche de passivation en cryogravure $\rm SF_6/O_2$:

- Les espèces SiF_x créées dans le plasma à partir du SiF_4 (produit de gravure) se redéposent sur le silicium refroidi. Les radicaux d'oxygène réagissent avec les sites SiF_x pour former la couche de passivation $\operatorname{SiO}_x F_y$.
- Les radicaux de fluor réagissent sur quelques monocouches du silicium refroidi pour former des sites SiF_x . Les sites SiF_x réagissent avec les radicaux d'oxygène pour former une couche de passivation de la forme SiO_xF_y .

Chapitre IV

Caractérisation de films SiO_xF_y par ellipsométrie spectroscopique

IV.A Introduction

Le chapitre III a montré que la couche de passivation SiO_xF_y se forme uniquement à basse température (T < -80°C). De plus, il a été montré que cette couche disparaissait lors de la remontée en température du substrat. Après la destruction de la couche, on a pu la reconstruire à basse température par deux méthodes : un plasma SF_6/O_2 et un plasma SiF_4/O_2 . La couche ainsi créée présente une certaine résistance à la gravure chimique des radicaux fluorés et aucune vis à vis du bombardement ionique. Seulement, l'épaisseur de cette couche et ses propriétés physico-chimiques nous sont inconnues. Seule une analyse *in-situ* de la couche permet de faire ces mesures. Pour réaliser l'étude, un ellipsomètre spectroscopique a été installé sur le réacteur Hélicon.

En premier, nous présenterons le principe et le système de grilles électrostatiques permettant la discrimination des ions arrivant sur l'échantillon. Puis nous étudierons l'influence de la température sur les propriétés ellipsométriques du substrat de silicium. Cette étude se poursuivra par l'interaction d'un simple plasma d'argon et d'un substrat de silicium pour deux températures de consignes différentes. Il s'en suivra une étude de la possible physisorption d'un mélange gazeux SF_6/O_2 sur le substrat de silicium en faisant évoluer sa température. On étudiera séparément l'influence de l'interaction d'un plasma SF_6 sur le substrat de silicium et celle d'un plasma O_2 pour des températures de consignes différentes. Enfin, les plasmas de reconstructions de la couche vus dans le chapitre III seront aussi utilisés pour l'étudier. On présentera l'interaction entre différents plasmas (SF_6/O_2 et SiF_4/O_2) et la surface de silicium pour deux températures de consigne. Ces deux plasmas aux chimies différentes seront aussi étudiés en présence ou en absence du système de grilles afin de montrer l'influence du bombardement ionique. Comme dans le chapitre III, nous présenterons la désorption des espèces suite à un plasma SiF_4/O_2 à basse température. Finalement, on terminera par la présentation d'un film obtenu par plasma SiF_4/O_2 à basse température et pour une puissance de 1200 W.

IV.B Elimination du bombardement ionique par un système de grilles électrostatiques

IV.B.1 Principe et mise en place du système de grilles électrostatiques

Le but de cette expérience est de simuler la formation de la couche de passivation à basse température qui se forme le long des flancs d'un motif. En effet, on peut considérer que peu d'ions attaquent ces flancs en raison de l'accélération qui les dirige dans la direction verticale vers le fond du motif. Pour tenter d'analyser la couche de passivation sur une surface plane à l'aide de l'ellipsomètre, il est nécessaire d'éliminer les ions arrivant à la surface du silicium afin de pouvoir observer une croissance de la couche.

Dans le réacteur hélicon, un système de grilles (voir la figure IV.1) a été installé pour éliminer le flux des ions arrivant à la surface du substrat. Le système de grilles est installé au-dessus du substrat de silicium de telle manière que le faisceau lumineux de l'ellipsomètre puisse passer dessous et que le plasma ne se reforme pas sous le système de grilles. La première grille est à la masse pour que le plasma garde la même référence de potentiel quel que soit le potentiel appliqué aux autres grilles. Cette première grille élimine la majorité des électrons et la totalité des ions négatifs. Un potentiel continu et négatif est appliqué à la seconde grille pour repousser les électrons restants qui ont pu passer la première grille. Les ions positifs passent la seconde grille et sont accélérés. Afin d'éliminer ces ions positifs, la troisième grille est polarisée positivement en courant continu pour les repousser.



FIG. IV.1 – Schémas de principe du système de grilles permettant la discrimination des ions arrivant à la surface du substrat de silicium dans le réacteur Hélicon.

Les grilles ont une transparence de 54% avec des trous de 110 μ m x 110 μ m, un fil de 40 μ m de diamètre ce qui donne un pas de 150 μ m. Les trous ont une dimension supérieure à la longueur de Debye ($\lambda_D \sim 50 \ \mu$ m). La dimension des grilles est similaire à la dimension du substrat, soit 100 mm de diamètre. En raison de la flexibilité des grilles, il apparaît une flèche au centre de chacune. Cette flèche s'accentue par dilation due au plasma mais aussi par effet électrostatique lors de la mise soustension des grilles. Pour éviter ainsi un court-circuit, les grilles sont espacées d'au minimum 5 mm.



FIG. IV.2 – Plan du système de grilles pour la discrimination des ions arrivant à la surface du substrat de silicium dans le réacteur Hélicon.

Les trois grilles sont positionnées sur un support métallique (voir la figure IV.2). La première grille est positionnée au-dessus du support tandis que les deux autres sont en-dessous du support, étant ainsi plus proches de l'échantillon. La première grille est reliée électriquement au support. Les grilles sont séparées par un isolant (rondelles de nylon) évitant ainsi un court-circuit entre chaque grille. Des vis en nylon permettent de maintenir le système mais aussi de l'isoler électriquement.

On suppose que le plasma ne se réamorce ni entre les grilles ni en dessous des grilles. Une simple vérification visuelle a été effectuée. Les conditions standard d'utilisation du système de grilles sont : grille 1 à la masse, grille 2 à -25 V et grille 3 à +30 V.

IV.B.2 Caractérisation électrique du système de grilles

Avant la mise en place du système de grilles, une analyse par sonde cylindrique électrostatique a été effectuée pour déterminer les densités électronique et ionique existantes au sein du réacteur. Cette caractérisation a été effectuée en plasma Argon (14 sccm Ar, 400 W, pas de bias, 3 Pa). La figure IV.3 représente la caractéristique courant-tension réalisée par la sonde SmartProbe pour ce plasma d'argon. La sonde est positionnée à 5 cm au-dessus du PSC.

On peut déduire pour ce plasma une densité électronique de 5.10^{10} cm⁻³, une densité ionique de 5.10^{10} cm⁻³ et une température électronique de 2,3 eV à l'aide de la théorie de Laframboise (Laframboise, 1966). On retrouve la neutralité du plasma avec $n_e \simeq n_i$.

Pour déterminer la densité ionique arrivant à la surface du silicium, nous avons aussi utilisé une sonde plane électrostatique pour mesurer le courant ionique. La sonde plane a une surface de collection de 11 mm². Nous observons sur la figure IV.4 que le courant des ions positifs (à une tension de -20 V) est environ égal à 35 μ A. A l'aide de la formule du flux de Bohm $I_i = 0.6A$ $n \ e \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}}$, on détermine la densité ionique arrivant à la surface de la sonde plane qui est de 1,5.10¹⁰ cm⁻³. Nous trouvons une valeur proche de celle obtenue avec la sonde cylindrique. La différence vient de la différence d'altitude de la mesure de la caractéristique courant-tension du plasma.

Après l'installation du système de grilles dans le réacteur Hélicon, il a été mesuré un courant



FIG. IV.3 – Caractéristique courant-tension d'une sonde cylindrique sans le système de grilles en plasma Ar (14 sccm, 3 Pa, 400 W).



FIG. IV.4 – Partie ionique de la caractéristique courant-tension d'une sonde plane sans et avec le système de grilles en plasma Ar (14 sccm, 3 Pa, 400 W).

d'ions de 0,1 μ A . En utilisant la formule précédente, la densité ionique est de 4.3.10⁷ cm⁻³. Le système de grilles permet de réduire fortement la densité ionique collectée sur la sonde plane, et par conséquent sur la surface du silicium.

Cette diminution est nettement supérieure à la simple transmission du flux ionique par les grilles. En effet, les grilles possèdent chacune une transparence de 54% entraînant une transparence du système des 3 grilles de 54% \times 54% \times 54% \simeq 15%. L'intensité collectée serait de 15% des 35 μ A soit 5 μ A. Cette intensité est très supérieure à la valeur obtenue avec le système de grilles actif. Il existe donc bien une répulsion des ions par le système de grilles.

Dans la suite du chapitre, l'analyse *in-situ* de l'état de surface après différentes conditions de plasmas sera présentée pour deux températures de consigne en présence ou non du système de

grilles.

IV.C Analyse des films pour différentes conditions : influence de la température et plasma Ar

Une surface de silicium nue subit toujours à l'air libre une oxydation qui donne un oxyde dit "natif" d'épaisseur comprise entre 10 et 20 Å. Avant d'appliquer un plasma sur une surface de silicium non masquée, une analyse de la surface par ellipsométrie spectroscopique est effectuée pour déterminer l'état initial de la surface de la tranche et l'angle du faisceau lumineux.

Le silicium et l'oxyde de silicium sont des matériaux dont les réponses optiques sont connues (Palik, 1985). Le silicium et l'oxyde de silicium sont représentés dans les modèles ellipsométriques respectivement par c-Si et SiO₂. Les modèles ellipsométriques présentent aussi le modèle de Lorentz comme matériau simulé dont la formule est donnée dans le paragraphe II.B.2.d.i.

IV.C.1 Influence de la température sur l'état de surface d'un substrat non traité

Avant d'étudier les interactions plasma-matière à l'aide de l'ellipsométrie spectroscopique, il faut étudier l'influence de la température sur la modification des propriétés physiques du silicium.

A l'aide de l'ellipsomètre, l'évolution de l'état de surface du silicium a été observée durant la descente en température. Dans cette expérience, aucun gaz n'est injecté dans le réacteur. L'épaisseur de l'oxyde natif SiO₂ mesurée à T = +25°C et T = -100°C est représentée sur la figure IV.5. On peut observer que l'épaisseur de l'oxyde natif reste constante durant la diminution de la température du substrat de silicium.



FIG. IV.5 – Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour l'oxyde natif à deux températures ($T = +25^{\circ}$ C et $T = -100^{\circ}$ C).

Dans la gamme de température de l'étude ($+25^{\circ}$ C à -100° C), l'état de la surface du silicium ne présente aucun changement. La descente en température ne modifiant pas l'état de surface, l'étude

est poursuivie en mesurant l'influence d'un simple bombardement physique de la surface. Ce bombardement physique est obtenu par le bombardement ionique provenant d'un plasma Argon. L'étude est effectuée pour deux températures de substrat ($+25^{\circ}$ C et -100° C).

IV.C.2 Interaction d'un plasma Ar et d'un substrat de silicium

Avant de commencer l'étude de l'influence des plasmas de SF_6 , O_2 et SiF_4 , nous devons commencer par un simple plasma Ar qui interagit avec une tranche de silicium à température ambiante ou à basse température. Ce plasma d'argon représente l'effet du bombardement ionique sur une surface de silicium. Le plasma utilisé pour l'étude est : 20 sccm Ar, 500 W, 3 Pa, 200 s ; la température de consigne varie.

IV.C.2.a Spectres obtenus et modélisation ellipsométrique

Un traitement par un plasma d'argon est effectué sur une tranche de silicium non masquée à une température de consigne (T = $+25^{\circ}$ C ou T = -100° C). Après l'arrêt du plasma d'argon à la température de consigne T = $+25^{\circ}$ C, on remarque sur la figure IV.6 que le meilleur ajustement des courbes simulées aux courbes expérimentales est donné par une couche de SiO₂ d'une épaisseur de 26 Å. L'épaisseur obtenue est légèrement supérieure à celle de l'oxyde natif (10 Å).



Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour un film obtenu après un plasma Argon.

A basse température (T=-110°C), on remarque sur la figure IV.7 que l'ajustement est meilleur pour un film composé de SiO₂ d'une épaisseur de 50 Å. L'épaisseur du SiO₂ est bien supérieure à celle de l'oxyde natif (11 Å).

IV.C.2.b Comparaison des films obtenus par un plasma Ar à des températures de consigne différentes

Pour les deux conditions de plasma Ar, nous obtenons une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde natif SiO₂. Cette croissance s'effectue par une diffusion d'atomes d'oxygène dans le silicium. Les atomes d'oxygène peuvent provenir de deux sources possibles dans notre réacteur :

- le vide résiduel n'étant pas parfait, il reste des impuretés (O₂, CO₂ et H₂O) qui sont dissociées par le plasma d'argon en oxygène radicalaire;
- 2. le plasma Ar interagit avec le tube en Alumine Al_2O_3 ainsi qu'avec les parois métalliques et libère des oxygènes radicalaires.

L'épaisseur de l'oxyde est plus importante dans le cas où la température du substrat est basse. En effet, le coefficient de collage de l'oxygène est plus grand à basse température qu'à température ambiante (Gupta *et al*, 1989). Les atomes d'oxygène sont alors attirés en nombre à la surface du silicium et possèdent un temps de résidence plus long à basse température. La réaction d'oxydation de la surface est ainsi favorisée et permet d'obtenir une couche d'oxyde SiO_2 plus épaisse à basse température qu'à température ambiante.

IV.D Interaction d'un mélange gazeux SF_6/O_2 et d'un substrat de silicium

Avant d'étudier l'interaction d'un plasma SF_6/O_2 et d'un substrat de silicium, il faut d'abord étudier si il existe une physisorption d'un mélange gazeux SF_6/O_2 sur du silicium qui est refroidi jusqu'à T = -140°C.

Dans le réacteur, 20 sccm de SF_6 et 5 sccm de O_2 sont injectés avec une pression régulée à 3 Pa. Durant la descente en température de l'échantillon, des spectres ellipsométriques ont été effectués pour suivre l'évolution de la surface du silicium.

Les figures IV.8.a, b, c et d représentent les données ellipsométriques de la surface de silicium soumise à ce mélange SF_6/O_2 à différentes températures : $T = +25^{\circ}C$, $T = -100^{\circ}C$, $T = -105^{\circ}C$ et $T = -140^{\circ}C$. Visuellement, on constate que les figures IV.8.a et b sont semblables. Il n'y a pas d'évolution des données ellipsométriques : la surface ne change pas. Les figures IV.8.c et d différent fortement des deux premières figures. De plus, elles sont elles-mêmes dissemblables. On constate une évolution de la surface du silicium. Une physisorption du mélange gazeux apparaît à la surface.

En première approximation, nous avons utilisé, pour modéliser le film physisorbé à la surface, un modèle utilisant une couche de SiO₂ dont les caractéristiques optiques sont parfaitement connues. La figure IV.9 représente l'épaisseur mesurée en fonction de la température de l'échantillon. On remarque que de $+25^{\circ}$ C à -90° C, le modèle du SiO₂ permet d'obtenir l'épaisseur de l'oxyde natif présent à la surface du silicium. L'épaisseur de la couche (SiO₂ natif) est d'environ 10 Å.

Entre -90°C et -105°C, l'épaisseur donnée par le modèle SiO₂ et χ^2 augmente durant la descente en température de la surface du silicium. A partir de -105°C, le modèle du SiO₂ ne donne pas de résultats satisfaisants dans l'exploitation des spectres analysés. L'ajout d'une proportion de porosité



FIG. IV.8 – Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour l'oxyde natif à quatre températures (a: $T = +25^{\circ}$ C, b: $T = -100^{\circ}$ C, c: $T = -105^{\circ}$ C et d: $T = -140^{\circ}$ C).



FIG. IV.9 – Evolution de l'épaisseur déterminée par le modèle du SiO_2 en fonction de la température du substrat.

dans le modèle SiO_2 ne les améliore pas non plus.

Pour exploiter complètement les spectres, nous avons remplacé le modèle SiO_2 par d'autres modèles: le modèle de Lorentz ou modèle de Tauc-Lorentz (G. E. Jellison and Modine, 1996b ; G. E. Jellison and Modine, 1996a).

Pour mémoire, on rappelle la formule de Lorentz (voir aussi le paragraphe II.B.2.d.i)

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega},$$

où ω est l'énergie du photon, ω_t et Γ_0 sont, respectivement, la fréquence de résonance et le paramètre d'amortissement, ε_S est la constante diélectrique statique et ε_{∞} la constante diélectrique.

On donne aussi la formule de Tauc-Lorentz (G. E. Jellison and Modine, 1996b ; G. E. Jellison and Modine, 1996a):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + 1\varepsilon_2,$$

avec $\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \cdot P \cdot \int_{E_g}^\infty \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi$ et $\varepsilon_2 = \begin{cases} \frac{AE_0 C (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2} \cdot \frac{1}{E} & E > E_g \\ 0 & E \le E_g \end{cases}$

où ε_{∞} est toujours la constante diélectrique optique, E_g l'énergie de la bande interdite et E_0 l'énergie maximum de la bande de valence.

Pour le film obtenu suite à l'interaction d'un mélange gazeux SF_6/O_2 et d'un substrat de silicium à T=-140°C, on obtient, comme meilleur ajustement des courbes ellipsométriques à l'aide du modèle de Lorentz, une épaisseur de film de 2800 Å avec n = 1,184 et k = 0,011; et pour le modèle de Tauc-Lorentz, le film possède une épaisseur de 2900 Å avec n = 1,149 et k = 0.

Les deux modèles présentent une incertitude χ^2 très élevée (>300) par rapport au cas classique d'ajustement d'un oxyde natif ($\chi^2 < 1$). De plus, les deux modèles présentent des différences d'ajustement pour l'épaisseur et les indices optiques. Nous avons ainsi cherché à obtenir un ordre de grandeur sur la précision des indices optiques et de l'épaisseur due à la modélisation. L'objectif est de voir la relation existant entre les indices optiques et l'épaisseur de la couche. Dans ce but, il a été modélisé successivement les mêmes données spectroscopiques du fichier correspondant au film obtenu à T = -140°C. Le mode opératoire consiste à fixer l'épaisseur du film puis à laisser le logiciel d'ajustement trouver les paramètres de Lorentz. De ces paramètres, on peut en déduire les indices optiques n et k. Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.1. Pour compléter cette étude, nous avons utilisé le second modèle, Tauc-Lorentz, en réutilisant la méthode précédente. Le tableau IV.2 présente ces résultats.

On remarque que, dans les tableaux IV.1 et IV.2, l'ajustement des paramètres des modèles donnent des valeurs de χ^2 voisines mais très élevées. Les seules exceptions sont les épaisseurs qui sont aux extrémités de la plage étudiée dans le tableau IV.2. Le modèle Tauc-Lorentz, à la différence du modèle Lorentz, donne un coefficient d'extinction nul à 1,96 eV : le film est considéré transparent pour ce modèle.

Dans les tableaux IV.1 et IV.2, les deux modèles, Lorentz et Tauc-Lorentz, présentent une diminution de l'indice optique n avec l'augmentation de l'épaisseur. On peut se demander si le logiciel
CHAPITRE IV. CARACTÉRISATION DE FILMS SIO_X F_Y PAR ELLIPSOMÉTRIE SPECTROSCOPIQUE

Epaisseur	χ^2	n	k	ε_{∞}	ε_S	ω_t	Γ_0
(Å)		à	à				
		$1{,}96~{\rm eV}$	$1{,}96~{\rm eV}$				
2500	352	1,229	0,011	1	1,46	6,21	0,979
2600	329	1,213	0,011	1	1,42	$6,\!21$	1,029
2700	318	$1,\!198$	0,011	1	$1,\!39$	$6,\!21$	$1,\!085$
2800	314	1,184	0,011	1	$1,\!36$	$6,\!22$	1,141
2900	317	$1,\!172$	0,011	1	1,34	$6,\!22$	$1,\!199$
3000	327	$1,\!161$	0,011	1	$1,\!31$	$6,\!23$	$1,\!26$
3100	340	$1,\!151$	0,01	1	1,29	6,26	1,336
3200	361	1,141	0,01	1	$1,\!27$	$6,\!31$	1,405

TAB. IV.1 – Différentes valeurs d'ajustement selon le modèle de Lorentz pour un échantillon soumis à un mélange SF_6/O_2 à -140°C.

Epaisseur	χ^2	n	k	E_g	ε_{∞}	А	E_0	С
(Å)		à	à					
		$1{,}96~{\rm eV}$	$1{,}96~{\rm eV}$					
2600	883	1,182	0	$1,\!65$	1,26	1,4	3,64	1
2700	873	$1,\!168$	0	$1,\!64$	1,24	$1,\!3$	$3,\!65$	1
2800	258	$1,\!164$	0	$2,\!51$	$1,\!59$	$11,\!4$	7,36	14,99
2900	247	$1,\!149$	0	$2,\!30$	$1,\!61$	8,0	6,69	14,99
3000	253	$1,\!137$	0	2,24	$1,\!56$	7,3	$6,\!59$	14,99
3100	261	$1,\!127$	0	$2,\!167$	$1,\!53$	6,5	6,46	14,99
3200	621	1,123	0	2,252	1,46	15	2,51	14,89

TAB. IV.2 – Différentes valeurs d'ajustement selon le modèle de Tauc-Lorentz pour un échantillon soumis à un mélange SF_6/O_2 à -140°C.

d'ajustement ne simule pas le film en incorporant une proportion de porosité dans la couche modélisée. Par exemple, à une épaisseur donnée d_1 , le film possède un indice n_1 . En augmentant l'épaisseur jusqu'à d_2 , le logiciel incorpore de la porosité au modèle et donne un indice n_2 . Afin de vérifier quelles sont les corrections du logiciel, on utilise la formule du modèle EMA, en incluant du vide, pour calculer les indices optiques en fonction de la fraction de vide incluse dans le film.

Le modèle EMA utilise la formule suivante (voir le paragraphe II.B.2.d.ii):

$$2\varepsilon_e^2 + \varepsilon_e[(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(3C - 1) - \varepsilon_1] - \varepsilon_1\varepsilon_2 = 0$$

En posant que le milieu 1 correspond au vide, le modèle EMA prend la forme suivante :

$$2\varepsilon_e^2 + \varepsilon_e[(1 - \varepsilon_2)(3C - 1) - 1] - \varepsilon_2 = 0$$

Il apparaît une simple équation du second degré de la forme:

$$A = 2$$

$$A\varepsilon_e^2 + B\varepsilon_e + C = 0 \quad avec \quad B = (1 - \varepsilon_2)(3C - 1) - 1$$

$$C = \varepsilon_2$$

La solution de l'équation est :

$$\varepsilon_e = \frac{-B + \sqrt{\Delta}}{4} \quad avec \quad \Delta = B^2 - 4AC$$

Dans le domaine optique, ε_e est de la forme n^2 . Il est alors possible de tracer l'indice optique n_e du milieu effectif en fonction de la concentration de vide contenu dans le film et dans le vide. Il est ainsi reporté sur la figure IV.10 les indices optiques calculés par les modèles EMA, Lorentz et Tauc-Lorentz en fonction du vide inclus dans le film. On constate que les indices optiques décroissent avec l'augmentation de vide mais les coefficients des droites différent. Les indices optiques calculés par les modèles de Lorentz et Tauc-Lorentz ne suivent pas l'indice optique calculé par la méthode EMA. Le logiciel d'ajustement n'incorpore donc pas uniquement de la porosité lors de l'augmentation de l'épaisseur.



FIG. IV.10 – Evolution des indices optiques n donnés par la formule EMA, Lorentz et Tauc-Lorentz en fonction du pourcentage de vide pour le film obtenu à T = -140 °C.

On peut calculer pour les deux modèles, Lorentz et Tauc-Lorentz, la différence de chemin optique parcourue par la lumière dans le film. La formule de ce parcours est : $e = (n - 1) \times d$, où e représente la différence de chemin optique, n l'indice optique et d l'épaisseur totale de la couche donnée par le modèle.

Le tableau IV.3 présente la différence de chemin optique dans le film calculé pour les deux modèles, Lorentz et Tauc-Lorentz. Les moyennes des chemins optiques des deux modèles sont différentes entre elles d'environ 70 Å. Malgré la différence entre les deux modèles (environ 10%), la différence de

d	n	e_L	n	e_{TL}
Epaisseur	par	différence de	par	différence de
(Å)	Lorentz	chemin	Tauc-Lorentz	chemin
		optique (Å)		optique(Å)
2600	1,213	550	1,182	470
2700	1,198	530	1,168	450
2800	1,184	510	1,164	460
2900	1,172	500	1,149	430
3000	1,161	480	$1,\!137$	410
3100	$1,\!151$	470	$1,\!127$	390
3200	1,141	450	$1,\!123$	390
Moyenne		500		430

TAB. IV.3 – Les chemins optiques donnés par le modèle Lorentz et le modèle Tauc-Lorentz pour un échantillon soumis à un mélange SF_6/O_2 à -140°C.



FIG. IV.11 – Evolution de la différence de chemin optique du film en fonction de la température déterminée par le modèle de Lorentz.

chemin optique permet d'obtenir une idée sur la **"quantité de matière optique"** présente à la surface.

D'après la figure IV.11, le chemin optique du film augmente avec la diminution de la température de la surface. La cinétique de physisorption d'un film sur une surface augmente avec la diminution de température de cette surface. En effet, le temps de résidence sur une surface est directement lié à la température de la surface par la formule $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right)$, où τ_0 est la période de vibration de la molécule (typiquement τ_0 est de l'ordre de 10^{-12} s) et E_d représente l'énergie de désorption qui est égale à l'énergie de physisorption.

De +20°C à -105°C, la surface du silicium ne présente aucun changement d'état de surface : l'épaisseur de l'oxyde natif de silicium est constante avec la température. En-dessous de -105°C, sous atmosphère de SF_6/O_2 , il apparaît à la surface du silicium refroidi une physisorption du mélange gazeux SF_6/O_2 . Dans la gamme de températures étudiée, cette physisorption ne se produit qu'en présence d'un mélange des deux gaz; séparément, ils ne physisorbent pas dans la gamme de température testée. De plus, après une analyse par spectrométrie de masse, les espèces désorbées provenant du film s'apparentent à un simple spectre de masse d'un mélange SF_6/O_2 comme vu dans le paragraphe III. Cette physisorption ne provient ainsi que des forces de Van Der Waals existantes entre les atomes d'oxygène et de fluor dont l'électronégativité est élevée. L'énergie de désorption dépendante du temps de résidence vu précédemment est ainsi suffisante pour casser les liaisons créées par ces forces.

Pour les résultats des données ellipsométriques suivants, il sera donné préférentiellement la différence de chemin optique du film accompagnée des épaisseurs et des indices optiques correspondants. Les différences de chemins optiques seront calculées par l'ajustement des données ellipsométriques à l'aide du modèle de Lorentz. Les données ellipsométriques résultant de l'interaction d'un plasma SF_6 et d'un substrat de silicium suivront la démarche présentée précédemment.

IV.E Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz SF_6 et O_2

IV.E.1 Interaction d'un plasma SF₆ et d'un substrat de silicium

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'influence d'un plasma SF_6 sur l'état de surface d'un substrat de silicium non masqué. Dans les deux cas (température ambiante ou cryogénique), le plasma SF_6 est réalisé dans les conditions suivantes : 25 sccm SF_6 , 800 W, 3 Pa et 10 min.

IV.E.1.a Spectres obtenus et modélisation ellipsométrique

Le premier cas présente l'influence du plasma SF_6 sur un substrat de silicium à la température ambiante (T = +25°C). Sur la figure IV.12, sont représentées les courbes simulées et expérimentales des angles ellipsométriques de l'échantillon traité par le plasma SF_6 . On constate qu'un modèle simple contenant du SiO₂ et une proportion de porosité ne permet pas d'obtenir un ajustement correct de la simulation à l'analyse. Il est nécessaire d'utiliser le modèle de l'oscillateur harmonique de Lorentz. Le tableau IV.4 présente les meilleurs ajustements possibles. On constate que le film possède une



différence de chemin optique (d'une épaisseur) d'environ 21 Å.

Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour un échantillon soumis à un plasma SF₆ (25 sccm SF₆, 800 W, 3 Pa, 10 min).

Epaisseur	χ^2	n	k	ε_{∞}	ε_S	ω_t	Γ_0	différence
(Å)		à	à					de chemin
		$1{,}96~{\rm eV}$	$1{,}96~{\rm eV}$					optique (Å)
50	4,8	1,362	0,429	1,39	4,99	3,66	19,99	18
100	3,4	1,209	$0,\!103$	$1,\!25$	$1,\!58$	3,32	$4,\!67$	21
110	3,3	$1,\!185$	0,089	1,22	$1,\!51$	3,37	4,72	20
120	3,2	$1,\!167$	0,077	1,20	$1,\!45$	3,42	4,77	20
130	3,2	$1,\!152$	0,069	1,184	1,4	$3,\!45$	4,81	20
140	3,1	$1,\!139$	0,062	$1,\!16$	$1,\!36$	$3,\!49$	4,87	19
150	3,1	1,129	$0,\!057$	$1,\!16$	$1,\!33$	$3,\!50$	4,86	19
160	3,1	$1,\!119$	$0,\!053$	1,14	1,31	$3,\!53$	4,96	19
170	2,9	1,111	0,049	1,13	1,29	$3,\!56$	$5,\!07$	19
180	2,9	1,104	0,046	1,13	1,27	$3,\!59$	$5,\!16$	19
190	2,8	1,098	0,044	1,12	1,25	3,60	$5,\!23$	19
200	2,8	1,093	0,041	1,11	1,24	3,64	$5,\!31$	19

TAB. IV. $4 - Différentes valeurs d'ajustement pour un échantillon soumis à un plasma SF_6 à +25 °C.$

La figure IV.13 présente les courbes simulées et expérimentales d'une surface exposée à un plasma SF_6 à basse température (T = -90°C). Le tableau IV.5 présente les meilleurs ajustements possibles pour la simulation du film présent à la surface de l'échantillon traité. On constate que la différence de chemin optique est d'environ 30 Å.

Epaisseur	χ^2	n	k	ε_{∞}	ε_S	ω_t	Γ_0	différence
(Å)		à	à					de chemin
		$1{,}96~{\rm eV}$	$1{,}96~{\rm eV}$					optique (Å)
50	20,3	1,512	1,092	2,50	14,99	1,27	2,68	26
100	$20,\!8$	1,29	0,062	1,41	$1,\!62$	$3,\!10$	1,89	29
120	20,1	1,226	$0,\!045$	1,32	$1,\!47$	3,14	1,89	27
140	$19,\!4$	1,186	0,035	$1,\!27$	$1,\!38$	3,16	1,89	26
160	$18,\!8$	$1,\!159$	0,029	1,23	1,32	$3,\!17$	$1,\!87$	25
180	18,2	1,139	0,025	1,20	1,28	3,18	$1,\!91$	25
200	17,7	1,124	0,023	1,18	$1,\!25$	$3,\!17$	$1,\!92$	25
250	$16,\!5$	1,098	0,018	1,14	$1,\!19$	3,16	1,94	25
300	$15,\!3$	1,082	0,016	$1,\!12$	$1,\!16$	3,14	$1,\!98$	25
350	14,2	$1,\!071$	0,014	1,10	1,14	3,12	2,03	25
400	13.2	1.063	0.013	1.09	1,12	3,09	2,07	25

40013,21,0630,0131,091,123,092,0725TAB. IV.5 – Différentes valeurs d'ajustement pour un échantillon soumis à un plasma SF_6 à -90°C.

IV.E.1.b Comparaison des films obtenus par un plasma SF_6 à des températures de consigne différentes

Qualitativement, on observe que la gravure du silicium par un plasma SF_6 sans O_2 à température ambiante ou à basse température présente un état de surface sensiblement similaire. A température ambiante et à basse température, les films observés présentent un chemin optique comparable.

Pour les deux échantillons, les résultats d'ajustement des courbes sont multiples. Il apparaît que le jeu de paramètres montre un décalage entre la simulation des courbes ellipsométriques, qui représente des variables mathématiques, et les courbes expérimentales, qui sont représentatives des propriétés physiques intrinsèques du matériau. Cette constatation indique que la seule méthode de l'ellipsométrie pour déterminer les paramètres de la couche obtenue n'est pas totalement fiable. Les films présents à la surface ne sont pas observables dans notre MEB en raison de la finesse d'analyse requise et du problème de transfert du réacteur au MEB (atmosphère d'azote contrôlée..). De plus, il aurait dû être soumis à une autre caractérisation de surface (ex : XPS, AFM...) ce qui n'a pas pu être le cas dans le cadre de ce travail de thèse. L'ensemble de l'étude ne présente ainsi que qualitativement l'évolution des échantillons soumis à différents plasmas.

La section suivante présente l'action d'un plasma O_2 sur les surfaces étudiées précédemment afin d'établir l'action de l'oxygène sur des surfaces gravées par des radicaux fluorés.

IV.E.2 Interaction d'un plasma SF_6 suivi d'un plasma O_2 et d'un substrat de silicium

Dans cette section, les échantillons traités par un plasma SF_6 de la section IV.E.1 ont été soumis à un plasma O_2 . Les conditions expérimentales du plasma O_2 sont : 50 sccm O_2 , 800 W, 3 Pa et 10 min.

IV.E.2.a Spectres obtenus et modélisation ellipsométrique

Après le plasma SF₆ (voir la section IV.E.1.a), la surface de silicium présentait un film possédant une différence de chemin optique de 20 Å (voir la figure IV.12). La figure IV.14 présente les courbes ellipsométriques de cette surface traitée par un plasma O_2 à température ambiante. Les meilleurs ajustements des courbes sont reportés dans le tableau IV.6. Ils sont obtenus à partir de la loi de Lorentz. La différence de chemin optique du nouveau film est d'environ 30 Å. Il apparaît une légère croissance du film après le plasma O_2 .



Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour un échantillon soumis à un plasma O_2 (50 sccm O_2 , 800 W, 3 Pa, 10 min).

Le silicium ayant subit un plasma SF_6 à $T = -90^{\circ}C$ dont les courbes ellipsométriques sont présentées dans la figure IV.13 de la section IV.E.1.a possède un chemin optique d'environ 30 Å. L'échantillon a ensuite été traité par un plasma O_2 toujours à la température de -90°C. La figure IV.15 présente ainsi les courbes simulées et les courbes expérimentales pour un film simulé par la loi de Lorentz. Le tableau IV.7 présente les meilleurs ajustements obtenus à l'aide du modèle de Lorentz pour différentes épaisseurs. On remarque que la différence de chemin optique obtenu est d'environ 69 Å. Le fait de refroidir l'échantillon a permis une croissance supplémentaire du film d'environ 40 Å.

Epaisseur	χ^2	n	k	ε_{∞}	ε_S	ω_t	Γ_0	différence
(Å)		à	à					de chemin
		$1{,}96~{\rm eV}$	$1{,}96~{\rm eV}$					optique (Å)
50	9,1	1,748	$0,\!576$	1,82	4,99	3,04	6,21	37
100	3,6	1,319	$0,\!138$	1,46	1,93	3,1	4,21	32
140	2,9	1,203	$0,\!075$	1,29	$1,\!53$	3,3	4,47	28
160	2,8	1,171	0,063	$1,\!25$	1,45	3,36	$3,\!36$	27
200	2,5	1,132	$0,\!05$	1,19	1,35	3,33	4,93	26
250	2,2	1,102	0,038	1,14	1,26	3,63	6,00	25
300	1,9	1,083	0,032	1,11	1,22	3,90	7,36	25
350	1,9	1,07	0,028	1,09	1,19	4,54	10,34	24
400	1,8	1,06	0,025	1,07	$1,\!17$	6,35	19,96	24

TAB. IV.6 – Différentes valeurs d'ajustement pour un échantillon soumis à un plasma SF_6 suivi d'un plasma O_2 à $+25^{\circ}C$.

Epaisseur	χ^2	n	k	ε_{∞}	ε_S	ω_t	Γ_0	différence
(Å)		à	à					de chemin
		$1{,}96~{\rm eV}$	$1{,}96~{\rm eV}$					optique (Å)
100	80,6	1,69	0,876	1,72	20	3,93	48	69
150	$45,\!5$	$1,\!578$	0,095	1,96	$2,\!39$	3,18	1,84	87
200	32,3	$1,\!37$	0,054	$1,\!62$	1,83	3,21	$1,\!93$	74
250	24,1	$1,\!277$	0,04	$1,\!46$	1,6	3,19	2,04	69
300	17,7	1,225	0,035	1,38	1,49	$3,\!15$	2,18	67
350	12,2	1,192	0,032	1,32	1,41	3,08	2,33	67
400	7,7	1,169	0,032	1,28	$1,\!37$	3	2,50	68
450	4,3	$1,\!151$	0,032	$1,\!25$	1,34	2,91	2,7	68
500	2,2	1,137	0,033	1,23	1,32	2,85	3,08	68

TAB. IV.7 – Différentes valeurs d'ajustement pour un échantillon soumis à un plasma SF_6 suivi d'un plasma O_2 à -90°C.

Le plasma O_2 à deux températures différentes peut s'apparenter au cas rencontré dans le cas du plasma Ar. Il a été observé une croissance plus importante d'une couche d'oxyde à basse température qu'à température ambiante causée par un temps de résidence plus important à basse température, ainsi qu'un coefficient de collage de l'oxygène plus important à basse température qu'à température ambiante (Engel, 1993). L'étude séparée de l'action du plasma SF₆ et de l'action du plasma O₂ nous a permis de différencier le rôle du fluor et de l'oxygène sur la surface du silicium. Dans la suite, on va étudier le rôle du fluor et de l'oxygène simultanément par la formation d'un plasma SF₆/O₂.

IV.E.3 Interaction d'un plasma SF_6/O_2 et d'un substrat de silicium

Les prochaines expériences présentent le traitement d'un substrat de silicium non masqué par un plasma SF_6/O_2 . Pour les quatre prochaines expériences présentées par la suite, les conditions du plasma sont : 25 sccm SF_6 , 5 sccm O_2 , 800 W, pas de bias et 30 min.

IV.E.3.a Spectres obtenus et modélisation ellipsométrique

Le plasma SF_6/O_2 est effectué sur un substrat de silicium à la température ambiante (T = +25°C) et à la température cryogénique de -90°C. Les conditions du plasma sont : 25 sccm SF_6 , 5 sccm O_2 , 800 W, 3 Pa et 30 min. Les différences entre les deux prochaines séries d'expériences sont l'absence ou la présence d'une grille de discrimination des ions arrivant à la surface.

i Avec le flux ionique arrivant à la surface

Pour l'échantillon de silicium traité à T = +25°C, la figure IV.16 présente l'analyse ellipsométrique de son état de surface après avoir été soumis au flux ionique, c'est-à-dire en l'absence du système de grilles au-dessus du substrat. Le tableau IV.8 présente les meilleurs ajustements ellipsométriques obtenus pour le film à l'aide du modèle de Lorentz. On obtient une différence de chemin optique d'environ 56 Å pour le film présent à la surface du silicium.



Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour un échantillon soumis à un plasma SF_6/O_2 (25 sccm SF_6 , 5 sccm O_2 , 800 W, 3 Pa, 30 min) en présence du flux d'ions.

Dans le cas de l'échantillon traité par un plasma SF_6/O_2 à -90°C, la figure IV.17 présente les courbes ellipsométriques expérimentales et simulées du film présent à la surface. A l'aide du modèle de Lorentz, le tableau IV.9 présente les meilleurs ajustements obtenus pour le film. La différence de chemin optique, à basse température, est d'environ 90 Å.

IV.E. ANALYSE DES FILMS POUR DIFFÉRENTES CONDITIONS DE PROCÉDÉ PLASMA AVEC LES GAZ SF₆ ET O₂

Epaisseur	χ^2	n	k	ε_{∞}	ε_S	ω_t	Γ_0	différence
(Å)		à	à					de chemin
		$1{,}96~{\rm eV}$	$1{,}96~{\rm eV}$					optique (Å)
50	$170,\!9$	1,417	1,243	1	$29,\!99$	1,31	7,09	21
100	80,5	1,344	$0,\!903$	$2,\!34$	$29,\!99$	0,8	2,89	34
200	59,7	1,284	0,266	1,5	$2,\!36$	$2,\!11$	2,86	57
300	46,9	$1,\!19$	0,144	$1,\!31$	$1,\!68$	2,26	2,72	57
400	$36,\!5$	$1,\!139$	$0,\!106$	$1,\!23$	1,5	2,21	2,667	56
500	28,1	$1,\!11$	0,089	$1,\!12$	$1,\!42$	$2,\!12$	2,63	55
600	23,1	1,091	0,079	$1,\!17$	1,40	2,02	2,68	55

TAB. IV.8 – Différentes valeurs d'ajustement pour un échantillon soumis à un plasma SF_6/O_2 à $+25^{\circ}C$ en présence du flux d'ions.

Epaisseur	χ^2	n	k	ε_{∞}	ε_S	ω_t	Γ_0	différence
(Å)		à	à					de chemin
		$1{,}96~{\rm eV}$	$1{,}96~{\rm eV}$					optique (Å)
300	191	1,295	0,595	1,24	29,9	7,66	557,2	88
400	92	1,263	0,519	$1,\!68$	29,99	0,77	$6,\!04$	105
500	53	1,196	0,365	1,29	29,99	2,08	72,71	98
600	35	$1,\!157$	0,317	1,23	29,99	2,03	$82,\!65$	94
700	29	1,126	0,284	$1,\!17$	29,99	$5,\!35$	660, 59	88
800	30	$1,\!1$	0,258	$1,\!13$	29,99	6,0	$935,\!8$	80
900	34	1,083	0,234	1,09	10,32	4,6	$196,\!93$	75
1000	35	1,084	0,198	1,02	2,84	22,0	995,9	84

TAB. IV.9 – Différentes valeurs d'ajustement pour un échantillon soumis SF_6/O_2 à -90°C en présence du flux d'ions.

Après la prise du spectre ellipsométrique à T = -90°C, la température de la surface de silicium est fixée à une température de +20°C pour prendre un nouveau spectre ellipsométrique. La figure IV.18 présente les courbes simulées et les courbes expérimentales du spectre ellipsométrique obtenu à T=+20°C. Le tableau IV.10 présente les meilleurs ajustements possibles, pour le film résiduel à la température ambiante, obtenus à l'aide du modèle de Lorentz. On peut ainsi estimer la différence de chemin optique à environ 70 Å.

L'observation des figures IV.18 et IV.17 ainsi que les tableaux IV.9 et IV.10 permettent de conclure que la couche obtenue à $T = -90^{\circ}C$ a perdu de la matière lors de la remontée en température. Il existe une perte d'environ 20 Å de différence de chemin optique. Il existe bien une désorption d'espèces lors de la remontée en température comme il a été vu dans le chapitre III. Ce résultat corrobore l'analyse des espèces désorbées par spectrométrie de masse. La couche présente à la surface est très fine (environ 70 Å) et non observable par le MEB. Afin de mieux la caractériser, le plasma



FIG. IV.18 – Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour un échantillon soumis à un plasma SF_6/O_2 (25 sccm SF_6 , 5 sccm O_2 , 800 W, -90°C, 3 Pa, 30 min) en présence du flux d'ions et après la remontée en température du silicium à T = +20°C.

Epaisseur	χ^2	n	k	ε_{∞}	ε_S	ω_t	Γ_0	différence
(Å)		à	à					de chemin
		$1{,}96~{\rm eV}$	$1{,}96~{\rm eV}$					optique (Å)
100	789	1,209	1,201	1	$23,\!62$	1,06	4,07	21
150	541	1,265	0,931	1	$19,\!47$	$1,\!43$	8,09	40
200	375	1,264	0,797	1	$23,\!66$	1,78	$18,\!28$	53
250	257	$1,\!227$	0,718	1	100	1,71	83,74	57
300	190	1,216	0,629	1,09	100	1,74	100	65
350	141	1,211	$0,\!549$	$1,\!17$	100	$1,\!62$	100	74
400	107	1,194	$0,\!487$	1,2	100	1,52	100	78
450	85	$1,\!174$	0,439	1,19	100	$1,\!43$	100	78
500	72	$1,\!154$	$0,\!4$	1,19	100	$1,\!35$	100	77

TAB. IV.10 – Différentes valeurs d'ajustement pour un échantillon soumis SF_6/O_2 à -90°C en présence du flux d'ions et après la remontée en température.

 SF_6/O_2 est toujours effectué à basse température mais maintenant en présence d'un système de grilles.

ii Sans le flux ionique arrivant à la surface

Dans cette expérience, il a été étudié l'influence du système de grilles au-dessus du substrat pour s'affranchir du bombardement ionique à la surface du substrat de silicium. On observe sur la figure IV.19 les courbes ellipsométriques du film obtenu en plasma SF_6/O_2 à température ambiante. Les

meilleurs résultats d'ajustement du film par le modèle de Lorentz sont présentés dans le tableau IV.11. On obtient une différence de chemin optique de 256 Å pour le film.



Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour un échantillon soumis à un plasma SF_6/O_2 (25 sccm SF_6 , 5 sccm O_2 , 800 W, 3 Pa, 30 min) en absence du flux d'ions.

Epaisseur	χ^2	n	k	ε_{∞}	ε_S	ω_t	Γ_0	différence
(Å)		à	à					de chemin
		$1{,}96~{\rm eV}$	$1{,}96~{\rm eV}$					optique (Å)
300	50,3	1,145	0,562	1,2	29,99	0,91	9,37	257
350	$25,\!9$	$1,\!133$	0,505	1,2	29,99	0,84	8,84	257
400	$13,\!9$	$1,\!116$	0,443	$1,\!21$	29,99	$0,\!83$	$9,\!99$	256
450	9,4	$1,\!101$	$0,\!39$	$1,\!16$	29,99	0,86	$12,\!41$	255
500	8,8	$1,\!09$	0,342	$1,\!11$	17,58	1,32	19,82	254
550	8,9	1,091	$0,\!298$	1,02	6,07	12,38	$597,\! 6$	255
600	8,9	1,091	0,267	1	3,88	$10,\!47$	$265,\!49$	255
650	8,9	1,089	0,242	1	3,02	$5,\!52$	56,30	255

TAB. IV.11 – Différentes valeurs d'ajustement pour un échantillon soumis SF_6/O_2 à +25°C en absence de flux d'ions.

A température ambiante, la mise en place du système de grilles modifie l'état de surface du silicium obtenu après un plasma SF_6/O_2 . En effet, en comparant les films obtenus dans les figures IV.16 et IV.19 et les tableaux associés, on constate que les différences de chemins optiques des modèles divergent entre elles. Dans le cas où le flux ionique arrive à la surface, la différence de chemin optique est de 55 Å tandis qu'en l'absence de flux ionique, elle est de 255 Å. L'absence d'un flux ionique favorise la croissance d'un film : le régime de dépôt est favorisé dans ce cas.

Un nouvel échantillon de silicium est refroidi à une température de -90°C. Il est toujours traité par un plasma SF_6/O_2 en l'absence de bombardement ionique. Une analyse ellipsométrique est faite après les 30 minutes de plasma (voir la figure IV.20). Pour améliorer l'ajustement des courbes ellipsométriques à basse température, un spectre est pris à la température ambiante : l'échantillon a été remis à la température ambiante. Aucun modèle n'a pu être obtenu pour le spectre ellipsométrique obtenu à la température ambiante. Par contre, le logiciel d'ajustement permet de définir comme substrat un spectre expérimental. Dans la figure IV.20, le c-Si, référence pour le substrat, est remplacé par le spectre obtenu à la température ambiante. Le tableau IV.12 présente ainsi les meilleurs ajustements possibles pour le film simulé par une loi de Lorentz. Le film simulé possède ainsi une différence de chemin optique de 600 Å.

Epaisseur	χ^2	n	k	ε_{∞}	ε_S	ω_t	Γ_0	différence
(Å)		à	à					de chemin
		$1{,}96~{\rm eV}$	$1{,}96~{\rm eV}$					optique (Å)
2000	1932	$1,\!465$	0	2,14	4,20	0	0	732
2500	1050	1,367	0,033	1,72	1,82	2,74	$1,\!16$	683
3000	1277	1,202	0,045	1,43	$2,\!10$	5,71	100	601
3500	870	$1,\!167$	0,086	1,08	$1,\!27$	$2,\!67$	1,23	584
4000	945	1,126	0,088	1,05	1,22	2,59	$1,\!37$	563

TAB. IV.12 – Différentes valeurs d'ajustement pour un échantillon soumis SF_6/O_2 à -90°C en absence de flux d'ions.

$\label{eq:IV.E.3.b} {\rm Comparaison \ des \ films \ obtenus \ par \ un \ plasma \ SF_6/O_2 \ à \ des \ températures \ de \ consigne \ différentes$

La couche obtenue dans la figure IV.20, où le flux ionique est absent, possède une différence de chemin optique 30 fois plus importante que dans la figure IV.17, où le flux ionique est présent. La discrimination du bombardement ionique permet de favoriser le régime de dépôt à la surface du silicium. Seulement il apparaît difficile d'exploiter le spectre ellipsométrique comme seul outil de diagnostic de la couche. En effet, les deux expériences, décrites précédemment, présentent à leur surface une couche résiduelle après la remontée en température qui est non observable au MEB. Or, dans nos précédents travaux (Boufnichel, 2002 ; Dussart *et al*, 2004), une analyse XPS a été effectuée après un plasma SF_6/O_2 . Il a été observé que l'oxygène est en plus faible concentration que dans un oxyde natif, et il existe une faible contamination du fluor sur les flancs. La conclusion des expériences XPS est que la surface est principalement composée de silicium massif. On peut alors penser que les couches résiduelles ne sont que de la rugosité mais que celle-ci est impossible à simuler par un simple mélange de silicium (ou d'oxyde) et de vide. Les analyses ellipsométriques étudiées précédemment montrent la difficulté de donner une quantification exacte des paramètres caractérisant les films (épaisseur, n, k). En absence de système de grilles, le bombardement ionique est tel que le régime prédominant à la surface est la gravure du silicium. La couche de passivation ne peut pas se former simplement sur une surface plane. Avec l'installation du système de grilles, les données ellipsométriques sont quasi-inexploitables; ainsi on peut seulement conclure qu'il existe une désorption de couche lors de la remontée en température de l'échantillon.

L'analyse ellipsométrique de la surface du silicium en régime de cryogravure est difficile à exploiter quand cette technique est utilisée comme seul outil de caractérisation de surface et sans référence associée. Dans le chapitre III, les expériences présentées montrent qu'il est possible de créer une couche de passivation à basse température en plasma SiF_4/O_2 . De plus, les dépôts par plasma SiF_4/O_2 sont présentés dans les travaux de différentes équipes. L'étude de la couche de passivation par ellipsométrie continue ainsi par l'étude des dépôts en plasma SiF_4/O_2 .

IV.F Analyse des films pour différentes conditions de procédé plasma avec les gaz SiF_4 et O_2

IV.F.1 Interaction d'un plasma SiF_4 et d'un substrat de silicium à température cryogénique

L'expérience présentée dans ce paragraphe a été effectuée dans le réacteur A601E à la différence des autres expériences présentées dans ce chapitre. Un échantillon de silicium est traité par un plasma SiF₄ (50 sccm SiF₄, 1000 W, 40 V_{bias}, 3 Pa) durant 6 minutes à une température de -79°C. Il est obtenu, pour ces conditions de procédé, un dépôt d'une épaisseur de 3200 Å visible au MEB après la remontée en température de l'échantillon (voir la figure IV.21).

L'échantillon obtenu dans le réacteur A601E est caractérisé par l'ellipsométrie spectroscopique dont le spectre ellipsométrique est présenté dans la figure IV.22. Le modèle ellipsométrique est représenté par une couche simulée par la loi de Lorentz ($\epsilon_{\infty} = 1$, $\epsilon_S = 1,5$, $\omega_t = 14$, $\Gamma_0 = 0$) d'une épaisseur de 3200 Å. Les indices optiques de la couche sont n = 1,25 et k = 0. On obtient ainsi une différence de chemin optique de 800 Å.

Nous avons également appliqué le modèle de Tauc-Lorentz. Les paramètres obtenus pour ce modèle sont alors: $E_g = 6,0, \epsilon_{\infty} = 1,1, A = 20, E_0 = 13, C = 0,1$. L'épaisseur du film ayant été aussi fixé à 3200 Å, les indices optiques obtenus sont n = 1,25 et k = 0.

Les modèles de Lorentz et de Tauc-Lorentz donnent des résultats similaires. Cette similitude est facilitée par le fait de la connaissance de l'épaisseur de la couche déposée sur le silicium. Dans la suite, nous utiliserons le modèle de Lorentz dans l'analyse des dépôts obtenus à l'aide des plasmas SiF_4/O_2 .



FIG. IV.21 – Image MEB du dépôt obtenu après un plasma SiF_4 (50 sccm SiF_4 , 1000 W, 40 V_{bias} , 3 Pa, -79°C) et après la remontée en température de l'échantillon.



FIG. IV.22 – Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour un film de 3200 Å(50 sccm SiF₄, 1000 W, 40 V_{bias}, 3 Pa, -79°C) et après la remontée en température de l'échantillon.

IV.F.2 Interaction d'un plasma SiF_4/O_2 et d'un substrat de silicium

Dans cette section, nous allons présenter l'effet d'un traitement plasma SiF_4/O_2 sur un substrat de silicium non masqué. Le plasma SiF_4/O_2 est réalisé dans les mêmes conditions que le plasma utilisé dans le chapitre III.D.2.b (20 sccm SiF_4 , 13 sccm O_2 , 800 W et 3 Pa) mais la durée du procédé est de 10 minutes. L'étude porte aussi sur l'influence de la température du substrat et du flux ionique arrivant à la surface.

IV.F.2.a Spectres obtenus et modélisation ellipsométrique

i Avec le flux ionique arrivant à la surface

Pour les spectres obtenus durant la durée du plasma, le système de grilles n'a pas été installé, ainsi le bombardement ionique est présent à la surface de l'échantillon traité. Les deux cas étudiés sont un échantillon à $+25^{\circ}$ C et un autre à -100° C. Après l'arrêt du plasma, une analyse ellipsométrique est effectuée. Nous obtenons ainsi les spectres ellipsométriques des échantillons présentés dans les figures IV.24 et IV.25, respectivement à $+25^{\circ}$ C et -100° C.

L'échantillon traité à -100°C est réchauffé à la température ambiante (T = +25°C) et un nouveau spectre ellipsométrique est alors pris (voir la figure IV.23). La couche restante à la température ambiante est simulée par un film de 157 Å de SiO₂ avec 34% de vide. Ce film est réinjecté dans le modèle ellipsométrique du spectre obtenu à -100°C afin d'améliorer la modélisation.

Pour l'échantillon traité à +25°C, il est obtenu un film composé uniquement d'oxyde de silicium SiO₂ d'une épaisseur de 20Å (voir la figure IV.24). C'est l'oxyde natif obtenu avant le plasma. Mais on peut aussi déterminer sa différence de chemin optique qui est de 9 Å. Dans le cas de l'échantillon traité à -100°C, on suppose que le vide de la couche résiduelle est remplacé par un matériau de type SiO_xF_y simulé par une loi de Lorentz. Il est aussi supposé que la proportion du vide et l'épaisseur de la couche résiduelle caractérisée à l'ambiant n'évoluent pas. La figure IV.25 montre ainsi le meilleur ajustement pour un film composé d'une couche de 193 Å de SiO_xF_y qui représente la couche qui a disparu lors de la remontée en température et d'une couche de 157Å d'un mélange de 66% de SiO₂ et de 34% de SiO_xF_y.

Le modèle de Tauc-Lorentz donne pour cette même couche $\text{SiO}_x F_y$, une épaisseur de 60 Å et d'indices optiques n = 1,364 et k = 0. Les paramètres du modèle obtenus sont : $E_g = 6,9$, $\epsilon_{\infty} = 1,86$, A = 100, $E_0 = 1,03$, C = 1,13.

Les modèles Lorentz et Tauc-Lorentz présentent ainsi des différences entre les épaisseurs et les indices optiques. Cependant, en faisant le calcul de la différence de chemin optique, on constate qu'il n'est que d'environ 22 Å. Le calcul nous permet ainsi de corréler les deux modèles utilisés.

En plasma SF_6/O_2 , on avait observé que l'absence de flux d'ions permettait de favoriser le dépôt d'où l'intérêt maintenant d'observer son effet en plasma SiF_4/O_2 de dépôt. Cette étude est présentée dans le prochain paragraphe.



FIG. IV.23 – Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour un film de 157 Å de SiO₂ avec 34% de vide obtenu après un plasma SiF₄/O₂ (20 sccm SiF₄, 13 sccm O₂, 800 W, 3 Pa et 10 min) à T = -100°C et après la remontée en température.



Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour un échantillon soumis à un plasma SiF₄/O₂ (20 sccm SiF₄, 13 sccm O₂, 800 W, 3 Pa et 10 min) en présence du flux d'ions.

ii Sans le flux ionique arrivant à la surface

Les échantillons dont les spectres ellipsométriques sont présentés par les figures IV.27 et IV.28, sont toujours traités par un plasma SiF_4/O_2 mais le système de grilles est mis en place afin d'éliminer les ions arrivant à la surface de l'échantillon.

A la fin du traitement plasma de l'échantillon dont la température de consigne est $T = -100^{\circ}C$, un spectre ellipsométrique est pris à cette température et aussi après sa remontée en température à $T = +20^{\circ}C$. Ce dernier spectre, observable sur la figure IV.26, montre que les courbes simulées et expérimentales s'ajustent pour un film de 140 Å de SiO₂ avec 72% de vide.

A l'aide de cette couche résiduelle, il est possible d'analyser la courbe ellipsométrique obtenue à basse température. La figure IV.28 montre ainsi qu'un film de 750 Å de $\text{SiO}_x F_y$ (loi de Lorentz) permet d'obtenir un très bon ajustement des courbes simulées et expérimentales. On obtient ainsi une différence de chemin optique de 286 Å. La couche est obtenue uniquement à basse température et elle disparaît lors de la remontée en température du substrat. L'évolution de la différence de chemin optique du film est présentée dans la section IV.F.2.c.

En comparaison, le modèle de Tauc-Lorentz donne une couche $\text{SiO}_x F_y$ d'une épaisseur de 740 Å et d'indices optiques n = 1,385 et k = 0. Les paramètres obtenus sont : $E_g = 4,9$, $\epsilon_{\infty} = 1,97$, A = 18,1, $E_0 = 5,02$, C = 7,45.

Après le plasma SiF₄/O₂ et avec le système de grilles, on observe sur la figure IV.27 l'apparition d'une couche mince à la surface du silicium à la température ambiante. Cette couche est simulée par la loi de Lorentz avec une épaisseur de 181 Å et des indices optique n = 1,29 et k = 0,155 à 1,96 eV. La différence de chemin optique du film est alors égale à 52 Å.



FIG. IV.26 – Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour un film de 140 Å de SiO₂ avec 72% de vide obtenu après un plasma SiF₄/O₂ (20 sccm SiF₄, 13 sccm O₂, 800 W, 3 Pa et 10 min) à T = -100°C et après la remontée en température.



Angles ellipsométriques expérimentaux et simulés, Ψ et Δ , en fonction de l'énergie des photons pour un échantillon soumis à un plasma SiF_4/O_2 (20 sccm SiF_4 , 13 sccm O_2 , 800 W, 3 Pa et 10 min) sans le flux d'ions.

IV.F.2.b Comparaison des films obtenus par un plasma SiF_4/O_2 à des températures de consigne différentes

Le substrat de silicium a été soumis au plasma SiF_4/O_2 sans le système de grilles. Sur la figure IV.24, le meilleur ajustement pour les courbes ellipsométriques est obtenu pour une épaisseur de 20 Å d'une couche composée uniquement de SiO_2 . Cette valeur obtenue est comparable à la valeur de l'oxyde natif présent avant le traitement plasma. Il existe ainsi une compétition entre le régime de dépôt et de gravure dans le plasma. Ce résultat est confirmé par les résultats obtenus par Han (Han and Aydil, 1997). En effet quand le rapport SiF_4/O_2 est compris entre 1 et 10 (or dans notre cas il est de 1,5) aucun film de type SiOF ne s'est déposé à la surface du silicium.

Dans la figure IV.25, la diminution de la température de l'échantillon (T = -100°C) permet d'augmenter le temps de résidence des espèces sur sa surface ainsi que la probabilité de réaction entre les espèces SiF_x et O. Cette diminution se traduit ainsi par une épaisseur du film plus importante que dans le cas traité à température ambiante.

A la différence du résultat obtenu sur les figures IV.24 et IV.25 où le système de grilles n'était pas mis en place, les figures IV.26, IV.27 et IV.28 montrent qu'il existe un changement d'équilibre entre la gravure et le dépôt. Dans ce cas, le dépôt a été favorisé par l'absence de bombardement ionique à la surface de l'échantillon. La vitesse de dépôt $(0,3 \text{ Å}.\text{s}^{-1})$ s'approche ainsi des dépôts classiques des matériaux SiOF $(0,42 \text{ Å}.\text{s}^{-1})$ quand le rapport SiF₄/O₂ < 1 (Han and Aydil, 1997). De plus, l'indice optique n (n = 1,29) est proche des valeurs obtenues dans l'article de Han (Han and Aydil, 1997) (1,2 < n < 1,35), le modèle utilisé est cohérent avec ces résultats.

Le film obtenu à basse température et en présence du système de grilles (voir la figure IV.28) présente l'épaisseur la plus importante vu jusqu'à maintenant pour ce type de plasma. L'enlèvement du bombardement ionique aidé par la basse température permet ainsi de favoriser la croissance d'un film.

Le plasma SiF_4/O_2 permet d'obtenir la croissance d'un film de type SiOF. La croissance de ce film est facilitée par l'annulation du flux d'ions et surtout par le refroidissement de l'échantillon. En effet, la basse température augmente le temps de résidence des espèces neutres (oxygène atomique) à la surface et augmente ainsi la probabilité de réaction de ces espèces à la surface. Par contre, ces films obtenus à basse température désorbent lors de la remontée en température. Leur désorption a été suivie par ellipsométrie spectroscopique dont les résultats sont présentés par la suite.

IV.F.2.c Etude comparative de l'évolution des films de type SiOF obtenus à température cryogénique pendant leur remontée en température

En reprenant les résultats vus précédemment dans les deux précédentes sections, il est possible de suivre l'évolution de la désorption de la couche durant la remontée en température. Les figures IV.29 et IV.30 présentent, respectivement en présence et en absence du flux ionique, la différence de la couche optique en fonction de la température durant la désorption de la couche après un plasma SiF_4/O_2 à basse température.

On observe ainsi sur la figure IV.29 que le film obtenu à basse température désorbe principale-

ment entre -100°C et -80°C. De plus, il apparaît que la désorption de la couche est totale à T = -20°C, il reste à la fin une couche résiduelle qui est stable à cette température.



FIG. IV.29 – Couche créée en présence du flux d'ions.

FIG. IV.30 – Couche créée en absence du flux d'ions.

Evolution de l'épaisseur de la couche de passivation SiO_xF_y durant la remontée de la température de l'échantillon après un plasma SiF_4/O_2 (20 sccm SiF_4 , 13 sccm O_2 , 800 W, 3 Pa et 10 min) à T = -100°C.

Dans la figure IV.30, il est observable que l'épaisseur évolue peu (moins de 25 Å) au cours de la remontée de la température jusqu'à -60°C. Entre de -60°C et -20°C, le film subit une baisse importante de son épaisseur d'environ 280 Å. A T = -20°C, le film a totalement disparu.

L'évolution de l'épaisseur des films en fonction de la température de consigne des figures IV.29 et IV.30 sont dissemblables. En effet, dans le cas où le flux ionique est présent, la désorption s'effectue à une température plus basse (entre $T = -100^{\circ}C$ et $-80^{\circ}C$) que l'autre désorption qui commence à partir de $T = -80^{\circ}C$. Les deux films formés différemment présentent une structure interne différente du point de vue de l'évolution de la désorption des couches.

IV.F.2.d Etude complémentaire de la synthèse du film obtenu en plasma SiF $_4/\rm O_2$ à -100°C et en présence du système de grilles

Dans ce cas, le système de grilles a été utilisé pour discriminer les ions afin d'améliorer la croissance de la couche à basse température. Avant d'étudier le film obtenu après le plasma SiF_4/O_2 à basse température, on peut étudier l'influence d'une injection de SiF_4/O_2 sur le silicium refroidi à T = -100°C.

L'utilisation de l'ellipsomètre en mode cinétique au cours du dépôt permet d'obtenir un fichier cinétique constitué de l'évolution de Is et Ic, représentatif des angles ellipsométriques Ψ et Δ , en fonction du temps pour 32 énergies différentes, et d'autre part un fichier spectroscopique constitué de l'évolution de Is et Ic en fonction des 32 énergies précédentes à chaque instant. Dans les courbes





FIG. IV.31 – Courbes cinétiques au cours de l'injection d'un mélange SiF_4/O_2 à $T = -100^{\circ}C$ (20 sccm SiF_4 , 13 sccm O_2 , sans plasma, 3 Pa et 10 min).

Il est habituel de présenter les courbes cinétiques en présentant l'évolution de Ψ et Δ . Seulement, l'ellipsomètre est utilisé en configuration II d'où une indétermination de l'angle ellipsométrique Ψ (voir le paragraphe II.B.2.b.iii) avec le point critique à 45°. Pour l'éviter, on présente ces courbes cinétiques en suivant l'évolution de (Is,Ic), valeurs indépendantes de la configuration de l'ellipsomètre.

La figure IV.31 présente l'évolution des courbes cinétiques (Is,Ic) durant l'injection d'un mélange gazeux de SiF_4/O_2 (sans plasma) sur une surface de silicium refroidie à -100°C. On observe une croissance de couche à la surface et que ces angles sont cycliques dans le domaine spectral étudié. Il apparaît clairement que le film est transparent sur le domaine étudié: visible - UV.

La figure IV.33 présente les courbes (Is,Ic) en fonction du temps pour les mêmes énergies. Ces courbes ont été acquises durant le plasma SiF_4/O_2 à basse température (T = -100°C) pendant 10 minutes à une puissance de la source de 800 W. On remarque qu'en 10 minutes de plasma, les courbes ne sont plus cycliques comme dans le cas précédent. Il n'existe ainsi pas d'indication sur le caractère absorbant ou non du film dans le domaine spectral.

De plus, elles ne ressemblent pas aux courbes présentées dans la figure IV.31 ce qui indique une différence entre les couches obtenues durant l'injection du mélange gazeux SiF_4/O_2 et son plasma.

L'utilisation du fichier du mode cinétique permet de suivre l'épaisseur de la couche au cours du temps. Le modèle utilisé est une couche de SiO_2 contenant une proportion de vide. La figure IV.32 représente l'évolution de la différence de chemin optique du film ainsi déterminée en fonction du temps de dépôt. Nous pouvons remarquer que la croissance de la couche est linéaire pendant le plasma. La vitesse de dépôt est environ égale à 0,32 Å.s⁻¹.



FIG. IV.32 – Evolution de la différence de chemin optique de la couche de passivation SiO_xF_y durant le plasma SiF_4/O_2 (20 sccm SiF_4 , 13 sccm O_2 , 800 W, 3 Pa et 10 min) à T = -100°C en absence du flux d'ions.



FIG. IV.33 – Courbes cinétiques au cours du dépôt de la couche de passivation à $T = -100^{\circ}C$ en absence du flux d'ions (20 sccm SiF₄, 13 sccm O₂, 800 W, 3 Pa et 10 min) et suivi de la désorption de la couche de passivation

Après l'arrêt du plasma SiF_4/O_2 et l'analyse ellipsométrique spectroscopique, la désorption du film est toujours suivie par l'ellipsomètre en mode cinétique. Les courbes cinétiques (Is,Ic) sont aussi représentées sur la figure IV.33 afin de les comparer à celles obtenues durant le plasma.

On remarque que ces courbes cinétiques de la désorption possèdent une forme similaire à celles obtenues durant le plasma. On peut ainsi penser que le mode de désorption du film est semblable à son mode de croissance durant le plasma.

Les films de type SiOF sont obtenus à basse température mais, durant la remontée en température, ils perdent de la matière. Dans la section suivante, cette perte de matière est suivie par la spectrométrie de masse.

IV.F.2.e Etude de la désorption des espèces après un plasma SiF_4/O_2 de dépôt

Dans cette expérience, à l'aide de la spectrométrie de masse, nous avons suivi la désorption du film créé par l'action du plasma SiF_4/O_2 sur du silicium refroidi à -100°C et en présence du flux ionique. La précédente étude a montré la présence d'un film d'une épaisseur de 193 Å par le modèle de Lorentz. L'étude de la désorption des espèces est aussi à mettre en relation avec la figure IV.29 présentant la désorption du film.

L'étude de la désorption a suivi le même protocole que l'expérience III.C.3. Les figures IV.34, IV.37, IV.35 et IV.36 présentent la désorption des espèces durant la remontée en température du substrat de silicium.

Sur la figure IV.34, les signaux des ions SF_x^+ augmentent faiblement avec la température du substrat. Durant le procédé plasma de dépôt, il n'y a pas eu injection de SF_6 dans le mélange gazeux. Donc la seule origine de soufre et d'espèces SF_x provient d'une pollution des parois du réacteur et de la source. Ainsi durant le plasma, les espèces SF_x , piégées sur les parois, se redéposent sur le porte-substrat refroidi à température cryogénique. Les espèces SO_xF_y suivent la même évolution que les ions SF_x^+ comme on peut l'observer dans la figure IV.35. Ces espèces ont la même origine que les espèces SF_x (pollution des parois). Nous pouvons aussi constater que les signaux des espèces SiO_xF_y sont très faibles (voir la figure IV.36).

Sur la figure IV.37, les signaux des ions SiF^+ , SiF_2^+ et SiF_4^+ augmentent faiblement avec la température de l'échantillon. Leurs signaux sont plus faibles que dans le cas où l'échantillon est soumis à un plasma SF_6/O_2 de gravure en conditions standard (voir le paragraphe III.C.3). Par contre, l'ion SiF_3^+ a son signal qui augmente fortement durant la désorption comme dans le cas d'un plasma de gravure en conditions standard. Cet ion désorbe fortement entre -80°C et -50°C ce qui est corrélé avec la figure IV.29. Dans le cas d'un plasma de gravure standard, nous avons aussi pu observer que le signal de l'ion SiF_4^+ suivait celui de l'ion SiF_3^+ . Il est possible, comme le bruit de fond du spectromètre de masse est au niveau de 10^{-13} A, que le signal de l'ion SiF_3^+ évolue comme le signal de l'ion SiF_4^+ .



FIG. IV.34 – Evolution de la désorption des espèces SF_x après un plasma SiF_4/O_2 à basse température.



FIG. IV.35 – Evolution de la désorption des espèces $SO_x F_y$ après un plasma SiF_4/O_2 à basse température.



FIG. IV.36 – Evolution de la désorption des espèces SiO_xF_y après un plasma SiF_4/O_2 à basse température.



FIG. IV.37 – Evolution de la désorption des espèces SiF_x après un plasma SiF_4/O_2 à basse température.

Dans les trois conditions de plasmas: la gravure en conditions standard (voir le paragraphe III.C.2), la surpassivation (voir le paragraphe III.C.3) et le dépôt en plasma SiF_4/O_2 , on a observé une faible désorption des espèces SF_x . On peut en déduire que les espèces SF_x n'interviennent pas dans la formation de la couche de passivation.

On s'attendait aussi à voir des molécules de types $\text{SiO}_x F_y$ apparaître durant la remontée en température de l'échantillon. Or dans les trois conditions, les pics de ces espèces ne possèdent pas de signal significatif durant la désorption pour envisager leur présence sur le silicium refroidi. On peut envisager plusieurs hypothèses :

- 1. les molécules se dissocient complètement dans le spectromètre de masse;
- 2. elles sont volatiles mais instables;
- 3. aucune molécule $\mathrm{SiO}_x \mathrm{F}_y$ ne forme la couche de passivation à la surface du silicium.

Dans les cas où on utilise une chimie SF_6/O_2 dans le plasma, on remarque une désorption des espèces SO_xF_y de la surface du silicium refroidie qui est forte dès le début de la remontée en température.

Dans les trois cas, un fort signal de l'ion SiF_3^+ est observé entre -80°C et -50°C, Cet ion SiF_3^+ doit venir de la fragmentation du produit de gravure SiF_4 . Or ce produit de gravure est théoriquement volatil à la pression et à la température de travail (voir la figure I.14 du paragraphe I.C.5.a). Le produit de gravure joue un rôle dans la formation de la couche de passivation à basse température comme il est montré dans le chapitre III.

IV.F.2.f Plasma SiF_4/O_2 à 1200W

Les paragraphes précédents ont montré que le plasma SiF_4/O_2 permettait d'obtenir une couche de type SiOF en conditions particulières. Une seule puissance, 800 W, était utilisée pour ces plasmas SiF_4/O_2 . Afin d'ouvrir de nouvelles perspectives à une étude paramétrique future des plasmas SiF_4/O_2 , on a changé la puissance de la source pour étudier son influence sur la formation du film. Dans ce paragraphe, on présentera un film obtenu à partir d'un plasma SiF_4/O_2 à 1200 W. Les conditions du dépôt sont: 20 sccm SiF_4 , 13 sccm O_2 , 1200 W, 3 Pa, 10 min et à T = -100°C. Le plasma s'est déroulé en l'absence du système de grilles dans la chambre de diffusion.

Comme pour les courbes des figures IV.31 et IV.33, la figure IV.39 présente l'évolution des angles ellipsométriques durant le plasma d'un mélange SiF_4/O_2 à 1200 W (T = -100°C, 20 sccm SiF_4 , 13 sccm O_2 , 3 Pa et 10 min). On observe une croissance de couche à la surface et que ces angles dessinent une courbe dite en "escargot" dans le domaine spectral étudié. Cette caractéristique de courbe permet de conclure que le film est absorbant sur le domaine étudié: visible - UV.

L'utilisation du fichier du mode cinétique permet de suivre l'épaisseur de la couche au cours du temps. Le modèle utilisé est un mélange de SiO₂ et d'une proportion de vide dont les pourcentages sont ajustés au cours du temps. La figure IV.38 représente l'évolution de la différence de chemin optique du film ainsi déterminée en fonction du temps de dépôt. Nous pouvons remarquer que la croissance de la couche est linéaire pendant le plasma. La vitesse de dépôt est environ égale à 2,6 Å.s⁻¹.

En comparaison, durant le plasma SiF_4/O_2 à 800W et sans le flux ionique, la vitesse de dépôt

calculée à partir de la différence de chemin optique du film était seulement de 0,32 Å.s⁻¹. A 1200W, et malgré le flux ionique présent, la vitesse de dépôt a été multipliée par 9. L'augmentation de la puissance de la source permet d'accroître la densité ionique ainsi que la densité des neutres dans le plasma. Cet accroissement est a priori plus marqué pour la densité des neutres que des ions. Cet effet entraîne ainsi une vitesse de dépôt plus élevée.

Le changement de puissance de la source ouvre de nouvelles perspectives dans l'étude de la croissance des couches en plasmas SiF_4/O_2 à basse température pour contrôler la robutesse de la couche de passivation obtenue en procédé cryogénique.



FIG. IV.38 – Evolution de la différence de chemin optique de la couche de passivation $SiO_x F_y$ durant le plasma SiF_4/O_2 (20 sccm SiF_4 , 13 sccm O_2 , 1200 W, 3 Pa et 1 0min) à T=-100°C en absence du système de grilles.



FIG. IV.39 – Courbes cinétiques au cours du plasma de dépôt en plasma SiF_4/O_2 à T = -100°C (20 sccm SiF_4 , 13 sccm O_2 , 1200 W, 3 Pa et 10 min).

IV.G Conclusion

Afin d'étudier l'influence du flux ionique sur les couches obtenues à basse température, il a été mis en place un système de grilles dans la chambre de diffusion. La caractérisation électrique du système en utilisant des sondes électrostatiques a montré qu'il existait une répulsion des ions causée par les grilles.

Le but de la première étude était de montrer l'influence de la température de l'échantillon sur les propriétés optiques du silicium. Dans la gamme d'étude ($+25^{\circ}$ C à -100° C), la température ne modifie pas les propriétés optiques du silicium et de son oxyde natif.

Cette étude a continué par l'influence d'un simple plasma Ar sur une surface de silicium pour deux températures de consigne différents (+25°C et -100°C). Dans nos conditions, le plasma Ar entraîne la formation d'une couche d'oxyde de silicium à la surface du silicium. La cinétique de croissance de l'oxyde de silicium SiO₂ est favorisée par une basse température (T = -100°C). Le temps de résidence des espèces sur la surface est allongé et favorise ainsi l'activation des espèces oxygène (présentes en impuretés) avec la surface du silicium par le bombardement ionique.

Avant d'étudier l'action des plasma SF₆, O₂ et SF₆/O₂, on a montré qu'un mélange gazeux SF₆/O₂ est physisorbé à la surface du silicium en-dessous de -105°C. On a constaté aussi la difficulté de déterminer exactement l'épaisseur et les indices optiques de la couche présente à la surface avec les modèles utilisés, EMA, Lorentz et Tauc-Lorentz. Afin de s'affranchir de cette contrainte, on a présenté, par la suite, la différence de chemin optique avec le vide qui s'exprime par $d \times (n-1)$ pour les autres films obtenus. Cette différence de chemin optique représente une **quantité de matière optique**.

La différence de chemin optique d'un film sur une surface de silicium après traitement par un plasma SF_6 varie peu quelle que soit la température de l'échantillon durant le plasma. La différence de chemin optique obtenue varie entre 20 et 30 Å. Par contre, les données ellipsométriques différent entre elles.

Les surfaces traitées par un plasma SF₆ puis par un plasma O₂ sont modifiées différemment si leur température est à -25°C ou -90°C. Dans le premier cas, la différence de chemin optique est d'environ 30 Å tandis que pour le second elle est de 69 Å. En effet, à -90°C, comme dans le plasma Argon, le temps de résidence des espèces (oxygène atomique) est allongé et permet aux radicaux d'oxygène de réagir plus facilement avec le silicium.

En plasma SF_6/O_2 , en présence du flux ionique, le film présent à la surface passe d'une différence de chemin optique de 56 Å à 90 Å lorsque la température varie de +25°C à -90°C. Cet effet s'accentue lorsque le flux d'ions est annulé: on passe de 256 Å à 600 Å. L'effet du système de grilles permettant d'annuler le flux d'ions permet ainsi de passer d'un régime de gravure à un régime de dépôt. Cet effet est accentué quand le silicium est à une température cryogénique en raison de l'allongement du temps de résidence des espèces à la surface. Cette même étude a montré que les films obtenus à basse température perdent l'essentiel de leur matière lors de la remontée en température.

Dans le réacteur A601E, un film a été obtenu à partir d'un plasma SiF₄ à -79°C. Le film obtenu, stable à la température ambiante, a été mesuré au MEB et à l'ellipsométrie spectroscopique. La

mesure a donné une épaisseur de 3200Å avec des indices optiques n = 1,25 et k = 0. Ce film montre la justesse d'utiliser les modèles Lorentz et Tauc-Lorenz dans les modèles ellipsométriques.

En plasmas SiF₄/O₂, on a observé les mêmes comportements que pour les plasmas SF₆/O₂. Avec le flux d'ions, on obtenait une différence de chemin optique de 9 Å à +25°C et 22 Å à -100°C. Sans le flux d'ions, la différence de chemin optique est plus importante : 52 Å à +25°C et 286 Å à -100°C. Pour cette dernière condition, il a été obtenu une vitesse de dépôt de 0,32 Å.s⁻¹. Les films de type SiOF obtenus à basse température désorbent lors de la remontée en température. Ces espèces désorbées provenant des films ont été étudiées par spectrométrie de masse. Dans les espèces désorbées, aucune molécule SiO_xF_y n'a été détectée. Seules les molécules SiF₄ apparaissent en grande quantité dans la gamme de -80°C à 50°C. Cette perte massive est corrélée à la perte de chemin optique du film observée par ellipsométrie.

Le changement de puissance (800 W à 1200 W) de la source pour un plasma SiF_4/O_2 augmente considérablement la vitesse de dépôt du film $SiO_x F_y$. Nous obtenons une vitesse de dépôt de 2,8 Å.s⁻¹, calculé par la différence de chemin optique.

Chapitre V

Les MicroStructures Colonnaires

Lors du procédé de cryogravure, des MicroStructures Colonnaires (MSC) peuvent apparaître dans certaines conditions de plasmas. Les MSC sont des défauts visibles au MEB dont la forme s'apparente à de la rugosité dite en forme d'herbe. Pour déterminer les zones d'apparition des MSC, l'influence de différents paramètres a été étudiée : température du wafer, tension d'autopolarisation, teneur d'oxygène dans le SF₆ injecté dans le réacteur, puissance RF de la source, pression des gaz, durée du plasma et nature des échantillons. Dans un premier temps, une description des MSC sera présentée. Nous continuerons le chapitre par l'étude de l'influence de différents paramètres sur l'apparition des MSC. Nous terminerons par une interprétation sur le mode de formation des MSC durant le procédé de cryogravure.

V.A Généralités

V.A.1 Description des MicroStructures Colonnaires dans le procédé cryogravure

Après un traitement plasma SF_6/O_2 , un échantillon de silicium peut présenter à sa surface des MicroStructures Colonnaires. Sous incidence normale de la lumière, l'ensemble des MSC apparaît noir à l'oeil de l'observateur. En effet, la lumière rentrant dans les MSC est piégée dans ces structures. Pour cette raison, les MSC sont aussi connus sous la dénomination de "Black Silicon" (le silicium noir en français) (Jansen *et al*, 1997a).

Dans un procédé classique de gravure profonde du silicium, l'apparition des MSC réduit la vitesse de gravure des motifs (Jansen *et al*, 1997a). Avant l'apparition des MSC, le facteur d'aspect dépend de l'ouverture du motif; à l'apparition des MSC, ce facteur d'aspect dépend de l'ouverture des MSC. En raison de l'effet ARDE (voir le paragraphe I.C.5.c), la vitesse de gravure des MSC est faible. Par conséquent, la vitesse de gravure du motif, qui est la même que celle des MSC, est faible aussi. Cependant, les meilleurs profils de gravure des motifs par le procédé cryogravure sont obtenus dans des conditions à la limite d'apparition des MSC (Jansen *et al*, 1997a) d'où l'intérêt de l'étude des conditions expérimentales d'apparition des MSC.

La figure V.1 montre la photo d'une plaquette prise après un plasma SF_6/O_2 en régime de sur-

passivation à basse température. On remarque principalement deux zones : la zone blanche, absence des MSC, et la zone noire, présence des MSC. La présence des MSC se détecte facilement par un seul coup d'oeil. Seulement, les dimensions caractéristiques des MSC sont indéterminées à l'oeil d'où l'utilisation du MEB. Les figures V.2.a, b et c sont des images MEB des MSC présentes à la surface du silicium. La figure V.2.a est une vue de dessus. La zone noire représente le fond des MCS tandis que la zone blanche représente les parties en relief. A partir de la vue de dessus, on peut déterminer statistiquement l'aire caractéristique (ou le diamètre) des MSC. Les MSC de la figure V.2.a possèdent une aire caractéristique de 10 μ m². Sur les figures V.2.b et V.2.c, on peut observer le profil des MSC. La hauteur caractéristique des MSC est ainsi déterminée à partir de cette vue de profil (voir la figure V.2.b). Dans le cas présent, la hauteur caractéristique des MSC est de 35 μ m. De la figure V.2.c , on peut observer que les MSC sont différents du micromasquage (Bernard *et al*, 2004) : les microstructures ne sont pas une multitude de piliers mais une multitude de trous dans le silicium.



FIG. V.1 – Image d'une plaquette 6" de silicium présentant des MSC à sa surface.



(c) Vue de trois-quarts

FIG. V.2 – Images MEB des MicroStructures Colonnaires.
V.A.2 Expérimentation

Les échantillons utilisés au cours de l'étude de la croissance des MSC sont de différents types :

- 1. : morceau de silicium (100) non masqué d'une aire moyenne de 2 cm²;
- 2. : morceau de silicium (111) non masqué d'une aire moyenne de 2 cm²;
- 3. : morceau de silicium (100) masqué par un réseau de grilles 200 x 200 μ m d'une aire moyenne de 2 cm²;
- 4. : morceau de silicium (100) possédant plusieurs tranchées d'ouvertures différentes (2, 4, 6, 8 et 10 μ m) d'une aire moyenne de 2 cm².

Ces échantillons sont collés sur une plaque SiO_2 à l'aide d'une colle à transfert thermique (Electrotube HTCA200) qui permet d'assurer un bon contact thermique entre l'échantillon et le porte-échantillon.

V.B Résultats

Les sections suivantes présentent les résultats obtenus pour les MSC dans différentes conditions (température du PSC, puissance, durée...). L'obtention de ces résultats s'est faite durant l'évolution technologique du PSC (PSC mécanique à PSC électrostatique), il ainsi existe de légères différences entre les températures de consigne. Il peut alors apparaître de petites différences entre les résultats, qui n'enlèvent rien à la valeur scientifique des conclusions que l'on peut en tirer.

V.B.1 Influence de la température et de la proportion d'oxygène sur la formation des MicroStructures Colonnaires

Cette première section présente les résultats concernant le domaine d'apparition des MSC en fonction de la teneur d'oxygène dans le mélange SF_6/O_2 et de la température de l'échantillon. La figure V.3 présente un abaque montrant l'apparition ou l'absence des MSC sur un échantillon de type 1 en fonction du rapport du débit de O_2 au débit de SF_6 et de la température de l'échantillon. Cet abaque rassemble tous les résultats des expériences effectuées dans le cadre de l'étude des MSC. Il existe une limite séparant deux zones distinctes : existence ou absence des MSC. Les MSC se forment à une température donnée quand le rapport des débits O_2/SF_6 est supérieur à une valeur limite.

Dans nos conditions, près de -110°C, l'apparition des MSC est favorisée par une proportion d'oxygène plus forte dans le mélange SF_6/O_2 . Ainsi pour ces températures, il est possible, pour éviter l'apparition des MSC, d'augmenter ou de diminuer la température appliquée à l'échantillon. Cependant le changement de température modifie les profils des motifs: la pente peut-être alors positive, négative ou anisotrope (de Boer *et al*, 2002).

On peut observer sur les figures V.4.a et V.4.b, l'effet de la très basse température ($T = -115^{\circ}C$) sur la formation des MSC. On observe des pyramides causées par une gravure spécifique selon les plans (111): c'est l'effet CODE (Crystallographic Orientation Dependent Etching) qui sera décrit dans le paragraphe V.B.6.

Sur la figure V.5 est reportée l'évolution de la hauteur caractéristique des MSC en fonction de la



FIG. V.3 – Formation des MSC en fonction du rapport du débit de O_2 sur le débit de SF_6 et de la température du wafer. 1000 W; -20 V_{bias} ; 2,8 Pa; 10 min.



FIG. V.4 – Images MEB des MicroStructures Colonnaires: (a) vue de profil, (b) vue de dessus. -115°C, 9% O_2/SF_6 ; 1000 W; -30 V_{bias} ; 3 Pa; 10 min.

température de l'échantillon. Dans ces conditions de procédé (8% O_2/SF_6 , 1000 W, -20 V_{bias} , 2,8 Pa et 10 min), on remarque l'existence de trois zones sur le graphique. Les MSC apparaissent entre -120°C et -90°C, et en dehors de cette zone, elles sont absentes. Dans la zone présentant des MSC, la hauteur caractéristique des MSC diminue avec l'augmentation de température de l'échantillon. A la température de -120°C, les MSC ont une forme anisotrope. Il est connu que, quand la température



FIG. V.5 – Hauteur caractéristique des MSC en fonction de la température. 8% O_2/SF_6 ; 1000 W; -20 V_{bias} ; 2,8 Pa; 10 min.

de l'échantillon change, le profil des gravures change aussi (Jansen *et al*, 1997a ; Boufnichel, 2002). A une température inférieure à -120°C, le profil d'un motif tend à être négatif. Dans le cas de MSC, du fait que les parois soient fines, elles tendent à disparaître et nous obtenons ainsi une simple surface rugueuse. Par contre, si la température est supérieure à -115°C, la pente du profil d'un motif est positive. Nous avons alors une perte de la profondeur de gravure des MSC. A une température trop élevée (T > -90°C), la teneur en oxygène n'est pas suffisante pour former une couche de passivation qui résiste au bombardement ionique d'où l'absence des MSC à la surface de l'échantillon.

La température de l'échantillon et la teneur d'oxygène sont des paramètres importants dans l'apparition des MSC et influencent aussi leurs dimensions caractéristiques. D'autres paramètres influent encore sur la formation des MSC: la tension d'autopolarisation, la puissance... Le prochain paragraphe présente l'influence de V_{bias} sur la formation des MSC.

V.B.2 Influence de la tension d'autopolarisation sur la formation des Micro-Structures Colonnaires

La figure V.6 montre des MicroStructures Colonnaires au centre et au bord du morceau de Si(100). On remarque qu'au centre les MSC sont orientées suivant la normale à la surface tandis qu'au bord de l'échantillon, ces MSC sont inclinées. L'inclinaison des MSC s'explique par la déformation locale de la gaine au bord de l'échantillon de silicium. Dans la gaine, les ions positifs sont accélérés suivant la direction de la différence de potentiel entre le plasma et la surface. Au bord de l'échantillon, lieu de la déformation de la gaine, il apparaît un rayon de courbure comme le montre la figure V.6. Les ions qui pénètrent au niveau de la déformation de la gaine, suivent alors la direction du rayon de courbure de cette déformation et arrivent sur le bord de l'échantillon avec cette nouvelle direction. On peut conclure que la formation des MSC est dépendante du bombardement ionique. Dans la suite de ce paragraphe, on étudiera l'influence sur ces MSC de l'énergie apportée par le bombardement ionique arrivant à la surface en variant la tension d'autopolarisation.



FIG. V.6 – Influence de la directivité des ions sur les MicroStructures Colonnaires.

La figure V.7 présente un abaque montrant l'apparition ou non des MSC pour différents rapports de débits O_2/SF_6 et tensions d'autopolarisation appliqués à l'échantillon de Si(100) de type 1. Les 2 zones disctinctes de présence et d'absence des MSC sont visualisées par une ligne de séparation dont la pente est positive. Or différents travaux (Mogab *et al*, 1978 ; Bartha *et al*, 1995) ont déjà mis en évidence l'influence de l'oxygène sur les vitesses de gravure du silicium. Ils ont montré qu'il existe un pourcentage O_2/SF_6 unique pour un V_{bias} donné pour obtenir la meilleure vitesse de gravure. De plus, Jansen (Jansen *et al*, 1997a) a montré que la limite d'apparition des MSC représente la meilleure vitesse de gravure. Les résultats des autres équipes ainsi que les nôtres montrent que ces deux paramètres (pourcentage O_2/SF_6 et V_{bias}) sont liés dans l'apparition des MSC. L'apparition des MSC peut s'expliquer par la compétition existant à la surface du silicium entre la croissance de la couche de passivation et la gravure physique par le bombardement ionique. Si le bombardement ionique est important, alors il n'existe pas de couche de passivation à la surface et la gravure du silicium se fait normalement. Dans le cas contraire, si le dépôt est important (ou le bombardement insuffisant), alors les MSC peuvent apparaître à la surface du silicium.

La relation existant entre la proportion d'oxygène et la tension d'autopolarisation peut s'expliquer par la relation entre la puissance thermique P_{th} arrivant à la surface du silicium et la puissance seuil P_{seuil} de désorption de la couche de passivation. Cette dernière ne dépend que de la proportion d'oxygène dans le rapport des débits O_2/SF_6 . En considérant uniquement la contribution des espèces chargées (Lieberman and Lichtenberg, 1994), la puissance thermique arrivant à la surface prend la forme suivante

$$P_{th} = \Gamma_i \bigg(eV_{bias} + E_{rec} + 2kT_e \bigg), \tag{V.1}$$

où Γ_i est le flux ionique, eV_{bias} l'énergie des ions, E_{rec} l'énergie de recombinaison des ions à la surface et $2kT_e$ celle des électrons. Dans le cas présent, la puissance thermique varie avec le premier terme. Nous obtenons ainsi une relation de type affine de la forme suivante: $P_{th} = aV_{bias} + b$. Cette puissance thermique est absorbée à la surface, et en premier, par la couche de passivation. La "résistance" de la couche de passivation vis à vis de la puissance thermique dépend fortement du rapport SF_6/O_2 . Donc on peut supposer que la couche de passivation possède une puissance seuil P_{seuil} qui varie avec la "résistance" de la couche. Cette puissance seuil est aussi caractérisée par le début d'apparition des MSC.

Deux cas se présentent alors :

- si $P_{th} > P_{seuil}$, alors la couche de passivation n'est pas présente à la surface du silicium ce qui entraîne une gravure du silicium sans MSC;
- si $P_{th} < P_{seuil}$, alors la couche est présente partiellement à la surface d'où l'apparition des MSC.

On peut ainsi remplacer P_{th} par P_{seuil} dans $P_{th} = aV_{bias} + b$. On obtient alors $P_{seuil} = aV_{bias} + b$. On retrouve, par conséquent, la droite de la figure V.7.

Il apparaît maintenant que la désorption de la couche de passivation n'est pas due à une pulvérisation physique des ions mais à un transfert thermique suffisant (P_{seuil}). Le flux d'énergie incident est à l'origine de ce transfert thermique.



FIG. V.7 – Formation des MSC en fonction du rapport du débit de 0_2 sur le débit de SF_6 en fonction de la tension d'autopolarisation du wafer. -100°C; 1000 W; 2,8 Pa; 10 min.

Dans la figure V.8, on peut remarquer que la hauteur et l'aire caractéristique des MSC diminuent avec l'augmentation du rapport des débits O_2/SF_6 . Ainsi le fait d'augmenter la proportion d'oxygène dans le rapport des débits O_2/SF_6 permet de rendre plus résistante la couche de passivation. On en déduit que la puissance seuil de désorption de la couche augmente d'où une diminution de l'effet du bombardement ionique. La couche de passivation est moins désorbée dans ces conditions. Les défauts dans la couche de passivation sont alors réduits, ce qui donne une diminution des dimensions caractéristiques des MSC. On peut ainsi penser qu'une trop forte proportion d'oxygène peut par conséquent stopper la formation des MSC en créant une couche de passivation résistant au bombardement ionique.



FIG. V.8 – Hauteur et aire caractéristique des MSC en fonction du rapport des débits O_2/SF_6 . -100°C; 1000 W; -10 V_{bias}; 2,8 Pa; 10 min .

L'influence de la tension d'autopolarisation sur les MSC a été montrée dans cette partie. Or cette tension contrôle l'énergie des ions arrivant à la surface du silicium. Il faut maintenant étudier si la densité ionique joue le même rôle que l'énergie de ces mêmes ions. Cette densité est en première approximation contrôlée par la puissance de la source. L'influence de ce paramètre est présentée dans le paragraphe suivant.

V.B.3 Influence de la puissance de la source sur la formation des MicroStructures Colonnaires

Le paragraphe précédent a montré l'importance de l'énergie des ions, fonction de la tension d'autopolarisation, sur la formation des MSC. Ce paragraphe présente l'influence de la densité ionique sur les MSC en modifiant la puissance de la source (Meziani *et al*, 2001 ; Balkey *et al*, 2001 ; Abada, 2003).



FIG. V.9 – Hauteur caractéristique des MSC en fonction de la puissance de la source pour différents types d'échantillons. -75°C; 11% O_2/SF_6 ; 40 V_{bias} ; 5 Pa; 10 min

Les figures V.9 et V.10 représentent l'évolution des dimensions caractéristiques des MSC en fonction de la puissance injectée dans la source. Ces figures peuvent être segmentées en trois zones.

- La zone 1, où la puissance est nettement inférieure à 1000 W, ne présente pas d'apparition de MSC sur les échantillons gravés en plasma SF_6/O_2 .
- Dans la zone 2, la puissance injectée dans la source est comprise entre 1000 W et 2500 W, et des MSC apparaissent à la surface des échantillons.
- Dans la zone 3, où la puissance est supérieure à 2500 W, les échantillons ne présentent plus de MSC à la surface des échantillons de silicium.

Dans la zone 1, la puissance est trop faible ce qui ne permet pas d'obtenir une vitesse de gravure du silicium très élevée (inférieure à 1 μ m.min⁻¹). Le produit de gravure SiF₄ obtenu ne se redépose donc pas en grande quantité sur le silicium refroidi. Or dans le chapitre III, on a montré que le produit de gravure SiF₄ est important dans la formation de la couche de passivation. De plus, dans ces conditions, l'oxygène se dissocie peu. Le faible redépôt du SiF₄ ajouté à la faible dissociation de l'oxygène empêche la synthèse d'une couche de passivation $SiO_x F_y$ résistante au bombardement ionique. Ainsi à faible puissance, le régime de surpassivation n'est pas obtenu et les MSC ne peuvent se former quels que soient les échantillons étudiés.

Dans la zone 2, l'augmentation de puissance entraîne une augmentation des dimensions caractéristiques des MSC jusqu'à atteindre une surface caractéristique de l'ordre de 2 μ m² et une hauteur caractéristique de 16 μ m. En effet, lorsque la puissance de la source augmente, le flux ionique arrivant à la surface augmente. Ainsi la couche de passivation est de plus en plus facilement percée et n'empêche pas les radicaux fluorés de graver le silicium. De plus, le flux de radicaux fluorés augmente avec la puissance. La vitesse de gravure verticale est plus importante, l'effet ARDE apparaît plus tôt. Pour compenser cet effet, la gravure latérale prend alors le pas sur la gravure verticale : le diamètre des MSC augmente et l'effet ARDE rediminue. La gravure verticale reprend et permet d'obtenir des hauteurs caractéristiques plus importantes. A la fin du temps de procédé, les dimensions caractéristiques des MSC sont alors plus importantes. Ainsi, à 2500 W, les tranchées d'ouverture de 2 μ m ne présentent pas de MSC visibles en fond de tranchée. En effet l'ouverture des tranchées étant inférieure au diamètre caractéristique des MSC, elles n'apparaissent donc pas au fond : la gravure des tranchées de 2 μ m se fait normalement. Les MSC apparaissent seulement à la surface du silicium lorsque celle-ci est plus grande que la dimension caractéristique des MSC.



FIG. V.10 – Surface caractéristique des MSC en fonction de la puissance de la source pour différents types d'échantillons. -75°C; 11% O_2/SF_6 ; 40 V_{bias} ; 5 Pa; 10 min

Dans notre réacteur, pour une puissance élevée (zone 3), la densité ionique est d'autant plus forte que la puissance est importante. Cet effet entraîne alors un flux ionique arrivant à la surface plus important. Cette augmentation de flux ionique se traduit par une destruction de la couche de passivation. Le plasma SF_6/O_2 , à haute puissance, n'est donc pas dans un régime de surpassivation, régime nécessaire pour l'apparition des MSC.

L'influence de la densité ionique dans le régime de formation des MSC a été montrée dans ce paragraphe. Les ions ne sont pas les seuls acteurs dans la formation des MSC, les neutres sont aussi importants. Un paramètre qui permet de jouer sur la densité des neutres et du temps de résidence est la pression qui fera l'objet du prochain paragraphe.

V.B.4 Influence de la pression sur la formation des MicroStructures Colonnaires

Précédemment, l'influence de la puissance de la source sur la formation des MSC a été étudiée . Ce paragraphe va maintenant présenter l'évolution des dimensions caractéristiques des MSC en fonction de la pression du réacteur de gravure.

Dans les figures V.11 et V.12, l'évolution des dimensions caractéristiques est présentée en fonction de la pression établie dans le réacteur. Deux zones apparaissent dans les figures délimitées par une pression d'environ 4 Pa:

- A faible pression (zone 1), les MSC n'apparaissent pas.
- A pression > 4 Pa (zone 2), les MSC apparaissent sur tous les types d'échantillon étudiés. Il existe juste une exception pour les tranchées de 10 μ m aux pressions 9 et 10 Pa où il n'y a pas de formation de MSC.



FIG. V.11 – Hauteur caractéristique des MSC en fonction de la pression pour différents types d'échantillons. -75°C; 11% O₂/SF₆; 1500 W; 40 V_{bias}; 10 min



FIG. V.12 – Surface caractéristique des MSC en fonction de la pression pour différents types d'échantillons. -75°C; 11% O₂/SF₆; 1500 W; 40 V_{bias}; 10 min

Dans la zone 1, une pression faible donne un temps de résidence plus court des gaz dans le réacteur (Tsujimoto *et al*, 1994). Ce temps évite le redépôt des produits de gravure SiF_x sur la surface du silicium refroidi. Or, ces espèces SiF_x réagissent avec les oxygènes radicalaires pour former la couche de passivation. Cette couche de passivation sera donc plus fragile et ne résistera pas au bombardement ionique arrivant à la surface des échantillons : elle est complètement désorbée et la gravure du silicium est uniforme. Les MSC ne peuvent alors pas être obtenues en raison de l'absence de la couche de passivation.

A plus haute pression (zone 2), le temps de résidence des espèces dans le réacteur étant plus long, le redépôt des produits de gravure SiF_x est favorisé sur le silicium refroidi. Ainsi la couche de passivation devient plus résistante ou plus épaisse et elle ne cède que localement aux ions arrivant à la surface pour former des MSC. On remarque aussi que les dimensions caractéristiques des MSC augmentent avec la pression. Ceci s'explique par le fait que la densité de radicaux fluorés arrivant à la surface devient plus importante avec la pression et que la distribution angulaire des ions est plus grande. Il en résulte une vitesse de gravure verticale plus grande, l'effet ARDE apparaît plus rapidement durant le procédé. La gravure verticale qui diminue alors est compensée par la gravure latérale qui augmente.

Les dimensions caractéristiques des MSC dépendent de la pression du procédé. Le temps de résidence et la densité des neutres qui dépendent principalement de la pression modifient le domaine d'apparition des MSC ainsi que ses caractéristiques. Un autre effet n'a pas encore été présenté : le temps d'exposition au plasma de gravure. Les résultats présentant l'évolution des MSC en fonction du temps sont exposés dans la partie suivante.

V.B.5 Influence du temps sur la formation des MicroStructures Colonnaires

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence du temps sur l'évolution des dimensions caractéristiques des MSC. Les résultats présentés sont obtenus en conditions de cryogravure qui permettent d'obtenir des MSC. Les conditions d'apparition des MSC pour l'étude sont : -110°C; 8% O_2/SF_6 ; 1000 W; -20 V_{bias} ; 2,8 Pa.

Les dimensions caractéristiques (hauteur et aire) des MSC sont reportées en fonction de la durée du procédé sur la figure V.13. On observe que les dimensions caractéristiques des MSC augmentent avec la durée du plasma SF_6/O_2 de gravure. Les dimensions caractéristiques augmentent d'abord faiblement jusqu'à la vingtième minute de plasma pour ensuite quintupler pendant les 10 minutes suivantes.



FIG. V.13 – Hauteur et surface caractéristiques des MSC en fonction de la durée du plasma. -110°C; 8% O₂/SF₆; 1000 W; -20 V_{bias}; 2,8 Pa

Dans la figure V.14.a, nous présentons schématiquement le phénomène de formation des MSC au cours du temps. Nous avons schématisé quatre MSC qui se sont formées dans les premières minutes du plasma. Au cours du temps, la vitesse verticale diminue en raison de l'effet ARDE. Le flux de radicaux fluorés arrivant à la surface ne variant pas au cours du temps, la gravure verticale est alors compensée par la gravure latérale des parois des MSC: la vitesse latérale devient plus importante que la gravure latérale.

Suite à l'observation de la figure V.14.b, on remarque que l'aire caractéristique de chaque MSC augmente légèrement. La gravure latérale continue jusqu'à la disparition complète des parois sépa-

rant les MSC entre elles. Les aires des MSC finissent alors par ne former qu'une seule aire qui devient alors cinq fois plus grande.

En effet, si on considère l'aire A d'une MSC seule (voir la figure V.14.d), nous obtenons $R^2 = \frac{A}{\pi}$. Or pour l'aire des quatre MSC regroupées, on peut approximer cette aire S à $S = (4R)^2$. Il en résulte alors pour $S = 16\frac{A}{\pi}$. Le rapport entre S et A est ainsi d'environ 5. Dès que l'aire est quintuplée, nous obtenons alors une "super MicroStructure Colonnaire". La vitesse latérale tombe quasiment à zéro tandis que la vitesse verticale de gravure est augmentée.

Pour revenir à un facteur d'aspect du même ordre de grandeur que dans la figure V.14.a, la profondeur de la MicroStructure Colonnaire de la figure V.14.b augmente pour atteindre une valeur cinq fois plus grande (voir la figure V.14.c) que dans le cas a de la figure V.14.



FIG. V.14 – Schéma de principe de l'évolution des MicroStructures Colonnaires en fonction du temps.

Si des MSC apparaissent à la surface du silicium, leurs dimensions caractéristiques augmentent avec la durée du procédé. Il est envisageable de penser qu'à un instant t donné, les MSC puissent disparaître pour ne laisser qu'un fond très rugueux. Un autre phénomène, les plans cristallins du silicium, influence aussi la formation des MSC. Les données relatives à ce phénomène sont présentées dans le prochain paragraphe.

V.B.6 Influence des plans cristallins du silicium sur la formation des Micro-Structures Colonnaires

Après l'étude de l'évolution des dimensions caractéristiques des MSC en fonction de la durée de procédé, nous allons aborder dans ce paragraphe l'influence des plans cristallins sur le domaine d'apparition des MSC. En effet, en gravure cryogénique, l'effet de la gravure dépendant de l'orientation cristallographique a déjà été évoqué dans différentes articles (Cracium *et al*, 2002 ; de Boer *et al*, 2002 ; Dussart *et al*, 2003). A très basse température, pour un échantillon de silicium (100), une composante de gravure selon l'axe <111> apparaît. Ajoutée à la principale composante de gravure négatifs dans le silicium (100). Pour comprendre l'effet de la composante de gravure selon l'axe <111> , on présente dans la suite de cette section l'influence d'un plasma de surpassivation sur un échantillon de silicium (100) et (111).

Dans les figures V.15 et V.16, nous avons représenté la hauteur et la surface caractéristique en fonction de la puissance dans la source pour deux types d'échantillons de silicium d'orientations cristallines différentes : (100) et (111). On remarque que la hauteur et la surface caractéristique des MSC, quand elles apparaissent, augmentent avec la puissance de la source (voir aussi le paragraphe V.B.3). Il apparaît aussi que le domaine de formation des MSC dans le silicium (111) est plus restreint que pour le silicium (100) : c'est-à-dire, les MSC apparaissent sur le Si(100) entre 1000 W et 2500 W tandis que pour le Si(111), elles apparaissent entre 1000 W et 2000 W. On observe aussi que lors de la formation des MSC dans le silicium, les dimensions caractéristiques des MSC sont semblables pour les deux plans cristallins étudiés.

En étudiant l'effet de la pression sur les deux plans cristallins (100) et (111) (voir les figures V.17 et V.18), on observe que la hauteur et la surface caractéristiques augmentent avec la pression (voir aussi le paragraphe V.B.4) mais aussi que le domaine d'apparition du silicium (111) est plus restreint que celui du silicium (100). De plus, il apparaît, comme pour l'effet de la puissance source, que les dimensions caractéristiques de MSC dans le silicium (111) sont du même ordre de grandeur que pour le silicium (100) quand elles sont formées.

La vitesse de gravure d'un échantillon de Si(111) est plus faible que celle de Si(100) (Blauw, 2004). Ce déficit de vitesse de gravure entraîne un déficit de produits de réaction de gravure. Or dans le chapitre III, il a été vu que les produits de gravure participent à la formation de la couche de passivation. Or cette couche doit être moins épaisse sur les échantillons Si(111) que sur les échantillons de Si(100). D'où un retard d'apparition des MSC dans le cas d'une faible puissance ou d'une faible pression.

Quand la couche existe sur le silicium (111), l'épaisseur de la couche est faible en raison de la faible vitesse de gravure. Elle possède une puissance thermique seuil plus faible que celle du silicium (100). Ainsi à plus haute pression et plus haute puissance, le silicium (111) ne présente plus de MSC tandis que le silicium (100) en possède.

L'étude en fonction de la puissance de la source et de la pression montre l'importance de l'effet CODE dans la formation des MSC à température cryogénique. L'orientation cristalline modifie la



FIG. V.15 – Hauteur caractéristique des MSC en fonction de la puissance de la source pour deux plans cristallins (100) et (111) du silicium. -75°C; 11% O_2/SF_6 ; 40 V_{bias} ; 5 Pa; 10 min



FIG. V.16 – Surface caractéristique des MSC en fonction de la puissance de la source pour deux plans cristallins (100) et (111) du silicium. -75°C; 11% O_2/SF_6 ; 40 V_{bias} ; 5 Pa; 10 min



FIG. V.17 – Hauteur caractéristique des MSC en fonction de la pression pour deux plans cristallins (100) et (111) du silicium. -75°C; 11% O_2/SF_6 ; 1500 W; 40 V_{bias} ; 10 min



FIG. V.18 – Surface caractéristique des MSC en fonction de la pression pour deux plans cristallins (100) et (111) du silicium. -75°C; 11% O_2/SF_6 ; 1500 W; 40 V_{bias} ; 10 min

gravure et la passivation de la surface ce qui entraîne une modification des zones d'apparition des MSC.

V.C Discussion sur les mécanismes d'apparition des MSC dans le procédé de cryogravure

Dans le procédé de cryogravure, la couche de passivation $\operatorname{SiO}_x F_y$ permet de protéger le silicium de la gravure chimique causée par les radicaux fluorés. Dans les conditions normales de gravure, le bombardement ionique, arrivant perpendiculairement à la surface, élimine la couche de passivation ou empêche sa formation. Dans le cas où la protection du silicium par la couche de passivation devient trop efficace vis à vis du bombardement ionique, il y a apparition de MSC à la surface du silicium.

Les différents résultats ont montré que les MSC apparaissent durant un régime de surpassivation. Ce régime est atteint quand la teneur en oxygène dans le plasma est suffisante à une température donnée et lorsque la puissance thermique arrivant (énergie et densité des ions) est faible. Lors de ce régime, la phase de dépôt de la couche de passivation est favorisée par rapport à la désorption de cette couche. Dans le cas d'une gravure anisotrope standard, la couche de passivation est désorbée (ou sa croissance est empêchée) en raison d'un bombardement ionique suffisant. Dans le cas de la formation des MSC, la couche de passivation SiO_xF_y est partiellement désorbée (ou partiellement formée), ce qui entraîne une gravure localisée par les radicaux de fluor. Dans ces régions exposées au flux de radicaux fluorés, la réaction de formation du produit de gravure SiF₄ amène un surplus calorifique. En effet, cette réaction est très exothermique. Ce surplus ainsi que le bombardement ionique toujours présent, empêchent localement la formation de la couche de passivation. Les seules régions qui soient protégées par la couche sont les parois des MSC en raison de l'absence de bombardement ionique. Le régime de surpassivation favorise l'apparition de la couche dans les régions non exposées au bombardement ionique. Ce mécanisme permet d'expliquer la formation de microstructures à fort rapport d'aspect.

Les MSC ne peuvent pas être assimilées à du micromasquage (Bernard *et al*, 2004). En effet, dans le cas du micromasquage, le SiO₂ du masque est pulvérisé par les ions et se redépose sur le silicium. L'oxyde permet alors de protéger localement le silicium et il permet d'obtenir une seule structure colonnaire.

Dans le chapitre III, on a montré l'importance des produits de réaction SiF_x dans la formation de la couche de passivation. De plus, on a montré qu'un plasma SiF_4/O_2 permet de synthétiser une couche de passivation SiO_xF_y résistante. Dans le cas de la formation des MSC, le redépôt des produits de gravure peut participer en renforçant cette couche.

Des observations faites dans le paragraphe V.B.6, on en déduit que les MSC apparaissent plus facilement sur les échantillons Si(100) que sur ceux de Si(111) : c'est l'effet CODE. Dans la figure V.4, à très basse température, l'effet CODE permet d'obtenir des MSC pyramidales. Elles sont obtenues par la préservation des plans Si(111) du silicium. En effet, la vitesse de gravure du Si(111) est plus

faible que celle du Si(100) (Blauw, 2004) et le coefficient de collage initial de l'oxygène est plus fort sur le Si(111) que sur le Si(100) (Engel, 1993). Or le mécanisme de passivation est un mécanisme de surface (voir le chapitre III) : les radicaux SiF_x absorbés à la surface réagissent avec les radicaux oxygènes. La passivation est plus efficace sur les plans Si(111) que dans les plans Si(100) et Si(110). A très basse température, la gravure des plans Si(111) est plus lente que celle des plans Si(001) de l'échantillon. Cette faible vitesse de gravure des plans Si(111) donne au profil des MSC la forme pyramidale que on observe sur les figures V.4.a et b.

V.D Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné une description des MSC obtenues à partir du procédé de cryogravure. Ensuite, nous avons étudié l'apparition de ces MSC en fonction de différents paramètres.

Les expériences ont montré que les MSC dépendent de la température, du rapport de O_2/SF_6 et de la tension d'autopolarisation. Elles ont mis en évidence que la désorption de la couche de passivation n'est pas le résultat d'une pulvérisation physique des ions mais d'un transfert thermique suffisant (P_{seuil}) . Le flux d'énergie incident apporté par le plasma est à l'origine de ce transfert thermique. Les expèriences ont aussi montré que la direction des MSC dépend de la direction des ions.

Il a été montré que les dimensions caractéristiques (hauteur et aire) des MSC augmentent avec la puissance entre 500 W et 2500 W. En-dessous de 500 W, le produit de gravure SiF₄ n'est pas en quantité suffisante pour former la couche de passivation. Et au-dessus de 2500 W, la puissance thermique est trop supérieure à P_{seuil} . Dans le cas d'une pression supérieure à 4 Pa, les dimensions caractéristiques des MSC augmentent avec la pression. En-dessous de 4 Pa, le court temps de résidence limite le redépôt du produit de gravure SiF₄. Nous avons vu aussi l'augmentation des dimensions des MSC au fur et à mesure que la durée de procédé augmente.

Nous avons pu observer l'effet ARDE sur les dimensions caractéristiques des MSC. Quand le FA des MSC augmente, il apparaît alors une diminution de la gravure verticale compensée par une augmentation de la gravure latérale. Cet effet se traduit par une augmentation de l'aire caractéristique, d'où une diminution du FA. La gravure verticale reprend son importance vis-à-vis de la gravure latérale : on a une augmentation de la hauteur caractéristique.

L'importance de l'orientation cristalline des échantillons a été montrée dans la formation des MSC. Nous avons vu que le silicium Si(100) permettait d'obtenir plus facilement des MSC que le silicium (111). Une explication de l'effet CODE a été donnée : la gravure du plan Si(111), étant plus lente que dans le plan Si(100) à très basse température, limite la gravure verticale et est responsable de la forme finale des profils.

Les MicroStructures Colonnaires peuvent avoir différentes applications possibles. Avec la très grande surface développée dans les MSC, du platine ou d'autres matériaux peuvent être déposés pour former un catalyseur à grande surface développée (Andrade *et al*, 2001). De plus, avec le fort pouvoir d'absorbance de la lumière, les MSC peuvent être utilisées dans la technologie des cellules so-

laires pour augmenter leur efficacité (Burgers *et al*, 2000). D'autres applications sont possibles comme des patchs à microaiguilles (Henry *et al*, 1998) ou des capillaires électrochromatiques (Fintschenko and van den Berg, 1998).

Conclusion générale

Pour le micro-usinage 3D du silicium (MEMS, MOEMS, vias...), la technique de la gravure profonde par voie plasma est devenu incontournable. Il est ainsi possible de graver des profondeurs importantes (> 100 μ m) avec des vitesses de gravure intéressantes (> 5 μ m.min⁻¹) en gardant un facteur d'anisotropie proche de 1. Les thèses précédentes (Aachboun, 2000 ; Boufnichel, 2002) ont montré la faisabilité de réaliser des caissons d'isolation par la méthode cryogénique. Cette méthode, *a contrario* de la méthode Bosch, consiste à refroidir le substrat vers -100°C et d'utiliser un unique plasma SF₆/O₂. Ce procédé, sensible aux paramètres (température, rapport des débits des gaz, puissance...), nécessite une compréhension de ses mécanismes physico-chimiques. Ce travail de thèse s'est inscrit dans la compréhension de ces mécanismes mis en jeu dans le procédé de cryogravure.

Dans un premier temps, il a été donné un bref rappel de l'influence d'un mélange SF_6/O_2 , d'une basse température et d'une tension d'autopolarisation dans le procédé de cryogravure. En effet, la valeur et le contrôle de ces trois paramètres sont trois conditions *sine qua non* pour l'obtention de gravures profondes anisotropes.

Des mesures de la phase gazeuse par spectrométrie de masse ont été réalisées pour déterminer les espèces présentes dans le mélange SF_6/O_2 et dans son plasma associé. Après le plasma et durant la remontée en température de l'échantillon, l'évolution des produits de désorption a été suivie par cette même technique d'analyse. On a montré que la principale espèce détectée est l'ion SiF_3^+ (85 uma) qui désorbe entre -70°C et -50°C. Cet ion est le produit de fragmentation du SiF_4 , le produit de gravure.

A partir de ce constat, on a cherché à comprendre le rôle du SiF₄ dans la formation de la couche de passivation. Un protocole d'expériences tests a été mis en place afin de définir les mécanismes de formation de la couche de passivation. Tout d'abord, nous avons commencé par déterminer si le soufre entrait dans la composition de la couche de passivation. Pour cela, la reconstruction de la couche après sa destruction par remontée à température ambiante a été effectuée soit par un plasma SiF₄/O₂ soit par un plasma SO₂/O₂, et a montré que le soufre n'est pas un élément important dans la couche de passivation. Celle-ci est de la forme SiO_xF_y mais dont on connaît ni la stoechiométrie ni la densité.

Afin d'affiner la compréhension du rôle du SiF_4 et de O_2 dans les mécanismes de formation de la couche de passivation, les expériences tests se sont poursuivies en séparant l'action des deux gaz dans l'étape de construction. Il a été ainsi étudié l'action d'une simple physisorption du SiF_4 suivie ou non par un plasma O_2 . Cette étude a continué en utilisant un plasma SiF_4 suivie ou non d'une physisorption de O_2 . Ces expériences ont montré qu'il n'y a pas eu de création de couche de passivation. Les dernières expériences testées avec le SiF₄ ont été un plasma SiF₄ suivi d'un plasma O_2 avec un nombre N d'alternances de ces deux plasmas. Pour N = 1, la couche de passivation ne semblait pas présente à la surface, par contre en augmentant N jusqu'à 10, la couche s'épaississait et résistait à 30 s de plasma SF₆ de gravure isotrope.

Les expériences précédentes utilisaient du SiF_4 exogène dans la formation de la couche de passivation. Afin de créer la couche à partir du SiF_4 endogène, on a utilisé un plasma SF_6 à la place du SiF_4 . Avec 10 alternances d'un plasma SF_6 et d'un plasma O_2 , une fine couche de passivation s'est créée à la surface du silicium refroidie.

Ces différentes expériences tests ont permis d'élucider une partie du mécanisme de formation de la couche de passivation. Ces expériences ont ainsi prouvé l'importance d'utiliser les plasmas SiF_4 ainsi que les plasmas O_2 dans la synthèse de cette couche. Elles ont démontré la nécessité des radicaux SiF_x et des radicaux d'oxygène dans cette synthèse. Elles ont permis de mettre en évidence que les précurseurs SiO_xF_y de la couche sont créés à la surface et non dans le plasma.

Deux mécanismes possibles peuvent être proposés pour expliquer la formation de la couche de passivation en cryogravure SF_6/O_2 :

- Les espèces SiF_x créées dans le plasma à partir du SiF_4 (produit de gravure) se redéposent sur le silicium refroidi. Les radicaux d'oxygène réagissent avec les sites SiF_x pour former la couche de passivation $\operatorname{SiO}_x F_y$.
- Les radicaux de fluor réagissent sur quelques monocouches du silicium refroidi pour former des sites SiF_x . Les sites SiF_x réagissent avec les radicaux d'oxygène pour former une couche de passivation de la forme SiO_xF_y .

Sachant que la couche de passivation n'est présente qu'à basse température, il est nécessaire de pouvoir l'analyser in - situ. Le choix technique de cette analyse s'est porté sur l'ellipsométrie spectroscopique, en raison de sa facilité de mise en oeuvre et d'une capacité de suivi de la couche de passivation durant les plasmas. Cette technique permet théoriquement d'obtenir l'épaisseur, les indices optiques de la couche, la porosité...

De plus, un système de grilles a été mis en place dans la chambre de diffusion du réacteur pour éliminer le bombardement ionique arrivant à la surface de l'échantillon étudié. Les caractérisations électriques, à l'aide de sondes électrostatiques, ont prouvé que le flux d'ions, arrivant à la surface, était éliminé par ce système de grilles.

Des expériences préliminaires ont d'abord montré que :

- la variation de température ne modifie pas les propriétés ellipsométriques du silicium dans la gamme d'étude (+25°C à -100°C);
- un plasma Ar permet la formation d'une couche d'oxyde de silicium à la surface du silicium. La cinétique de croissance de cette couche est favorisée par une basse température ($T = -100^{\circ}C$);
- une physisorption d'espèces sous atmosphère SF_6/O_2 existe quand la température d'une surface du silicium est inférieure à -105°C.

Le second résultat est expliqué par le fait qu'une basse température augmente le temps de résidence des espèces sur la surface ainsi que le coefficient de collage de l'oxygène. Ces deux critères permettent ainsi de favoriser l'activation des espèces oxygène (en impuretés dans la phase gazeuse) avec la surface du silicium par le bombardement ionique.

Le troisième résultat montre la difficulté de déterminer l'épaisseur d et les indices optiques (n, k)du film avec les modèles utilisés (EMA, Lorentz, Tauc-Lorentz). On définit ainsi une différence de chemin optique entre le film et le vide, représentative d'une "**quantité de matière optique**", par la formule $d \times (n-1)$.

Nous avons poursuivi l'étude en utilisant des plasmas de SF_6 , O_2 et SiF_4 .

L'étude a révélé qu'un substrat du silicium traité par un plasma SF_6 à +25°C ou -90°C présente un film dont la différence de chemin optique est similaire (entre 20 et 30 Å) alors que les données ellipsométriques de ce film sont dissemblables.

Dans tous les plasmas - plasma O_2 après le plasma SF_6 , plasma SF_6/O_2 et plasma SiF_4/O_2 , que ce soit avec ou sans flux d'ions, on trouve que la quantité de matière (épaisseur ou "**quantité de matière optique**") est nettement plus importante à température cryogénique qu'à ambiant. En effet, à basse température, comme pour le plasma Argon, le temps de résidence est allongé ainsi que le coefficient de collage de l'oxygène; ceux-ci permettent alors aux radicaux oxygène d'augmenter la probabilité de réaction avec le silicium.

Cette même étude a montré que les films obtenus à basse température perdent de la matière lors de la remontée en température du substrat. Les espèces désorbées ont été étudiées par spectrométrie de masse : aucune molécule SiO_xF_y n'a été détectée. Seules les molécules SiF_4 apparaissent en grande quantité dans la gamme de -80°C à 50°C. Cette forte perte de matière est corrélée par la perte d'épaisseur ou "de **quantité de matière optique**" du film analysé par ellipsométrie spectroscopique.

Dans le réacteur A601E, un plasma SiF₄ avec un substrat refroidi à -79°C a permis le dépôt d'un film qui a été analysé ex - situ par MEB et ellipsométrie spectroscopique. La mesure MEB a ainsi permis de confirmer les données ellipsométriques : les modèles Lorentz et Tauc-Lorentz utilisés au cours de l'étude précédente ont été ainsi validés.

L'étude a révélé qu'une augmentation de puissance (800 W \rightarrow 1200 W) dans le plasma SiF₄/O₂ accroît fortement la vitesse de dépôt, d'où l'intérêt de poursuivre l'étude en variant la puissance de la source.

Le dernier chapitre présente une étude concernant les Microstructures Colonnaires (MSC), défaut du procédé de cryogravure. Ces structures apparaissent noir à l'oeil de l'observateur, d'où sa seconde dénomination : le "Black Silicon". Nous avons cherché à comprendre le mode d'apparition de ces MSC en fonction des différents paramètres tels que la puissance, la température etc.

Les expériences ont montré que l'apparition et les dimensions caractéristiques des MSC dépendent de la température, du rapport de O_2/SF_6 et de la tension d'autopolarisation. Elles ont révélé que la direction des MSC dépend aussi de la direction des ions.

La variation de puissance (500 W \rightarrow 2500 W) augmentent les dimensions caractéristiques (hau-

teur et aire) des MSC. Avec une pression supérieure à 4 Pa, une augmentation des dimensions caractéristiques est observée avec la variation de pression. Nous avons vu aussi l'augmentation des dimensions des MSC au fur et à mesure que la durée de procédé augmente.

Le rôle de l'effet ARDE sur les dimensions caractéristiques des MSC a été observé. En effet, quand le facteur d'aspect (FA) des MSC augmente, l'effet ARDE induit une diminution de la gravure verticale compensée par une augmentation de la gravure latérale. Ce phénomène se traduit par une augmentation de l'aire caractéristique des MSC, d'où une diminution du FA. La gravure verticale reprend alors son importance vis-à-vis de la gravure latérale : on a une augmentation de la hauteur caractéristique.

L'importance de l'orientation cristalline des échantillons a été démontrée dans la formation des MSC. Celle-ci est facilitée dans le silicium Si(100) par rapport au silicium (111), c'est l'effet CODE (Crystallographic Orientation Dependent Etching). Une explication de cet effet a été donnée : la gravure du plan Si(111), à très basse température, limite la gravure verticale et est responsable de la forme finale des profils.

Différentes applications sont possibles pour les MSC. Ces dernières présentent une très grande surface développée, ainsi par un dépôt de platine ou d'autres matériaux, on peut former un catalyseur à grande surface développée (Andrade *et al*, 2001). De plus, pour augmenter l'efficacité des cellules solaires, les MSC peuvent être utilisées en raison de leur fort pouvoir d'absorbance de la lumière (Burgers *et al*, 2000). D'autres applications sont envisageables comme des patchs à microaiguilles (Henry *et al*, 1998) ou des capillaires électrochromatiques (Fintschenko and van den Berg, 1998).

Le but de cette thèse était de comprendre les mécanismes permettant d'obtenir une couche de passivation contrôlée et plus "robuste" durant le procédé de cryogravure. Suite à la mise en évidence du rôle du SiF₄, il est intéressant de continuer l'étude de la formation de film de type SiOF par plasmas SiF₄/O₂ en variant les conditions du plasma (la puissance de la source, la tension d'auto-polarisation, la pression...). Ces films pourront toujours être analysés par ellipsométrie spectroscopique mais un deuxième outil de caractérisation de la surface (FTIR à incidence rasante) doit y être associé pour mieux déterminer les propriétés physiques du film (épaisseur, indices optiques, liaisons chimiques...). Cette étude doit aussi s'accompagner d'une autre plus ambitieuse. En collaboration avec l'Institut des Matériaux de Nantes - Jean Rouxel et le Laboratoire de Physique et Technologie des Plasmas de Palaiseau, dans le cadre du projet OPTIMIST, une analyse XPS *quasi in-situ* est envisagée afin de déterminer la stoechiométrie de la surface traitée par un plasma SF₆/O₂ à basse température. Pour cela, un petit réacteur inductif de type TCP a été mis au point et est en cours de montage sur le bâti de l'IMN. Une canne de transfert polarisable et refroidissable a été montée pour traiter le substrat puis le véhiculer du réacteur vers la chambre d'analyse XPS sans remontée en température. Cette collaboration sera longue et profitable.

L'ensemble de ces travaux a donné lieu à plusieurs publications (Dussart *et al*, 2005 ; Mellhaoui *et al*, 2005) et diverses communications.

Bibliographie

- Aachboun, S.: 2000, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France
- Abada, H.: 2003, Thèse de Doctorat, Université de Paris Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay, France
- Acher, O., Bigan, E., et Drevillon, B.: 1989, Rev. Sci. Instrum. 60, 65
- Andrade, R. F. S., Cajueiro, D. O., et Ferreira, C. S.: 2001, Physica A 295, 323
- Aspnes, D.: 1982, Thin Solid Films 89, 249
- Balkey, M. M., Boivin, R., Kline, J. L., et Scime, E. E.: 2001, Plasma Sources Sci. Technol. 10, 284
- Barone, M. E. et Graves, D. B.: 1995, J. Appl. Phys. 78, 6604
- Bartha, J. W., Greschner, J., Puech, M., et Maquin, P.: 1995, Microelectronic Engineering 27, 453
- Bernard, M., Deneuville, A., Ortega, L., Ayadi, K., et Muret, P.: 2004, Diamond and related materials 13, 287
- Blauw, M. A.: 2004, Thèse de Doctorat, Delft University of Technology, NL
- Blauw, M. A., Zijlstra, T., et van der Drift, E.: 2000, J. Vac. Sci. Techno. B 18, 3453
- Boufnichel, M.: 2002, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France
- Boufnichel, M., Lefaucheux, P., Aachboun, S., Dussart, R., et Ranson, P.: 2005, Microelectronic Engineering 77, 327
- Bruggeman, D. A. G.: 1935, Ann. Phys. (Leipzig) 24, 665
- Bruneau, G.: 2003, Rapport de stage de fin d'étude d'ingénieur., Polytech'Orléans
- Bruno, G., Capezzuti, P., et Cicala, G.: 1991, J. Appl. Phys 69, 7256
- Burgers, A. R., Bultman, J. H., Beneking, C., Nositschka, W. A., Voigt, O., et Kurz, H.: 2000, Silicon solar cells textured by reactive ion etching with natural lithography, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference
- Cakmak, B. et White, I. H.: 2001, Semicond. Sci. Technol. 16 No11, 930
- Cardinaud, C., Peignon, M.-C., et Tessier, P.-Y.: 2000, Applied Surface Science 164, 72
- Coburn, J. W.: 2002, *Plasma etching and reactive ion etching: the fundamentals and applications*, Annual International Course Program on Semiconductor Technology; CEI-Europe
- Coburn, J. W. et Winters, H.: 1979a, J. Vac. Sci. Technol. 16, 391
- Coburn, J. W. et Winters, H.: 1989, Appl. Phys. Lett 55, 2730
- Coburn, J. W. et Winters, H. F.: 1979b, J. Appl. Phys. 50, 3189

Cracium, G., Blauw, M. A., van der Drift, E., Sarro, P. M., et French, P. J.: 2002, J. Micromech. Microeng 12, 390

Dabrowski, J. et Müssig, H.-J.: 2000, Silicon surfaces and formation of interfaces, World Scientific

d'Agostino, R. et Flamm, D. L.: 1981, J. Appl. Phys 52, 162

de Boer, M. J., Gardeniers, J. E., Jansen, H., Smulders, E., Gilde, M. J., Roelofs, G., Sasserath, J. N., et Elwenspoek, M.: 2002, J. Microelectromechanical Systems 11, 385

de Hoffmann, E., Charette, J., et Stroobant, V.: 1999, Spectrométrie de masse, 2éme édition, Dunod

- Delcroix, J.-P. et Bers, A.: 1994, Physiques des plasmas 1, CNRS Editions
- D'Emic, C. P., Chan, K. K., et Blum, J.: 1992, J. Vac. Soc. Technol. B 10, 1105
- Donnelly, V. M. et Flamm, D. L.: 1980, J. Appl. Phys. 51, 5273
- Drevillon, B., Perrin, J., Marbot, R., Violet, A., et Dalby, J. L.: 1982, Rev. Sci. Instrum. 53, 969
- Dussart, R., Boufnichel, M., Marcos, G., Lefaucheux, P., Basillais, A., Benoit, R., Tillocher, T., Mellhaoui, X., Estrad-Szwarckopf, H., et Ranson, P.: 2004, J. Micromech. Microeng 14, 190
- Dussart, R., Mellhaoui, X., Basillais, A., Lefaucheux, P., Tillocher, T., Boufnichel, M., Marcos, G., et Ranson, P.: 2003, *Deep silicon etching by cryogenic process applied to via drilling*, ISPC 16
- Dussart, R., X.Mellhaoui, Tillocher, T., Lefaucheux, P., Volatier, M., Socquet-Clerc, C., Brault, P., et Ranson, P.: 2005, J. Phys. D: Appl. Phys **38**, 3395
- Engel, T.: 1993, Surface Science Reports 18, 93
- Fintschenko, Y. et van den Berg, A.: 1998, Journal of Chromatography A 819, 3
- G. E. Jellison, J. et Modine, F. A.: 1996a, Appl. Phys. Lett. 69, 2137
- G. E. Jellison, J. et Modine, F. A.: 1996b, Appl. Phys. Lett. 69, 371
- Garnett, J. C. M.: 1904, Philo. Trans. R. Soc. London A 203, 385
- Gupta, P., Mak, C. H., Coon, P. A., et George, S. M.: 1989, Phys. Rev. B. 40, 7739
- Han, S. M. et Aydil, E. S.: 1997, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 2893
- Henry, S., Allister, D. V. M., Allen, M. G., et Prausnitz, M. R.: 1998, J. of Pharm. Sci. 87, 922
- Jansen, H., de Boer, M., Wensink, H., Kloeck, B., et Elwenspoek, M.: 1997a, Microelectronic Journal 32, 769
- Jansen, H., de Boer, M., Wiegerink, R., Tas, N., Smulders, E., Neagu, C., et Elwenspoek, M.: 1997b, Microelectronic Engineering 35, 45
- Kiihamäki, J.: 2000, J. Vac. Sci. Technol. A 18, 1385
- Kittel, C.: 1998, Physique de l'état solide, 7éme édition, Dunod
- Laframboise, J. G.: 1966, Theory of spherical and cylindrical langmuir probes in a collisionless, mawwellian plasma at rest, Ultas Report No 100
- Lefaucheux, P.: 2004, Technologie des réacteurs à plasmas : Plasmas inductifs et capacitifs en basse pression, Plasmas froids; Publications de l'Université de Saint-Etienne Jean Monnet
- Lieberman, M. A. et Lichtenberg, A. J.: 1994, Principles of discharges and materials processing, New York: Wiley

Marcos, G.: 2002, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France

- Mellhaoui, X., Dussart, R., Tillocher, T., Lefaucheux, P., Ranson, P., Boufnichel, M., et Overzet, L. J.: 2005, J. Appl. Phys. 98, 104901
- Meziani, T., Colpo, P., et Rossi, F.: 2001, Plasma Sources Sci. Technol. 10, 276
- Mogab, C. J., Adams, A. C., et Flamm, D. L.: 1978, J. Appl. Phys. 49, 3796
- Moore, G. E.: 1965, Electronics **38**
- NIST: 2005, National Institute of Standards and Technology, http://www.nist.gov/
- Oehrlein, G. S.: 1993, J. Vac. Sci. Technol. A 11, 34
- Palik, E. D.: 1985, Handbook of optical constants of solids., Academic Press, New York
- Press, W. G., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., et Flannery, B. P.: 1992a, Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing Second Edition, Cambridge University Press
- Press, W. G., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., et Flannery, B. P.: 1992b, Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing Second Edition, Cambridge University Press
- Puech, M. et Maquin, P.: 1996, Applied Surface Science 100/101, 579
- Royer, J., Tessier, P. Y., Grolleau, B., et Turban, G.: 1996, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 234
- Ryan, K. R. et Plumb, I. C.: 1988a, Plasma Chemistry and Plasma Processing 8, 281
- Ryan, K. R. et Plumb, I. C.: 1988b, Plasma Chemistry and Plasma Processing 8, 263
- Sadeghi, N., Debontride, H., Turban, G., et Peignon, M. C.: 1990, Plasma Chemistry and Plasma Processing 10, 553
- Tachi, S., Tsujimoto, K., Arai, S., et Kure, T.: 1991, J. Vac. Sci. Tecnol. A 9(3), 796
- Tachi, S., Tsujimoto, K., et Okudaira, S.: 1988, Appl. Phys. Lett. 52, 616
- Tsujimoto, K., Kumihashi, T., Kofuji, N., et Tachi, S.: 1994, J. Vac. Sci. Technol. A. 12, 1209
- Tsujimoto, K., Okudaira, S., et Tachi, S.: 1991, Jpn. J. Appl. Phys 30, 3319
- Wells, T., El-Gomati, M. M., et Wood, J.: 1997, J. Vac. Sci. Techno. B 15, 434
- Williams, K. L. et Fisher, E. R.: 2003, J. Vac. Sci. Technol. A 21, 1024
- Winters, H. F.: 1978, J. Appl. Phys. 49, 5165
- Yarmoff, J. A. et McFeely, F. R.: 1987, Surface Science 184, 389
- Zhang, J. et Fisher, E. R.: 2004, J. Appl. Phys. 96, 1094
- Zijlstra, T., der Drift, E. V., de Dood, M. J. A., et Polman, A.: 1999, J. Vac. Sci. Technol. B 17, 2734

ARDE	Aspect Ratio Dependent Etching
CAIBE	Chemically Assisted Ion Beam Etching
CODE	Crystallographic Orientation Dependent Etching
CZ	méthode de croissance de Czochralski (tirage des lingots Si monocristallin)
dco	différence de chemin optique
ECR	Electron-Cyclotron Resonance
EGS	Electronic Grade Silicon
EMA	Effective Medium Approximation
FA	Facteur d'Aspect
FZ	Zone Fondue
GREMI	Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés
ICP	Inductively Coupled Plasma
IBE	Ion Beam Etching
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEMS	Micro-Electro-Mechanical-Systems
MES	Multiplieur d'Electrons Secondaires
MGS	Metallurgical Grade Silicon
MID	Multi Ion Detection
MOEMS	Micro-Opto-Electro-Mechanical-Systems
MOS	Métal-Oxyde-Semi-conducteur
MSC	MicroStructures Colonnaires
PID	Proportional, Integral, Derivative
PSC	Porte-Substrat Cryogénique
\mathbf{RF}	Radio Fréquence
RIBE	Reactive Ion Beam Etching
RIE	Reactive Ion Etching
SI	Système International
SOI	Silicium sur Isolant
uma	unité de masse atomique
UV	Ultra-Violet
XPS	X-Ray Photo-electron Spectroscopic

А	degré d'anisotropie
χ^2	incertitude du modèle ellipsométrique
D	profondeur gravée (μ m)
dco	différence de chemin optique entre le film et le vide (Å)
е	charge élémentaire de l'électron $(1, 6.10^{-19} \text{ C})$
E_0	énergie maximum de la bande de valence (eV)
E_{g}	énergie de la bande interdite (eV)
E_i	énergie du flux d'ions
E_{rec}	énergie de recombinaison des ions à la surface
ε_0	permittivité du vide $(\frac{1}{36\pi \cdot 10^9} F.m^{-1})$
ε_{∞}	constante diélectrique optique
ε_S	constante diélectrique statique
Γ_0	paramètre d'amortissement
Γ_i	flux ionique
\mathbf{I}_c et $\mathbf{I}s$	intensités ellipsométriques
I_i	flux de Bohm
k	coefficient d'extinction
k_B	constante de Boltzmann, k _B = 1,38.10 ⁻²³ J.K ⁻¹
m_e	masse de l'électron au repos (9,1.10 ⁻³¹ kg)
m_i	masse de l'ion (kg)
n	indice optique
n_e	densité électronique (cm^{-3})
\mathbf{n}_i	densité ionique (cm^{-3})
N_n	densité des neutres (cm^{-3})
0	ouverture du masque (μm)
ω_p	fréquence plasma
ω_t	fréquence de résonance
р	pression (Pa)
ϕ	diamètre (m)
Ψ et Δ	angles ellispométriques (°)
\mathbf{P}_{seuil}	puissance seuil caractérisée par le début d'apparition des MSC
$\mathbf{P}_t h$	puissance thermique
α	degré d'ionisation
λ_D	longueur de Debye (m)
S	sélectivité de gravure

ANNEXES

J. Micromech. Microeng. 14 (2004) 190-196

PII: S0960-1317(04)66272-3

Passivation mechanisms in cryogenic SF₆/O₂ etching process

R Dussart¹, M Boufnichel², G Marcos¹, P Lefaucheux¹, A Basillais¹, R Benoit³, T Tillocher¹, X Mellhaoui¹, H Estrade-Szwarckopf³ and P Ranson¹

¹ GREMI/ESPEO UMR 6606, 14 rue d'Issoudun, BP 6744, 45067 Orleans cedex 2, France
 ² STMicroelectronics, 16 rue Pierre et Marie Curie, BP 7155, 37071 Tours cedex 2, France
 ³ CRMD UMR 6619, 1B rue de Ferollerie, 45071 Orleans cedex 2, France

Received 17 July 2003, in final form 27 August 2003 Published 15 October 2003 Online at stacks.iop.org/JMM/14/190 (DOI: 10.1088/0960-1317/14/2/004)

Abstract

Passivation mechanisms of Si trenches involved in SF₆/O₂ cryogenic plasma etching were investigated in order to better control the process and avoid defects. Trench sidewalls and profiles were *ex situ* characterized geometrically by SEM and chemically by spatially resolved XPS experiments. These measurements reveal that the passivating layer is removed during the increase of the wafer chuck temperature leading to a very clean surface of the sidewalls after processing. Nearly no SiO₂ formation on the sidewalls was observed after the very low temperature etching (-100 °C). A two-step process was defined to rebuild the passivating layer after its destruction and continue the trench etching. The necessary conditions for properly rebuilding the passivating layer give precious information about its chemical composition. These experiments clearly show that sulfur is not a necessary element to form an efficient passivating layer.

1. Introduction

Plasma processes have been commonly utilized for the elaboration of integrated components in microelectronics and for MEMS and MOEMS fabrication (see, for example, [1–5]). Among these processes, dry etching by plasma is sometimes performed in several steps of the fabrication and for different etching conditions. Such an elaboration method requires perfectly well-controlled processes in terms of reproducibility, trench roughness and slope, aspect ratio, selectivity, etch rate and minimum of defects. This perfect control is increasingly crucial due to miniaturization of integrated circuits.

Deep silicon dry etching can be achieved by different processes. The Bosch process, which is intensively studied and used for industrial production and especially for MEMS fabrication [4, 6], operates at ambient temperature [7]. It consists of alternative steps of etching (e.g. with SF₆ plasma) and deposition (e.g. with C_4F_8 polymerizing plasma). In this process, a passivating layer is obtained on the sidewalls during the deposition step. The passivating layer deposited on the bottom of the trench is sputtered during the etching step by

incident ions accelerated in the plasma sheath. Even if it is currently used, some particular characteristics due to the Bosch process itself (scalloping, deposition on the reactor walls, long dead times necessary for gas changes, etc) can appear as a drawback for some component elaboration. When such drawbacks have to be avoided, the so-called cryogenic etching process can be a good alternative, if it is perfectly controlled.

At GREMI laboratory, the cryogenic etching process is investigated. This process requires a low chuck temperature of about -100 °C to form a passivating layer on the sidewalls while silicon is etched on the trench bottom. The plasma is composed of a SF₆/O₂ mixture. Cryogenic etching was first studied by Tachi *et al* in 1988 [8] and then by other teams (see, for example, [9, 10]). Surface analysis by quasi *in situ* x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiments was performed on Si wafers in a pure SF₆ low temperature etching process by Tessier *et al* [11]. However, to our knowledge, in the SF₆/O₂ mixture cryogenic etching process, nothing was published about the composition of the passivating layer, which is usually symbolized by SiO_xF_y (siliconoxyfluoride) [12, 13].



Figure 1. (a) SEM photograph of a 10 μ m wide etched trench. (b) Front schematic view of the sidewall after cleavage for XPS analysis. A, B and C circles indicate the surface of XPS analysis.

The formation of the passivating layer depends on many parameters (oxygen concentration, ion impact, local temperature, etc) [14]. Trench slopes can be adjusted by changing the wafer temperature [14], which could be of interest for designing special MEMS. A high etch rate (ER > 5 μ m min⁻¹ for a 5 μ m aperture trench) and a very large selectivity Si:SiO₂ (\geq 1000) were obtained using this process [15, 16]. However, the passivating layer seems to be much more fragile than in the Bosch process. One has to find a good working point not only to permanently keep a strong sidewall passivation, but also to avoid the black silicon formation. Black silicon apparition using the cryogenic process was studied by Jansen et al [13, 14]. They mentioned that black silicon appears in some regions corresponding to a special range of oxygen content and wafer temperature. They also noted that the best etching rates and profiles were obtained with a set of parameters close to the black silicon region. Consequent to this result, they defined the so-called black silicon method to optimize and control deep silicon etching [13, 14].

This paper deals with passivating mechanisms involved in SF₆/O₂ cryogenic etching process characterized by ex situ spatially resolved XPS of the trench sidewalls. This surface analysis method gives information on the elemental composition of the outermost atomic layers of a solid. It is non-destructive, very sensitive and very reliable. The cleavage of the wafer and the transfer to the XPS instrument were carried out by keeping the wafer under controlled pure nitrogen atmosphere, minimizing oxygen and water contamination. A previous study of the reaction layer formed during the SF_6/O_2 cryogenic process has already been performed by Blauw et al by ex situ XPS measurements [17], but the analysis was made on a wafer without a mask. The authors mentioned that the reaction layer may have changed when the sample warmed up to ambient temperature [17]. Consequent to this observation and to our XPS results, we studied the passivating layer evolution as a function of wafer temperature and plasma composition by observing the evolution of trench profiles by SEM.

2. Experimental arrangements

The reactor used for the etching process is an ICP Alcatel 601 E, which is described elsewhere [16]. 400 μ m thick ntype Si wafers were used for the experiment with a 1 μ m thick SiO₂ mask. An SEM picture of a 10 μ m wide trench etched using the cryogenic process is shown in figure 1. Before processing, the chuck was cooled by liquid nitrogen down to -110 °C. A good and homogeneous thermal contact between the wafer and the chuck is obtained by injecting a 10 mbar He pressure. The wafer temperature is selected and maintained by ohmic heating of resistances located inside the chuck. The gas mixture is composed of SF₆ and O₂ (O₂ flow/SF₆ flow < 10%). The total pressure of operation is about 3 Pa. The maximum gas flow for SF₆ is 1000 sccm and 100 sccm for O₂. The plasma source power is about 1000 W and the chuck is independently negatively biased.

After being processed (10 min), the trench was cleaved along its length using a cleavage machine equipped with a binocular system which allows cutting the wafer with accuracy. Cleavage and transportation of the wafer were performed under pure nitrogen gas in order to avoid contact with oxygen and water vapor which could alter the surface composition. After cleavage, the sample was transported under pure nitrogen atmosphere into the XPS VG Scientific chamber (ESCALAB 250) for analysis. The sidewall exposed to the x-ray beam is represented on the right-hand side of figure 1. A and B regions are the probed zones corresponding to the etched part of the wafer (20 μ m analysis area). The analysis could be done at grazing angle β in order to increase the surface sensitivity.

3. Sidewall surface analysis by XPS

As shown in figure 1, several zones (A, B, C) of 20 μ m diameter of the trench edge were analyzed by ESCA after plasma processing from XPS peak intensities after cross section corrections. Table 1 gives the element abundance



Figure 2. (*a*) Wide scan XPS spectrum of the A zone just after the etching process. The inset shows the Si 2p part of the spectrum. (*b*) Si 2p level x-ray photoelectron spectrum of the A zone after 15 days in contact with ambient air (native oxide).

Table 1. Results from *ex situ* XPS obtained on the same sample at three different positions: A, A' and B on the etched region (sidewall) (see figure 1), C on the non-etched region (cleaved Si).

		Ratio (±0.01)			
Peaks	Peak center (eV)	А	A'	В	С
F/ <u>Si</u> –Si ratio	F 1s—688	0.02	0.05	0.02	0.01
O/Si–Si ratio	O 1s—533.5	0.13	0.30	0.15	0.14
C/Si-Si ratio	C 1s—285.3	0.11	0.31	0.15	0.11
<u>Si–O/Si</u> –Si ratio	Si 2p—103.7	0.03	0.17	0.03	0.03

 Table 2. Results from ex situ XPS on a Si etched sample exposed to ambient air for 15 days (native oxide—see figure 4 for the spectrum).

Peaks	Peak center (eV)	Ratio (±0.01) (native oxide)
O/Si–Si ratio	O 1s—533.5	0.33
C/Si–Si ratio	C 1s-285.3	0.41
<u>Si</u> –O/ <u>Si</u> –Si ratio	Si 2p—103.7	0.14

relative to <u>Si</u>–Si obtained at the three different locations of the trench sidewall. The first two analyses were performed on the etched region at 20 μ m and 40 μ m below the mask (zones A and B, respectively in figure 1). Another analysis was made on the non-etched region of the trench edge (called C, in figure 1). A' corresponds to the test made at the A position with an electron take-off angle of 60°. The plasmon was not taken into account in this quantification.

A wide scan x-ray photoelectron spectrum of the A analysis (etched part) is shown in figure 2(a). F, O, C and Si are the only XPS peaks appearing clearly in the spectrum. A small Ni peak can also be observed in the spectrum. It comes from stainless steel pieces located in the reactor and in contact with the plasma during the etching. In the inset of figure 2(a), the silicon peak of the wide scan is detailed, which shows a very small intensity of the Si–O peak at 103.3 eV binding energy. After this first experiment, the sample was left in ambient air and analyzed again by XPS at about the same A position. The spectrum is shown in figure 2(b) and quantitative results are given in table 2. The spectrum is characterized by a higher <u>Si</u>–O peak, which corresponds to the native oxide layer (oxidation by the ambient air at room temperature [18]).

In table 1, we can observe that the F concentration is weak on the surface $(F/\underline{Si}-Si = 0.02 \pm 0.01)$, but it should be noted that some residual F traces $(F/\underline{Si}-Si = 0.01 \pm 0.01)$ were also identified in the non-etched part, which was not in contact with the plasma. Some carbon contamination is also observed on the surface. The intensity of the <u>Si</u>-O peak at

103.3 eV binding energy is weak (Si–O/Si–Si ~ 0.03 ± 0.01). These experiments were repeated several times with different processed wafers and are quite reproducible. If we compare the Si–O peak from native oxide with the one from the sample after treatment and cleavage under nitrogen (see table 2), we can conclude that the silicon oxide thickness of the treated sample is much smaller than the native oxide thickness (~2 nm) [18]. Moreover, we see in the non-etched part C (table 1) that the Si–O binding energy signal is about the same as that observed in the etched part. Hence, the small quantity of silicon oxide might have been obtained after processing, during cleavage and transportation steps, in spite of the atmosphere control composed of pure nitrogen with an oxygen concentration maintained below 0.1%.

This experiment shows that nearly no SiO_2 formation on the trench sidewalls occurs during plasma processing. The passivating layer involved in the process is not composed of SiO_2 . Moreover, this passivating layer disappears when the wafer warms up or after venting since we do not observe any element present in the plasma on the trench sidewalls.

The experiment with a 60° electron take-off angle (A') shows that O, C and F elements are mainly concentrated in low amounts on the top surface (table 1). The thickness of the residual layer composed of these species is of the order of one monolayer thickness.

We checked that a SiO_2 layer as thin as the native oxide could not be efficient in protecting the trench sidewall from etching during processing. It proves that the passivating layer disappears after processing, which provides very clean trench sidewalls. The next section is dedicated to the passivating layer formation and destruction.


Figure 3. (*a*) Edge of the trench profile obtained in the standard working point (STD: 10 min etching, $-110 \degree C$, $O_2/SF_6 \sim 7\%$, no bowing, weak undercut). (*b*) Profile after 13 min of STD etching (standard conditions). The dotted line represents the profile obtained after the 10 min etching process.



Figure 4. (*a*) Profile after 10 min of STD etching + warming up to 30 °C (30 min thermalization) + 3 min of STD etching at 30 °C. (*b*) Profile after 10 min of STD etching + warming up to 30 °C (30 min thermalization) + cooling down to -110 °C + 3 min of STD etching at -110 °C.

4. Evolution of the passivating layer as a function of the wafer temperature

To investigate the passivating layer modifications during wafer warming, a series of experiments starting with the same standard conditions were carried out. Trench profiles were obtained by SEM measurements. From these experiments and the corresponding pictures, some properties of the passivating layer can be inferred.

In figure 3(*a*), the edge of a 4 μ m wide trench profile obtained from SEM measurements is shown. The original picture is given close to the profile. The scale is given in the lower left part of figure 3(*a*). The first profile (figure 3(*a*)) corresponds to a 10 min etching process under standard conditions (the so-called STD: pressure ~3 Pa, O₂/SF₆ ~ 7%, -110 °C, source power: 1000 W, constant bias). On the lefthand side of figure 3(*a*) and figures 4–8, the flow and substrate temperature evolutions are given versus time. The trench profile of figure 3(*a*) is quite reproducible and is a reference for the next experiments. Its edge is shown as a dotted line in the other figures for comparison. The trench slope becomes slightly negative in the second part of the trench. Some crystal orientation dependent etching effect is also obtained in the bottom of the trench. This effect was previously observed [17,

19, 20] and appears at very low temperature of the substrate holder (<-110 °C in our experimental conditions). The profile of figure 3(*b*) was obtained after a 13 min etching process under the same standard conditions as in figure 3(*a*). We see the difference of depth due to the additional 3 min of the process. The trench seems to expand a little more at the trench bottom with a more pronounced negative slope. It should be noted that the upper part of the trench fits perfectly with the 10 min process (the dotted line in figure 3(*b*)), which shows the very good reproducibility of the etching process.

For figure 4(a), we first started with the 10 min STD process, then we warmed the wafer up to 30 °C and a 3 min etching process (standard conditions) was performed at 30 °C. As is clearly observed, the profile is destroyed and etching becomes isotropic. This experiment clearly shows that the passivating layer did not protect efficiently the structure from lateral etching when the wafer is warmed up to ambient temperature. Either the passivation layer was destroyed during the warming step or the reactions not effective at low temperature become more effective at room temperature. We can note that isotropic etching is more pronounced just below the mask where the F concentration should be higher than in the trench bottom.

In the experiment corresponding to figure 4(b), the 10 min STD process was also followed by a 30 min long warming step



Figure 5. Passivation layer reconstruction: (*a*) Profile after 10 min of STD etching + warming up to 30 °C (30 min thermalization) + cooling down to -110 °C + 30 s pure O₂ plasma + 3 min of STD etching at -110 °C. (*b*) Profile after 10 min of STD etching + warming up to 30 °C (30 min thermalization) + cooling down to -110 °C + a linear increase of the SF₆ flow during 1 min, up to the standard conditions of etching + 3 min of STD etching at -110 °C. (*c*) Profile after 10 min of STD etching at -100 °C. (30 min thermalization) + cooling down to -110 °C. (*c*) Profile after 10 min of STD etching + warming up to 30 °C (30 min thermalization) + cooling down to -110 °C + 30 s with O₂/SF₆ equal to 65% (overpassivating regime) + 3 min of STD etching at -110 °C. (*d*) Profile after 10 min of STD etching at -110 °C. (*d*) Profile after 10 min of STD etching at -110 °C. (*d*) Profile after 10 min of STD etching at -110 °C. (*d*) Profile after 10 min of STD etching at -110 °C. (*d*) Profile after 10 min of STD etching at -110 °C. (*d*) Profile after 10 min of STD etching at -110 °C. (*d*) Profile after 10 min of STD etching at -110 °C. (*d*) Profile after 10 min of STD etching at -110 °C. (*d*) Profile after 10 min of STD etching at -110 °C. (*d*) Profile after 10 min of STD etching at -110 °C. (*d*) Profile after 10 min of STD etching at -110 °C.

(30 °C). But then, the wafer was cooled down to -110 °C (for 10 min) and the etching process under standard conditions operated for 3 min. We see by comparing the experiments in figures 3(b) and 4(b) that the profile is significantly altered by the warming step. This is conclusive about the destruction of the passivating layer during the warming step. This also explains why we observed only a very small quantity of its components by ex situ XPS experiments. Two important defects appear. First, under the mask, we can observe a directional defect in both sides of the trench (around 40° between the defect direction and the mask), which might be due to ion bombardment. Indeed, the sputtering coefficient of silicon by F⁺ ions varies with the incident angle. Some simulations showed that this effect can induce a preferential etching direction [21]. Below, around the middle of the trench, another type of defect is obtained, which is also quite reproducible. This defect is not directional, but appears only on one side of the trench. The etching mechanism seems to be very significant where the passivating layer is removed (and not rebuilt) in the trench. It becomes a kind of trap for fluorine radicals. The adsorption coefficient of fluorine is very low on

the passivation layer itself, but it becomes quite high (~ 0.1) on silicon [21]. To be rebuilt, the passivation layer needs a low temperature as seen before. But reactions between silicon and fluorine are exothermic and exchange energy very locally on the surface. This phenomenon might stop the passivation layer reformation. So, on the still passivated side of the trench, the fluorine radicals are reflected since the adsorption coefficient is very weak until they hit either the trench bottom or the other side of the trench where the passivation layer was broken and where etching started. In this particular zone, the passivating layer cannot be rebuilt easily due to the exothermic reactions. So a self-sustained mechanism could occur: trap of fluorine, exchanging energy by reaction with silicon and blocking the mechanism of passivation layer reconstruction.

This last experiment proves that the passivating layer cannot be rebuilt immediately by the standard etching process. The fluorine concentration seems too high to properly rebuild the passivation layer. We inserted another step to rebuild the passivating layer after its destruction during the warming-up step.



Figure 6. (*a*) Profile after 10 min of STD etching + warming up to 30 °C (30 min thermalization) + cooling down to -110 °C + 30 s plasma with O₂/SiF₄ = 65% + 3 min of STD etching at -110 °C. (*b*) Profile after 10 min of STD etching + warming up to 30 °C (30 min thermalization) + cooling down to -110 °C + 30 s plasma with O₂/SO₂ equal to 65% + 3 min of STD etching at -110 °C.

5. Passivating layer reconstruction after destruction

This section is dedicated to the passivating layer reconstruction after its destruction due to the warming step as seen in section 4.

The next experiment was performed with a step at -110 °C with an O₂ flow (without plasma) for 2 min just after the second cooling step. The aim of this test was to define the contribution of molecular oxygen in the passivation layer formation, but we obtained the same profile as in the previous experiment. We concluded that molecular oxygen is not the main contributor for the passivation layer formation.

Figure 5(a) gives the results obtained with an oxygen plasma process step inserted between the re-cooling step and the additional 3 min standard etching process. The oxygen plasma was created keeping the wafer at low temperature for 30 s. We see in the figure that the passivating layer was partially rebuilt: only a part below the mask was destroyed during the 3 min etching process. This experiment shows that atomic oxygen is necessary to form the passivating layer, but it is not sufficient to totally reconstruct it.

Finally, the passivating layer could be completely rebuilt by injecting SF₆ in low concentration with oxygen in the plasma after the recooling step (figures 5(b) and (c)). In figure 5(b), SF₆ was linearly increased up to STD process conditions for 1 min whereas in figure 5(c), SF₆ flow was maintained constant during the reconstruction step for 30 s. This experiment shows that fluorine and/or sulfur are/is necessary to properly rebuild the passivating layer. One can easily see in the profiles the parts corresponding to the 3 min additional etching process. In figure 5(d) the profile obtained in almost the same conditions as in figure 5(c) is represented, except that the SF₆ flow was reduced by a factor of 2 during the 'rebuild' step. As seen in this figure, in that case, the SF₆ content is not sufficient to completely reform an efficient passivating layer.

It is noteworthy how the edge of the profile of figure 3(a) (dotted line), which corresponds to the first step of the last experiments, fits perfectly to the first part of figures 5(a)-(d). This shows that cryogenic process is quite reproducible.

In summary, the passivation layer needs not only oxygen, but also SF_6 in sufficient concentration to be rebuilt properly. In the next section we investigate the role of sulfur in the passivation layer reconstruction.

6. The role of sulfur in the passivating layer

In [11], the authors mention that SF₃ and SF₄ species can be adsorbed on silicon under pure SF₆ plasma at low temperature. They can be desorbed by low energy ion bombardment. We performed some particular experiments to investigate the role of sulfur in the passivation layer formation. In figure 6(a), the overpassivating step used in the previous experiments to rebuild the passivation layer was modified. SiF₄ gas was used instead of SF₆ to form the passivation layer. A 30 s long SiF₄ plasma step was inserted between the recooling step at -110 °C and the 3 min etching process under STD conditions. As is clear, the passivation layer could be perfectly rebuilt without the presence of sulfur. This experiment shows that the main element to make a good passivation layer at low temperature is fluorine and not sulfur.

Finally, a last experiment was performed by using SO_2 gas during the overpassivating step. As seen in figure 6(*b*), the profile obtained looks like that of figure 5(*a*). It confirms that the most important elements in the elaboration of the passivating layer are silicon, fluorine and oxygen, but not sulfur.

7. Conclusion and perspectives

Passivating mechanisms involved in SF₆/O₂ cryogenic Si etching were investigated by ex situ XPS and SEM characterizations. The XPS analysis has shown that nearly no oxidation occurs during the process and that the passivating layer is removed when the wafer is warmed to the ambient temperature. After the process, trench sidewalls are very clean (weak contamination of F and C). A series of experiments were carried out to understand the passivating layer evolution during the wafer warming step and after vent, and its composition. The fact that the passivating layer is completely removed when the wafer temperature is reset to +30 °C was confirmed by such an experiment. The passivating layer cannot be properly rebuilt by pure oxygen plasma. Some additional SF₆ should be injected with oxygen to a 30 s duration plasma to recreate it completely $(O_2/SF_6$ ratio of about 90%). This result is of interest for multi-step processes when etching must be started with a preliminary etched trench profile. SiF4 can also be used to form an efficient passivating layer. We showed that sulfur is not necessary to properly rebuild the passivation layer. The SiO₂ material of the mask does not seem to have an influence on the obtained profile defects. Some experiments were previously performed with other materials [22] and give the same results concerning defects.

In future, *in situ* surface analysis will be performed (e.g. *in situ* spectroscopic ellipsometry, *in situ* XPS analysis) to identify precisely the species adsorbed on the trench sidewalls at low temperature. Monte Carlo simulation of the cryogenic etching is in progress [23] and will help in the comprehension and validation of the mechanisms.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge Pascal Brault and Anne-Lise Thomann for helpful discussions. We also acknowledge Julien Steelandt and Romain Guignard for their contribution to the experiments during their internship. This work is supported by STMicroelectronics (Tours, France) and by the French Ministry of Economy, Finance and Industry.

References

- [1] Shul R J and Pearton S J 2000 Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques (Berlin: Springer)
- [2] Joubert O 1998 Microelectron. Eng. 41-42 17-24
- [3] Cardinaud C, Peignon M C and Tessier P Y 2000 Appl. Surf. Sci. 164 72–83
- [4] Rangelow I W 2001 Vacuum 62 279–91
- [5] Grabiec P B, Gotszalk T, Shi F, Hudek P, Dumania P and Rangelow I W 1997 Surf. Coat. Technol. 97 475–80
- [6] Blauw M A, Zijlstra T and Van der Drift E 2001 J. Vac. Sci. Technol. B 19 2930–4
- [7] Lärmer F and Schilp A 1996 US Patent no 5498312
- [8] Tachi S, Tsujimoto K and Okudaira S 1988 Appl. Phys. Lett. 52 616–8
- [9] Pearton S J, Ren F and Abernathy C R 1994 Appl. Phys. Lett. 64 1673–5
- [10] Chevolleau T, Tessier P Y, Cardinaud C and Turban G 1997 J. Vac. Sci. Technol. A 15 2661–9
- [11] Tessier P Y, Chevolleau T, Cardinaud C and Grolleau B 1999 Nucl. Instrum. Methods 155 280–8
- [12] Walker M J 2001 Proc. SPIE–Int. Soc. Opt. Eng. 4407 89–99
- [13] Jansen H, de Boer M, Burger J, Legtenberg R and Elwenspoek M 1995 Microelectron. Eng. 27 115–20
- [14] Jansen H, de Boer M, Wensink H, Kloeck B and Elwenspoek M 2001 Microelectron. J. 32 769–77
- [15] Aachboun S and Ranson P 1999 J. Vac. Sci. Technol. A 17 2270–3
- [16] Boufnichel M, Aachboun S, Grangeon F, Lefaucheux P and Ranson P 2002 J. Vac. Sci. Technol. B 20 1508–13
- [17] Blauw M A, Zijlstra T, Bakker R A and Van der Drift E 2000 J. Vac. Sci. Technol. B 18 3453–61
- [18] Dabrowski J and Müssig H J 2000 Silicon Surfaces and Formation of Interfaces: Basic Science in the Industrial World (Singapore: World Scientific) 359
- [19] de Boer M J, Gardeniers J G E, Jansen H V, Smulders E, Gilde M J, Sasserath J N and Elvenspoek M 2002 J. Microelectromech. Syst. 11 385–401
- [20] Cracium G, Blauw M A, Van der Drift E, Sarro P M and French P J 2002 J. Micromech. Microeng. 12 390–4
- [21] Marcos G 2002 Simulation numerique par methode Monte Carlo de la gravure du silicium en plasma fluore *PhD Dissertation* University of Orleans
- [22] Boufnichel M, Aachboun S, Lefaucheux P and Ranson P 2003 J. Vac. Sci. Technol. B 21 267–73
- [23] Marcos G, Rhallabi A and Ranson P 2003 J. Vac. Sci. Technol. A 21 87–95

SiO_xF_v passivation layer in silicon cryoetching

X. Mellhaoui, R. Dussart,^{a)} T. Tillocher, P. Lefaucheux, and P. Ranson *GREMI-Polytech'Orléans, 14 rue d'Issoudun, BP 6744, 45067 Orléans Cedex 2, France*

M. Boufnichel

STMicroelectronics, 16 rue Pierre et Marie Curie, BP 7155, 37071 Tours Cedex 2, France

L. J. Overzet

The Plasma Applications Laboratory, University of Texas at Dallas, Richardson, Texas 75083-0688

(Received 12 May 2005; accepted 13 October 2005; published online 21 November 2005)

The SiO_xF_y passivation layer created on structure sidewalls during silicon cryoetching is investigated. This SiO_xF_y passivation layer formation strongly depends on O₂ content, temperature and bias. It is a fragile layer, which mostly disappears when the wafer is warmed up to ambient temperature. A mass spectrometer was used to analyze the desorbed species during the warm-up and using this instrument allowed us to find a large signal increase in SiF₃⁺ between -80 °C and -50 °C. SiF₄ etching products can participate in the formation of the passivation layer as it is shown by a series of test experiments. SiF₄/O₂ plasmas are used to form a thin SiO_xF_y layer on a cooled silicon wafer. Thickness and optical index of this thin film can be determined by *in situ* spectroscopic ellipsometry. It is shown that the passivation layer spontaneously desorbs when the silicon wafer temperature increases in good agreement with the mass spectrometry analysis. Two physical mechanisms are proposed to explain the SiO_xF_y passivation layer buildup involving either the etching products or the SiF_x sites created during etching. In both cases, oxygen radicals react at the surface to form the SiO_xF_y layer. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2133896]

I. INTRODUCTION

Power microelectronics and microsystems industries intensively utilize silicon deep etching processes to elaborate high aspect ratio structures [integrated components, microelectromechanical systems (MEMS) and microoptoelectromechanical systems (MOEMS), Refs. 1 and 2]. For example, deep trench isolation is necessary to separate active components on chips and requires etching of high aspect ratio silicon structures.

At least two different kinds of dry silicon etching processes are used to realize such structures. First, the so-called Bosch process³ is probably the most used in industry. It operates at ambient temperature and consists of an alternation of isotropic etching (SF₆ plasma) and deposition (C₄F₈ polymerizing plasma) steps. After many steps of etching and deposition, a high aspect ratio structure forms. This process can be very well controlled and can be applied to many different types of structures. Although it is often used, the Bosch process presents many drawbacks (scalloping effect, low etch rate, contamination, process shift). To avoid such defects, the cryogenic process can be used for anisotropic etching of silicon. The process principle consists of etching a silicon wafer cooled at cryogenic temperature ($T = -80 \ ^{\circ}C$). A mixture of SF₆ and O₂ gas is introduced into the reactor. Due to the low temperature and the addition of oxygen in the plasma, a passivation layer forms on sidewalls while silicon is continuously etched at the bottom of the structure. Cryogenic etching was first studied by Tachi et al. in 1988 (Ref. 4) and by other teams.^{5,6} The etching rate is higher than the one obtained with the Bosch process. Moreover, the reactor remains quite clean and no major process drift is observed in cryoetching. Besides, the structure sidewalls can be particularly smooth and no scalloping effect appears, which is quite convenient for some applications (e.g., micromirror devices for MOEMS). In spite of these significant advantages, the cryogenic process is not as frequently used as the Bosch process because it is a very sensitive process, especially concerning temperature uniformity.

The formation of the passivation layer on sidewalls is not yet well understood. It is thought to be composed of SiO_xF_y because sulphur does not seem to be necessary in its formation.⁷ Some previous x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses have shown that the passivation layer is partly removed when the wafer is warmed up to ambient temperature.⁷ When destroyed, the passivation layer can be rebuilt in the overpassivating regime (SF₆/O₂~1) or by an SiF₄/O₂ plasma.⁷ The SiO_xF_y layer formation strongly depends on oxygen content, temperature, and bias.

In this paper, we present a study of the mechanisms involved in the SiO_xF_y passivation layer formation. First, the role of bias, temperature, and O_2 content in the passivation layer is presented. Then mass spectrometry is used to analyze the desorbed species from the wafer when the silicon wafer is warmed up after a cryoetching process. The aim is to analyze the composition of the passivation layer by detecting the desorbed species. The other objective is to determine the threshold temperature of desorption of the different species present in the passivation layer. An important SiF_3^+ signal (which corresponds to the SiF_4 fragmentation at the entrance of the mass spectrometer) is obtained between -80 °C and -50 °C during desorption. This result shows that SiF_4 ,

98, 104901-1

^{a)}Electronic mail: remi.dussart@univ-orleans.fr



FIG. 1. ICP reactor with ellipsometer and QMS200 mass spectrometer.

which is the main reaction product, can play an important role in the passivation layer formation. Then, test experiments are carried out with SiF_4/O_2 plasma to form a passivation layer after an isotropic etching process (without passivation) to better understand the passivation mechanism. Finally ellipsometric measurements are carried out to evaluate the growth of the layer formed on the silicon surface at low temperature in SiF_4/O_2 plasma, and its destruction by increasing the silicon wafer temperature after the plasma treatment.

II. EXPERIMENT

Inductively coupled plasma (ICP) reactors⁸ (see Fig. 1), which are optimized for cryogenic etching, are used for the experiments. The plasma source is powered between 800 and 1000 W. The chuck is independently biased. SF₆, O₂, and SiF_4 can be injected with mass flow controllers. The pressure is monitored with an MKS Baratron capacitance manometer. The wafer is either mechanically or electrostatically clamped on the chuck. A good thermal contact between the wafer and the chuck is obtained using He backside cooling (10 mbar). (100) silicon wafers are used for the experiments. A SiO₂ mask is used to etch silicon structures. The chuck is cooled using liquid nitrogen and heated by a set of resistors uniformly distributed in the chuck to reduce temperature gradients on the wafer. For some experiments, a piece of patterned wafer is stuck on a SiO₂ wafer using spray heat thermal compound (Electrolube HTCA200). Experiments are performed several times to check their reproducibility and their validity, especially when stuck samples are used.

Mass spectral data are obtained with a Balzers quadrupole mass spectrometer (QMS200), which is mounted onto the radial wall of the diffusion chamber. The entrance of the QMS200 instrument is located approximately 50 cm below the center of the diffusion chamber. To characterize neutral species, the ionization energy was fixed at 70 eV. The mass spectrometer can be used in mass spectral analysis or in multi ion detection analysis. Both of them were used to study the desorption of the passivation layer.

A Leica Cambridge Ltd S360 Scanning Electron Microscope (SEM) is used to characterize etch profiles of the test experiments.



FIG. 2. Trench profiles vs temperature, oxygen content, and bias.

In situ spectroscopic ellipsometry^{9,10} is used to nondestructively characterize the SiO_xF_y deposition layer obtained on silicon wafers in SiF₄/O₂ plasmas. In short, a broad band of light (in the UV-visible range: 1.5 eV to 5 eV) from a Xe arc lamp (150 W) is linearly polarized and directed onto the film surface at an angle of 70° to the surface normal. The phase modulated ellipsometer^{11,12} (UVISEL Jobin-Yvon/ Horiba) allows one to measure the change in the polarization state of a light beam upon reflection from the sample surface using a photomultiplier monochromator (FUV200 model). *In situ* spectroscopic ellipsometry gives information on dielectric functions, layer thickness, and morphology.

III. ROLE OF BIAS, TEMPERATURE AND OXYGEN CONTENT IN THE PASSIVATION FORMATION

The formation of a passivation layer in the cryogenic process requires both low temperatures and oxygen. A bias is also necessary to obtain a good anisotropy of the etched structures as one can easily see in Fig. 2.

In Fig. 2, 4 μ m trenches are etched in silicon at three different plasma conditions and four wafer temperatures. Each column corresponds to a temperature (*T*=+30 °C, -50 °C, -80 °C and -110 °C). The three rows correspond to three different plasma conditions: the first row shows profiles obtained after a SF₆ plasma without oxygen and without bias; the second row is for oxygen added to the plasma (O₂/SF₆~10%); and the third row, is the profiles obtained adding a chuck bias to the SF₆/O₂ plasma. All the other experimental conditions are kept constant (source power, pressure and process duration).

In the first row (using a pure SF₆ plasma) the trench profile corresponds to an isotropic etch at all four temperatures. At -110 °C, the etch is slightly different from the three other profiles (it less semicircular and slightly more angular) but it remains essentially isotropic.

Adding oxygen to the SF₆ plasma (second row) does not change the profiles at +30 °C and -50 °C significantly. Those remain isotropic; however, the trench profiles change dramatically at $-80 \,^{\circ}\text{C}$ and $-110 \,^{\circ}\text{C}$. It is clear that those trench profiles are no longer isotropic. The addition of oxygen to the SF₆ plasma modifies the trench profiles at low temperature ($T \leq -80 \,^{\circ}\text{C}$). At $-110 \,^{\circ}\text{C}$, an etching component at 45° of the surface normal is also apparent leading to a lozenge shape structure.

The application of a bias to the SF₆/O₂ plasma (third row), modifies the etch profile further. While essentially isotropic etching is still obtained at T=+30 °C; a noticeable change in the aspect of the cavity compared to that in rows 1 and 2 is evident. Indeed the impact of the enhanced ion bombardment can be observed in the bottom of the cavity. By T=-50 °C, the profile is no longer isotropic and the impact of the enhanced ion bombardment is more evident. The edge of the structure is not rounded as in the previous case. At T=-80 °C, the obtained structure becomes anisotropic and the slope is positive. Finally, at T=-110 °C, the trench is very anisotropic: the lateral etching component is nearly eliminated and the trench depth is larger. The slope is slightly negative. At the trench bottom, we can notice the appearance of an etching component in the $\langle 111 \rangle$ direction.

Oxygen added in the SF₆ etching plasma allows the formation of a passivation layer at low temperature which can strongly reduce lateral etching; however, the reduction in the lateral etching component is balanced by the appearance of a crystallographic etching component which prevents the desired anisotropic etch and leads to a lozenge shape structure instead. The crystallographic orientation dependent etching effect (CODE) in the cryoetching was already reported by several groups.^{6,8,13–16} An etching component is obtained in the $\langle 111 \rangle$ direction. This effect is especially significant at very low temperature. With bias, the vertical etch component is made larger. As mentioned in Ref. 16 at extremely low bias, the etching changed from the ion bombardment anisotropy into crystal anisotropy. Hence, when bias is increased, the crystallographic etching component is reduced and an ion bombardment anisotropy is obtained. In our experimental conditions, ion bombardment is not the main mechanism responsible for silicon etching, but it gives the main direction of etching by removing or avoiding the passivation layer where ion bombardment occurs. These results clearly show that the anisotropic etching strongly depends on oxygen content, temperature and ion energy. In the next section, mass spectrometry experiments are presented to determine the passivation layer composition.

IV. MASS SPECTROMETRY ANALYSIS

After different plasma process conditions, mass spectrometry analysis can be used to detect desorbed species during the warming of the cooled silicon wafer. The desorption study is carried out in three different cases: after an overpassivation SF_6/O_2 plasma, after a standard SF_6/O_2 etching process and after a SiF_4/O_2 deposition plasma process. During different plasma processes, the reactor walls remain at room temperature (≈ 30 °C). The pump valve is always closed while species desorb for mass spectrometry analysis.



FIG. 3. (Color online) Mass spectrometry data during the wafer warming for three temperatures $(-70^{\circ} \text{ C}, -50^{\circ} \text{ C}, -30^{\circ} \text{ C})$ after an "overpassivating" plasma process with a closed pump valve.

Hence, the reactor pressure slowly increases because of the reactor leaks and because of the desorption from the substrate.

A. Overpassivating regime in SF₆/O₂ plasma

A first experiment was performed in the overpassivating regime (high oxygen content) on an unpatterned 4 in. (100) silicon wafer. In this particular regime, a columnar microstructure^{15,17} is obtained, which consists of a multitude of high aspect ratio holes separated by thin walls. It is similar to silicon micrometric "grass" often called "black silicon" since it appears black. The large density of walls on the surface provides a very large passivated area, which is used for the passivation layer analysis by mass spectrometry. After treatment, the process gas is evacuated and the pump valve is closed to increase the residence time of the desorbed species in the diffusion chamber. Then, the wafer is warmed up to detect the desorbed species by taking a mass spectrum every 10 °C (from -110 °C to +20 °C). During the warming back up to the room temperature, the detected species correspond to desorbed molecules from both reactor walls and the substrate. But, the main desorption comes from the substrate which is heated, whereas the reactor walls remain at room temperature.

Figure 3 shows a part of the spectra obtained between -110 °C and -30 °C in the mass range 80–90 amu. This mass range is of interest because the mass signals of SF_x, SO_xF_y, and SiF_x species are all present.

From -110 °C to -70 °C, we see that the peaks corresponding to SO₂F⁺ (83 amu), SF₃⁺ (89 amu), and SOF₂⁺ (86 and 88 amu) increase whereas the SiF₃⁺ peaks (85 and 87 amu) remain essentially constant. We expect that the SiF₃⁺ peaks primarily result from the dissociative ionization of SiF₄ molecules in the mass spectrometer. From -70 °C to -50 °C, the SiF₃⁺ peaks increase by almost a factor of 40 while the other peaks increase only slightly. From -50 °C to -30 °C, all of the peaks increased slightly as the chamber pressure increased slightly.

B. Standard conditions in SF₆/O₂ plasma

Another experiment is carried out in standard etching conditions on a patterned wafer providing trenches of differ-



FIG. 4. Etched trenches of different apertures obtained to study the species desorption.

ent apertures. In this process, the wafer is cooled down to -100 °C. 20 sccm SF₆ flow with 5 sccm O₂ are injected in the helicon source. A source power as high as 800 W is applied with a bias power of 110 W for 20 min. This plasma process is used to etch trenches. During the process, the created passivation layer protects the sidewalls and permits one to obtain deep trenches (see Fig. 4). In this figure, we observe five trench apertures (50, 20, 10, 8, and 6 μ m). For these different apertures, we see that the trench depth is a function of the aperture. This known as an aspect ratio dependent etch (ARDE) or reactive ion etching (RIE) lag effect.⁶ At the trench bottom, we observe the CODE effect. In such a process, a passivation layer is clearly deposited on sidewalls since lateral etching is minimized.

Again, after treatment, gas is evacuated and the pump valve is closed. Here, the mass spectrometer is used in the multi ion detection mode, following a set of lines of interest (e.g., SiF_x⁺, SF_x⁺, SO_xF_y⁺, SiO_xF_y⁺ lines) In this mode, the wafer is heated at a linear rate of 1 °C/15 s. Figure 5 displays the desorbed species evolution during the wafer heating after the standard condition etching process. In Fig. 5(a), the signal of the desorbed SF_x species is weak. But we can observe a small increase from -100 °C to -85 °C in good agreement with the results obtained in overpassivating regime. SF_x desorption is more pronounced from -110 °C to -100 °C as it was checked in another experiment of desorption started at -110 °C. From -85 °C to +20 °C the signal remains constant.

mass evolution. Figure 5(c) displays $SO_{r}F_{v}$ SOF^+ , $SO_2F_2^+$, $SO_2F_2^+$, and SOF_2^+ isotope (iso) peaks weakly increase from -100 °C to -75 °C. Then, they remain constant. SOF⁺ must come from the fragmentation of the SOF_2 and SO_2F_2 molecules because they have the same evolution. This mechanism is also reported by another group.¹⁸ We observe that the SO_2F^+ signal has the same temperature trend as $SO_2F_2^+$. Indeed SO_2F_2 also breaks up to form SO_2F^+ as reported in Ref. 18. Notice that a weak line at 105 amu which could correspond to SOF_3^+ does not follow the same behavior: a weak increase is observed between -70 °C and -50 °C. This line is actually attributed to the isotope of SiF₄⁺ at 105 amu because it has the same behavior as the lines at 104 amu $[SiF_4^+, Fig. 5(b)]$ and at 85 amu (SiF_3^+) .

In Fig. 5(b), SiF_x line evolutions are displayed. SiF₃⁺ and SiF₄⁺ lines have the same behavior: their signal significantly increases from $-70 \,^{\circ}$ C to $-50 \,^{\circ}$ C in good agreement with the overpassivating experiment (see Sec. IV A). SiF₃⁺ (85 amu) ions come from the fragmentation of SiF₄ molecules (104 amu). It seems that a strong desorption of SiF₄ occurs in this range of temperature. SiF₄ is the main etching product in SF₆ silicon etching. It seems that a large amount remains



FIG. 5. (Color online) Mass spectrometry data during the wafer heating after SF₆/O₂ etching plasma process at low temperature with closed pump valve: graph (a) represents the SF⁺_x species, (b) the SiF⁺_x species, (c) the SO_xF⁺_y, and (d) the SiO_xF⁺_y species.

stuck on the wafer or in trenches at low temperature. SiF_2^+ (66 amu) and SiF^+ (47 amu) lines increase as well, but the increase is less pronounced. The line at 66 amu could also be attributed to an isotope of SO₂. In Fig. 5(d), SiO_xF_y peaks are weak. A very small increase can be observed from the $SiOF_2$ line. But since the signal is very weak, no conclusion can be given.

In both experiments (overpassivating regime and standard conditions), SF_x^+ and $SO_xF_y^+$ lines seem to mostly desorb between $-110 \,^{\circ}$ C and $-90 \,^{\circ}$ C. SiF_x⁺ lines have a significant increase between $-70 \,^{\circ}$ C and $-50 \,^{\circ}$ C. SiO_xF_y peaks do not increase except SiOF₂⁺, which very slightly increases from $-100 \,^{\circ}$ C to $-90 \,^{\circ}$ C.

Since a large amount of SiF₄ desorbs during the temperature rise of the wafer, one can wonder if SiF₄, which corresponds to the main etching product in this process, also plays a role in the formation of the passivation layer. As mentioned in the Introduction, a previous experiment⁷ had been carried out, which showed that the passivation layer could be rebuilt with a SiF₄/O₂ plasma. Hence, a last desorption experiment was carried out after a SiF₄/O₂ deposition plasma in order to compare the species desorption with that of the plasma etching process. It is described in the next section.

C. Deposition regime in SiF₄/O₂ plasma

A SiO_x F_y^+ layer was deposited by a SiF₄/O₂ plasma on a silicon wafer at low temperature. During deposition, 800 W source power is injected in the plasma. The process conditions (pressure, O₂ content) are similar to those presented by Dussart *et al.*⁷ to rebuild the passivation layer. The plasma duration is 10 min. The same experimental protocol as the one presented in Sec. IV A is adopted for this desorption analysis. Figure 6 shows the species desorption signals after the plasma deposition as the wafer is warmed up.

In Fig. 6(a), the SF_x⁺ species signals weakly increase versus the wafer temperature. Since no sulphur is provided by the injected gas, SF_x can only come from the reactor walls, on which deposition could occur in previous SF₆/O₂ etching plasmas. The signal of the SO_xF⁺_y species in Fig. 6(c) is also very weak. The SO_xF⁺_y have the same behavior as the SF⁺_x species in Fig. 6(a). These species have the same origin as the SF_x (the reactor walls). In addition, Fig. 6(d) shows that the SiO_xF_y signals are very weak.

In Fig. 6(b), the SiF₃⁺ species signal strongly increases versus temperature. The SiF⁺, SiF₂⁺, and SiF₄⁺ signals are low when the wafer is warmed up to +20 °C. Their signals are lower than the ones obtained in SF₆/O₂ standard plasma (see Sec. IV B). SiF₃⁺ signal has the same behavior as the one obtained in the standard conditions of etching (see Sec. IV B).

In the three conditions (overpassivation, standard conditions, and deposition) a large signal increase for SiF₃⁺ is obtained between -80 °C and -50 °C. SiF₃⁺ can come from the fragmentation of SiF₄ at the entrance of the mass spectrometer, but it could also come from certain SiO_xF_y molecules.

In Fig. 6, the main desorption product is SiF_x when the wafer is heating after a SiF_4/O_2 plasma at low temperature on a silicon wafer. SiF_4 may play a role in the passivation layer formation since the SiF_3^+ signal strongly increases in the three cases during the desorption. In the next section, experiments with SiF_4 are presented. SiF_4 plasma steps are tested to form the passivation layer and to understand its formation mechanism.



FIG. 6. (Color online) Mass spectrometry data during the wafer heating after SiF₄/O₂ deposition plasma process at low temperature with closed pump valve: graph (a) represents the SF_x⁺ species, (b) the SiF_x⁺ species, (c) the SO_xF_y⁺, and (d) the SiO_xF_y⁺ species.

V. SIO_XF_Y PASSIVATION LAYER CONSTRUCTION

To study the role of SiF_x species in the passivation layer formation, a series of test experiments is carried out. All of these test experiments start with the same 10 min process. This process leads to an isotropic profile, called the "reference profile."



FIG. 7. (a) Profile after 10 min of REF etching. (b) Profile after 10 min of REF etching +3 min of FINAL etching.

The reference profile [Fig. 7(a)] is obtained with SF_6 plasma without oxygen and without bias, with a substrate temperature of -83 °C. The process duration is 10 min. The source power is 1000 W. The obtained "cavity" (isotropic etching) is reproducible. It is represented using a dashed line in the following figures for comparison with the other profiles. Obviously, no passivation layer is formed under these conditions since an isotropic profile is obtained.

Figure 7(b) displays the final profile obtained if we apply another etching step during the last 3 min having a bias. This "FINAL profile" will also be used for comparison with other profiles and will be represented using a "dashed dotted" line. During this cryogenic plasma step (3 min SF₆ plasma having the same conditions as REF but with an added bias) the ions can sputter the bottom of the reference cavity. Adding 3 min isotropic etching with bias also gives an isotropic "cavity" profile like the one obtained in REF conditions, but larger.

In Fig. 8(a), a 1 min SiF_4/O_2 plasma step⁷ is inserted between the REF etching step and the FINAL step in order to build the passivation layer. As clearly observed, a second cavity is created below the first obtained in the REF step.



FIG. 8. (a) Profile after 10 min of REF etching +1 min plasma with $O_2/SiF_4=65\%+3$ min of FINAL etching. (b) Profile after 10 min of REF etching +30 s physisorption with SiF_4+3 min of FINAL etching.

The SiF₄/O₂ plasma allows one to create a passivation layer on the surface of the REF cavity. With the FINAL plasma, ion bombardment removes the bottom passivation of the REF cavity allowing the fluorine radicals to etch the silicon. Another isotropic etching profile is then obtained below the first one. The reference profile still perfectly fits to the REF cavity, which shows that the reference etching step is very reproducible. SiF₄/O₂ plasma is very efficient at creating a passivation layer at low temperature.

To better understand the passivation physical mechanism, we first check if SiF_4 molecules can be physically adsorbed on the sidewall at low temperature and could form the passivation layer without oxygen. In Fig. 8(b), the inserted step is a 30 s SiF_4 physisorption without plasma on the cavity sidewall at low temperature (-83 °C). We see a resulting profile, which fits perfectly to the FINAL cavity. It shows that the passivation layer cannot be built by SiF_4 physisorption.

We also try to insert a SiF₄ plasma without oxygen between reference and FINAL processes. The result is the same: no passivation layer is formed. As a consequence, oxygen seems necessary to form the passivation layer. A plasma of SiF₄ is not sufficient to grow the passivation layer. Other experiments are performed to see if oxygen radicals can react with physisorbed SiF_4 molecules to form the passivation layer. An oxygen plasma is created just after the SiF_4 physisorption to transport oxygen radicals on physisorbed SiF_4 . The obtained profile is isotropic as well. Even after alternating SiF_4 physisorption and oxygen plasma 10 times, the result is the same. Hence, the passivation layer is not built by SiF_4 physisorption followed by oxygen reaction.

Then we investigate the effect of SiF_x radicals independently from oxygen radicals. Between the REF step and the FINAL step, we insert a SiF_4 plasma followed by an oxygen plasma. The result is given in Fig. 9(a). The number of alternations is varied (3, 5, and 10) [Figs. 9(b)–9(d), respectively]. In the first case [Fig. 9(a)], the obtained cavity is similar to the REF + FINAL cavity. A single alternation is not sufficient to create an efficient passivation layer. In the other cases, we clearly observe that when the alternation number increases, second isotropic cavity forms at the bottom of the first one and is narrower, which shows that the passivation layer forms better and better and is more and more efficient. The SiF_x species deposit on silicon sidewalls during the SiF_4 plasma step. At the O₂ plasma step, the oxygen radicals react with the SiF_x to form a passivation layer.

Finally, a last set of experiments is performed by alternating 10 times a 30 s long SF₆ plasma (20 sccm SF₆ instead of 20 sccm SiF₄ plasma) and a 30 s long O_2 plasma (see Fig. 10) between REF and FINAL processes. In Fig. 10(a), we represent the obtained profile just before the FINAL step. This profile is the sum of the REF cavity and an anisotropic etching profile as it can be seen by comparing it with the REF profile in dashed line. Hence, nearly no lateral etching occurs during this alternation whereas the bottom of the structure is anisotropically etched. A passivation layer is created on sidewalls during the alternation whereas it does not form on the bottom because of the ion bombardment. During the FINAL step, we see in Fig. 10(b) that the structure is isotropically etched. As a consequence the alternation of SF_6 and O₂ plasma is not as efficient as the alternation of SiF₄ and O_2 plasma.

In the next section, a SiF_4/O_2 plasma is performed to analyze the formation and desorption of the created layer by *in situ* spectroscopic ellipsometry.

VI. SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY

Ellipsometric characterization of the $\text{SiO}_x F_y$ layer is carried out on a cooled (100) silicon wafer after being submitted to a SiF_4/O_2 plasma. The aim of this experiment is to determine the thickness and the evolution of the layer when increasing the substrate temperature.

Before SiF_4/O_2 plasmas, an ellipsometric spectrum is recorded to analyze the native oxide layer.

The process conditions are similar to passivation layer building in Fig. 8(a) The feed gases are the same as the one used for the test experiment in the passivation layer construction step used in Sec. IV C. The source power is 800 W. The wafer is not biased to reduce the energy due to the ion bombardment and to favor the deposition regime. The wafer temperature is cooled down to -100 °C. Plasma duration is 10



FIG. 9. (a) Profile after 10 min of REF etching +1 time alternation (30 s plasma with SiF₄+30 s plasma with O₂) +3 min of FINAL etching. (b) Profile after 10 min of REF etching +3 times alternation (30 s plasma with SiF₄+30 s plasma with O₂) +3 min of FINAL etching. (c) Profile after 10 min of REF etching +5 times alternation (30 s plasma with SiF₄+30 s plasma with O₂) +3 min of FINAL etching. (d) Profile after 10 min of REF etching +10 times alternation (30 s plasma with SiF₄+30 s plasma with O₂) +3 min of FINAL etching. (d) Profile after 10 min of REF etching +10 times alternation (30 s plasma with SiF₄+30 s plasma with O₂) +3 min of FINAL etching.

min. A postplasma ellipsometric spectrum is recorded to analyze the created thin film. Then the wafer is warmed up and a spectrum is recorded by ellipsometry every 10 °C up to the ambient temperature. The last ellipsometric spectrum at +20 °C is displayed in Fig. 11.

At +20 °C, Han *et al.*¹⁹ modeled the deposited film in SiF₄/O₂ using effective medium approximation (EMA).^{9,20} The measured ellipsometric angles, Ψ and Δ , versus energy can be fitted using a layer composed of SiO₂ and voids. This



FIG. 10. (a) Profile after 10 min of REF etching +10 times alternation (30 s plasma with SF_6+30 s plasma with O_2). (b) Profile (a) +3 min of FINAL etching.

layer is called "layer 1." The layer roughness on the top of the layer improves the fit a little but a single layer is adopted for all films to simplify the analysis.

In Fig. 11, we see that the best fit to simulate the postplasma and postwarming thin film is obtained with 34% void in SiO₂ layer and a 157 Å thickness. The refractive index at 1.96 eV (or 632.8 nm) is equal to 1.30 for this effective medium layer (SiO₂ and void). This refractive index tends toward the value obtained by other groups.^{19,21} This is an indication of the validity of the fitting model.



FIG. 11. Measured and calculated ellipsometric angles, Ψ and Δ , vs energy for a 157 Å thick film after deposited using a SiF₄/O₂ plasma at T= -100 °C and wafer warmed up to +20 °C. Ellipsometric angles were modeled using EMA and assuming that the film consists of SiO₂ and voids. Best fit is obtained with a void fraction of 34%.



FIG. 12. Measured and calculated ellipsometric angles, Ψ and Δ , vs energy for two layers after deposited using a SiF₄/O₂ plasma at T=-100 °C. Ellipsometric angles were modeled using EMA and assuming that the film consists of one SiO_xF_y layer and SiO₂ (with SiO_xF_y) layer. Best fit is obtained with a 193 Å thick film and dispersion law parameters: ϵ_{∞} =1, ϵ_{S} =1.24, ω_{t} =10, Γ_{0} =5.06.

Fitting parameters of the dispersion law (Lorentz Oscillator Model) are adjusted to fit the other spectra corresponding to the SiO_xF_y compound. The generic spectral representation of the Lorentz equation is

$$\boldsymbol{\epsilon} = \boldsymbol{\epsilon}_{\infty} + \frac{(\boldsymbol{\epsilon}_{S} - \boldsymbol{\epsilon}_{\infty})\omega_{t}^{2}}{\omega_{t}^{2} - \omega^{2} + i\Gamma_{0}\omega},\tag{1}$$

where ω is the photon energy of light, and ω_t and Γ_0 are, respectively, the critical point frequency and the broadening parameter. Equation (1) is used to describe the SiO_xF_y film in the ellipsometric model.

The total layer obtained at T=-100 °C consists of layer 1, which is the remaining film and the SiO_xF_y layer (layer 2), which desorbs during the wafer warming. To model the total layer obtained at -100 °C, the remaining layer characteristics (thickness and percentage) are injected into this model, taking into account the two layers. The voids of layer 1 obtained at +20 °C are replaced by the material SiO_xF_y of layer 2. In Fig. 12, the best fit is obtained for a 193 Å SiO_xF_y (layer 2) thickness. The Lorentz equation parameters are equal to $\epsilon_{\infty}=1$, $\epsilon_{S}=1.24$, $\omega_{t}=10$, $\Gamma_{0}=5.06$. The refractive index with these parameters is equal to 1.12.

Between T=-100 °C and T=+20 °C, ellipsometric data are recorded during the wafer warming every 10 °C. To follow the thickness evolution during the warming up, only the SiO_xF_y layer thickness is changed in the model of Fig. 12. Figure 13 represents the SiO_xF_y layer (layer 2) thickness versus wafer temperature. The thin layer decreases from 193 Å at -110 °C and is totally desorbed at -20 °C. From -20 °C to +20 °C, in the fitting model, the SiO₂ with 34% SiO_xF_y is changed by the SiO₂ with 34% void.

The remaining layer 1 is stable and does not desorb at room temperature. The created SiO_xF_y layer obtained at low temperature desorbs during the wafer warming: this result confirms the results obtained by mass spectrometry (Sec. IV) and by previous test experiments.⁷ From $-110 \circ C$ to $-60 \circ C$, more than 75% of the SiO_xF_y layer is desorbed.

Downloaded 19 Dec 2005 to 194.167.30.129. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp



FIG. 13. Film thickness (obtained in SiF₄/O₂ plasma at T=-100 °C) vs wafer temperature during the desorption.

VII. DISCUSSION

The SiO_xF_y passivation layer is created in SF₆/O₂ plasma and in SiF₄/O₂ plasma on a cooled silicon wafer. This layer is fragile and can partially be removed by increasing the wafer temperature. The passivation layer can also be removed by ion bombardment at quite low energy (E < 50 eV), which provides energy flux on horizontal silicon surfaces. The energy exchanges between ions and silicon surface prevent the passivation layer formation or can remove it when it is already created. Since the ion energy is quite low, the involved mechanism is more an evaporation mechanism than a sputtering mechanism.

During the passivation layer desorption, mass spectrometry measurements indicate that SiF_3^+ ion signal (due to SiF_4 fragmentation) strongly increases between -80 °C and -50 °C. The SiF_4 detection can be correlated to the SiO_xF_y passivation layer. However, we cannot directly characterize the SiO_xF_y passivation layer composition by this analysis method because this molecule is unstable and it is probably dissociated before and at the entrance of the mass spectrometer. The fragmentation products of this molecule (Si and O) are not easy to detect because they correspond to other elements as well $[M(N_2)=M(Si),M(O_2)=M(S)]$. In addition, the fluorine signal is perturbed by contamination in the mass spectrometer ionizer and consequently is difficult to analyze quantitatively with our experimental setup.

Ellipsometry characterization shows that the passivation layer created by SiF_4/O_2 plasma at low temperature is mostly removed during the wafer warming. A residual layer is obtained at room temperature and is stable. To grow such a SiO_xF_y layer at low temperature in such a plasma, one has to reduce the ion bombardment. In our experimental conditions, a layer thickness of 193 Å is obtained, which desorbs when the substrate is warmed and the residual layer is 157 Å thick. The main desorption occurs between -100 °C and -60 °C, in rather good agreement with the mass spectrometry results. This result is obtained on an horizontal surface, which is submitted to the low energy ion bombardment. We can expect that the passivation layer thickness is larger on vertical surfaces or in the absence of ions. SiF₄ plasmas create SiF_x species, most likely SiF and SiF₃,²² which deposit on surfaces. O₂ plasma provides oxygen radicals, which react with the deposited SiF_x species to form a SiO_xF_y passivation layer at low temperature.

The silicon sample submitted to the SF₆ plasma provides SiF₄ reaction products. These products can be dissociated in the plasma to form SiF_x species, which can be redeposited on sidewalls. The sticking coefficient of SiF and SiF₂ is close to 1 on silicon.²³ Then oxygen radicals react with the adsorbed SiF_x species to form the passivation layer.

In the case of SF_6/O_2 plasma, the passivation layer seems weaker (see Sec. V). The SiF_4 needs to exit the structure, to be dissociated in the plasma and to go back inside the structure. The probability is reduced in this case especially for very small aperture structures. However high anisotropy can be obtained even in these small structures,^{24,25} which means that the passivation layer is created and protects the sidewalls. Another mechanism can be possible without requiring the formation of volatile etching products (SiF₄). Before the formation of SiF₄ at the silicon surface, fluorine provided by the SF₆ plasma can diffuse in a few monolayers^{26–28} and form SiF_x sites in silicon. At low temperature, the oxygen radical has a large sticking coefficient and it is expected that the SiF_x sites can directly react with oxygen radicals to form the SiO_rF_v passivation layer. In this case, the passivation layer is probably very thin since fluorine does not diffuse deeply.²⁶ In this mechanism, SiF₄ products are not necessary to form the passivation layer. As a consequence, a plasma of SiF4 added to oxygen can be sufficient, but is not necessary to form the $SiO_{\nu}F_{\nu}$ passivation layer.

VIII. CONCLUSION AND PERSPECTIVES

In the silicon cryoetching process, the passivation layer formation strongly depends on O2 content, silicon wafer temperature, and bias. Mass spectrometry shows that SiF₄ etching products, which mostly desorb between -80 °C and -50 °C, can participate in the passivation layer formation. SiF₄/O₂ plasmas can be used to form an effective passivation layer at low temperature as shown by the test experiments. The thickness and the index of the passivation layer formed in SiF_4/O_2 plasma are evaluated by spectroscopic ellipsometry measurements. In our process conditions of deposition in SiF₄/O₂ plasma, a 193 Å thick SiO_xF_y layer is grown, which disappears when the wafer is warmed up to ambient temperature. A 157 Å thick roughed SiO₂ layer remains after the plasma treatment. Most of the SiO_vF_v thin film desorbs from T=-100 °C to T=-60 °C during the wafer warming.

Two mechanisms are proposed to explain the formation of the passivation layer at low temperature: (i) SiF₄ etching products are dissociated in the plasma. SiF_x species are deposited on sidewalls and react with oxygen radicals to form the SiO_xF_y thin film on sidewalls. (ii) During etching, fluorine atoms, coming from the SF₆ dissociation, diffuse in a few silicon monolayers to form SiF_x sites. Oxygen radicals can directly react with these sites to synthesize a thin SiO_xF_y layer. In this latter case, the passivation layer seems weaker than in the other case.

Quasi in situ XPS experiments will be carried out to determine the SiO_xF_y stoichiometry of the passivation layer on structure sidewalls.

- ¹I. Rangelow, Vacuum **62**, 279 (2001).
- ²S. A. McAuley, H. Ashraf, L. Atabo, A. Chambers, S. Hall, J. Hopkins, and G. Nicholls, J. Phys. D **34**, 2769 (2001).
- ³F. Lärmer and A. Schilp, German patent No. DE4241045 (1994).
- ⁴S. Tachi, K. Tsujimoto, and S. Okudaira, Appl. Phys. Lett. **52**, 616 (1988).
- ⁵T. Chevolleau, P. Y. Tessier, C. Cardinaud, and G. Turban, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 2661 (1997).
- ⁶M. J. de Boer, J. E. Gardeniers, H. Jansen, E. Smulders, M. J. Gilde, G. Roelofs, J. N. Sasserath, and M. Elwenspoek, J. Microelectromech. Syst.
- **11**, 385 (2002). ⁷R. Dussart, M. Boufnichel, G. Marcos, P. Lefaucheux, A. Basillais, R. Benoit, T. Tillocher, X. Mellhaoui, H. Estrad-Szwarckopf, and P. Ranson,
- J. Micromech. Microeng. 14, 190 (2004). ⁸M. Boufnichel, S. Aachboun, F. Grangeon, P. Lefaucheux, and P. Ranson,
- J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 1508 (2002).
- ⁹D. Aspnes, Thin Solid Films **89**, 249 (1982).
- ¹⁰Y.-M. Xiong, P. G. Snyder, J. A. Woolam, and E. E. Krosche, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 950 (1992).
- ¹¹B. Drevillon, J. Perrin, R. Marbot, A. Violet, and J. L. Dalby, Rev. Sci. Instrum. **53**, 969 (1982).
- ¹²O. Acher, E. Bigan, and B. Drevillon, Rev. Sci. Instrum. **60**, 65 (1989).

J. Appl. Phys. 98, 104901 (2005)

- R. Dussart, X. Melinaoui, A. Bashiais, P. Lefaucheux, T. Thiocher, M. Boufnichel, G. Marcos, and P. Ranson, in *Deep Silicon Etching by Cryogenic Process Applied to Via Drilling*, 16th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 16t, 2003).
- ¹⁴G. Cracium, M. A. Blauw, E. van der Drift, P. M. Sarro, and P. J. French, J. Micromech. Microeng. **12**, 390 (2002).
- ¹⁵R. Dussart, X. Mellhaoui, T. Tillocher, P. Lefaucheux, M. Volatier, C. Socquet-Clerc, P. Brault, and P. Ranson, J. Phys. D **38**, 3395 (2005).
- ¹⁶H. Jansen, M. de Boer, H. Wensink, B. Kloeck, and M. Elwenspoek, Microelectron. J. **32**, 769 (1997).
- ¹⁷X. Mellhaoui, R. Dussart, A. Basillais, P. Lefaucheux, M. Boufnichel, G. Marcos, and P. Ranson, in *Passivation Layer in a Deep Si Plasma Etching Cryogenic Process*, 16th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 16t, 2003).
- ¹⁸K. R. Ryan and I. C. Plumb, Plasma Chem. Plasma Process. 8, 263 (1998).
- ¹⁹S. M. Han and E. S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 2893 (1997).
- ²⁰D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. **24**, 676 (1935).
- ²¹S. Lee and J.-W. Park, J. Appl. Phys. **80**, 5260 (1996).
- ²²J. Zhang and E. R. Fisher, J. Appl. Phys. **96**, 1094 (2004).
- ²³G. Cunge, P. Chabert, and J.-P. Booth, Plasma Sources Sci. Technol. 6, 349 (1997).
- ²⁴T. Zijlstra, E. V. der Drift, M. J. A. de Dood, and A. Polman, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 2734 (1999).
- ²⁵M. Boufnichel, P. Lefaucheux, S. Aachboun, R. Dussart, and P. Ranson, Microelectron. Eng. **77**, 327 (2005).
- ²⁶G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 34 (1993).
- ²⁷M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Discharges and Materials Processing* (Wiley, New York, 1994).
- ²⁸M. E. Barone and D. B. Graves, J. Appl. Phys. 78, 6604 (1995).

Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium

RESUME

Dans l'industrie de la microtechnologie, la gravure profonde du silicium permet l'obtention de structures à fort rapport d'aspect (MEMS, MOEMS, vias, caissons d'isolation...). La cryogravure est l'une des voies pour réaliser ces structures. L'objet de cette thèse est l'étude des mécanismes de formation de la couche de passivation SiO_xF_y dans le procédé cryogénique de gravure par plasma SF_6/O_2 du silicium. Cette couche ne se forme uniquement qu'à basse température (~ -100°C). Elle désorbe lors de la remontée en température à l'ambiant du substrat en libérant des espèces analysables par spectrométrie de masse. La principale espèce détectée est le produit de gravure SiF_4 . En testant des plasmas de construction de la couche avec le SiF_4 , nous avons trouvé deux mécanismes possibles de formation de la couche SiO_xF_y . Afin de compléter l'étude, nous avons installé un ellipsomètre spectroscopique *in-situ* afin de caractériser l'interaction de différents plasmas (Ar, SF_6 , O_2 , SF_6/O_2 , SiF_4/O_2) avec le silicium montrant ainsi l'effet de la température du substrat et du flux d'ions.

En régime de surpassivation, les MicroStructures Colonnaires, défaut du procédé de cryogravure, apparaissent au fond du motif. Une étude paramétrique de ces structures est effectuée en variant les conditions du plasma (température, V_{bias} , puissance de la source, pression et temps).

MOTS-CLES: Silicium, plasma, gravure, SF₆/O₂, SiF₄/O₂, cryogénie, ICP, microélectronique, ellipsométrie spectroscopie, MicroStructures Colonnaires, Black Silicon

Physico- chemical mechanisms involved in the silicon plasma etching cryogenic process

ABSTRACT

In microelectronic industries, silicon deep etching allows to obtain high aspect ratio structures (MEMS, MOEMS, vias, deep trench isolation...). Cryoetching is one of different kinds of dry silicon etching processes to realize such structures. The aim of this thesis is the study of mechanisms of SiO_xF_y passivation layer involved in the silicon plasma etching cryogenic process. This layer is only formed at low temperature (~ -100°C). It is a fragile layer, which mostly disappears when the wafer is warmed up to ambient temperature. The desorbed species are analyzed by a mass spectrometer. SiF_4 , the main detected species, is the etching product and can participate in the formation of the passivation layer as it is shown by a series of test experiments. Two possible mechanisms can explain the SiO_xF_y layer formation. To complete this study, *in-situ* spectroscopic ellipsometer is implemented to analyze the interaction between different plasmas (Ar, SF_6 , O_2 , SF_6/O_2 , SiF_4/O_2) and silicon showing the temperature and ionic flux effect. In over-passivation, Columnar MicroStructures which are cryoetching defects, appear on silicon surface. The formation of the CMS is studied as a function of different parameters (temperature, V_{bias} , source power, pressure and time).

KEYWORDS: Silicon, plasma, etching, SF₆/O₂, SiF₄/O₂, cryogeny, ICP, microelectronic, spectroscopic ellipsometry, Columnar MicroStructures, Black Silicon

DISCIPLINE - SPECIALITE DOCTORALE : Physique des Plasmas

Laboratoire **GREMI** UMR6606 (Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés) Université d'Orléans – CNRS – Polytech'Orléans 14 rue d'Issoudun BP6744 45067 Orléans Cedex 2