



**HAL**  
open science

# Etching of III-V semiconductors in inductively coupled chlorine plasmas

Emilie Despiau-Pujo

► **To cite this version:**

Emilie Despiau-Pujo. Etching of III-V semiconductors in inductively coupled chlorine plasmas. Computer Science [cs]. Ecole Polytechnique X, 2009. English. NNT : . pastel-00005582

**HAL Id: pastel-00005582**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00005582>**

Submitted on 25 Nov 2009

**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.



Thèse présentée pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE**

Spécialité :  
Physique des Plasmas

par  
**Emilie Despiau-Pujo**

**Gravure des semi-conducteurs III-V par plasmas  
inductifs chlorés**

Thèse soutenue le 28 Septembre 2009

Devant le jury composé de :

Shailendra BANSROPUN

Jean-Pierre BOEUF (rapporteur)

Anne BOURDON

Pascal CHABERT (directeur de thèse)

Bernard DREVILLON (président du jury)

Rémi DUSSART (rapporteur)

Michael A. LIEBERMAN

IR - Thales R&T

DR CNRS - U. Toulouse III

CR CNRS - Ecole Centrale Paris

DR CNRS - Ec. Polytechnique

DR CNRS - Ec. Polytechnique

MCF - U. Orléans

Professeur - U.C. Berkeley

# Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Pascal Chabert de m'avoir proposé ce sujet de thèse et d'avoir dirigé mes travaux durant ces trois dernières années. Son enthousiasme sans limite, sa disponibilité et sa bonne humeur, sa patience face à mes entêtements et la confiance qu'il a su m'accorder m'ont permis d'appivoiser - et d'aimer - le monde si particulier qu'est celui de la recherche. Ce n'était pas chose gagnée, alors merci Pascal, vraiment, merci.

Je remercie David B. Graves de m'avoir initiée aux mystères de la dynamique moléculaire et des simulations COMSOL, ainsi que toute son équipe pour l'accueil qu'ils m'ont réservé lors de mon séjour à Berkeley : Joe, Dustin, Monica, Mark, Kasi and Yuki.

Une pensée pour l'Irlande du Nord, et plus particulièrement Cormac Corr et Bill Graham, qui ont été à l'origine de discussions fructueuses et d'une collaboration très enrichissante.

Merci à l'équipe *Gravure* du LTM, qui m'a accueillie à Grenoble et permis de réaliser deux séries d'expériences importantes pour mon projet. Une mention spéciale à Gilles Cunge, Raphaël Ramos et Nader Sadeghi, qui m'ont fait découvrir les secrets de l'XPS et de la spectroscopie laser : cet AVS award est aussi un peu le leur !

Je remercie le groupe THALES d'avoir co-financé ce travail par une bourse BDI du CNRS, et plus particulièrement Simone Cassette, Shailendra Bansropun, Didier Thénot et Patrick Plouhinec, pour les interactions que nous avons pu avoir et qui m'ont permis d'avancer dans ma thèse. Je voudrais enfin remercier Bernard Drévilion, qui a accepté de présider mon jury, Jean-Pierre Boeuf et Rémi Dussart, pour leurs lectures attentives du manuscrit en tant que rapporteurs, et Anne Bourdon, pour sa participation au jury de ma soutenance. Enfin un grand merci à Mike A. Lieberman d'avoir franchi l'Atlantique pour assister à une soutenance en français.

Bien entendu, mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du ex-LPTP, devenu LPP. Aux deux autres membres du trio de choc, Laurent et Gary, pour leur amitié, leurs conseils informatiques (spéciale dédicace pour toi, Gary), leur oreille attentive dans les moments de doute, et les fous rires : au labo, durant les pauses café, ou plus tard le soir, dans quelque pub parisien. A l'équipe Plasmas Froids, récente fusion des groupes PRAGM et PEE, pour les discussions scientifiques et les moments partagés, avec, dans le désordre : Nicolas, Pierre, Garrett, Lina, Katia, Ane, Albert, Jean-Paul, Olivier, Jean, Antoine, Jean-Luc, Binjie, Paul, Claudia, Joseph. Aux membres de l'équipe administrative (Cathy, Cherifa, Isabelle) pour leur aide, leur bonne

## *Remerciements*

---

humeur et leur disponibilité quotidienne. Et à Philippe, pour le coup de pouce technique lors des installations de logiciels et autres doubles partitions.

Pour finir, je voudrais remercier ma famille. Mes parents, Marie-France et Serge, pour leur soutien indéfectible durant ces longues années d'études, leur relecture minutieuse de l'ouvrage et leur présence à mes côtés le jour de ma soutenance. Et ma sœur, Cécile, qui n'a pas hésité à traverser la France pour assister à une soutenance au cœur des brumes parisiennes.

Merci enfin à Guillaume, qui m'a patiemment écoutée et supportée au quotidien, tout au long de cette aventure...

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Symboles et abbréviations</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Les matériaux III-V . . . . .	2
1.1.1 Propriétés optiques et électriques . . . . .	2
1.1.2 Applications industrielles et enjeux économiques . . . . .	4
1.1.3 Défis technologiques . . . . .	5
1.2 Les plasmas dans l'industrie . . . . .	6
1.2.1 Les décharges basse pression . . . . .	7
1.2.2 Les réacteurs radiofréquence . . . . .	9
1.2.3 Fonctionnement d'une décharge inductive . . . . .	11
1.2.4 Le rôle des ions négatifs . . . . .	13
1.3 Les procédés de gravure par plasma . . . . .	16
1.3.1 Gravure chimique et gravure sèche . . . . .	17
1.3.2 La Gravure ionique réactive . . . . .	17
1.4 Contexte de l'étude et objectifs . . . . .	20
<b>I Interaction plasma-surface : Simulations atomistiques</b>	<b>23</b>
<b>2 La dynamique moléculaire</b>	<b>25</b>
2.1 Principes fondamentaux . . . . .	26
2.1.1 Description classique du mouvement atomique . . . . .	26
2.1.2 Le potentiel interatomique . . . . .	27
2.1.3 La physique statistique . . . . .	31
2.2 La simulation d'impacts comme modèle de bombardement ionique . . . . .	31
2.2.1 Méthodologie . . . . .	32
2.2.2 Intégration numérique . . . . .	33
2.2.3 Conditions aux limites . . . . .	34

2.2.4	Contrôle thermique . . . . .	35
2.2.5	Echelles de temps et de longueur . . . . .	36
2.2.6	Produits de gravure . . . . .	37
2.3	Les simulations MD dans l'étude des procédés de gravure . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Pulvérisation du GaAs par bombardement d'ions Ar</b>	<b>41</b>
3.1	Motivations et objectif de l'étude . . . . .	41
3.2	Choix du potentiel et description de la simulation . . . . .	42
3.2.1	Le potentiel interatomique Ga-As . . . . .	42
3.2.2	Procédure de simulation . . . . .	44
3.3	Résultats . . . . .	44
3.3.1	Pulvérisation pure . . . . .	44
3.3.2	Rôle de la désorption thermique . . . . .	46
3.4	Conclusions . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Pulvérisation du GaN par bombardement d'ions Ar</b>	<b>55</b>
4.1	Motivations et objectif de l'étude . . . . .	55
4.2	Choix du potentiel et description de la simulation . . . . .	56
4.2.1	Le potentiel interatomique Ga-N . . . . .	56
4.2.2	Procédure de simulation . . . . .	57
4.3	Résultats . . . . .	60
4.3.1	Simulations continues . . . . .	60
4.3.2	Simulations statistiques . . . . .	65
4.4	Conclusions . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Comparaison simulations / expérience</b>	<b>71</b>
5.1	Analyse XPS des matériaux GaAs et GaN pulvérisés . . . . .	72
5.1.1	Principes de la spectrométrie XPS . . . . .	72
5.1.2	Résultats . . . . .	74
5.2	Mesure de la fdv des atomes de Ga pulvérisés . . . . .	75
5.2.1	Diagnostics laser et montage expérimental . . . . .	76
5.2.2	Spectroscopie de l'atome de Gallium . . . . .	80
5.2.3	Thermalisation des atomes pulvérisés . . . . .	81
5.2.4	Résultats . . . . .	82
5.3	Conclusions . . . . .	87
<b>II</b>	<b>Transport et cinétique du plasma : Simulations fluides</b>	<b>89</b>
<b>6</b>	<b>Modèle fluide 2D d'une décharge inductive en mélange Cl<sub>2</sub>/Ar</b>	<b>91</b>
6.1	Motivations et objectif de l'étude . . . . .	93

6.2	Description du modèle . . . . .	94
6.2.1	Equations . . . . .	94
6.2.2	Chimie du plasma . . . . .	102
6.2.3	Procédure numérique . . . . .	103
6.3	Etude A : Comparaison expérience/simulations et validation du modèle . .	106
6.3.1	Montage et diagnostics expérimentaux au CPP . . . . .	106
6.3.2	Modélisation de la décharge . . . . .	109
6.3.3	Discussion des résultats . . . . .	111
6.3.4	Conclusions et perspectives . . . . .	121
6.4	Etude B : Modélisation du réacteur de gravure STS multiplex de Thalès . .	122
6.4.1	Description et modélisation du réacteur . . . . .	122
6.4.2	Caractéristiques de la décharge au centre du réacteur . . . . .	124
6.4.3	Etude des flux d'ions et de neutres au niveau du substrat . . . . .	127
6.4.4	Conclusion . . . . .	133
<b>7</b>	<b>Modèle global d'une décharge inductive chlorée</b>	<b>135</b>
7.1	Motivations et objectif de l'étude . . . . .	135
7.2	Comparaison modèle global / modèle fluide 2D . . . . .	136
7.2.1	Modèle global de la décharge du CPP (Belfast) . . . . .	137
7.2.2	Résultats numériques et comparaison des modèles . . . . .	143
7.3	Etude des instabilités associées à la transition E-H . . . . .	146
7.3.1	Modèle simplifié de l'instabilité (modèle L) . . . . .	147
7.3.2	Modèle complet de l'instabilité (modèle D) . . . . .	151
7.4	Conclusions . . . . .	154
<b>8</b>	<b>Conclusion et Perspectives</b>	<b>157</b>
<b>A</b>	<b>Déconvolution numérique des profils de LIF et d'absorption</b>	<b>161</b>
<b>B</b>	<b>Calcul des fdv théoriques des atomes pulvérisés</b>	<b>163</b>
B.1	Fdv perpendiculaire $F_{V_z}$ correspondant aux mesures de LIF . . . . .	164
B.2	Fdv longitudinale $F_{V_x}$ correspondant aux mesures d'absorption . . . . .	165
	<b>Bibliographie</b>	<b>167</b>



# Symboles et abbréviations

Symbole	Description
$\alpha$	électronégativité = $n_-/n_e$
$a_B$	rayon de Bohr = 0.5292 Å
$c$	vitesse de la lumière dans le vide = $2.998 \times 10^8$ ms <sup>-1</sup>
$e$	charge élémentaire = $1.60217646 \times 10^{-19}$ C
$\epsilon_0$	permittivité du vide = $8.854 \times 10^{-12}$ Fm <sup>-1</sup>
eV	électron-volt (1 eV = $1.602 \times 10^{-19}$ J $\equiv$ 11604.5 K)
$f$	fréquence (Hz)
$\gamma$	rapport de la température électronique sur la température des ions négatifs = $T_e/T_-$
$h$ ou $h_l$	rapport de la densité ionique positive au bord sur la densité au centre = $n_s/n_0$
$k$ or $k_b$	constante de Boltzmann = $1.3806503 \times 10^{-23}$ m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
$\lambda_i$	libre parcours moyen ionique (m)
$m_e$	masse de l'électron = $9.10938188 \times 10^{-31}$ kg
$m_i$	masse ionique (kg)
$n_e$	densité électronique (m <sup>-3</sup> )
$n_i$	densité d'ions positifs (m <sup>-3</sup> )
$n_-$	densité d'ions négatifs (m <sup>-3</sup> )
$n_g$	densité du gaz (m <sup>-3</sup> )
$p$	pression (mTorr)
$P$	puissance (W)
<i>sccm</i>	standard cubic centimetres per minute (unité de débit gazeux)
$T_e$	température électronique (eV)
$T_i$	température des ions positifs (eV)
$T_-$	température des ions négatifs (eV)
$T_g$	température du gaz (K)
uma	unité de masse atomique = $1.66053886 \times 10^{-27}$ kg
$\omega$	pulsation = $2\pi f$ rad s <sup>-1</sup>



# Chapitre 1

## Introduction

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Les matériaux III-V</b>	<b>2</b>
1.1.1	Propriétés optiques et électriques	2
1.1.2	Applications industrielles et enjeux économiques	4
1.1.3	Défis technologiques	5
<b>1.2</b>	<b>Les plasmas dans l'industrie</b>	<b>6</b>
1.2.1	Les décharges basse pression	7
1.2.2	Les réacteurs radiofréquence	9
1.2.3	Fonctionnement d'une décharge inductive	11
1.2.4	Le rôle des ions négatifs	13
<b>1.3</b>	<b>Les procédés de gravure par plasma</b>	<b>16</b>
1.3.1	Gravure chimique et gravure sèche	17
1.3.2	La Gravure ionique réactive	17
<b>1.4</b>	<b>Contexte de l'étude et objectifs</b>	<b>20</b>

---

Ce travail de thèse s'inscrit dans un domaine de recherche émergeant : les procédés de gravure par plasma pour la photonique et l'optoélectronique. Il aborde plus particulièrement le problème de la gravure des matériaux III-V, une nouvelle génération de semi-conducteurs, par des plasmas haute-densité générés au sein de réacteurs à couplage inductif.

Le traitement de surface par plasma est à l'origine de progrès considérables réalisés dans un grand nombre d'industries, notamment dans celles des micro et nanotechnologies. Avant de décrire la nature des plasmas et les techniques industrielles qui leur sont associées, nous commencerons par présenter les propriétés physiques qui caractérisent la famille des semi-conducteurs III-V. Nous évoquerons les champs d'applications de ces nouveaux composants ainsi que les défis technologiques à relever pour accroître leur développement.

## 1.1 Les matériaux III-V

Le secteur de la micro-électronique a connu un essor considérable grâce à l'évolution des techniques de miniaturisation qui a lieu de manière continue depuis plus de 50 ans. La réduction de la taille des systèmes et la possibilité d'intégrer sur une puce des systèmes de plus en plus complets (capteur, traitement logique de l'information, émission d'un signal) élargissent en permanence les champs d'applications possibles pour les produits électroniques.

Le monde des semi-conducteurs est dominé, en terme de marché, par le silicium. Ce dernier a un gap indirect de 1.11 eV et a été l'un des premiers matériaux utilisés (avec le germanium) pour fabriquer des composants électroniques. Dans les années 1960, une nouvelle famille est apparue, celle des matériaux III-V (GaAs, InP, GaN, etc.). Les composants fabriqués à partir de ces semi-conducteurs, qui ont des propriétés physiques remarquables, jouent un rôle majeur dans les applications hyperfréquences, l'électronique de puissance, mais surtout dans le domaine de l'optoélectronique.

### 1.1.1 Propriétés optiques et électriques

TABLE 1.1 – Comparaison des propriétés physiques du silicium et des semi-conducteurs III-V

Matériau	Si	GaAs	InP	GaN
Nature du gap	indirect	direct	direct	direct
Gap à 300K (eV)	1.11	1.42	1.35	3.36
Tension de claquage (V/cm)	$2.5 \times 10^5$	$3.0 \times 10^5$	–	$2.0 \times 10^6$
Vitesse de saturation (cm/s)	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$2.0 \times 10^7$
Mobilité des électrons ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	1500	8500	4600	500-1000
Conductivité thermique (W/cm degC)	1.5	0.55	0.68	1.3

Le tableau 1.1 compare les propriétés physiques du silicium et de quelques semi-conducteurs III-V. Les constituants des composés III-V appartiennent, comme leur nom l'indique, aux colonnes III et V de la table périodique des éléments. L'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphore d'indium (InP) forment les composés binaires de base et jouent le rôle de substrats, sur lesquels d'autres couches réalisées à partir de composés ternaires ou quaternaires peuvent être déposées par croissance cristalline. L'atout majeur des semi-conducteurs III-V est leur gap direct (contrairement au silicium) qui en fait des composants de choix pour les dispositifs optoélectroniques. La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation énergétique d'un semi-conducteur, dans le diagramme E (Energie) - k (vecteur d'onde). Ce type de diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) du cristal qui représentent, à l'équi-

libre, les domaines énergétiques où les densités de porteurs type p et n sont importantes (figure 1.1). Dans le cadre d'applications optoélectroniques, les matériaux à gap direct sont privilégiés car, comme les extrema des bandes BV et BC sont situées à des valeurs de  $k$  semblables, les probabilités de génération et de recombinaison radiative des porteurs sont importantes. Le GaAs est ainsi utilisé pour réaliser des lasers à semi-conducteurs, des diodes électro-luminescentes (LEDs) infrarouge ou des cellules photovoltaïques. La famille des matériaux III-V s'est plus récemment agrandie avec l'arrivée d'un nouveau matériau, le nitrure de gallium (GaN). Egalement direct, le gap du GaN atteint 3,43 eV à 300 K. C'est donc un matériau à grand gap qui permet de couvrir toute la gamme spectrale du proche ultraviolet au visible. Dans les années 1990, le bleu, inaccessible aux autres semi-conducteurs, est devenu le domaine d'excellence du GaN.

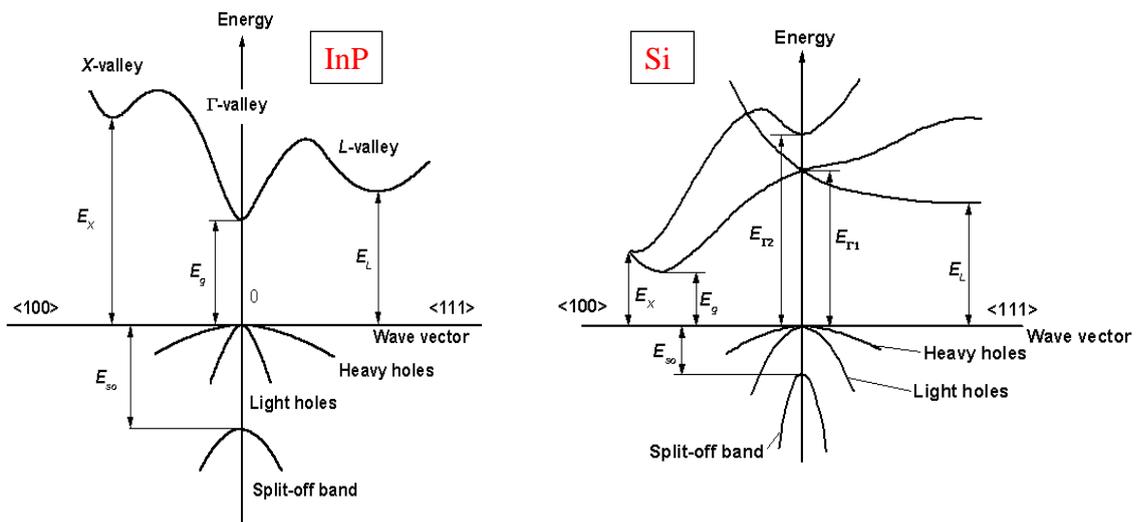


FIGURE 1.1 – Comparaison des structures de bandes du silicium (Si) et du phosphore d'indium (InP) dans le diagramme E (Energie) - k (vecteur d'onde).

Parmi les autres avantages des matériaux III-V sur le silicium, le GaAs et l'InP possèdent de grandes vitesses de saturation et des mobilités plus élevées, ce qui leur permet de fonctionner à des fréquences pouvant atteindre 250 GHz. De même, la tension de claquage des composés III-V est très élevée (10 fois supérieure à celle du silicium dans le cas du GaN), ce qui en fait d'excellents candidats pour l'électronique de puissance. Les semi-conducteurs III-V présentent donc un fort potentiel pour les applications hyperfréquences de puissance, notamment pour les transistors bipolaires ou transistors à effet de champ (FET).

Enfin, un atout supplémentaire est la possibilité de réaliser des alliages ternaires et quaternaires à partir des éléments Ga, As, Al, In, P ou N, en remplaçant l'un des éléments par un élément de la même colonne. Les matériaux III-V offrent ainsi une grande variété de compositions permettant de modifier leurs propriétés physiques. Le diagramme de la figure 1.2 représente les variations du gap en fonction du paramètre cristallin des alliages

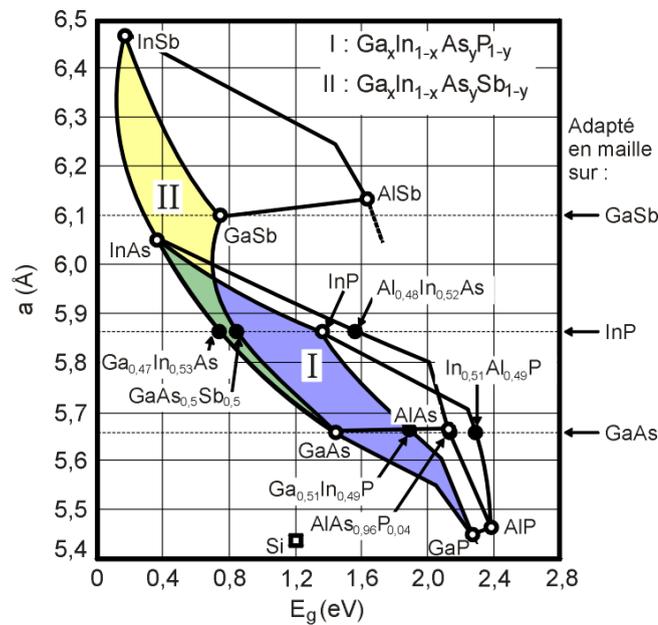


FIGURE 1.2 – Evolution de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V.

de composés III-V. Il permet de connaître la composition de tout alliage susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie, sur un substrat binaire comme GaAs ou InP.

### 1.1.2 Applications industrielles et enjeux économiques

Le marché des lasers et des LEDs est énorme et représente un chiffre d'affaires annuel de plusieurs milliards de dollars. Les LEDs sont plus efficaces, plus fiables et consomment moins de courant électrique que les lampes à incandescence. Bien que le rendement des LEDs n'atteigne pas celui des lampes fluorescentes, leur durée de vie est bien plus importante et celles-ci ne souffrent pas des alternances allumage/extinction. Leurs applications, essentiellement civiles, sont déjà largement déployées dans notre quotidien. On les retrouve dans l'éclairage des tableaux de bord des voitures, les écrans géants pour affichage extérieur ou encore les feux de signalisation. Les lasers jouent, quant à eux, un rôle clé dans l'écriture ou la lecture optique de haute résolution. En effet, l'enregistrement optique requiert une réduction optimale de la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau utilisé, car le gain en densité d'information contenue sur un support varie comme  $\lambda^{-2}$  [Shannon 48]. Les matériaux III-V sont donc utilisés dans les technologies CD (Compact Disk) et DVD (Digital Versatile Disk), mais aussi pour les imprimantes laser, les fax ou les photocopieurs.

Dans le domaine des télécommunications, l'augmentation des débits liée au nombre et à l'évolution des moyens d'accès à internet (ADSL, câble, RNIS) provoque depuis quelques années le déploiement de réseaux toujours plus performants. En utilisant la lumière à la place des électrons pour porter l'information, les circuits optiques donnent la possibilité de transmettre des données à plus grand débit, tout en supprimant les problèmes de

dissipation thermique et en permettant une miniaturisation à l'échelle micrométrique. En effet, au-delà d'une vitesse de l'ordre de 10 Gigabits/seconde, envoyer des électrons via des réseaux en cuivre devient ingérable. Les communications par fibre optique sont moins chères, consomment moins de courant et offrent beaucoup plus de capacité en terme de bande passante.

Le marché des hyperfréquences de puissance est lui aussi en expansion. Outre les applications militaires traditionnelles (radars), on trouve des applications civiles pour la fabrication de circuits pour téléphone portable, les communications par satellites ou la technologie micro-onde. Grâce à sa forte conductivité thermique, le GaN est un composant essentiel dans les systèmes électroniques de gestion et de contrôle des moteurs (avionique, automobile).

Enfin, l'informatique montre un intérêt grandissant pour les semi-conducteurs composés, notamment grâce aux fortes vitesses de commutation des matériaux III-V. Les circuits intégrés photoniques en sont aujourd'hui à un stade de complexité analogue à celui des puces en silicium dans les années 1960. Néanmoins, si les progrès continuent, la mise en place de techniques de fabrication avancées pourrait faire baisser les coûts et permettre un déploiement général de cette technologie.

### **1.1.3 Défis technologiques**

Pour toutes les applications citées précédemment, les matériaux III-V sont intrinsèquement supérieurs au silicium. Néanmoins, le silicium possède encore de nombreux avantages qui font de lui le matériau de base de l'industrie électronique. Pour commencer, le silicium est particulièrement abondant sur Terre et robuste, ce qui permet la fabrication de substrats de grande taille ( $\simeq 300$  mm) à bas prix. Au contraire, les substrats de semi-conducteurs III-V sont plus rares et présentent des limitations en termes de coûts et de performances. En effet, les alliages nécessitent une réelle maîtrise des techniques de croissance cristalline, plus communément appelée épitaxie. Bien que ces techniques progressent constamment, les substrats continuent à contenir des défauts (impuretés, dislocations) provenant le plus souvent du désaccord de maille entre le substrat et la couche à faire croître. Ces difficultés conduisent à la fabrication de substrats de taille modeste ( $\simeq 150$  mm) et souvent onéreux.

Le deuxième avantage du silicium sur les III-V est lié aux technologies de fabrication des composants. Les procédés classiquement utilisés dans la micro-électronique (implantation ionique pour le dopage, métallisations pour les contacts ohmiques ou Schottky, gravure, oxydation thermique) ne sont pas encore bien adaptés aux matériaux III-V. Le GaAs ne possède pas d'oxyde naturel aux propriétés équivalentes à celles du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), un isolant pouvant être facilement intégrés aux circuits. De même, la grande différence de mobilité entre trous et électrons dans les III-V rend difficile la fabrication de transistors FET-canal P de rapidité comparable aux transistors FET-canal N, ce qui

complique la mise en oeuvre de la technologie CMOS. Enfin, la gravure des matériaux III-V est problématique. Du fait de la dureté et de la complexité des matériaux, la gravure chimique est inefficace ; c'est pourquoi la gravure par plasma est primordiale pour la fabrication de composants optoélectroniques.

## 1.2 Les plasmas dans l'industrie

Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé, constitué d'électrons libres, d'ions, d'atomes et de molécules neutres. Souvent désigné comme le quatrième état de la matière, le plasma constitue 99% de l'univers observable, de l'espace interstellaire froid et dilué jusqu'au coeur chaud et dense des étoiles. Les plasmas naturels à la surface de la terre sont plus rares et se manifestent dans les aurores boréales, la foudre ou les flammes. On distingue les plasmas naturels des plasmas artificiels, qui sont créés par l'homme et utilisés dans un grand nombre de procédés industriels. Pour créer un plasma, il faut fournir une quantité d'énergie suffisante pour ioniser les atomes et les molécules d'un gaz. Cet apport d'énergie peut se faire sous forme thermique (chauffage), lumineuse (laser) ou électrique. Les particules chargées peuvent être accélérées par des champs électromagnétiques et les radicaux, s'ils sont bien choisis, peuvent être utilisés pour leur action chimique. Le retour à l'état gazeux se produit dès que l'apport d'énergie n'est plus suffisant. On distingue trois catégories de plasmas artificiels :

- **Les plasmas chauds**, totalement ionisés, caractérisés par des températures électroniques très élevées (jusqu'au MeV). Ils sont étudiés dans le cadre d'applications civiles pour la production d'énergie (fusion par confinement magnétique) ou militaires pour amorcer des explosions thermonucléaires (fusion par confinement inertiel).
- **Les plasmas thermiques**, à l'équilibre thermodynamique. Ils sont utilisés dans des procédés haute pression pour la métallurgie (soudure, découpe), le traitement des déchets par torche plasma ou encore l'éclairage de forte intensité (lampe à arc).
- **Les plasmas froids**, aussi appelés plasmas de décharge. Ils ne sont que faiblement ionisés et peuvent exister à haute ou basse pression. Hors équilibre, leur température électronique est élevée (de l'ordre de l'eV) alors que les ions et les espèces neutres sont à une température proche de la température ambiante. Très utilisés dans les procédés de traitement de surface (polymérisation, cémentation, implantation ionique, dépôt et gravure sèche), leurs domaines d'application sont la micro-électronique (fabrication de circuits intégrés, microprocesseurs), l'industrie solaire, l'éclairage (tubes fluorescents) ou la dépollution (ozoneurs, destruction de polluants atmosphériques).

Le diagramme de la figure 1.3 classe les plasmas naturels et artificiels en fonction de leur densité et de leur température électronique. Les plasmas étudiés dans cette thèse sont des plasmas de décharge basse pression (de l'ordre du mbar). Ils se classent dans la partie centrale de la figure 1.3.

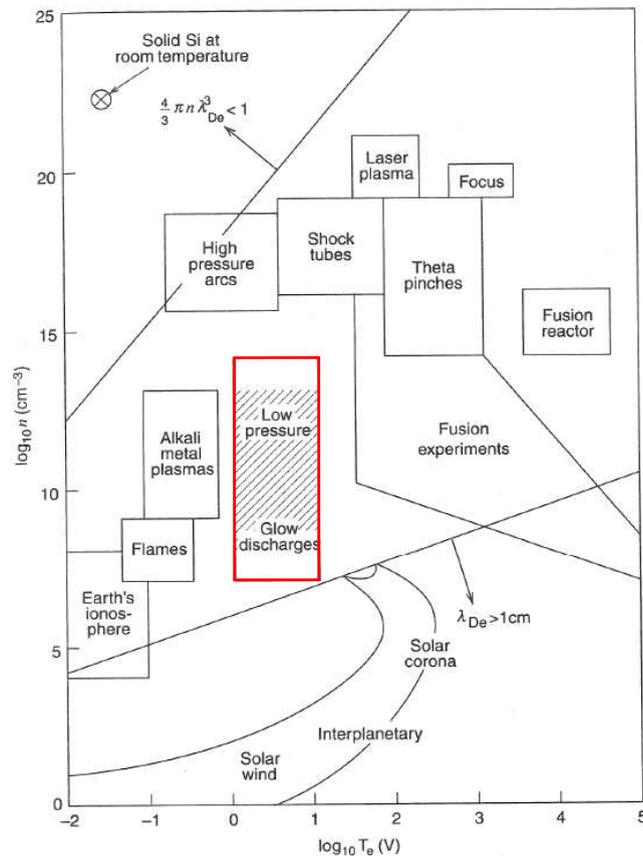


FIGURE 1.3 – Classification des plasmas naturels et artificiels en fonction de leur densité et de leur température électronique [Lieberman 05].

### 1.2.1 Les décharges basse pression

Une décharge basse pression hors équilibre est entretenue par une source d'énergie électrique, qui permet d'accélérer les électrons afin qu'ils puissent ioniser les atomes et les molécules neutres du gaz. Il existe de nombreux plasmas de décharge, qui diffèrent par le mode de couplage de l'énergie au gaz, ainsi que par la fréquence d'excitation qui varie du continu au domaine micro-onde. La majorité des systèmes utilisés pour le dépôt ou la gravure en micro-électronique fonctionnent à 13.56 MHz (radiofréquence) ou 2.45 GHz (micro-onde). Le domaine radiofréquence est intéressant car il se situe entre les deux fréquences propres du plasma (fréquences plasma ionique et électronique), de sorte que les électrons du plasma suivent les variations instantanées du champ électrique, alors que les ions ne suivent que le champ électrique moyen. Les puissances injectées étant modestes (en général inférieures à 2000 W), les plasmas de décharge sont majoritairement constitués de molécules et d'atomes neutres, avec une faible fraction (moins de 1%) d'ions et d'électrons.

L'extension spatiale de la décharge est limitée par les parois du réacteur, qui peuvent être conductrices ou isolantes. Dans les premiers instants, les électrons, plus rapides à

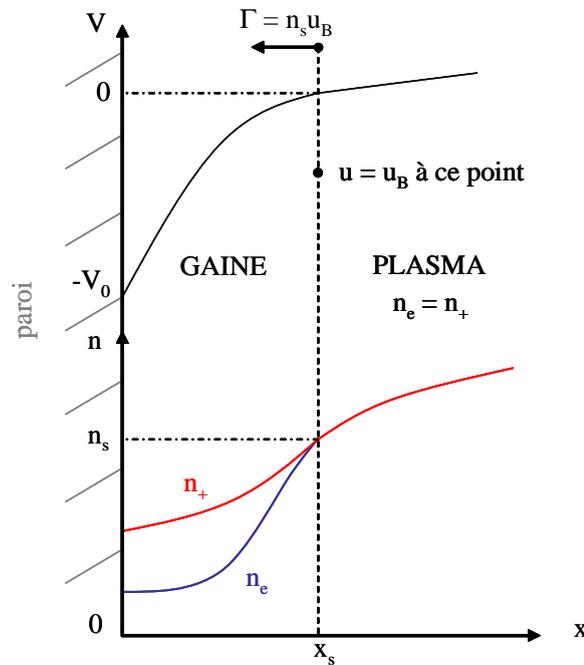


FIGURE 1.4 – Profils de potentiel et de densités à la transition plasma/gaine dans une décharge basse pression.

cause de leur faible inertie ( $m_e \ll m_i$ ), sont rapidement perdus aux surfaces. Les parois se polarisent négativement, la neutralité électrique du corps du plasma n'est maintenue qu'à la condition que le potentiel moyen au centre du plasma soit supérieur au potentiel des parois. A l'interface plasma-parois se forme une zone de charge d'espace positive, appelée gaine, siège d'un champ électrique qui confine les électrons et accélère les ions positifs vers les parois (figure 1.4). La neutralité électrique n'est violée que dans la gaine, où se trouve la majeure partie de la chute de potentiel entre le centre du plasma et les parois. Les gaines constituent un atout important pour le traitement des matériaux. En effet, elles convertissent l'énergie électrique fournie au plasma en énergie cinétique transférée aux ions. Ces derniers bombardent les parois de la décharge avec une énergie cinétique dépendant du champ électrique moyen qui règne dans la gaine. Les surfaces traitées sont donc soumises à un bombardement ionique intense dont l'énergie peut varier de quelques eV à plusieurs milliers d'eV, ce qui permet une grande diversité de traitements des matériaux.

Le second avantage des plasmas de décharge réside dans la conversion, à température ambiante, de l'énergie électrique en énergie chimique. Les électrons étant bien plus mobiles que les ions, l'essentiel de l'énergie du champ électrique est transféré aux électrons qui excitent, ionisent et dissocient le gaz moléculaire en espèces réactives. Ces plasmas "hors équilibre" sont caractérisés par une température électronique (1-10 eV) très supérieure à la température des ions ou des neutres (300-1000 K).

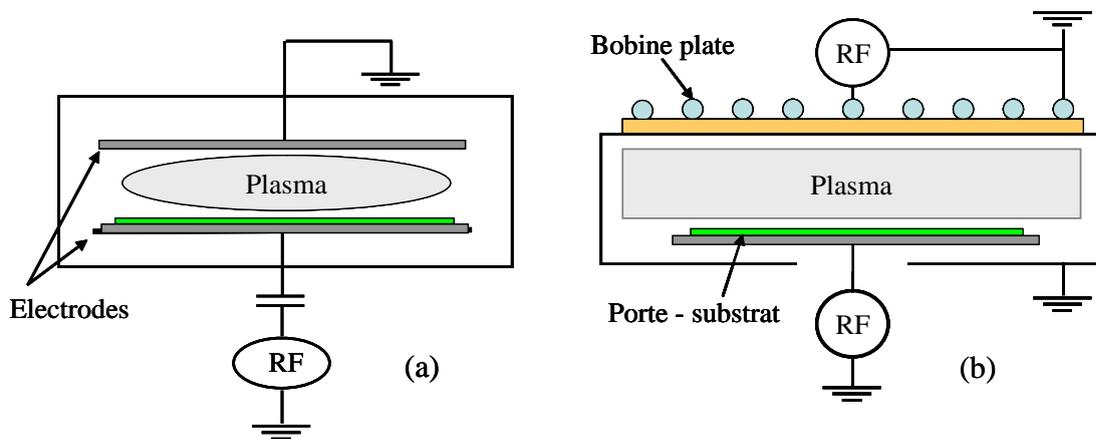


FIGURE 1.5 – Sources d'excitation radiofréquence : a) réacteur capacitif, b) réacteur inductif.

### 1.2.2 Les réacteurs radiofréquence

Les réacteurs plasma doivent répondre à des exigences sans cesse accrues (fortes vitesses de gravure ou de dépôt, anisotropie, sélectivité, uniformité, etc.) tout en supportant des tailles de substrats toujours plus grandes. Outre les considérations géométriques et la fréquence d'excitation, c'est le mode de couplage de la puissance électrique au plasma qui les différencie le plus. Dans l'industrie micro-électronique, deux types de sources RF sont principalement utilisées : les réacteurs à couplage capacitif et ceux à couplage inductif.

#### Réacteurs capacitifs (CCP)

Le mode de couplage énergie-plasma le plus simple est utilisé dans les réacteurs capacitifs, dans lesquels le gaz est soumis à une différence de potentiel entre deux plaques conductrices parallèles (figure 1.5a). Le champ électrique qui accélère les électrons est identique au champ existant dans un condensateur plan. Pour le générer, l'une des électrodes est connectée à la source de puissance RF et l'autre est reliée à la masse. Le substrat est positionné sur l'électrode de puissance qui est le siège d'une chute de potentiel importante pouvant atteindre plusieurs centaines de volts. Le plasma, séparé des électrodes par deux gaines de charge d'espace positives, oscille à la fréquence d'excitation. La densité électronique de ce type de sources est relativement faible, variant de  $10^9$  à  $10^{10}$   $\text{cm}^{-3}$  pour des pressions allant de 10 mTorr à 1 Torr. Mentionnons que les plasmas capacitifs sont également utilisés dans les microdécharges à pression atmosphérique et en régime DC, l'étude des microplasmas étant une autre thématique de recherche du laboratoire [Aubert 08]. Largement utilisées dans les années 1980, les décharges capacitives ont été progressivement remplacées par les décharges inductives pour graver les conducteurs et semi-conducteurs de type Al ou Si. En effet, la limitation principale de ces décharges vient du fait que l'énergie des ions ne peut être contrôlée indépendamment de leur flux. La tension dans les gaines augmentant avec la puissance déposée dans le plasma, toute

augmentation de puissance (et donc du flux) s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de bombardement ionique, qui peut endommager le substrat à graver. Afin de remédier à ce problème, les industriels ont récemment développé des sources capacitatives double fréquence qui consistent à exciter le plasma avec deux fréquences : une haute fréquence (27 MHz) pour générer de hautes densités et une basse fréquence (2 MHz) pour contrôler l'énergie des ions. Néanmoins, avant de développer ces sources, les industriels se sont d'abord tournés vers les décharges inductives pour produire des plasmas haute densité ( $\geq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ).

### Réacteurs inductifs (ICP)

Dans les réacteurs inductifs, le couplage de l'énergie est assuré par la circulation d'un courant RF dans une bobine externe, séparée du plasma par une fenêtre diélectrique (figure 1.5b). Contrairement aux décharges capacitatives, la structure de couplage ne possède pas d'électrode en contact avec le plasma. Le champ électrique RF est induit dans le plasma par l'antenne externe, à la manière d'un transformateur. L'onde électromagnétique excitée par le courant RF est absorbée dans le plasma sur une longueur caractéristique appelée épaisseur de peau, qui s'écrit  $\delta = c/\omega_{pe}$  à basse pression. Cette longueur étant grande devant la taille de la gaine mais comparable à celle de la décharge, le couplage de la puissance est efficace et permet d'obtenir des densités plasma plus élevées, allant de  $10^{10}$  à  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . A cause de la forte densité électronique et de la faible tension aux bornes des gaines (20-40 V), les zones de charge d'espace entre le plasma et les parois sont très fines, ce qui réduit l'énergie des ions bombardant le substrat. En pratique, le porte-substrat est polarisé par une alimentation RF ou DC indépendante de celle de la source, afin de contrôler la tension de gaine (et donc l'énergie des ions) devant l'échantillon à graver. Pour les réacteurs les plus classiques, l'antenne est enroulée autour d'un tube isolant (la source) dans lequel le plasma est créé par action du champ magnétique RF. Afin d'augmenter l'uniformité du plasma, le substrat peut être placé dans une chambre séparée située en dessous de la source. Cette géométrie cylindrique verticale entraîne cependant des instabilités et des structures non linéaires liées au transport dans la chambre d'expansion. Les décharges inductives utilisées dans l'industrie micro-électronique sont caractérisées par des bobines plates hélicoïdales non résonantes et un rapport d'aspect comparable à celui des réacteurs capacitifs.

Notons enfin qu'il existe d'autres sources haute densité telles que les ECR (Electron Cyclotron Resonance) et les hélicons, dans lesquelles les densités plasma peuvent atteindre  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Ces sources nécessitent l'application de champs magnétiques continus qui compliquent la physique du plasma et la maîtrise de son uniformité. En outre, les générateurs RF sont moins coûteux que les sources micro-onde utilisées dans les ECR. Les sources hélicons sont intéressantes pour la propulsion spatiale; elles font l'objet des thèses de Gary Leray [Leray 09] et de Laurent Liard [Liard 09].

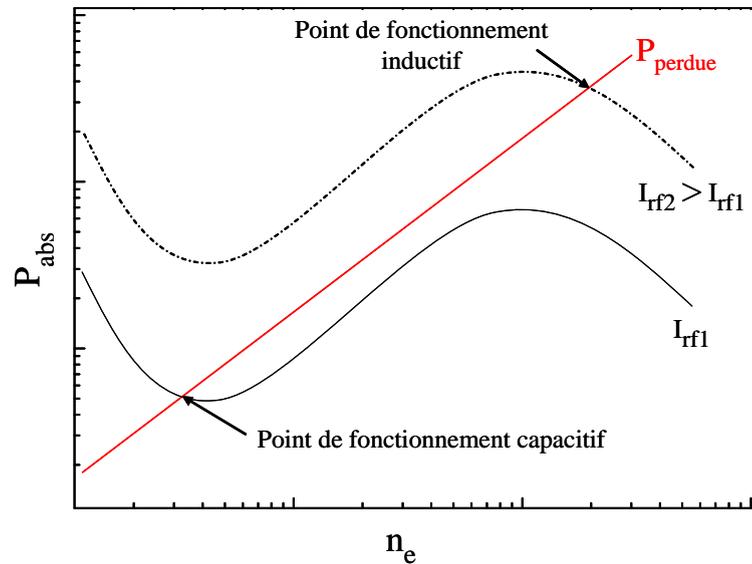


FIGURE 1.6 – Points de fonctionnement d’une décharge inductive dans le plan densité électronique - puissance absorbée.

### 1.2.3 Fonctionnement d’une décharge inductive

Une décharge inductive réelle peut fonctionner dans deux régimes différents : le régime basse puissance appelé régime capacitif (E) et le régime haute puissance appelé régime inductif (H). Une façon simple de décrire ces deux régimes consiste à comparer la puissance perdue à la puissance absorbée par les électrons, le point de fonctionnement de la décharge correspondant au point d’équilibre  $P_{\text{abs}} = P_{\text{perdue}}$ . La puissance perdue, indépendante de la tension RF appliquée, est généralement proportionnelle à la densité électronique :  $P_{\text{perdue}} \propto n_e$ . La puissance absorbée dépend en revanche fortement du régime de fonctionnement (E ou H) et plus particulièrement du chauffage des électrons (figure 1.6).

#### Le mode capacitif (E)

Pour de faibles puissances RF injectées, la densité électronique du plasma reste faible. Le courant RF circulant dans la bobine est généré par l’application d’une tension RF entre les deux extrémités de la bobine. Cette tension, généralement élevée, crée un champ électrostatique de type capacitif entre la bobine et les parois du réacteur, qui sont généralement à la masse (figure 1.5a). Le champ électrique couplé au plasma à travers la fenêtre diélectrique est associé à un chauffage de nature capacitive dont la contribution domine à faible densité électronique. Le dépôt de puissance est caractérisé par une contribution ohmique et une contribution stochastique. La première est due au champ électrique régnant au coeur du plasma, qui est faible comparé au champ dans les gaines mais néanmoins suffisant pour produire un chauffage efficace des électrons et entretenir l’ionisation. La

seconde est causée par l'interaction du plasma avec les gaines de charge d'espace en mouvement. Le processus physique à l'origine de cette contribution stochastique n'est pas tranché : une première approche suppose une interaction élastique des électrons avec le "mur" en mouvement que constitue la gaine, une seconde suppose la compression et la détente du plasma lors de l'extension/contraction de la gaine. Dans tous les cas, les dépôts de puissance ohmique comme stochastique varient comme  $P_{\text{abs}} \propto I_{\text{rf}}^2/n_e$  [Lieberman 05].

### Le mode inductif (H)

Pour des puissances RF plus importantes, la densité électronique devient assez élevée pour permettre l'apparition de forts courants induits. Le courant rf circulant dans la bobine crée une onde évanescente qui pénètre dans le plasma sur l'épaisseur de peau  $\delta = c/\omega_{\text{pe}}$  à basse pression. De même que pour le régime capacitif, le dépôt de puissance est caractérisé par une contribution ohmique (due au champ électromagnétique dans le plasma) et une contribution stochastique (due à l'interaction des électrons dans la profondeur de peau). Les calculs de champ électromagnétique dans un cylindre de rayon  $R$  et de longueur  $l$  font apparaître deux cas limites :

- le régime basse densité ( $\delta \geq R, l$ ) où  $P_{\text{abs}} \propto I_{\text{rf}}^2 n_e$
- le régime haute densité ( $\delta \leq R, l$ ) où  $P_{\text{abs}} \propto I_{\text{rf}}^2 / \sqrt{n_e}$

Ainsi, en mode inductif pur et pour un courant  $I_{\text{rf}}$  donné, la puissance absorbée croît linéairement avec la densité électronique pour les faibles densités, passe par un maximum pour  $\delta \sim R$  puis décroît en racine carrée pour les fortes densités [Lieberman 05].

### La transition E-H

Pour décrire une décharge inductive réelle, les puissances absorbées dues aux contributions capacitive et inductive pure doivent être ajoutées. La figure 1.6 illustre l'allure de la courbe résultante  $P_{\text{abs}}(n_e)$  en fonction de la densité électronique. On remarque qu'à cause du couplage capacitif, la puissance déposée augmente à nouveau lorsque  $n_e$  tend vers zéro. Sur la figure est également tracée la puissance perdue par les électrons qui, comme nous l'avons déjà mentionné, varie linéairement avec  $n_e$ . L'intersection des deux courbes de puissance définit le point de fonctionnement du réacteur. En fonction de la valeur du courant RF, deux points d'équilibre stables sont possibles : un sur la branche capacitive (mode électrostatique E), l'autre sur la branche inductive (mode électromagnétique H). L'augmentation du courant RF entraîne une transition E-H relativement abrupte, les pentes de  $P_{\text{abs}}(n_e)$  et  $P_{\text{perdue}}(n_e)$  étant comparables au voisinage de la transition. Précisons qu'une décharge inductive pure ne peut fonctionner à basse puissance car il n'existe pas d'intersection des courbes  $P_{\text{abs}}$  et  $P_{\text{perdue}}$ . Dans les plasmas de gaz électropositifs, la transition est stable et fait apparaître des discontinuités ou des changements de comportement des paramètres plasma [Cunge 99, Gans 05]. Elle peut être sujette à hystérésis, c'est à dire que les transitions E→H et H→E n'ont pas lieu pour les mêmes

valeurs de puissance (ou de courant). Observés expérimentalement, ces phénomènes ont également été modélisés [Turner 99]. Mentionnons enfin que la transition E-H peut être instable dans le cas de gaz électronégatifs. Nous y reviendrons dans la section suivante.

#### 1.2.4 Le rôle des ions négatifs

La présence d'ions négatifs dans les plasmas de gravure modifie fortement la structure et la dynamique de la décharge. L'uniformité et la stabilité du plasma étant cruciales pour la reproductibilité des procédés, la compréhension des plasmas électronégatifs (qui contiennent une forte fraction d'ions négatifs) représente un enjeu industriel de taille.

##### Dynamique des espèces négatives et stratification du plasma

Les ions négatifs et les électrons diffèrent par leurs processus de création et de perte : les électrons sont perdus en volume et en surface alors que les ions négatifs, confinés au coeur du plasma par les gaines de charge d'espace, ne sont perdus qu'en volume par détachement ou recombinaison. En présence d'ions négatifs, la quasi-neutralité du plasma est conservée et s'écrit :

$$n_+ = n_e + n_- \quad (1.1)$$

La seconde différence concerne le transport des particules. Dans un plasma électropositif, le terme inertiel de l'équation de conservation de quantité de mouvement des électrons est négligé et ces derniers sont considérés en équilibre de Boltzmann. Dans le cas des ions négatifs, plusieurs milliers de fois plus lourds, la question est plus compliquée. A très basse pression, les deux populations négatives (électrons et ions négatifs) peuvent être considérées en équilibre de Boltzmann, chacune avec sa température propre :

$$n_e = n_{e0} \exp \frac{eV}{kT_e} \quad n_- = n_{-0} \exp \frac{eV}{kT_-} \quad (1.2)$$

Dans les autres cas, l'hypothèse Boltzmanienne reste justifiée pour les électrons mais pas pour les ion négatifs. Il faut alors résoudre les équations de transport et de continuité localement.

Deux paramètres relatifs aux plasmas électronégatifs sont employés théoriquement pour quantifier l'influence des ions négatifs. Le premier est la fraction d'ions négatifs (ou électronégativité) définie comme le rapport de la densité ionique négative sur la densité électronique :

$$\alpha = \frac{n_-}{n_e} \quad (1.3)$$

Le second paramètre correspond au rapport des températures entre les ions négatifs et les électrons :

$$\gamma = \frac{T_e}{T_-} \quad (1.4)$$

L'équilibre de la décharge dépend fortement des flux de pertes électroniques et ioniques aux parois, ceux-ci étant déterminés par les densités à l'entrée de la gaine et par la structure spatiale de la décharge (figure 1.4). Là encore, la présence d'ions négatifs modifie l'expression des flux de perte en surface. Dans le cas électropositif, l'existence de la gaine de charge d'espace assure l'égalité des flux d'électrons et d'ions positifs aux parois. Le plasma étant hors équilibre, les ions doivent être accélérés avant d'atteindre la gaine. Connu sous le nom de critère de Bohm, le critère de formation de la gaine est tel que la vitesse des ions  $u_s$  doit être supérieure ou égale à la vitesse de Bohm  $u_B$  [Bohm 49] :

$$u_s \geq u_B = \sqrt{\frac{eT_e}{m_+}} \quad (1.5)$$

où  $m_+$  représente la masse des ions positifs. La gaine étant généralement privée d'ionisation, le flux d'ions à la lisière de la gaine est égal au flux d'ions à la paroi et s'écrit  $\Gamma_+ = n_s u_B$ , où  $n_s$  est la densité ionique à l'entrée de la gaine. On introduit un facteur géométrique  $h$  [Godyak 86], rapport des densités au bord de la gaine et au centre, de sorte que les flux de perte aux parois s'écrivent

$$\Gamma_+ = \Gamma_e = h n_+ u_B = h n_e u_B \quad (1.6)$$

Dans le cas d'un plasma électronégatif, le critère de Bohm est généralisé pour les ions négatifs en équilibre de Boltzmann [Braithwaite 88]. Ce critère, valide uniquement à basse pression, s'écrit

$$u_s \geq u_B = \sqrt{\frac{eT_e}{m_+} \frac{1 + \alpha_s}{1 + \gamma\alpha_s}} \quad (1.7)$$

où  $\alpha_s$  représente l'électronégativité du plasma à la lisière de la gaine. Notons que pour une électronégativité très élevée ( $\alpha_s \gg 1$ ), l'expression 1.7 tend vers la relation asymptotique :

$$u_s \geq u_B \sim \sqrt{\frac{eT_-}{m_+}} \quad (1.8)$$

La structure électrique des plasmas électronégatifs est particulière [Ferreira 88]. Lorsque l'électronégativité est faible ( $\alpha \leq 2$ ), les ions négatifs sont confinés dans la partie centrale du plasma à cause de leur faible température. Le plasma est alors séparé en deux zones (figure 1.7a) :

- le coeur du plasma, au centre, où les ions négatifs restent confinés
  - un halo, au bord, qui ne contient pas d'ions négatifs (plasma électrons - ions positifs)
- Pour une électronégativité moyenne ( $2.5 \leq \alpha \leq 3.5$ ), la stratification reste prononcée. Comme le montre la figure 1.7b, elle est associée à la présence d'une double couche, analysée comme un front d'ions négatifs similaire à un choc [Sheridan 99a, Kouznetsov 99, Kaganovich 01]. Dans le cas d'une forte électronégativité ( $\alpha \geq 4$ ), cette stratification

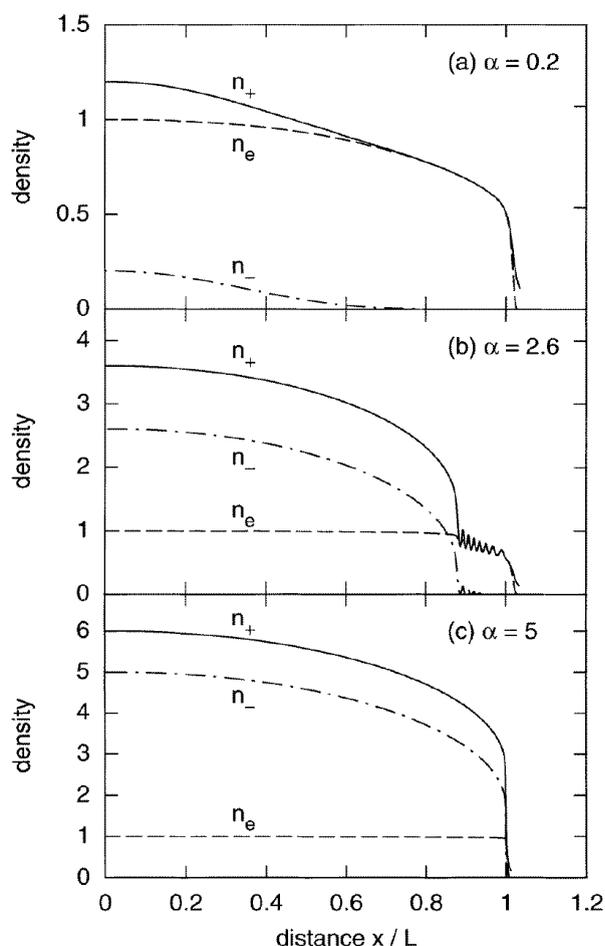


FIGURE 1.7 – Structures électriques des plasmas électronégatifs [Sheridan 99b]. (a) Régime de faible électronégativité : plasma stratifié, (b) régime d'électronégativité moyenne : plasma stratifié avec apparition d'une double couche, (c) régime de forte électronégativité : plasma uniforme.

disparaît. Les ions négatifs occupent la totalité du volume du plasma et la densité électronique possède un profil plat dans l'ensemble du plasma (figure 1.7c).

### Instabilités dans un réacteur inductif

Outre l'existence de structures complexes, les plasmas électronégatifs sont également soumis à des régimes instables. De nombreux phénomènes dynamiques ont été observés dans les réacteurs inductifs et deux types de phénomène instable ont été identifiés, les oscillations de source et les instabilités de transport.

Les instabilités de source reposent sur la transition entre les modes de couplage E et H de l'énergie. En présence d'ions négatifs, cette transition peut être instable. Plusieurs observations expérimentales l'ont mis en évidence, pour des géométries variées et dans différents mélanges gazeux [Chabert 01, Chabert 03a, Marakhtanov 03, Corr 03b, Corr 05b, Soberon 06]. Ces instabilités se manifestent par de larges oscillations de relaxation qui

affectent l'ensemble des paramètres plasma : densités des particules chargées, potentiel et température électronique. Certains phénomènes plus complexes, comme l'intermittence ou le chaos, sont également observés. La fréquence d'oscillations, qui varie de 100 Hz à 100 kHz, dépend de la nature et de la pression du gaz, ainsi que de la puissance RF. Le circuit électrique extérieur, constitué de la boîte d'accord en impédance et du circuit RF, a une influence majeure sur ce type d'instabilité. Un modèle global, basé sur deux équations de conservation des particules ( $n_e$  et  $n_-$ ) et une équation de conservation d'énergie ( $T_e$ ), a été développé pour expliquer ces oscillations de source en chimie SF<sub>6</sub> et Ar/SF<sub>6</sub> [Lieberman 99]. Par la suite, ce modèle a été raffiné pour prendre en compte l'influence de l'accord en impédance sur le dépôt de puissance [Chabert 01]. Il a également été adapté aux chimies des plasmas d'oxygène [Corr 03b] et de CF<sub>4</sub> [Chabert 03a]. Dans toutes ces études, le modèle reproduit qualitativement l'ensemble des observations expérimentales mais d'importantes différences quantitatives subsistent. Le modèle prédit notamment des fenêtres d'instabilités réduites dans le plan pression-puissance, ainsi que des densités électroniques et des fréquences d'oscillations trop faibles [Chabert 01, Corr 03b, Marakhtanov 03].

L'instabilité de transport, observée uniquement dans des structures cylindriques verticales avec chambre d'expansion, présente un caractère propagatif notable [Tuszewski 96]. Localisée spatialement, elle est liée à la formation et à la propagation d'une double couche d'amplitude moyenne [Plihon 05]. Cette instabilité de transport a fait l'objet d'une thèse réalisée au laboratoire par Nicolas Plihon [Plihon 06]. Elle n'est observée que pour des concentrations importantes de gaz électronégatifs. Contrairement aux oscillations de relaxation, elle ne dépend pas de l'accord en impédance et couvre la totalité de la zone accessible par les paramètres pression/puissance.

### 1.3 Les procédés de gravure par plasma

Depuis l'invention du transistor en 1957, les technologies de traitement de l'information utilisent largement les dispositifs intégrés sur substrat semi-conducteur. Dans les procédés de fabrication des circuits intégrés en silicium (plus de 90% de la micro-électronique), les étapes de gravure sont cruciales car la taille des motifs réalisés détermine le niveau d'intégration et les performances en terme de fréquence d'horloge. Ainsi, le formidable essor de la micro-informatique doit beaucoup aux procédés plasma, qui permettent de réaliser des tranchées de faible largeur ( $\leq 0.25 \mu\text{m}$ ) mais très profondes ( $\geq 4 \mu\text{m}$ ).

La problématique est similaire dans les technologies III-V. L'émergence de nouvelles filières de composants optoélectroniques passe par la miniaturisation de dispositifs susceptibles de répondre aux défis technologiques actuels, en terme de coût et de performances. Tout comme dans la micro-électronique, la gravure par plasma reste une étape clé du processus de miniaturisation. En effet, le transfert de motifs nanométriques sur un substrat

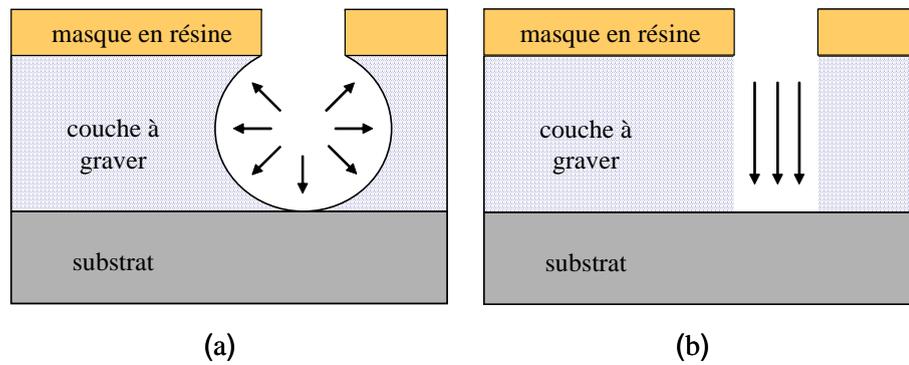


FIGURE 1.8 – Comparaison des procédés de gravure chimique et sèche. a) Gravure chimique isotrope b) Gravure ionique réactive anisotrope.

de type III-V est une étape critique ; il nécessite une gravure anisotrope à fort rapport d'aspect et une grande sélectivité par rapport au masque utilisé, afin d'obtenir des motifs de dimensions inférieures à la centaine de nanomètres et des surfaces gravées sans contamination ni dommages cristallins.

### 1.3.1 Gravure chimique et gravure sèche

La gravure par plasma est utilisée pour graver un grand nombre de matériaux : couches semi-conductrices, métaux, isolants ou résine. Aussi appelée gravure sèche, elle s'oppose à la gravure dite humide qui se fait par attaque chimique en solution aqueuse. Avant la découverte des procédés plasma, une grande gamme d'agents graveurs - solutions acides ou basiques aux concentrations bien établies selon l'application visée - permettaient d'effectuer des gravures plus ou moins sélectives. Utilisée car relativement simple à mettre en oeuvre, la principale limitation de la gravure humide vient des effets de sous-gravure. Son caractère isotrope engendre des attaques latérales dans les zones protégées par la résine (masque qui sert à réaliser les motifs) et sa faible sélectivité provoque des surgravures latérales ou verticales. Ainsi, le facteur de forme, défini comme le rapport de la profondeur sur la largeur d'un motif, ne peut généralement pas dépasser 1 (figure 1.8a).

### 1.3.2 La Gravure ionique réactive

Par opposition à la gravure humide, la gravure par plasma ou gravure sèche se déroule au sein de décharges basse pression. Il s'agit d'une gravure physico-chimique mettant en jeu bombardement ionique et réactions chimiques entre le gaz ionisé et les surfaces de l'échantillon. Le réglage des différents paramètres (pression, débit, puissance, température, polarisation) permet de donner plus ou moins d'importance à l'un ou l'autre des processus de gravure.

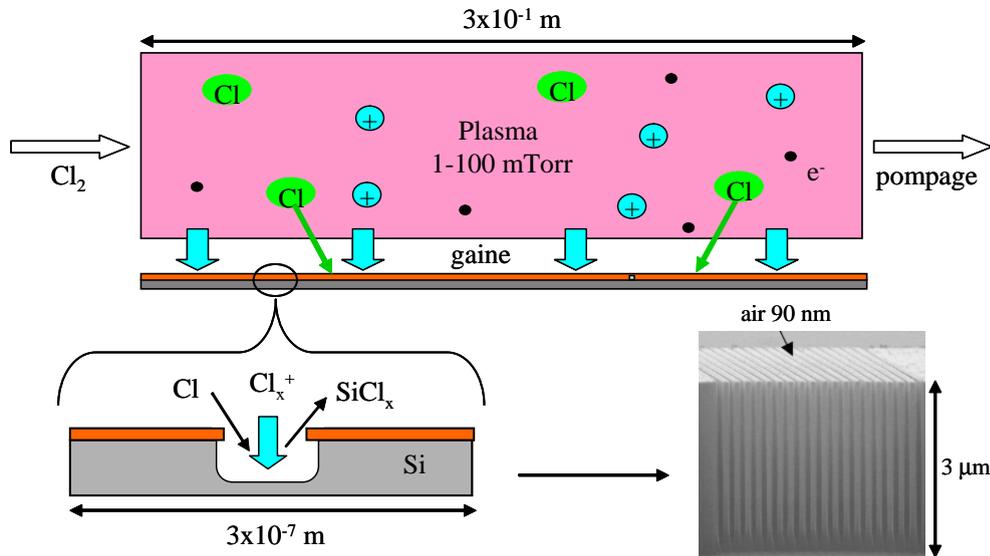


FIGURE 1.9 – Illustration de la gravure ionique réactive du silicium dans un plasma chloré.

### La pulvérisation

A l'état stationnaire, les ions présents dans la gaine sont accélérés vers les surfaces, générant un flux d'ions énergétiques fortement anisotrope qui bombarde les parois environnant le plasma. L'éjection d'atomes sous l'effet de ce bombardement ionique énergétique est appelé pulvérisation. Ce mécanisme est anisotrope mais peu sélectif. En effet, le taux de gravure par pulvérisation  $Y$  dépend essentiellement de l'énergie de liaison surfacique et dans une moindre mesure de la masse des ions et des atomes cibles. Relativement faible, il est proportionnel au flux ionique  $\Phi_i$  et varie généralement comme la racine carrée de l'énergie des ions incidents  $E_i$  [Sigmund 69, Zalm 84] :

$$Y \propto \Phi_i (\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{\text{seuil}}}) \quad (1.9)$$

où  $E_{\text{seuil}}$  est l'énergie minimum requise pour pouvoir arracher des atomes au substrat. Notons que seul ce mécanisme est capable de graver les produits non volatils. Il active également la gravure dans la direction verticale en fragilisant les liaisons chimiques du matériau.

### La gravure spontanée

La gravure spontanée est un phénomène purement chimique au cours duquel les radicaux réactifs créés dans le plasma réagissent avec les surfaces pour former des produits volatils. Ce mécanisme de gravure peut être hautement sélectif. Afin d'illustrer notre propos, prenons l'exemple bien connu de la gravure du silicium. Pour graver convenablement un matériau, le choix des gaz de gravure est important. Le silicium et les métaux sont gravés en chimie halogénée car les produits formés sont volatils à température ambiante

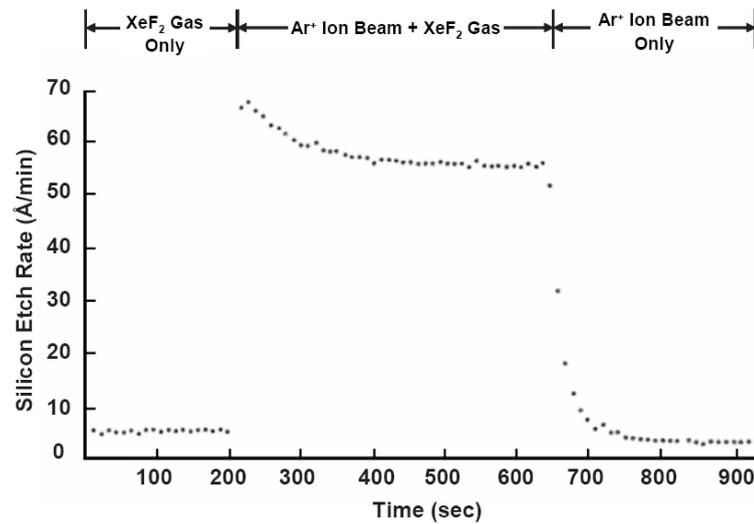
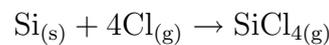
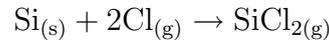


FIGURE 1.10 – Gravure ionique réactive du silicium. Illustration de la synergie entre le bombardement ionique  $\text{Ar}^+$  et la gravure chimique spontanée par le gaz  $\text{XeF}_2$  [Coburn 79].

et peuvent être évacués par pompage. Ainsi, la gravure des grilles de transistors CMOS se fait en mélange gazeux  $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{O}_2$ . Comme illustré dans la figure 1.9, la dissociation du chlore par le plasma permet d'obtenir des radicaux neutres  $\text{Cl}$  qui vont réagir avec le silicium pour former des produits volatils  $\text{SiCl}_x$  :



Le dioxyde de silicium et les matériaux à faible permittivité sont quant à eux gravés dans des mélanges fluorocarbonés de type  $\text{O}_2/\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$ . Bien que sélective, la gravure spontanée est cependant isotrope car les molécules thermiques diffusent aléatoirement vers les surfaces.

### La gravure ionique réactive (GIR)

La gravure ionique réactive combine l'action de la pulvérisation à celle de la gravure spontanée (figure 1.9). Les réactions chimiques entre le gaz et l'échantillon produisent une gravure sélective et isotrope tandis que l'érosion de la surface due au bombardement ionique est anisotrope et non sélective. La GIR est le résultat d'une véritable synergie entre bombardement ionique et réactions chimiques. En 1979, Coburn et al. montrent que dans le cas du silicium, l'action combinée du gaz neutre et du bombardement ionique engendre un taux de gravure bien plus important que la simple addition des deux actions [Coburn 79]. Ce résultat important, illustré dans la figure 1.10, est à la base de la GIR. Nous constatons que dans le cas du silicium, la vitesse de gravure est multipliée par 10 lors de l'utilisation conjointe de la gravure chimique par la molécule  $\text{XeF}_2$  et du bombardement

anisotrope par les ions  $\text{Ar}^+$ . Ajoutons que l'anisotropie de la gravure provient également de mécanismes de passivation. En effet, certains plasmas génèrent un dépôt simultané au processus de gravure. Le film polymère, déposé uniformément sur toutes les surfaces, est pulvérisé par le bombardement ionique au fond de la tranchée mais pas sur les flancs. De cette manière, seule la gravure latérale est inhibée.

Les interactions radicaux-surface incluent également des phénomènes de recombinaison, chimisorption, physisorption ou diffusion surfacique [McCash 01]. Les électrons et photons du plasma peuvent jouer un rôle dans la chimie de surface, mais ces interactions sont considérées comme mineures comparées aux effets des ions et des radicaux [Winters 92].

## 1.4 Contexte de l'étude et objectifs

Le développement de dispositifs à l'échelle nanométrique sur les semi-conducteurs III-V nécessite de maîtriser une technologie de gravure à fort rapport d'aspect (motifs profonds mais peu larges). Les industries de haute technologie concernées - la photonique et l'opto-électronique - consacrent donc une large partie de leur effort de R&D aux procédés de gravure. C'est notamment le cas de Thalès, qui a soutenu ce travail de thèse par le cofinancement d'une bourse BDI du CNRS.

L'émergence de nouveaux composants (fibres optiques, cristaux photoniques) requiert l'obtention de motifs plus profonds, de vitesses de gravure plus élevées et d'un meilleur contrôle des profils. Les décharges inductives chlorées semblent prometteuses pour la gravure des composés III-V, tout particulièrement en mélange  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  et  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$  [Hahn 99, Lai 01, Rhallabi 05, Edwards 07]. Les radicaux chlorés sont d'excellents candidats pour ce type de gravure car les chlorures générés à partir des atomes des groupes III et V sont volatils. Les sources inductives produisent des flux élevés d'ions positifs et d'espèces neutres réactives, tout en limitant l'énergie avec laquelle les ions impactent les surfaces à graver. Néanmoins, certains aspects de la cinétique des radicaux, du transport des particules chargées ou des modes de couplage de l'énergie électromagnétique aux particules, demeurent incompris.

La maîtrise des procédés de gravure passe par la prédiction des énergies et des flux d'espèces produites dans le plasma, en fonction des paramètres macroscopiques extérieurs que sont (i) la composition chimique du mélange gazeux, (ii) la pression totale du mélange, (iii) la puissance radiofréquence délivrée à l'antenne, (iv) la tension de polarisation appliquée au porte-substrat. En outre, la compréhension des mécanismes d'interaction plasma-surface est indispensable pour adapter les procédés de gravure à l'introduction de nouveaux matériaux. Il faut donc pouvoir prévoir le résultat de l'impact des espèces produites par le plasma sur les surfaces du réacteur.

Ce travail de thèse aborde les deux aspects sus-décrits au travers de modélisations fluides et de simulations atomistiques. La présentation de notre travail est séparée en deux par-

ties.

La première partie, divisée en quatre chapitres, est consacrée aux processus d'interaction plasma-surface. Dans cette partie, nous développons des simulations de dynamique moléculaire pour comprendre les mécanismes fondamentaux qui régissent la pulvérisation des matériaux GaAs et GaN par bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$ . La gravure ionique réactive étant le résultat d'une synergie entre bombardement ionique et réactions chimiques, cette étude constitue une première étape vers la modélisation complète de la gravure des matériaux III-V en chimie  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$ .

Le **chapitre 2** introduit les principes fondamentaux de la dynamique moléculaire et décrit les techniques numériques utilisées dans ce type de simulations. Les **chapitres 3 et 4** sont consacrés à l'étude numérique de la pulvérisation des matériaux GaAs et GaN par les ions  $\text{Ar}^+$ . Ils contiennent des résultats sur l'évolution de la gravure avec la fluence, la composition des couches gravées ou encore les distributions stoechiométriques et énergétiques des produits de gravure. Enfin, le **chapitre 5** présente les expériences que nous avons réalisées pour vérifier les prédictions de nos simulations de dynamique moléculaire. Il est consacré à l'analyse chimique (par spectrométrie XPS) d'échantillons de GaAs et GaN pulvérisés, ainsi qu'à la mesure (par spectroscopie laser) de la fonction de distribution en énergie des atomes de gallium pulvérisés.

La seconde partie du manuscrit est divisée en deux chapitres. Elle concerne l'étude du transport et de la cinétique des radicaux au sein du plasma. Dans cette partie, nous travaillons sur des simulations fluides (bi-dimensionnelles et globales) pour comprendre la structure et la dynamique des décharges inductives chlorées.

Le **chapitre 6** décrit le modèle fluide bi-dimensionnel utilisé pour simuler la composition d'un plasma  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  dans deux réacteurs différents : (i) le réacteur ICP du Centre de Physique des Plasmas (CPP) de l'université de Belfast, (ii) le réacteur de gravure industriel STS Multiplex de Thalès. Ce chapitre présente les comparaisons simulation-expérience réalisées en collaboration avec le CPP, ainsi que la confrontation entre les flux d'espèces calculés et les profils et vitesses de gravure mesurés dans le réacteur de Thalès. Enfin, le **chapitre 7** est consacré au développement d'un modèle global, qui permet d'étudier le phénomène de transition E-H et les instabilités qui lui sont associées dans une décharge inductive de chlore pur.



Première partie

Interaction plasma-surface :  
Simulations atomistiques



## Chapitre 2

# La dynamique moléculaire

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Principes fondamentaux</b>	<b>26</b>
2.1.1	Description classique du mouvement atomique	26
2.1.2	Le potentiel interatomique	27
2.1.3	La physique statistique	31
<b>2.2</b>	<b>La simulation d'impacts comme modèle de bombardement ionique</b>	<b>31</b>
2.2.1	Méthodologie	32
2.2.2	Intégration numérique	33
2.2.3	Conditions aux limites	34
2.2.4	Contrôle thermique	35
2.2.5	Echelles de temps et de longueur	36
2.2.6	Produits de gravure	37
<b>2.3</b>	<b>Les simulations MD dans l'étude des procédés de gravure</b>	<b>38</b>

---

L'interaction plasma-surface constitue une problématique majeure dans la gravure des semi-conducteurs. Il est difficile d'étudier expérimentalement les processus réactionnels de surface ; c'est pourquoi les procédés industriels sont souvent établis à partir de constatations empiriques et non d'une compréhension approfondie des mécanismes physico-chimiques mis en jeu. Les simulations numériques atomistiques de type Monte-Carlo ou Dynamique Moléculaire constituent des méthodes naturelles pour analyser ce type de phénomènes. En effet, ces simulations fournissent un aperçu microscopique des mécanismes réactionnels se déroulant à l'interface plasma-surface. Bien que de telles simulations ne puissent complètement expliquer les observations empiriques, elles devraient devenir, avec l'explosion de la puissance informatique, un outil très utile dans la Recherche et le Développement des procédés plasmas. Ce chapitre introduit brièvement les principes fondamentaux de la dynamique moléculaire (MD), les techniques d'intégration numériques utilisées, ainsi que les hypothèses et les caractéristiques de ce type de simulations.

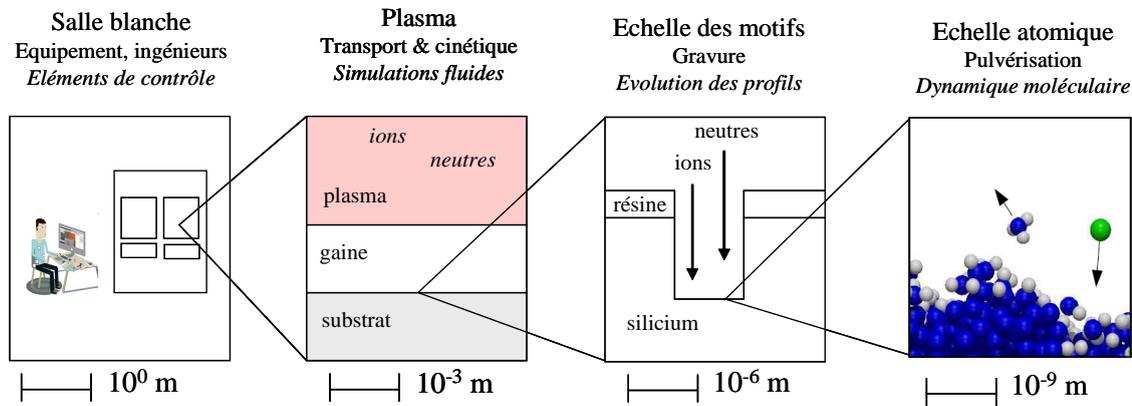


FIGURE 2.1 – Les procédés plasma : du réacteur industriel à l'échelle atomique [Humbird 04b].

## 2.1 Principes fondamentaux

### 2.1.1 Description classique du mouvement atomique

La MD est une technique de simulation numérique qui consiste à calculer l'évolution temporelle des positions  $r_i$  et vitesses  $v_i$  d'un système composé de  $N$  atomes en interaction. Considérant les atomes numériques comme des masses ponctuelles, les équations du mouvement appliquées aux atomes sont celles de la mécanique classique newtonienne. Ainsi, la MD ne fait qu'approximer le mouvement des atomes puisque ceux-ci obéissent en réalité à des lois quantiques dictées par l'équation de Shrödinger. De nombreux arguments justifient cette approximation classique (faible incertitude sur l'énergie d'un atome, longueur de De Broglie petite devant la distance inter-atomique) mais ne sont pas discutés ici pour des raisons de brièveté [Tolman 38, Helmer 98].

Le système considéré étant isolé, il y a conservation de l'énergie totale  $E$ . Celle-ci est égale à la somme de l'énergie cinétique  $K$  du système et d'une énergie potentielle  $U$  dépendant uniquement des positions atomiques :

$$E = \frac{1}{2} \sum \frac{p_i^2}{m_i} + U(r_i) \quad (2.1)$$

En appliquant la 1ère loi de Newton, on obtient pour chaque atome :

$$-\frac{\partial U}{\partial r_i} = m_i \ddot{r}_i \quad \text{ou} \quad f_i = m_i a_i \quad (2.2)$$

où  $f_i = -\partial U / \partial r_i$  représente la force exercée sur la particule  $i$  par les autres atomes du système. On a donc un système de  $N$  équations différentielles fortement couplées dans lequel  $U$  est presque toujours une fonction non linéaire des positions atomiques relatives. Contrairement aux méthodes Monte-Carlo, la MD est une technique déterministe : pour une configuration initiale de vitesses et de positions, l'évolution temporelle du système est complètement déterminée.

### 2.1.2 Le potentiel interatomique

L'exactitude des simulations de dynamique moléculaire dépend fortement de la qualité du potentiel interatomique utilisé. Si de tels potentiels ont été employés avec succès pour modéliser des matériaux covalents comme le silicium, le carbone ou les métaux, peu de travaux de recherche se sont portés sur les matériaux composés tels que les semi-conducteurs III-V.

#### Pourquoi un potentiel semi-empirique ?

Un système d'atomes est constitué de noyaux et d'électrons en interaction. Si les particules massives (noyaux) sont relativement bien décrites par la mécanique classique, il n'en est pas de même pour les électrons, beaucoup plus légers. L'hamiltonien pour un tel système s'écrit :

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{nn'} \frac{e^2}{|r_n - r_{n'}|} - \sum_{in} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_n|} \quad (2.3)$$

où les indices  $i, j$  se rapportent aux noyaux,  $n$  et  $n'$  aux électrons. L'équation de Schrödinger  $H\Psi = U\Psi$  devrait être résolue pour la fonction d'onde totale  $\psi(R_i, r_n)$ . Pour des systèmes de plus de 100 atomes, le coût informatique d'un tel calcul est tout simplement exorbitant. A la place, la MD utilise l'approximation de Born-Oppenheimer, selon laquelle le mouvement du noyau et celui des électrons sont découplés, du fait de leur grande différence de masse [Born 27]. Au lieu de se "déplacer" au sens où les atomes bougent, les électrons forment autour du noyau un champ de potentiel qui s'ajuste instantanément sur les échelles de temps associées au mouvement nucléaire. La fonction d'onde totale peut alors s'écrire :

$$\Psi(R_i, r_n) = \Xi(R_i)\Phi(R_i, r_n) \quad (2.4)$$

où  $\Xi(R_i)$  décrit le noyau et  $\Phi(R_i, r_n)$  les électrons (qui dépendent paramétriquement des coordonnées du noyau). Le problème est alors reformulé à l'aide de deux équations distinctes :

$$H_{el}\phi(r_n, R_i) = U(R_i)\phi(r_n, R_i) \quad (2.5)$$

$$\left[ \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + U(R_i) \right] \Xi(R_i) = E\Xi(R_i) \quad (2.6)$$

L'équation (2.5) décrit le problème électronique dans lequel la valeur propre de l'énergie  $U$ , appelée potentiel interatomique, dépend paramétriquement des coordonnées du noyau. Une fois déterminé, celui-ci donne le mouvement du noyau en résolvant l'équation (2.6). En pratique, celle-ci n'est jamais résolue car on préfère utiliser la mécanique newtonienne, comme expliqué dans la section 2.1.1. De même, résoudre rigoureusement l'équation élec-

tronique (2.5) est une tâche difficile. Une possibilité consiste à résoudre réellement cette équation en adoptant des approximations : on parle de descriptions *premiers principes*, dans lesquelles la structure électronique reste prise en compte. Ces méthodes requièrent cependant des moyens informatiques considérables et présentent de sérieuses limitations selon la taille du système et les temps de simulation. L'approche traditionnelle vise à se débarrasser complètement des degrés de liberté électronique et à faire bouger les noyaux (atomes) selon un potentiel  $U(r_i)$  dont la forme analytique a été spécifiée au préalable.

Construire un potentiel empirique requiert deux étapes importantes :

- Sélectionner une forme analytique constituée d'un certain nombre de fonctions, dépendant de quantités géométriques telles que les distances ou les angles, ou de variables intermédiaires comme la coordination atomique
- Trouver un jeu de paramètres correspondant à la forme analytique choisie et reproduisant le comportement du potentiel réel

La forme la plus générale d'un potentiel empirique est la somme :

$$U = U_0 + \sum_i U_1(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j<k} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$$

où  $U_n$  est une fonction des positions de  $n$  atomes. Cette décomposition représente le potentiel comme une somme d'énergies à  $n$  corps, où  $U_0$  définit un potentiel de référence,  $U_1$  décrit les interactions d'un atome singulier avec les champs externes ou les frontières du système,  $U_2$  décrit les liaisons au premier ordre,  $U_3$  la directionnalité des liaisons et les valences des atomes, etc. Pour que cette représentation soit utile, il est nécessaire que les composantes  $U_n$  convergent rapidement vers 0 lorsque  $n$  augmente.

### Le potentiel de Tersoff

De manière générale, les potentiels les plus simples comme les potentiels à deux corps sont utilisés pour décrire des systèmes monoatomiques à structure dense. Dans le cas de systèmes fortement covalents, il faut souvent dépasser l'approximation d'interaction à deux corps du fait de la directionnalité des liaisons. Les potentiels à  $N$  corps de type Tersoff sont apparus pour mieux rendre compte des liaisons tétraédriques dans les matériaux tels que Si, C, SiC, SiH<sub>x</sub> ou SiC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. Le potentiel de Tersoff - aussi appelé potentiel REBO (pour Reactive Empirical Bond Order) - est caractérisé par la combinaison d'une fonction angulaire simple et d'un potentiel de paire très cohésif [Tersoff 89]. Il permet de reproduire l'ordre à courte portée dans les matériaux covalents et de décrire les énergies de cohésion de divers polytypes. Dans le formalisme de Tersoff, l'énergie potentielle totale d'un système d'atomes s'écrit comme une somme d'énergies de liaison :

$$U = \sum_i \sum_{j>i} \Phi_{ij} \tag{2.7}$$

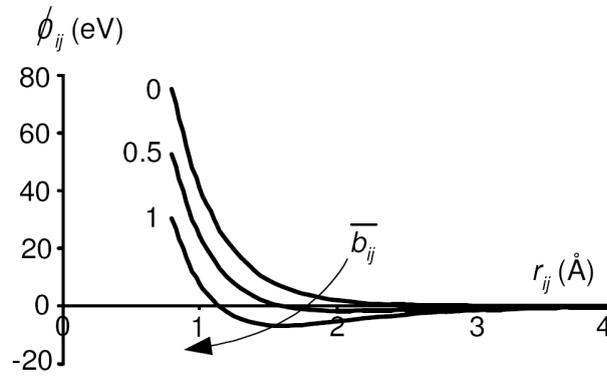


FIGURE 2.2 – Influence du paramètre de liaison  $b_{ij}$  sur l'énergie potentielle entre deux atomes  $i$  et  $j$  [Humbird 04b].

L'énergie de liaison  $\Phi_{ij}$  entre les atomes  $i$  et  $j$  est donnée par :

$$\Phi_{ij} = f_c(r_{ij}) [V_R(r_{ij}) - \bar{b}_{ij}V_A(r_{ij})] \quad (2.8)$$

où  $V_A$  et  $V_R$  sont les composantes attractives et répulsives d'un potentiel de type Morse, respectivement :

$$V_A(r) = \frac{D_0}{S-1} \exp(-\beta\sqrt{2S}(r-R_0)) \quad (2.9)$$

$$V_R(r) = \frac{D_0S}{S-1} \exp(-\beta\sqrt{\frac{2}{S}}(r-R_0)) \quad (2.10)$$

La fonction de coupure  $f_c(r)$  est une fonction simplement décroissante, centrée en  $r = R$  et de demi-largeur  $D$  :

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & \text{si } r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \frac{\pi}{2} \frac{r-R}{D} & \text{si } R - D < r < R + D \\ 0 & \text{si } r > R + D \end{cases} \quad (2.11)$$

Le terme  $b_{ij}$  décrit la modification de la partie attractive  $V_A(r)$  du potentiel en fonction de l'angle  $\theta_{ijk}$  formé par les liaisons  $ij$  et  $ik$ . Les dépendances angulaires de ce paramètre permettent de modéliser correctement la déformation des liaisons covalentes. Si les atomes  $i$  et  $j$  sont liés ou sur le point de l'être,  $b_{ij} > 0$  et le potentiel attractif est pris en compte. Au contraire, lorsque les atomes  $i$  et  $j$  interagissent sans former de liaison,  $b_{ij} = 0$  et seul le potentiel répulsif est considéré. La figure 2.2 illustre comment le paramètre  $b_{ij}$  affecte l'énergie potentielle entre deux atomes. Le terme  $\bar{b}_{ij}$  est la moyenne arithmétique des termes  $b_{ij}$  et  $b_{ji}$ , où  $b_{ij}$  décrit la contribution des atomes voisins de  $i$  à la liaison  $ij$  :

$$b_{ij} = (1 + \chi_{ij})^{-1/2} \quad (2.12)$$

Le terme  $\chi_{ij}$  modélise les longueurs et les angles entre les liaisons :

$$\chi_{ij} = \sum_{k \neq j} f_{ik}(r_{ik}) g_{ik}(\theta_{ijk}) \exp [2\mu_{ik} (r_{ij} - r_{ik})] \quad (2.13)$$

où  $\theta_{ijk}$  est l'angle formé par les liaisons  $ij$  et  $ik$  rattachées à l'atome  $i$ . La fonction  $g_{ik}(\theta_{ijk})$  représente une "pénalité" d'énergie potentielle due à la déviation de l'angle  $\theta_{ijk}$  par rapport à sa valeur présupposée à l'équilibre :

$$g_{ik}(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \quad (2.14)$$

Notons que l'ensemble des paramètres utilisés dans ce formalisme dépend de la nature des éléments atomiques impliqués dans les liaisons et triplets considérés. Ils sont obtenus en reproduisant diverses propriétés du système (constantes élastiques, paramètres de maille, énergie de surface, énergie de cohésion, etc.).

### Les potentiels purement répulsifs

Les potentiels de type Molière ou Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) sont utilisés pour décrire les interactions entre les atomes de gaz rare, chimiquement inertes, et les autres atomes. Ils sont également utilisés pour augmenter la répulsion interatomique à très courte portée, notamment lorsqu'on s'intéresse aux effets de particules énergétiques sur les matériaux (comme c'est souvent le cas dans les traitements plasma). Le potentiel de type Morse utilisé dans le formalisme de Tersoff n'étant pas assez répulsif, des potentiels coulombiens écrantés remplissent cette fonction. Dans cette thèse, nous utilisons le potentiel ZBL qui s'écrit sous la forme universelle [Ziegler 85] :

$$V_{\text{ZBL}}(r_{ij}) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \sum_{i=1}^4 c_i \exp(-d_i \frac{r_{ij}}{a}) \quad (2.15)$$

où  $Z_i$  est la charge nucléaire de l'atome  $i$ ,  $e$  la charge électronique élémentaire et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Les valeurs de  $c_i$  sont (0.02817, 0.28022, 0.50986, 0.18175) et celles de  $d_i$  (0.20162, 0.40290, 0.94229, 3.19980). La distance d'écrantage  $a$  est telle que :

$$a = \frac{0.8853a_B}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}} \quad (2.16)$$

où  $a_B$  correspond au rayon de Bohr, 0.5292Å.

Afin de raccorder le potentiel ZBL et la partie répulsive du potentiel de Morse dans le potentiel de Tersoff, une fonction *spline* est utilisée [Beardmore 96]. Le potentiel ZBL s'applique uniquement pour des séparations atomiques inférieures à une distance donnée  $r_a$ , celui de Morse pour des séparations supérieures à une distance  $r_b$ . Les distances  $r_a$  et

$r_b$  dépendent du matériau étudié et de la forme des potentiels, elles sont choisies de façon à obtenir le meilleur raccordement possible. La fonction spline assure que le potentiel résultant et sa dérivée première soient continus en ces deux points :

$$V_R^{\text{spline}}(r) = c + \exp(ar + b) \quad (2.17)$$

La composante répulsive du potentiel à deux corps s'écrit alors

$$V_R(r) = \begin{cases} V_R^{\text{ZBL}}(r) + s & \text{si } r < r_a \\ V_R^{\text{Spline}}(r) & \text{si } r_a < r < r_b \\ V_R^{\text{Tersoff}}(r) & \text{si } r > r_b \end{cases} \quad (2.18)$$

les valeurs  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $s$  étant propres à chaque type d'interaction considérée.

Pour conclure ce paragraphe, précisons que le potentiel interatomique s'applique aussi bien aux ions rapides qu'à la surface, i.e. que les ions sont traités comme des neutres rapides. Cette approximation est nécessaire car le potentiel interatomique ne contient pas de contributions de charges. Elle est néanmoins justifiée par le fait que les ions s'approchant d'une surface conductrice sont neutralisés par processus Auger à quelques Å de la surface [Hagstrum 60, Helmer 98].

### 2.1.3 La physique statistique

La dynamique moléculaire consiste à spécifier les coordonnées et les vitesses de chaque atome présent dans la boîte de simulation. Le programme calculant des trajectoires dans un espace des phases à six dimensions, la physique statistique doit être utilisée pour convertir des jeux de données complexes en informations sur la thermodynamique, la structure ou la composition du système. Les quantités physiques sont représentées par des moyennes sur une distribution de configurations, selon un ensemble statistique donné. Une trajectoire de MD fournit de telles configurations ; c'est pourquoi la mesure d'une quantité physique est simplement obtenue par moyenne de plusieurs valeurs instantanées durant la simulation.

## 2.2 La simulation d'impacts comme modèle de bombardement ionique

Une série d'impacts ioniques individuels constitue un ensemble d'événements temporellement isolés pouvant facilement être reproduits par des méthodes numériques telle que la MD. Dans de telles simulations, la surface est représentée par une cellule rectangulaire solide ayant des conditions périodiques dans les directions  $x$  et  $y$ . La taille de la cellule varie selon les simulations mais est généralement assez grande pour contenir entre 300 et 1000 atomes, pour une profondeur variant entre 20 et 60 Å.

### 2.2.1 Méthodologie

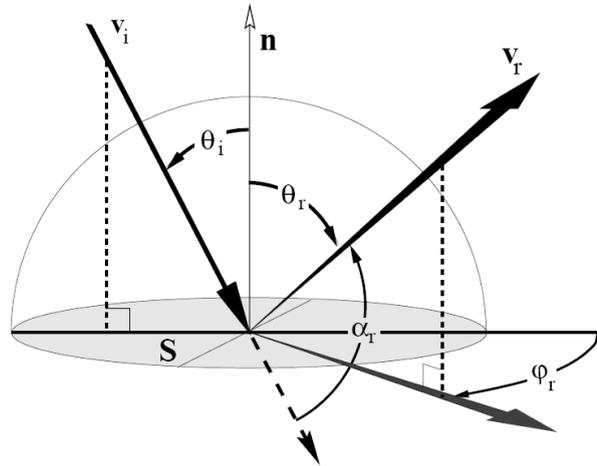


FIGURE 2.3 – Angles relatifs aux vecteurs vitesses de l’ion incident ( $v_i$ ) et réfléchi ( $v_r$ ).

Un ion est introduit à une position aléatoire au-dessus de la surface (au-delà de la distance de coupure du potentiel), son vecteur vitesse correspondant à l’énergie cinétique et à la direction voulues. L’intégration numérique commence. L’ion heurte la surface, interagissant avec un ou plusieurs atomes. Après l’impact ionique, le mouvement de l’ensemble des atomes est suivi pendant  $\simeq 1$  ps. A la fin de la cascade collisionnelle, l’intégration numérique s’arrête et la configuration résultante est analysée pour extraire les informations statistiques désirées.

Lors d’un bombardement continu, la surface évolue impact après impact, i.e. la configuration résultant de l’impact  $i$  est utilisée comme surface initiale pour l’impact  $i + 1$ . Pour obtenir des résultats statistiquement significatifs, certaines quantités sont moyennées durant l’état stationnaire. Celui-ci est défini comme un ensemble de configurations successives sur lequel certaines quantités telles que le taux de gravure ou la concentration en élément absorbé restent constantes.

Pour les études purement statistiques, la même surface est utilisée comme condition initiale pour chaque impact. La simulation consiste en une série d’impacts ayant des caractéristiques identiques (énergie, angle, nature de l’ion) mais atteignant la surface en des positions aléatoires. Les informations désirées sont obtenues par de simples moyennes sur l’ensemble des configurations post-intégration. Les ions réfléchis par la surface ainsi que les atomes éjectés sont caractérisés par leurs coordonnées dans un système sphérique défini par la normale à la surface et le vecteur vitesse de l’ion incident, comme illustré dans la figure 2.3.

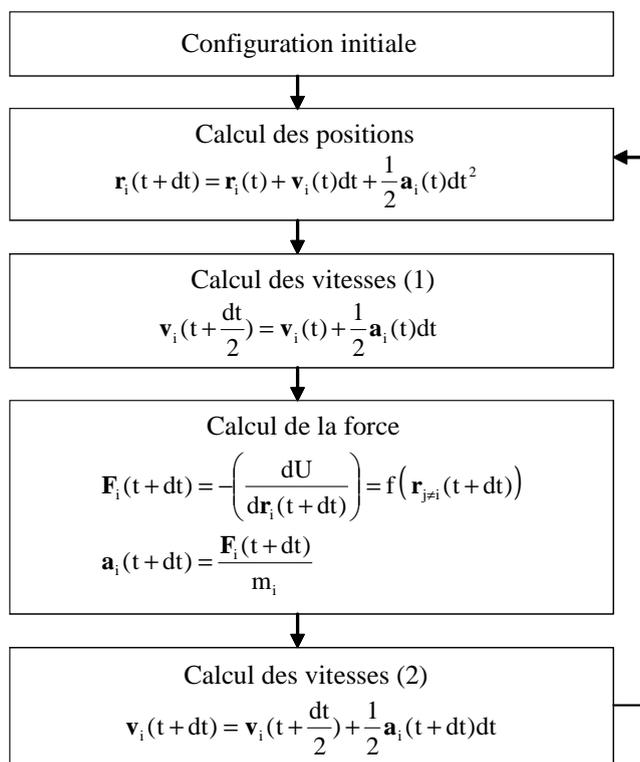


FIGURE 2.4 – Schéma d’intégration numérique : l’algorithme de Verlet

### 2.2.2 Intégration numérique

Pour intégrer numériquement des équations différentielles, il est nécessaire de les discrétiser en temps. Plusieurs choix sont a priori possibles mais il est très important que l’énergie du système soit conservée au cours de la simulation, l’ensemble statistique étant microcanonique. Le schéma d’intégration numérique utilisé est l’algorithme de Verlet, qui actualise les positions et les vitesses atomiques à partir des anciennes et des nouvelles valeurs de l’accélération [Swope 82]. Comme illustré dans la figure 2.4, les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions sont obtenues pour les intervalles de temps entiers. Cet algorithme saute-mouton est l’un des premiers introduits historiquement et il reste l’un des plus utilisés. Choisi pour sa simplicité et sa stabilité, il ne requiert le gradient de  $U$  qu’au premier ordre. En effet, les algorithmes d’ordres plus élevés fournissent une dynamique de meilleure qualité sur les temps courts, mais tendent à ne pas conserver l’énergie totale du système sur les temps longs (diminution de la précision due aux erreurs d’arrondi successives). Au contraire, l’algorithme de Verlet entraîne une dérive énergétique faible sur les temps longs.

Le point clé de cette technique réside dans le choix d’un pas de temps  $\delta t$  adéquat. Supposer qu’un atome a une accélération constante sur l’intervalle  $\delta t$  revient à supposer que son énergie potentielle n’est pas modifiée sur ce même intervalle. Ceci constitue un point difficile dans les simulations d’impact ionique car certains atomes bougent beaucoup plus

rapidement (jusqu'à deux ordres de grandeur) que d'autres. En règle générale, le pas d'intégration  $\delta t$  est choisi aussi grand que possible mais de telle sorte qu'il conserve l'énergie totale du système. En effet, un pas de temps trop grand conduirait les atomes à trop se rapprocher entre deux calculs de position, ce qui introduirait des fluctuations énergétiques. Dans les simulations présentées par la suite, un pas de temps d'une femtoseconde est utilisé sauf lorsque l'énergie de bombardement ionique est supérieure à 100 eV. Dans ce cas, on utilise un pas de temps adaptatif. Après chaque intégration, le pas de temps est choisi de telle sorte que l'atome le plus rapide ne se déplace pas de plus de 0.05 Å durant l'intégration suivante :

$$\delta t = \frac{0.05}{v_{\max}} \quad (2.19)$$

où  $v_{\max}$  (Å/ps) est la vitesse de l'atome le plus rapide du système. Cette méthode permet de conserver l'énergie durant l'intégration ; elle optimise également la vitesse de calcul en augmentant le pas de temps lorsque l'ion ralentit.

### 2.2.3 Conditions aux limites

Les simulations de MD sont menées sur un groupe restreint d'atomes, appelé cellule, qui représente un petit volume du matériau à étudier. Dans les simulations d'impact, le haut de la cellule est laissé libre pour permettre son expansion, notamment lors du dépôt de nouvelles espèces. Dans la direction verticale, les deux couches d'atomes les plus profondes sont maintenues statiques afin d'empêcher toute translation de la cellule lors du transfert de quantité de mouvement provoqué par le bombardement ionique (figure 2.5a). Notons que la couche statique pourrait réfléchir l'énergie de façon non physique pour un impact très énergétique. La profondeur de la cellule doit donc être suffisamment grande pour ne pas influencer les résultats. Afin de maintenir une profondeur suffisante durant les simulations de gravure, de nouvelles couches d'atomes fixes sont ajoutées au bas de la cellule lorsque que cela est nécessaire.

La cellule contient un nombre fini d'atomes mais des conditions périodiques sont appliquées dans les directions parallèles à la surface ( $\pm x$  et  $\pm y$ ) afin de reproduire un plan semi-infini. Ce traitement périodique est illustré dans la figure 2.5b. Les atomes 1 et 2 interagissent ensemble en tant que voisins alors que les atomes 3 et 4 interagissent chacun avec l'image de l'autre. La *convention minimum d'image* consiste à calculer les interactions de chaque atome de la boîte de simulation en supposant une cellule imaginaire centrée sur l'atome considéré, de même taille et de même géométrie que la cellule centrale. Cette cellule comprend donc à la fois des particules de la boîte de simulation et des particules images appartenant aux cellules images du réseau. De plus, si la trajectoire d'un atome l'amène au-delà de la cellule (cas de l'atome 5), celui-ci est réintroduit du côté opposé. Ceci étant également vrai pour l'énergie cinétique de l'atome, les conditions périodiques ne permettent pas de transport énergétique hors de la cellule. Des méthodes

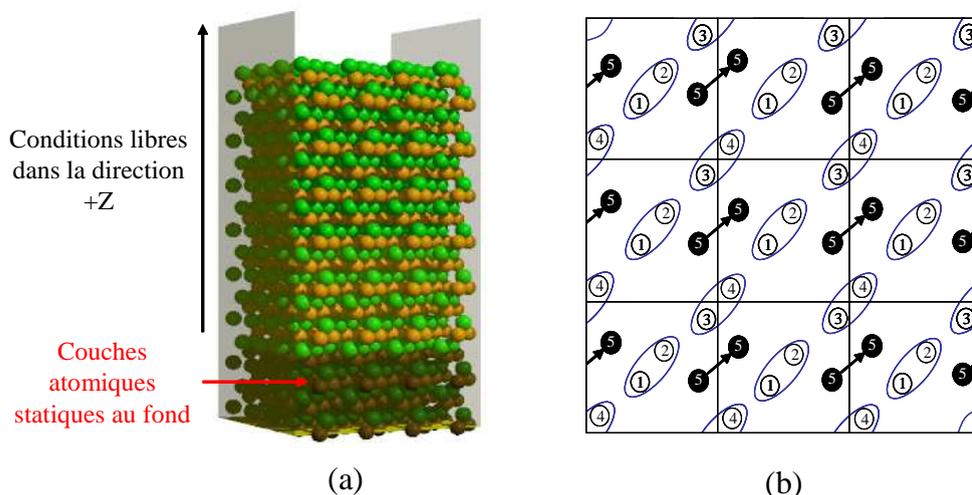


FIGURE 2.5 – Conditions aux limites utilisées dans la simulation. a) Conditions fixes/libres dans la direction axiale. b) Conditions périodiques dans les directions latérales.

sont donc mises en place pour simuler un transfert de chaleur réel (section 2.2.4). En outre, ces conditions ne peuvent mettre en évidence des phénomènes de grande échelle tels que le développement de rugosité dans le matériau. De plus grandes cellules pourraient sans doute y parvenir mais la taille des boîtes de simulation demeure restreinte par la puissance informatique disponible. Mentionnons que récemment, des simulations MD ont été réalisées par Vegh et al. sur des cellules de grande taille (plusieurs nm de large), pour étudier l'attaque des résines (masques servant à réaliser les motifs de gravure) par le bombardement ionique [Végh 08a].

## 2.2.4 Contrôle thermique

Le système considéré étant essentiellement fermé, il doit conserver son énergie totale. Cependant, chaque impact apporte un surplus d'énergie : l'ion pénètre dans la surface et dépose son énergie cinétique par collisions, créant du chauffage au sein de la cellule. Dans la simulation, la température n'est pas une grandeur thermodynamique rigoureuse mais est donnée par la relation :

$$\frac{3}{2}NkT = \sum_i \frac{1}{2}m_i v_i^2$$

Afin de reproduire la conduction naturelle de la chaleur, il est nécessaire de ramener la cellule à température ambiante après chaque impact. Le schéma utilisé est le *Berendsen heat bath*, qui consiste à coupler la boîte de simulation à un thermostat externe en multipliant les vitesses atomiques à chaque pas de temps par un facteur [Berendsen 84]

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_{\text{set}}}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.20)$$

où  $T$  représente la température instantanée,  $T_{\text{set}}$  la température d'équilibre et  $\tau_T$  le taux de croissance (ou force) du thermostat. Dans ce travail, un taux de croissance de 5 fs est utilisé et permet un retour de la cellule à température ambiante relativement rapide. Dans les faits, si le temps d'intégration de l'impact est suffisamment long pour permettre aux atomes de retrouver un état de quasi-repos (i.e. un mouvement thermique), le refroidissement de la cellule ne changera pas leur position. En revanche, on remarque que la température de la cellule est non uniforme après un impact énergétique, le haut de la cellule étant beaucoup plus chaud que le bas. En utilisant l'expression (2.20) pour refroidir la cellule, cette distribution de température persiste jusqu'à l'impact suivant, et après plusieurs impacts, cet effet peut devenir problématique. Par conséquent, notre programme utilise une méthode de refroidissement "stratifiée", dans laquelle des zones axiales discrètes sont refroidies indépendamment des autres selon le schéma [Humbird 04b] :

$$v_i \rightarrow v_i \times \left[ 1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_{\text{set}}}{T_z} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.21)$$

où  $T_z$  est la température moyenne des atomes de la couche discrète. Cette méthode stratifiée laissant le système dans une distribution d'énergie non Maxwellienne, nous laissons tourner une courte intégration NVE (à volume, énergie et nombre d'atomes constants) après chaque refroidissement, afin de laisser la cellule s'équilibrer.

### 2.2.5 Echelles de temps et de longueur

La MD reproduit correctement la physique des interactions plasma-surface dans les procédés de gravure, en partie grâce aux échelles de temps et de longueur des phénomènes qui nous intéressent. En effet, pour un impact ionique faiblement énergétique - prenons un  $\text{Ar}^+$  à 200 eV - la cascade collisionnelle est confinée dans un volume d'environ  $1000 \text{ \AA}^3$  (l'espace occupé par  $\simeq 100$  atomes) et s'atténue en moins d'une picoseconde. Etant donné les potentiels utilisés dans ces simulations, ces échelles correspondent à ce que l'on peut traiter sur un PC standard en un temps raisonnable, i.e. des jours voire quelques semaines pour compléter plusieurs milliers d'impacts.

Cependant, les impacts ioniques correspondent en réalité à des événements isolés dans le temps. En effet, les densités de courant ionique caractéristiques d'une décharge réelle sont de l'ordre du  $\text{mA}/\text{cm}^2$  et correspondent à des flux d'environ  $10^{15}/\text{cm}^2\text{s}$ . A l'échelle d'une cellule de simulation de surface  $S \simeq 500 \text{ \AA}^2$ , un tel flux équivaldrait à environ 300 impacts/s. La cascade collisionnelle post-impact dure moins d'une picoseconde mais d'autres réactions (diffusion, relaxation) peuvent avoir lieu sur des temps beaucoup plus longs, de l'ordre de la milliseconde. Pour des raisons de coût informatique, la MD ne peut simuler des événements qu'à l'échelle de la picoseconde et pour quelques milliers d'atomes seulement. Néanmoins, les limitations introduites par ces échelles de temps et de longueur restent appropriées pour l'étude d'impacts individuels à relativement basse

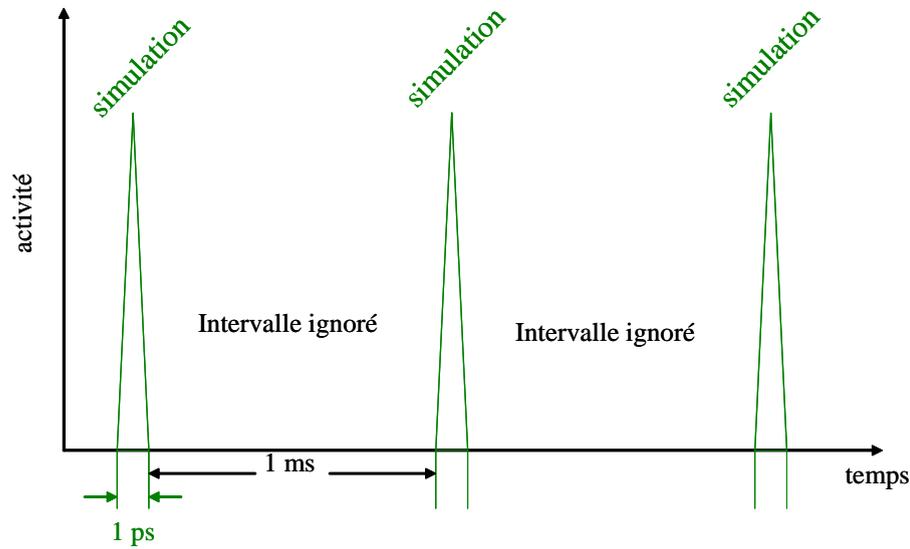


FIGURE 2.6 – Intervalles de temps ignorés dans les simulations MD.

énergie. Pour cela, nous supposons que durant les longs intervalles entre impacts ioniques, rien ne se passe excepté la dissipation de l'énergie cinétique et la désorption des produits faiblement liés à la surface. On ignore donc explicitement tout phénomène de relaxation ou de diffusion surfacique. Cette procédure de calcul est illustrée dans la figure 2.6.

Un autre phénomène important intervient durant les longs intervalles entre impacts ioniques : l'attaque de la surface par les radicaux réactifs du plasma. Ces interactions peuvent être modélisées de la même manière que celles des ions, à la différence près que les espèces radicalaires impactent la surface avec des énergies thermiques et des angles aléatoires. Notons enfin que les longs intervalles n'étant pas simulés, la durée réelle de la simulation reste indéfinie. Pour cette raison, le nombre d'impacts est rapporté en terme de *fluence* ( $\text{nb}/\text{m}^2$ ) plutôt qu'en terme de flux ( $\text{nb}/\text{m}^2\text{s}$ ).

### 2.2.6 Produits de gravure

Suite à l'impact d'un ion énergétique, des atomes ou des molécules appartenant au matériau peuvent être éjectés de la surface, avec des vitesses et des directions variées. L'analyse stœchiométrique et énergétique des produits de gravure est importante car, dans la réalité, ces espèces peuvent regagner le coeur de la décharge ou impacter les flancs des profils de gravure, avant de se déposer à nouveau sur la surface. Les produits pulvérisés sont retirés de la boîte de simulation au fur et à mesure qu'ils sont formés. Ils sont reconnus comme des atomes, ou amas d'atomes, n'ayant aucune interaction avec la surface. D'un point de vue numérique, la procédure est la suivante. Nous choisissons un atome arbitraire  $i$  et cherchons les atomes  $j$  qui lui sont liés. Ces atomes sont placés dans un groupe abstrait, appelé *cluster*. Notons que deux atomes  $i$  et  $j$  sont dits liés si :

- la distance qui les sépare est inférieure à leurs rayons d'interaction  $R_{ij}$  respectifs

- leur énergie d'interaction est attractive ( $\varphi_{ij} < 0$ )

De manière récursive, les seconds plus proches voisins sont ajoutés au cluster, puis les troisièmes et ainsi de suite. Pendant que les atomes sont ajoutés au cluster, nous cherchons si l'un d'entre eux appartient aux couches statiques du fond de la cellule. Si tel est le cas, le cluster est reconnu comme étant le coeur du matériau et non un produit de gravure. A la fin du calcul, tous les atomes du système sont affectés à un cluster. Si le code détecte plus d'un cluster, des produits de gravure sont sans doute présents. Les produits "potentiels" sont alors examinés afin de déterminer si :

- la vitesse de leur centre de masse est dans une direction positive de z

- aucun atome qui pourrait les ramener dans la zone d'interaction ne se trouve sur leur trajet

Si tel est le cas, ces clusters sont considérés comme physiquement pulvérisés ou gravés et sont supprimés de la configuration.

### 2.3 Les simulations MD dans l'étude des procédés de gravure

Les simulations MD permettent d'étudier la gravure de divers matériaux par l'attaque ou le bombardement d'espèces :

- chimiquement réactives (e.g. halogènes F, Cl)

- inertes (e.g. gaz rares Ar, Xe)

- énergétiques (ions, entre 1 et 500 eV)

- thermiques (radicaux neutres, à 300 K)

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'exactitude des simulations dépend fortement de la qualité du potentiel interatomique utilisé. Par le passé, de tels potentiels ont été employés avec succès pour modéliser des matériaux covalents comme le silicium, le carbone ou les métaux.

L'utilisation de la MD pour comprendre les mécanismes de pulvérisation et de réflexion n'est pas nouvelle. Harrison et al. sont les premiers à avoir investigué l'effet d'un bombardement  $\text{Ar}^+$  sur des surfaces de cuivre [Harrison 68]. Depuis, les simulations MD ont largement été utilisées pour étudier l'interaction ion-surface, l'ensemble de ces travaux ayant été résumé dans une publication d'Urbassek [Urbassek 97]. Le développement des procédés plasma pour la gravure des semi-conducteurs a motivé l'étude de systèmes de plus en plus complexes. La MD a été utilisée pour analyser la pulvérisation du silicium et de la silice par les ions  $\text{Ar}^+$  [Smith 89, Kubota 98, Abrams 98, Taguchi 06], ainsi que l'interaction des espèces neutres F et  $\text{F}_2$  avec le silicium [Schoolcraft 90, Carter 96, Weakliem 92]. La gravure ionique réactive du silicium par les ions  $\text{F}^+$  et  $\text{Cl}^+$  a également été investiguée [Athavale 95, Barone 96, Hanson 97]. Plus récemment, les groupes de David B. Graves (Berkeley) ou de S. Hamaguchi (Osaka) se sont penchés sur des systèmes plus évolués tels que Si-Cl [Humbird 04a, Humbird 05], Si-C-F [Abrams 01, Végh 05], H-C-N [Yamada 05]

ou encore C-H-F [Végh 08b]. Mentionnons que ces études ont été rendues possible grâce au développement de potentiels multi-composants toujours plus complexes.

L'utilisation des décharges plasma pour la gravure de dispositifs photoniques et opto-électroniques est relativement récente. Par conséquent, peu de travaux de recherche se sont portés sur les matériaux composés tels que les semi-conducteurs III-V. Ainsi, il n'existe que quelques potentiels susceptibles de décrire les systèmes Ga-As, Ga-N ou In-P, la plupart d'entre eux ayant été développés pour des études d'épitaxie moléculaire. Les résultats présentés dans cette thèse font partie des premières études de la pulvérisation des III-V par les ions  $\text{Ar}^+$ .



## Chapitre 3

# Pulvérisation du matériau GaAs par bombardement d'ions $\text{Ar}^+$

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Motivations et objectif de l'étude</b>	<b>41</b>
<b>3.2</b>	<b>Choix du potentiel et description de la simulation</b>	<b>42</b>
3.2.1	Le potentiel interatomique Ga-As	42
3.2.2	Procédure de simulation	44
<b>3.3</b>	<b>Résultats</b>	<b>44</b>
3.3.1	Pulvérisation pure	44
3.3.2	Rôle de la désorption thermique	46
<b>3.4</b>	<b>Conclusions</b>	<b>51</b>

---

Dans ce chapitre, nous utilisons le potentiel REBO développé par Albe et al. [Albe 02] pour étudier la pulvérisation physique d'une surface de GaAs par bombardement faiblement énergétique d'ions  $\text{Ar}^+$ . A l'aide de simulations de dynamique moléculaire, nous étudions l'évolution du taux de gravure en fonction de la fluence, ainsi que les distributions stœchiométriques et énergétiques des produits de gravure. Nous analysons l'influence de l'énergie ionique sur la détérioration et l'amorphisation de la région subsurfacique. Enfin, nous proposons un modèle de désorption thermique pour traiter les phénomènes survenant durant les intervalles de temps séparant les impacts ioniques successifs.

### 3.1 Motivations et objectif de l'étude

Les propriétés de l'arséniure de gallium (gap direct, tension de claquage et mobilité élevées) font de ce matériau un alliage primordial pour l'électronique de puissance, la fabrication de LEDs ou de cellules photovoltaïques. La gravure ionique réactive (GIR) en décharge inductive  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  est depuis peu employée pour graver le GaAs et ses alliages [Lee 03, Lu 04, Rhallabi 05, Gaillard 05, Edwards 07]. Utilisées pour leurs hautes densités

TABLE 3.1 – Paramètres du potentiel REBO pour le matériau GaAs [Albe 02]

$ij$	Ga - Ga	As - As	Ga - As
$\gamma$	0.007874	0.455	0.0166
$S$	1.11	1.86	1.1417
$\beta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	1.08	1.435	1.5228
$D_0$ (eV)	1.40	3.96	2.10
$R_0$ ( $\text{\AA}$ )	2.3235	2.1	2.35
$c$	1.918	0.1186	1.29
$d$	0.75	0.1612	0.56
$h = \cos(\theta_0)$	0.3013	0.07748	0.237
$2\mu$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	1.846	3.161	0.0
$R_{cut}$ ( $\text{\AA}$ )	2.95	3.4	3.1
$D$ ( $\text{\AA}$ )	0.15	0.2	0.2

( $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ), les sources inductives produisent de forts flux ioniques et sont caractérisées par des énergies de bombardement modérées (1-200 eV). Ce type de bombardement ionique, connu pour détériorer le matériau et conduire à son amorphisation à hautes doses, peut aboutir au développement d'une composition surfacique différente de celle du coeur du matériau. En effet, l'interaction d'ions faiblement énergétiques avec une cible composée donne naissance à des mécanismes physico-chimiques distincts, qui peuvent altérer à la fois la composition et la structure de la cible. Le niveau de compréhension de ces phénomènes demeure relativement faible car l'investigation expérimentale des mécanismes d'interaction plasma-surface est délicate. Dans cette étude, nous développons des simulations MD pour répondre à des questions fondamentales concernant les transferts d'énergie et de masse. Nous nous intéressons plus particulièrement aux modifications surfaciques du matériau causées par le plasma.

## 3.2 Choix du potentiel et description de la simulation

### 3.2.1 Le potentiel interatomique Ga-As

Récemment, Albe et al. ont développé un nouveau potentiel analytique de type REBO pour modéliser les matériaux Ga, As et GaAs [Albe 02]. Les paramètres caractérisant ce potentiel sont présentés dans le tableau 3.1. Initialement développé pour des simulations d'épitaxie moléculaire et d'irradiation par faisceau d'ions, ce potentiel décrit les propriétés des dimères, les structures solides des éléments purs et du composé, ainsi que les configurations hors équilibre. Mentionnons cependant que dans leur analyse, Albe et al. rapportent que les énergies de surface des configurations riches en arsenic sont trop larges comparées aux calculs *ab initio*, ce qui signifie que le potentiel nécessite probablement un

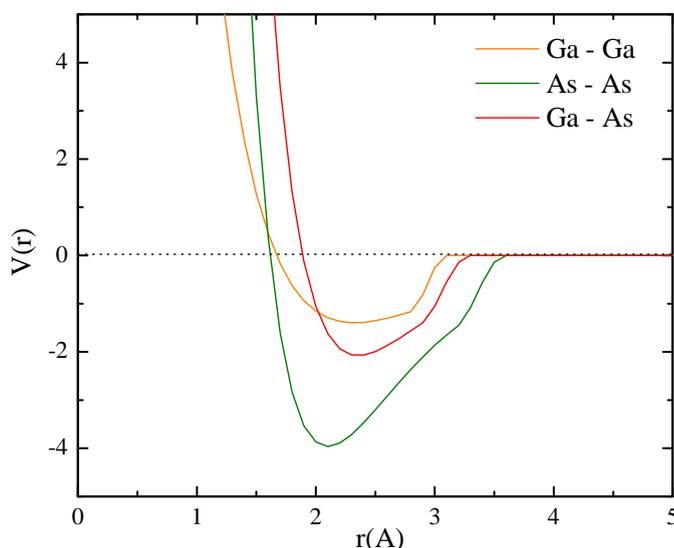


FIGURE 3.1 – Potentiel à deux corps pour les interactions Ga-Ga, As-As et Ga-As en fonction de la distance de séparation.

traitement plus précis des interactions As-As longue portée [Albe 02].

Dans ce travail, nous testons et utilisons ce potentiel dans le contexte de la gravure pour calculer les forces entre les atomes Ga-Ga, As-As et Ga-As. Parce que nous simulons des collisions relativement énergétiques ( $E_{\text{kin}} > 10$  eV), nous modifions la partie répulsive du potentiel REBO et utilisons le potentiel de Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) pour décrire les interactions courte portée et celles des ions  $\text{Ar}^+$ . La figure 3.1 montre l'énergie potentielle des dimères Ga-Ga, Ga-As et As-As en fonction de la distance de séparation. Nous remarquons que l'énergie de liaison du dimère As-As (3.96 eV) est nettement supérieure à celle du dimère Ga-Ga (1.40 eV). Précisons que le potentiel peut décrire plusieurs structures cristallographiques du matériau : tétraédrale, cubique centrée (BCC) ou cubique face centrée (FCC).

Avant d'entreprendre notre analyse, nous avons testé notre code de simulation en travaillant sur la pulvérisation du silicium par les ions  $\text{Ar}^+$ . Nous avons obtenu des résultats cohérents avec les expériences et les simulations passées [Smith 89, Kubota 98]. Par la suite, nous avons vérifié la fiabilité du calcul des forces dans le code GaAs grâce à une routine permettant d'optimiser les configurations moléculaires tridimensionnelles. Cette routine, basée sur le potentiel REBO, a été utilisée pour calculer les énergies d'atomisation de certaines molécules type. Des énergies de 2.076 eV et 1.470 eV ont été obtenues pour les molécules GaAs et  $\text{Ga}_2$ , en accord avec les prédictions d'Albe et al. et les valeurs expérimentales (2.065 eV et 1.4 eV). Enfin, nous avons testé la dérive numérique du code sur les temps longs en laissant tourner une intégration NVE pendant plusieurs picosecondes. En choisissant un pas de temps d'une femtoseconde, nous avons pu constater que l'énergie totale du système était conservée à 0.01 % près.

### 3.2.2 Procédure de simulation

Le bombardement ionique est modélisé par une simulation d'impacts. Des ions  $\text{Ar}^+$  sont introduits à des positions aléatoires au-dessus de la cellule - au-delà de la distance de coupure du potentiel - et impactent la surface à incidence normale avec des énergies comprises entre 50 et 200 eV. La cellule initiale est à l'état zinc blende et contient 864 atomes. Des conditions périodiques sont imposées dans les directions latérales afin de reproduire un plan semi-infini. Les deux couches d'atomes les plus profondes sont maintenues statiques pour empêcher toute translation de la cellule lors du transfert énergétique provoqué par le bombardement ionique. L'aire de la surface est d'environ  $500 \text{ \AA}^2$  et la profondeur de la cellule atteint  $60 \text{ \AA}$ . Un examen attentif de l'énergie cinétique des atomes à différentes profondeurs durant la cascade collisionnelle a montré qu'il n'y avait pas de réflexion énergétique pour une telle hauteur de cellule. Nous rappelons que nous utilisons le terme *ion* pour nous référer aux espèces incidentes énergétiques bien que celles-ci soient en réalité traitées comme des neutres rapides (cf. section 2.1.2).

Après chaque impact, la cascade collisionnelle des atomes est suivie pendant 1 picoseconde. L'impact d'un ion est un événement fortement hors équilibre ; c'est pourquoi la température de la cellule augmente après chaque impact. Afin de reproduire la conduction naturelle de la chaleur hors de la cellule, le *Berendsen heat bath* est utilisé pour refroidir la cellule à 300 K durant la simulation [Berendsen 84], comme expliqué dans la section 2.2.4. A la fin de chaque impact, la configuration résultante est analysée pour extraire les informations statistiques désirées. Les densités atomiques sont évaluées en fonction de la profondeur ; les trajectoires et énergies des produits de gravure sont calculées. Souhaitant étudier l'effet d'un bombardement continu sur le matériau GaAs, nous laissons la surface évoluer impact après impact, i.e. la configuration résultant de l'impact  $i$  est utilisée comme surface initiale pour l'impact  $i + 1$ . La MD ne pouvant pas simuler d'événements à l'échelle de la milliseconde, les événements se produisant entre les impacts  $i$  et  $i + 1$  - e.g. diffusion, désorption, réattachement - ne sont pas directement simulés (cf. section 2.2.5). Ainsi, le nombre d'impacts est rapporté en terme de *fluence* ( $\text{nb}/\text{m}^2$ ) plutôt qu'en terme de flux ( $\text{nb}/\text{m}^2\text{s}$ ). L'échantillon de GaAs étant gravé au cours de la simulation, des couches supplémentaires sont ajoutées au fond de la cellule afin de maintenir une profondeur minimum.

## 3.3 Résultats

### 3.3.1 Pulvérisation pure

Dans cette section, nous rapportons les effets d'un bombardement ionique  $\text{Ar}^+$  à 100 eV et incidence normale sur un échantillon de GaAs. Le nombre cumulatif d'atomes pulvérisés en fonction du nombre d'impacts/ $\text{m}^2$  est présenté dans la figure 3.2a. Cette figure illustre

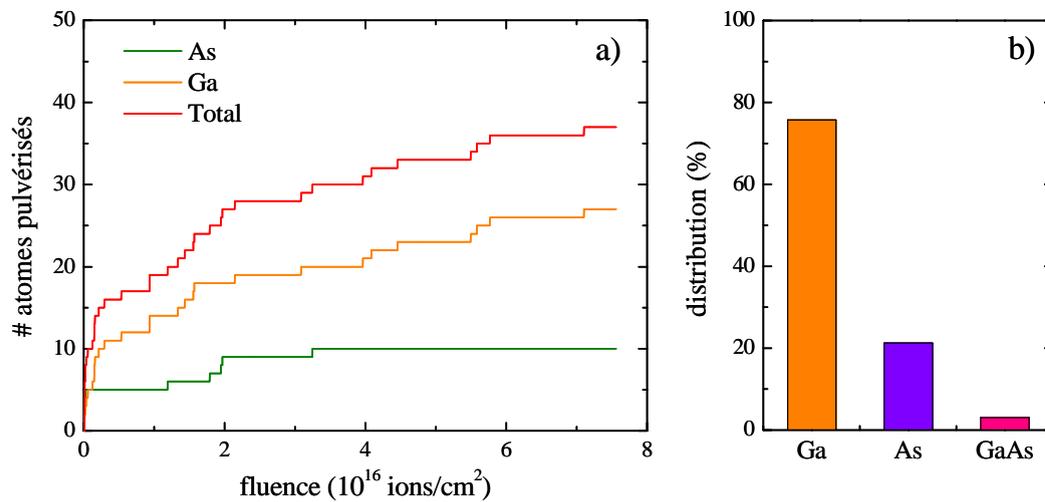


FIGURE 3.2 – a) Nombres d’atomes pulvérisés en fonction de la fluence. b) Stœchiométrie des produits de gravure.

l’évolution du taux de gravure - proportionnel à la pente des courbes - avec la fluence. Nous observons une gravure rapide des deux espèces jusqu’à  $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, caractérisée par la pulvérisation préférentielle des atomes de gallium. Ce phénomène est suivi d’une phase durant laquelle la pulvérisation de l’arsenic sature et celle du gallium ralentit. Après  $3.2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, la pulvérisation de l’arsenic s’arrête. Les deux facteurs pouvant contribuer à la pulvérisation préférentielle d’un matériau composé sont la différence de masse de ses composants atomiques et l’écart entre leurs énergies de liaison surfacique [Sigmund 80]. Lorsque les potentiels de surface des deux composants diffèrent de manière significative, l’espèce la plus faiblement liée est pulvérisée préférentiellement et le matériau s’enrichit de l’espèce la plus fortement liée. Lorsque les masses sont très différentes, la dynamique collisionnelle peut également influencer la nature de la pulvérisation. Dans notre cas, les atomes de Ga sont légèrement plus légers (69.7 g/mol) que ceux d’As (74.9 g/mol) mais cet écart de masse n’est pas suffisant pour expliquer nos observations. En revanche, la figure 3.1 montre que les potentiels des dimères Ga-Ga, As-As et Ga-As diffèrent nettement. Nous constatons qu’à la fois l’énergie d’attraction et les distances d’interaction sont plus grandes pour les liaisons impliquant l’arsenic, ce qui pourrait expliquer pourquoi les atomes de gallium sont plus facilement pulvérisés à basse énergie. La figure 3.2b présente la distribution stœchiométrique des produits de gravure lors d’un bombardement à 100 eV. Nous observons que plus de 97% des produits de gravure sont des espèces atomiques. Ce résultat est en accord avec les expériences de spectrométrie de masse réalisées par Comas et Cooper [Comas 67]. En effet, leur étude montre que plus de 99% des produits collectés sont des atomes de Ga et As, avec seulement 0.6% de molécules GaAs.

Les simulations révèlent que la structure et la composition de l’échantillon évoluent avec la fluence. Après des impacts répétés, la figure 3.3 met en évidence une amorphisation des

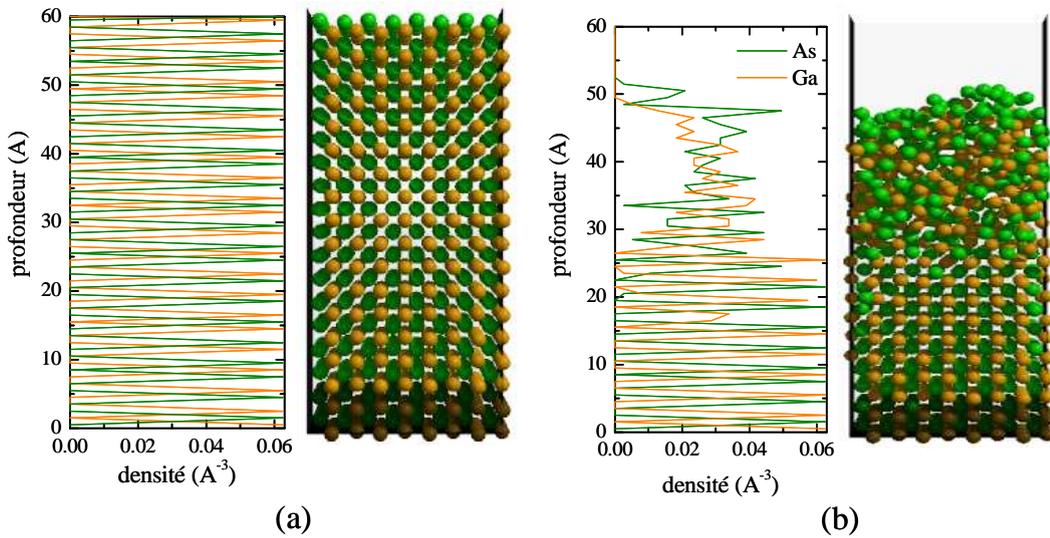


FIGURE 3.3 – Instantanés et profils des densités atomiques dans l'échantillon : a) à l'état cristallin, b) après une fluence de  $4 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.

couches supérieures de la cellule de GaAs, initialement à l'état cristallin. Après  $6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, une couche amorphe d'environ 30 Å d'épaisseur se forme et la pulvérisation s'arrête. L'épaisseur de cette couche augmente avec l'énergie de bombardement. Cependant, nous avons constaté qu'elle était plus large que la profondeur de pénétration moyenne de l'ion incident, qui est de l'ordre de 12 Å à 100 eV. Ceci s'explique par le transfert de quantité de mouvement entre atomes superficiels et atomes de coeur durant la cascade collisionnelle. Les profils de densités atomiques montrent un enrichissement surfacique en arsenic qui est cohérent avec les résultats de la figure 3.2. Les deux composants du matériau binaire n'étant pas pulvérisés de manière stœchiométrique, une couche d'arsenic compacte se forme en surface. Cette couche agit comme une barrière physique qui empêche la pulvérisation de l'échantillon et réduit les taux de gravure.

Néanmoins, le fait que la cellule n'atteigne pas l'état stationnaire révèle un problème dans l'approche de modélisation adoptée jusque là. En effet, la barrière d'arsenic qui se développe en surface demeure surprenamment résistante au bombardement ionique après  $3 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, ce qui n'est sans doute pas réaliste. Dans la section suivante, un modèle de désorption thermique au premier ordre est ajouté à la simulation afin d'évaluer l'influence d'un tel phénomène sur les espèces superfaciées faiblement liées, longtemps après la fin de la cascade collisionnelle.

### 3.3.2 Rôle de la désorption thermique

Les résultats présentés dans la section précédente émanent de simulations dans lesquelles seule la pulvérisation physique a été prise en compte. Cependant, certaines espèces superfaciées peuvent désorber thermiquement si elles sont laissées dans un état faiblement lié

à la fin de la cascade collisionnelle [Winters 92]. Suite à un impact ionique, les atomes surfaciques peuvent (i) être immédiatement pulvérisés ou (ii) réagir chimiquement pour former des molécules faiblement liées à la surface. Dans les simulations précédentes, les espèces de catégorie (i) ont été considérées comme physiquement pulvérisées mais celles de catégorie (ii) n'ont pas été prises en compte. Une étude statistique des espèces qui composent la barrière d'arsenic montre que plusieurs atomes sont liés à la surface avec des énergies significativement inférieures à 1 eV. Ces atomes pourraient donc être affectés par le mécanisme de désorption thermique. Afin d'évaluer l'importance de ce phénomène, de nouvelles simulations sont réalisées dans les mêmes conditions et pour des températures variant entre 300 et 500 K.

### Modélisation de la désorption thermique

Afin d'estimer le taux de gravure due à la désorption thermique, nous recherchons la présence d'espèces faiblement liées à la surface à la fin de chaque cascade collisionnelle. L'énergie de liaison surfacique d'une espèce est égale à la différence entre l'énergie potentielle totale de la cellule avec et sans l'espèce considérée. Cette énergie de liaison est comparée à une barrière d'énergie  $E_b(T)$  calculée d'après la relation :

$$E_b = k_B T \ln(\tau A) \quad (3.1)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température de la cellule,  $\tau$  la constante de désorption et  $A$  un préfacteur fréquentiel estimé à  $10^{12}/s$  [Winters 92, Barone 95]. Cette équation provient d'un modèle de désorption thermique au premier ordre. Elle donne une estimation de l'énergie d'activation nécessaire pour casser les liaisons attachant les espèces à la surface ou, de façon équivalente, l'énergie correspondant à la désorption des espèces si elles étaient en équilibre thermique à la température  $T$  pendant un temps  $\tau$ . En effet, la probabilité de désorption thermique d'une espèce durant l'intervalle de temps  $t$  est donnée par :

$$P_d(t) = 1 - \exp(-k_d t) \quad (3.2)$$

où  $k_d$  représente le taux de désorption (en  $s^{-1}$ ) et suit la loi d'Arrhénus

$$k_d = A \exp\left(\frac{E_b}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

Pour qu'il y ait désorption entre deux impacts, la constante de désorption  $\tau = 1/k_d$  doit être plus petite que le temps s'écoulant entre deux impacts successifs. Prenons une décharge ICP réelle caractérisée par un flux ionique de  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Pour une surface de  $500 \text{ \AA}^2$ , l'intervalle séparant deux impacts successifs est de l'ordre de 3 ms. Si l'on choisit  $\tau = 3 \text{ ms}$ ,  $A = 10^{12}/s$  et  $T = 400 \text{ K}$ , l'équation 3.1 donne  $E_b = 0.75 \text{ eV}$ . Ceci signifie que dans la réalité, chaque espèce liée à la surface avec une énergie inférieure à 0.75 eV

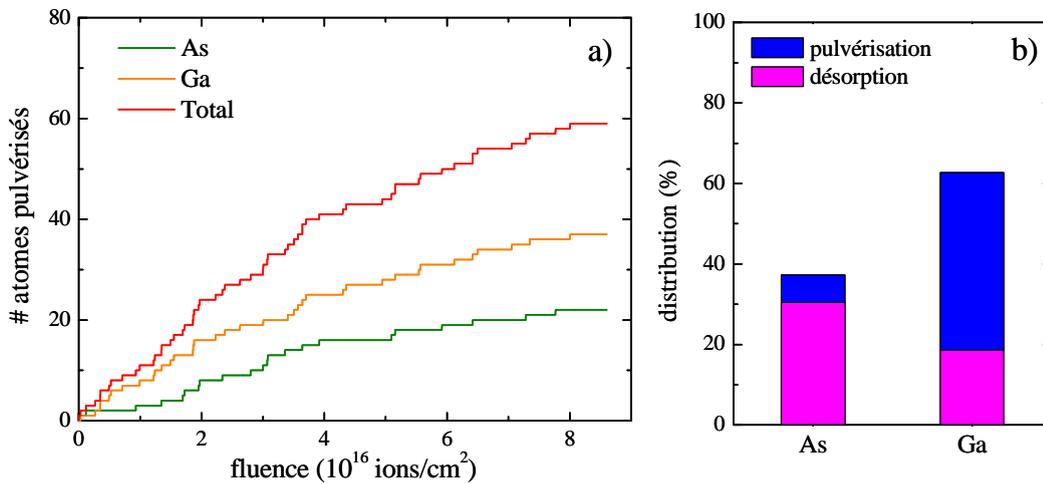


FIGURE 3.4 – Simulation d'un bombardement à 100 eV avec prise en compte des mécanismes de pulvérisation physique et de désorption thermique : a) Nombres d'atomes pulvérisés en fonction de la fluence, b) Stœchiométrie des produits de gravure.

devrait désorber avant l'impact suivant. Dans la série de simulations présentée dans cette section, les atomes superficiels qui remplissent ce critère de désorption sont supprimés de la cellule après chaque impact.

### Taux de pulvérisation et composition de la couche

La figure 3.4a montre l'évolution de la pulvérisation du GaAs pour un bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$  à 100 eV et une température de 400 K. En la comparant avec la figure 3.2a, nous constatons que le taux de gravure est plus important lorsque la désorption thermique est prise en compte. Nous observons une gravure rapide des deux composants jusqu'à  $4 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, caractérisée par la pulvérisation préférentielle des atomes de gallium. Après  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, les atomes d'arsenic continuent à être pulvérisés et la couche atteint l'état stationnaire, qui est caractérisé par l'égalité des taux de perte de Ga et As. Le taux de gravure - proportionnel à la pente des courbes - est alors égal à 0.01 atome/ion. Cette valeur, bien que faible, est en accord raisonnable avec les données expérimentales publiées [Matsunami 84, Matsutani 01]. La figure 3.4b montre la distribution stœchiométrique des produits de gravure. Elle indique que la majorité des produits As désorbent thermiquement alors que les produits Ga sont principalement pulvérisés.

Si nous nous intéressons à la composition du matériau, l'étude des profils de densité montre que les concentrations en Ga et As varient avec la profondeur de la cellule. Comme illustré dans la figure 3.5, après une fluence de  $6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, le rapport des concentrations Ga/As est égal à  $0.79 \pm 0.1$  dans les 15 Å supérieurs de la cellule. La tendance inverse est observée en dessous, où le même rapport est égal à  $1.07 \pm 0.3$ . Ces profils montrent un enrichissement surfacique en arsenic, une légère déplétion en arsenic sous la surface et un retour à la stœchiométrie au coeur de l'échantillon. Des compositions

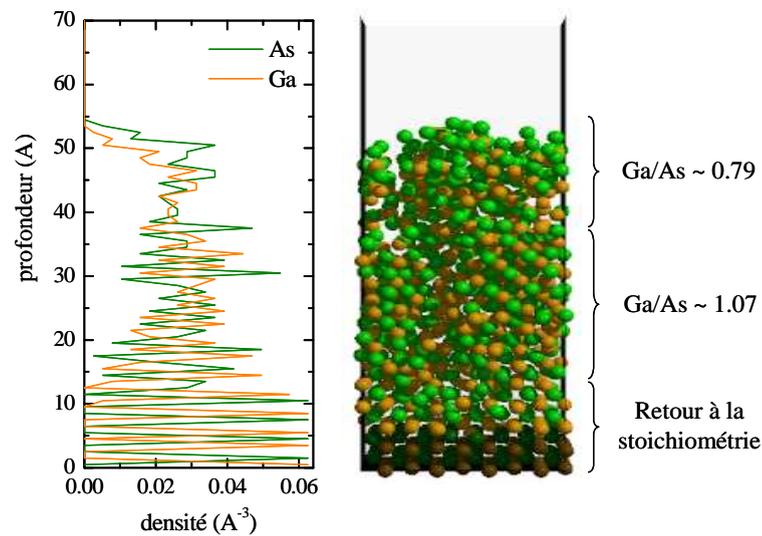


FIGURE 3.5 – Instantané et profil des densités atomiques dans l'échantillon après une fluence de  $6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.

similaires ont été mises en évidence expérimentalement lors d'analyses Auger ou ARXPS (Angle-Resolved X-ray Photoemission Spectrometry) d'échantillons de GaAs bombardés par faisceau d'ions à plus haute énergie [Holloway 86, Valeri 90, Sullivan 95]. Après un bombardement ionique à 3 keV, Sullivan et al. rapportent des rapports Ga/As égaux à 1.25 sous la surface et 0.66 dans la couche supérieure [Sullivan 95]. Ces valeurs indiquent un enrichissement général en gallium mais une concentration d'arsenic augmentant vers la surface. Nos simulations montrent les mêmes tendances mais les rapports de concentrations calculés sont plus proches de l'unité que dans les expériences. Valeri et Lolli rapportent que le pic surfacique et le creux subsurfacique de concentration en arsenic dépendent de l'énergie ionique, en terme d'intensité et de profondeur spatiale de la perturbation [Valeri 90]. Ceci pourrait expliquer pourquoi les variations de concentration en gallium et en arsenic sont moins prononcées dans nos simulations. Précisons que, par la suite, la composition d'échantillons de GaAs pulvérisés sera analysée expérimentalement et comparée aux prédictions numériques ; nous y reviendrons en détail dans le chapitre 5.

### Distribution énergétique des produits de gravure

Dans cette section, nous nous intéressons aux espèces éjectées de la surface lors d'un bombardement à 100 eV. La figure 3.6 présente la distribution angulaire et énergétique de tous les produits pulvérisés. Dans ce graphique, chaque point représente un événement de pulvérisation, caractérisé par une énergie et un angle polaire d'éjection. Comme illustré dans l'histogramme de la figure 3.4b, les atomes de gallium représentent plus de 60% des produits de gravure si l'on prend en compte les espèces pulvérisées avant que la couche n'atteigne l'état stationnaire. La figure 3.6 révèle que plus de 15% des produits quittent la surface avec plus de 10% de l'énergie ionique incidente et des angles compris

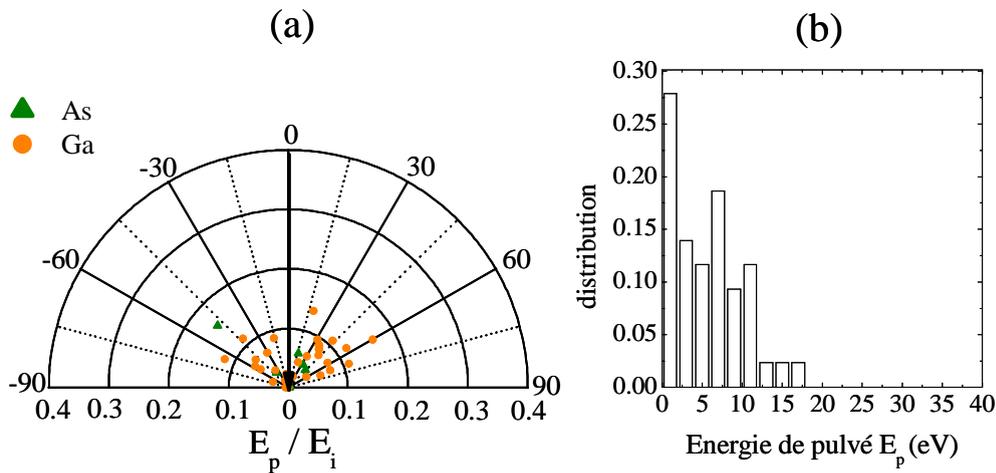


FIGURE 3.6 – a) Graphique polaire représentant la distribution énergétique et angulaire des espèces pulvérisées pour un bombardement à 100 eV et incidence normale. b) Histogrammes discrets montrant la distribution énergétique (en eV) de l'ensemble des produits pulvérisés. ( $E_p$ =énergie de pulvérisation /  $E_i$ =énergie de l'ion incident)

principalement entre  $30^\circ$  et  $70^\circ$ . Les mêmes pourcentages sont observés pour un bombardement à 200 eV. Si ces prédictions numériques sont vérifiées, ces atomes pourraient détériorer les couches de passivation et les flancs de gravure dans les procédés dominés par bombardement ionique. Ce résultat constitue une information importante dans la mesure où ces produits énergétiques ( $>10$  eV) pourraient être responsables de défauts observés dans certains nanodispositifs. Mentionnons que par la suite, cette distribution énergétique sera mesurée expérimentalement et comparée aux théories de pulvérisation; nous y reviendrons en détail dans le chapitre 5.

### Influence de l'énergie de bombardement

La figure 3.7 montre l'influence de l'énergie de bombardement sur le taux de gravure total des espèces  $Y$ . Nous constatons que pour des énergies comprises entre 25 et 200 eV,  $Y$  varie comme  $\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{th}}$  où  $E_i$  est l'énergie de l'ion incident. Le terme  $E_{th}$ , appelé énergie de seuil, représente l'énergie minimum requise pour pouvoir arracher des atomes au substrat. Elle est estimée à 17 eV. Cette dépendance en racine carrée est prévisible pour la pulvérisation physique, indépendamment du type d'ions [Sigmund 69, Zalm 84]. La figure 3.7 présente également la fraction du taux de gravure provenant des mécanismes de pulvérisation physique et de désorption thermique. Comme attendu, plus l'énergie de bombardement est grande, plus la pulvérisation physique est importante. La figure 3.8 illustre l'évolution des taux de pulvérisation des composants Ga et As en fonction de l'énergie ionique, pour chaque mécanisme. Nous remarquons que le taux de gravure du gallium est plus important que celui de l'arsenic à haute énergie. Cependant, ceci n'est dû qu'à la période de gravure initiale puisqu'après  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, le système atteint l'état

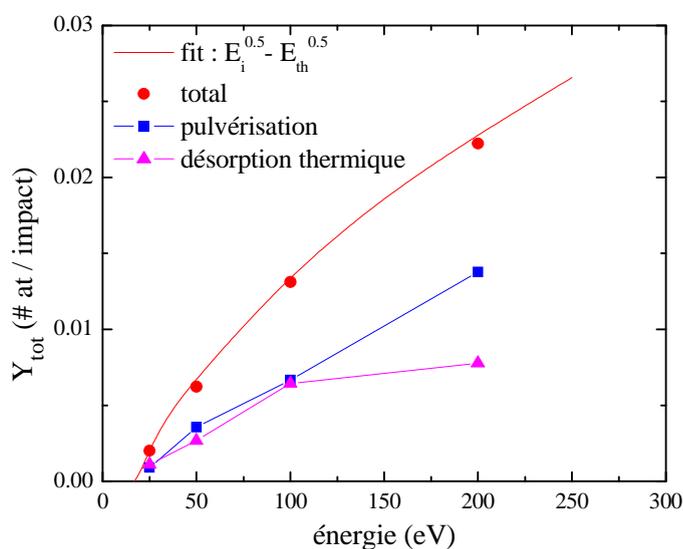


FIGURE 3.7 – Influence de l'énergie de bombardement sur le taux de gravure total des espèces, ainsi que sur le taux de pulvérisation physique et de désorption.

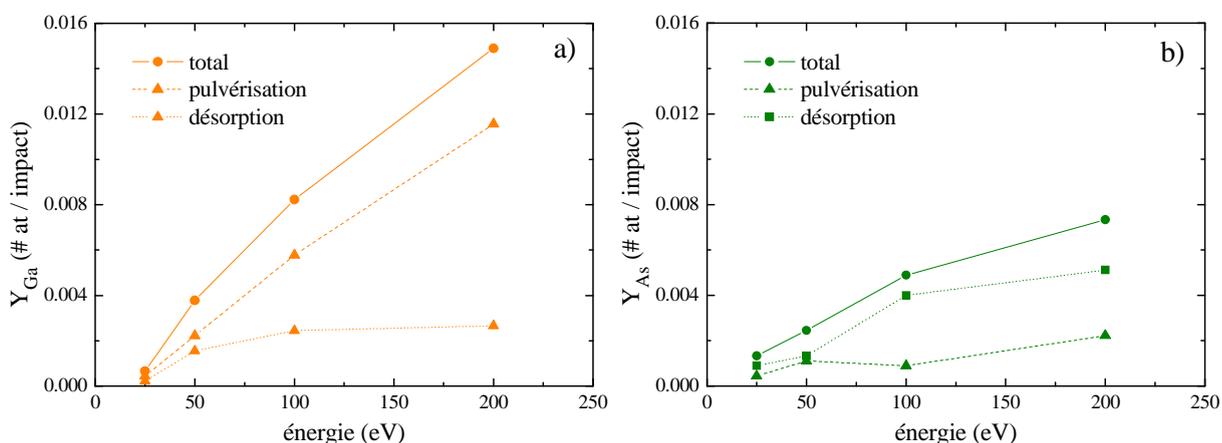


FIGURE 3.8 – Influence de l'énergie de bombardement sur les taux de gravure des espèces (a) Ga et (b) As, en fonction des mécanismes de pulvérisation et de désorption thermique.

stationnaire et les deux taux de gravure deviennent égaux. La pulvérisation physique est le mécanisme de gravure dominant pour le gallium; la désorption thermique gouverne celle de l'arsenic. Néanmoins, le taux de gravure dû à la désorption thermique sature à partir de 100 eV tandis que le taux de pulvérisation physique continue d'augmenter.

### 3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié les effets d'un bombardement  $\text{Ar}^+$  faiblement énergétique sur un échantillon de GaAs initialement à l'état cristallin. L'étude des produits de gravure montre que plus de 97% des espèces pulvérisées sont sous forme atomique, en accord avec les expériences de spectrométrie de masse réalisées par Comas et Cooper

[Comas 67]. Les simulations révèlent également qu'une fraction significative des produits pulvérisés quittent la surface avec des énergies cinétiques suffisantes ( $>10$  eV) pour endommager les couches de passivation et modifier l'évolution des profils de gravure, notamment dans les procédés dominés par bombardement ionique.

Les profils de concentration montrent un enrichissement surfacique en arsenic, une légère déplétion en arsenic sous la surface et un retour à la stœchiométrie au fond de la cellule. Des études expérimentales ont révélé le même type de composition lors d'analyses AES et ARXPS d'échantillons de GaAs altérés par un bombardement plus énergétique, compris entre 0.5 et 5 keV [Valeri 90, Sullivan 95]. Il subsiste dans la littérature des désaccords concernant les variations de la déplétion en arsenic avec la profondeur. De nombreux résultats suggèrent que les atomes d'arsenic sont poussés vers les couches externes de l'échantillon par ségrégation de Gibbs, mécanisme accru par la diffusion pulvé-assistée des espèces dans la région surfacique. La ségrégation de Gibbs se manifeste par des changements de concentration dans le matériau qui visent à minimiser l'énergie libre de surface. Il s'agit, en général, d'un processus thermiquement activé. Durant la pulvérisation, la création de défauts et d'atomes "chauds" permet la diffusion des espèces ; c'est pourquoi la ségrégation peut avoir lieu à température quasi-ambiante. Malgré l'intérêt technologique des semi-conducteurs III-V, très peu d'expériences se sont portées sur des bombardements faiblement énergétiques, caractéristiques des décharges ICP. Cependant, les expériences à faisceaux d'ions montrent que la déplétion en arsenic devient plus sévère et s'étend plus largement lorsque l'énergie de bombardement augmente, ce qui pourrait expliquer pourquoi nous observons un enrichissement moins prononcé en gallium dans nos simulations.

Deux mécanismes sont nécessaires pour que la couche atteigne l'état stationnaire : la pulvérisation physique et la désorption thermique. L'étude de la pulvérisation pure montre que les atomes d'arsenic faiblement liés à la surface en fin de cascade collisionnelle ne sont pas pulvérisés à un taux plus fort au cours des impacts suivants. Cette observation suggère que le transfert de quantité de mouvement causé par les impacts ultérieurs induit une diffusion surfacique et le réattachement de ces espèces, probablement à cause de la longue portée des interactions As-As. Afin de prendre en compte la désorption des espèces faiblement liées entre deux impacts successifs, un modèle de désorption thermique au premier ordre est ajouté. Les simulations basées sur ce modèle montrent que les atomes d'arsenic sont grandement influencés par ce mécanisme. Notons cependant que la désorption thermique n'est pas le seul phénomène pouvant se produire. Les atomes pourraient également diffuser le long de la surface et réagir pour former de plus fortes liaisons. Pour des raisons de coût informatique, la MD est incapable de simuler des événements à l'échelle de la microseconde. Par conséquent, les mécanismes réactionnels ayant lieu sur des échelles de temps longues ne peuvent pas être étudiés. L'ajout d'un modèle thermique simple permet de réconcilier simulations et expérience, notamment sur les compositions de couche et

les taux de gravure. Néanmoins, l'étude des phénomènes de désorption, relaxation, ou réattachement nécessiterait un travail plus rigoureux dans le futur.



## Chapitre 4

# Pulvérisation du matériau GaN par bombardement d'ions $\text{Ar}^+$

### Sommaire

---

<b>4.1 Motivations et objectif de l'étude</b> . . . . .	<b>55</b>
<b>4.2 Choix du potentiel et description de la simulation</b> . . . . .	<b>56</b>
4.2.1 Le potentiel interatomique Ga-N . . . . .	56
4.2.2 Procédure de simulation . . . . .	57
<b>4.3 Résultats</b> . . . . .	<b>60</b>
4.3.1 Simulations continues . . . . .	60
4.3.2 Simulations statistiques . . . . .	65
<b>4.4 Conclusions</b> . . . . .	<b>69</b>

---

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la pulvérisation physique d'un second matériau III-V, le nitrure de gallium, par bombardement faiblement énergétique d'ions  $\text{Ar}^+$ . Nous commençons par une étude similaire à celle que nous avons menée sur la pulvérisation du GaAs. Cette analyse permet d'obtenir des informations sur l'évolution de la gravure avec la fluence, les compositions de couche ou encore la stœchiométrie des produits pulvérisés. Nous procédons ensuite à une étude statistique dans laquelle nous étudions l'influence de (i) l'angle d'impact ionique et (ii) la structure cristallographique de l'échantillon sur les mécanismes de réflexion ionique et de pulvérisation.

### 4.1 Motivations et objectif de l'étude

Dans les années 1990, sous l'impulsion de groupes japonais tels que S. Nakamura de la société NICHIA, des progrès énormes ont été réalisés dans la synthèse des nitrures de gallium [Nakamura 97]. Depuis, la mise en oeuvre du GaN a révolutionné le domaine des dispositifs optoélectroniques opérant dans la zone vert/bleu du spectre visible et dans le

proche UV. La gravure ionique réactive par plasma inductif ou par faisceau d'ions chimiquement assistée est depuis peu utilisée pour graver le GaN, le plus souvent en mélange  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{Cl}_2/\text{Xe}$ ,  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$  ou  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  [Adesida 94, Hahn 99, Kim 99, Lai 01]. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, la GIR en ICP se caractérise par de forts flux ioniques et des énergies de bombardement modérées pouvant détériorer le matériau et altérer sa composition surfacique. Les modifications stœchiométriques de la surface peuvent affecter les propriétés structurales et électroniques de l'interface, comme par exemple la résistance d'un contact métallique (contact ohmique ou Schottky) déposé sur une surface prétraitée de GaN [Kim 97, Mistele 99]. Ainsi, l'étude des dommages induits par bombardement ionique est une étape nécessaire pour optimiser les procédés de fabrication des dispositifs. La combinaison des effets du bombardement ionique et de la gravure purement chimique augmente les taux de gravure et diminue les températures de désorption spontanée des produits [Winters 92]. Dans le cas du GaN, les agents graveurs à base de chlore sont particulièrement efficaces car les chlorures générés à partir des atomes des groupes III et V sont très volatiles [Shul 95]. Cependant, à cause de la stabilité chimique de la liaison Ga-N, le chlore est incapable de graver le GaN pour des températures inférieures à 200°C, sans pulvérisation ionique simultanée [Adesida 94]. Des études expérimentales montrent que l'ajout d'un gaz noble accroît la gravure en initiant la rupture des liaisons Ga-N [Hahn 99]. L'objectif de cette étude est de caractériser l'évolution de la pulvérisation avec la fluence et l'énergie de bombardement. Dans ce but, nous étudions les distributions stœchiométriques et énergétiques des produits de gravure, et analysons la composition surfacique des échantillons pulvérisés.

## 4.2 Choix du potentiel et description de la simulation

### 4.2.1 Le potentiel interatomique Ga-N

Nord et al. ont développé un potentiel analytique de type REBO pour modéliser les matériaux Ga, N et GaN [Nord 03]. Les paramètres caractérisant ce potentiel sont présentés dans le tableau 4.1. Initialement développé pour des simulations d'épitaxie moléculaire et d'irradiation par faisceau d'ions, ce potentiel décrit les propriétés des dimères ainsi que les structures solides des éléments purs et du composé. Le potentiel n'inclue pas les interactions coulombiennes longue portée mais décrit plusieurs propriétés importantes pour la modélisation des configurations hors équilibre (fusion, défauts ponctuels, module d'élasticité). Précisons également que ce potentiel décrit plusieurs structures cristallographiques du matériau, dont les phases hexagonales (wurtzite ou  $\alpha$ -GaN) et cubiques (zinc blende ou  $\beta$ -GaN). La figure 4.1 montre l'énergie potentielle des dimères Ga-Ga, Ga-N et N-N en fonction de la distance de séparation entre les atomes. Nous observons que l'énergie de liaison du dimère N-N (9.91 eV) est nettement supérieure à celle du dimère Ga-Ga (1.40 eV), mais que la portée des interactions N-N est inférieure à celle des interactions Ga-N

TABLE 4.1 – Paramètres du potentiel REBO pour le matériau GaN [Nord 03]

$ij$	Ga - Ga	N - N	Ga - N
$\gamma$	0.007874	0.76612	0.001632
$S$	1.11	1.4922	1.1122
$\beta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	1.08	2.05945	1.968
$D_0$ (eV)	1.40	9.91	2.45
$R_0$ ( $\text{\AA}$ )	2.3235	1.11	1.921
$c$	1.918	0.178493	65.207
$d$	0.75	0.20172	2.821
$h = \cos(\theta_0)$	0.3013	0.045238	0.518
$2\mu$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	1.846	0.0	0.0
$R_{cut}$ ( $\text{\AA}$ )	2.87	2.2	2.9
$D$ ( $\text{\AA}$ )	0.15	0.2	0.2

et Ga-Ga.

Dans ce travail, nous utilisons le potentiel d'Albe et al. dans le contexte de la gravure, afin de calculer les forces entre les atomes Ga-Ga, N-N et Ga-N. Parce que nous simulons des collisions relativement énergétiques ( $E_{\text{kin}} > 10$  eV), nous modifions la partie répulsive du potentiel REBO et utilisons le potentiel de Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) pour décrire les interactions courte portée et celles des ions  $\text{Ar}^+$ . Avant d'entreprendre notre analyse, nous avons vérifié la fiabilité du calcul des forces dans le code GaN grâce à une routine d'optimisation qui permet d'optimiser les configurations moléculaires tridimensionnelles. Cette routine, basée sur le potentiel REBO, a été utilisée pour calculer les énergies d'atomisation de certaines molécules type. Des énergies de 2.44989 eV et 9.9099 eV ont été obtenues pour les molécules GaN et  $\text{N}_2$ , en accord avec les prédictions d'Albe et al. et les valeurs expérimentales (2.45 eV et 9.91 eV). Enfin, nous avons testé la dérive numérique du code sur les temps longs en laissant tourner une intégration NVE pendant plusieurs picosecondes. En choisissant un pas de temps d'une femtoseconde, nous avons pu constater que l'énergie totale du système était conservée à 0.01 % près.

#### 4.2.2 Procédure de simulation

La procédure numérique est identique à celle que nous avons décrite dans le chapitre précédent. Le bombardement ionique est modélisé par une simulation d'impacts. Des ions  $\text{Ar}^+$  sont introduits à des positions aléatoires au-dessus de la cellule - au-delà de la distance de coupure du potentiel - et impactent la surface avec des énergies comprises entre 50 et 200 eV. Des conditions périodiques sont imposées dans les directions latérales afin de reproduire un plan semi-infini. Les deux couches d'atomes les plus profondes sont maintenues statiques pour empêcher toute translation de la cellule lors du transfert énergétique

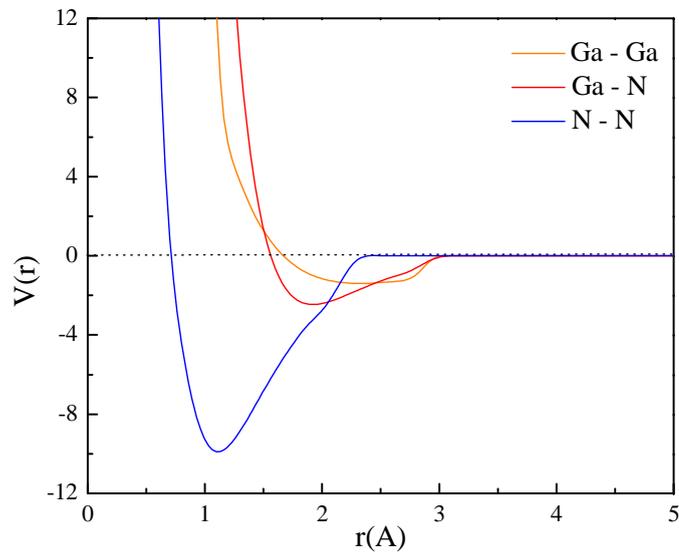


FIGURE 4.1 – Potentiel à deux corps pour les interactions Ga-Ga, N-N et Ga-N en fonction de la distance de séparation.

provoqué par le bombardement ionique. Après chaque impact, la cascade collisionnelle des atomes est suivie pendant 1 picoseconde. Afin de reproduire la conduction naturelle de la chaleur hors de la cellule, le *Berendsen heat bath* est utilisé pour refroidir la cellule à 300 K durant la simulation (cf. section 2.2.4). A la fin de chaque impact, la configuration résultante est analysée pour extraire les informations statistiques désirées. Les densités atomiques sont évaluées en fonction de la profondeur et les trajectoires et énergies des produits de gravure sont calculées.

### Structures wurtzite ( $\alpha$ -GaN) et zinc blende ( $\beta$ -GaN)

Contrairement au cas du GaAs, la structure cristallographique du GaN n'est pas unique. En effet, le GaN cristallise sous deux formes différentes. Le polytype thermodynamiquement stable est la phase hexagonale (structure wurtzite  $\alpha$ -GaN); le polytype cubique (structure zinc blende  $\beta$ -GaN), thermodynamiquement métastable, peut être obtenu en choisissant des conditions de croissance adaptées. L'arrangement des atomes dans la maille de ces deux structures est illustré dans la figure 4.2. La structure wurtzite est constituée de deux réseaux hexagonaux (l'un contenant les atomes de gallium, l'autre ceux d'azote) interpénétrés et décalés de  $5/8$  suivant l'axe  $c$  de la maille élémentaire. La structure zinc blende est constituée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées (chacun contenant un type d'atome) interpénétrés et décalés de  $1/4$  par rapport à la diagonale de la maille. Les phases hexagonale et cubique sont assez proches et diffèrent essentiellement par la séquence d'empilement des plans cristallins. Ainsi, l'entourage cristallographique de chaque atome ne varie, entre les deux structures, qu'à partir de la position du troisième voisin. Le GaN en symétrie cubique connaît un développement modéré comparé à la structure hexa-

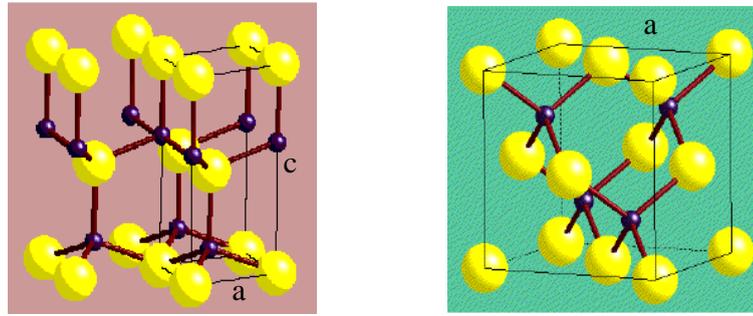


FIGURE 4.2 – Arrangement des atomes dans la maille élémentaire de GaN pour les structures wurtzite (à gauche) et zinc blende (à droite).

gonale. La cause principale de ce retard vient du caractère métastable de la phase cubique du GaN, qui rend difficile l'obtention d'un matériau de bonne qualité sans inclusion de phase hexagonale. Néanmoins, l'utilisation de la phase cubique pourrait présenter certains avantages pour la fabrication et le fonctionnement des composants, notamment en ce qui concerne le transport électronique (masse effective des porteurs de charges plus faible), l'émission lumineuse (gap moins large) ou le confinement quantique (absence d'effets piézoélectriques). Bien que la structure cubique ait été largement étudiée théoriquement, sa validation comme alternative intéressante aux composés hexagonaux actuellement réalisés reste encore à démontrer. Dans notre étude numérique, nous étudions les effets du bombardement ionique sur les deux polytypes du GaN (wurtzite et zinc blende) afin de déterminer l'influence de la structure cristallographique du matériau sur la gravure.

### Simulations continues et statistiques

Dans une première série de simulations, nous étudions l'effet d'un bombardement continu sur le matériau GaN. Nous laissons la surface évoluer impact après impact, i.e. la configuration résultant de l'impact  $i$  est utilisée comme surface initiale pour l'impact  $i + 1$ . L'échantillon de GaN étant gravé au cours de la simulation, des couches supplémentaires sont ajoutées au fond de la cellule afin de maintenir une profondeur minimum. Dans une seconde série de simulations, nous réalisons une étude statistique afin d'évaluer l'effet de l'angle d'impact ionique sur les taux de gravure, ainsi que sur les distributions énergétiques et angulaires des ions réfléchis et des produits pulvérisés. Pour ces simulations statistiques, chaque impact est effectué sur une surface identique qui est celle de l'échantillon cristallin. La simulation consiste en une série d'impacts ayant des caractéristiques identiques (énergie, angle) mais atteignant la surface en des positions aléatoires. Les informations désirées sont obtenues par de simples moyennes sur l'ensemble des configurations post-intégration.

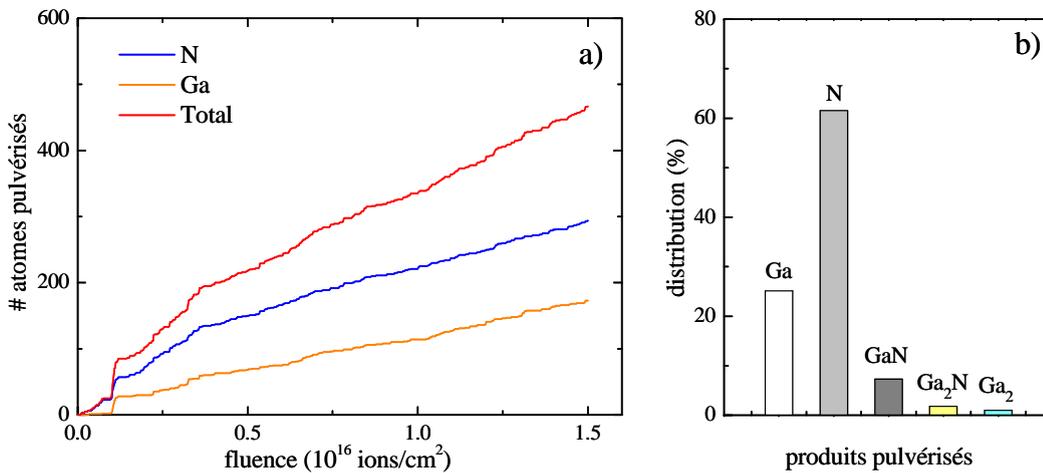


FIGURE 4.3 – Bombardement à 100 eV et incidence normale d’une surface hexagonale  $\alpha$ -GaN. a) Nombres d’atomes pulvérisés en fonction de la fluence. b) Stoechiométrie des produits de gravure.

## 4.3 Résultats

### 4.3.1 Simulations continues

#### Bombardement à 100 eV d’une surface hexagonale $\alpha$ -GaN

Dans cette section, nous rapportons les effets d’un bombardement continu d’ions  $\text{Ar}^+$  (à 100 eV et incidence normale) sur un cristal hexagonal GaN de type wurtzite. Le nombre cumulé d’atomes pulvérisés en fonction du nombre d’impacts/m<sup>2</sup> est présenté dans la figure 4.3a. Cette figure illustre l’évolution du taux de gravure - proportionnel à la pente des courbes - avec la fluence. Nous observons une gravure rapide des deux espèces jusqu’à  $3.5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, caractérisée par la pulvérisation préférentielle des atomes d’azote. Nous rappelons que, par consensus, deux facteurs principaux peuvent conduire à la pulvérisation préférentielle d’un matériau composé : la différence de masse entre ses composants et l’écart entre leurs énergies de liaison surfacique [Sigmund 80]. Dans ce cas, les atomes de gallium sont beaucoup plus lourds (69.7 g/mol) que ceux d’azote (14 g/mol), ce qui peut expliquer la pulvérisation préférentielle des atomes d’azote en début de traitement. Après une fluence d’environ  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, nous remarquons que la couche atteint l’état stationnaire, caractérisé par un taux de pulvérisation équivalent pour Ga et N. Le taux de gravure total, proportionnel à la pente de la courbe rouge, est alors égal à 0.52 atome/ion. L’analyse de la stoechiométrie des produits de gravure (figure 4.3b) montre que les produits atomiques Ga et N représentent respectivement 25% et 60% des espèces pulvérisées. Nous constatons la présence de produits moléculaires, avec notamment 7% de molécules GaN. Etant donnée la force de liaison du dimère N-N (figure 4.1), il est intéressant de remarquer l’absence de molécules N<sub>2</sub> dans les produits gravés. Le fait que les atomes d’azote soient aussi facilement pulvérisés, mais jamais sous forme

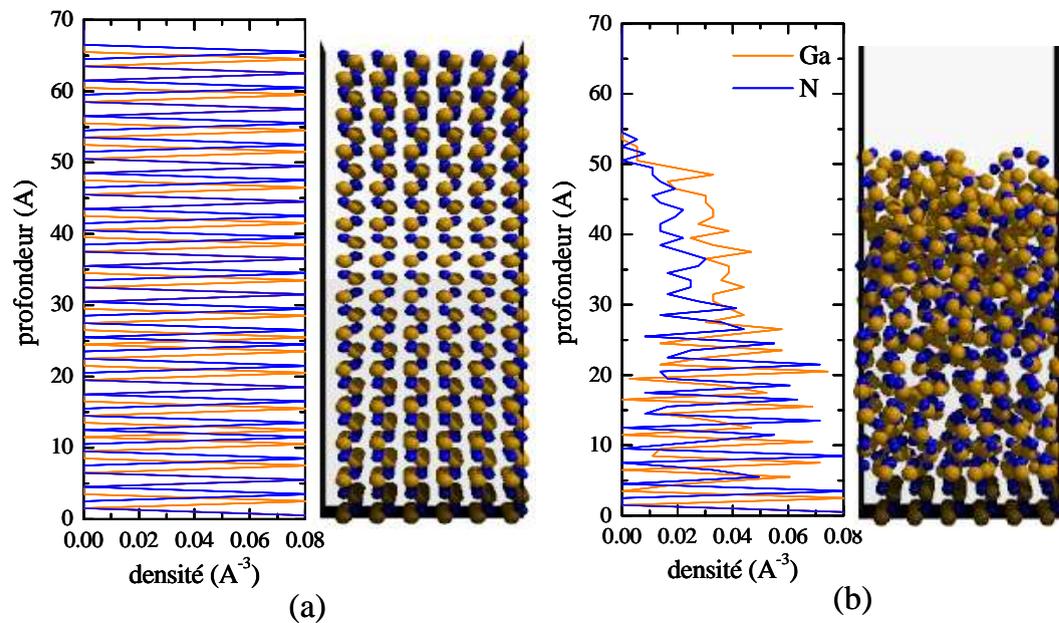


FIGURE 4.4 – Instantanés et profils des densités atomiques dans l'échantillon : a) à l'état cristallin, b) après une fluence de  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.

de molécules N<sub>2</sub>, suggère que peu de liaisons N-N se forment en surface, probablement à cause de la portée réduite des interactions N-N (figure 4.1).

Les simulations révèlent que la composition stœchiométrique de l'échantillon change avec la fluence. La figure 4.4 illustre cette évolution. Après 500 impacts ioniques consécutifs (soit une fluence de  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>), les profils mettent en évidence une couche amorphe d'environ 25 Å de profondeur. Cette couche, fortement enrichie en gallium, est caractérisée par un rapport de concentrations N/Ga égal à  $0.59 \pm 0.1$ . Elle est le résultat de la pulvérisation préférentielle des atomes d'azote en début de traitement et doit être mise en relation avec les tendances observées dans la figure 4.3a. Les deux composants du matériau binaire n'étant pas initialement pulvérisés de manière stœchiométrique, une couche de gallium compacte se forme en surface. Cette surcouche déplétée en azote explique le ralentissement de la gravure de N après un certain temps et permet à l'échantillon d'atteindre l'état stationnaire. Des compositions similaires ont été mises en évidence expérimentalement lors d'analyses XPS d'échantillons de GaN bombardés par faisceau d'ions ou dans des plasmas inductifs [Lai 01, Kim 99]. Ces études montrent que les ions Ar<sup>+</sup> pulvérisent préférentiellement les atomes d'azote de la surface de GaN, ce qui entraîne un enrichissement du matériau en gallium. Pour des températures supérieures à 623 K, Lai et al. rapportent que les atomes de Ga surfaciques forment des agrégats métalliques fortement liés, candidats idéaux pour une gravure à base de chlore [Lai 01]. En effet, la surface enrichie en gallium tend à former des chlorures volatiles tels que GaCl<sub>2</sub> et GaCl<sub>3</sub>. Ainsi, le bombardement d'ions Ar<sup>+</sup> facilite les réactions de gravure à basse température, en apportant l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons Ga-N de l'échantillon cristallin.

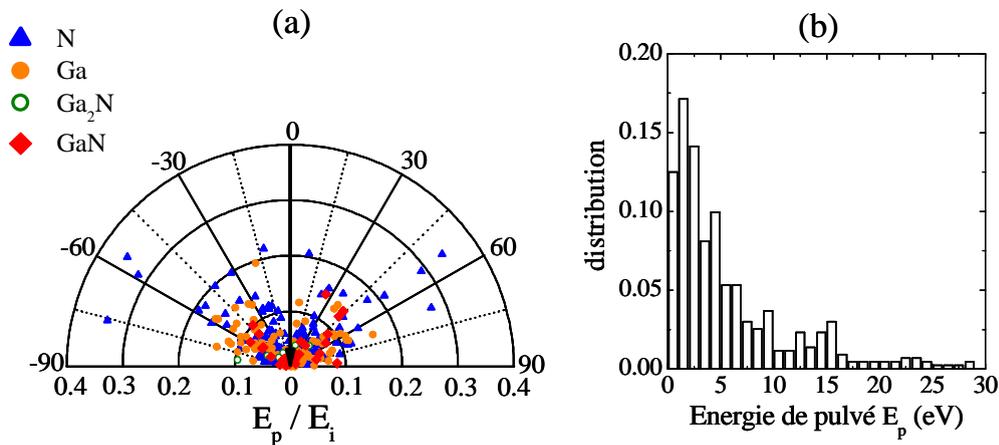


FIGURE 4.5 – a) Graphique polaire représentant la distribution énergétique et angulaire des espèces pulvérisées lors d'un bombardement à 100 eV et incidence normale d'une surface  $\alpha$ -GaN. b) Histogrammes discrets montrant la distribution énergétique (en eV) de l'ensemble des produits pulvérisés. ( $E_p$ =énergie de pulvérisation /  $E_i$ =énergie de l'ion incident)

Mentionnons enfin que pour vérifier nos prédictions numériques, nous avons procédé à des analyses XPS d'échantillons de GaN pulvérisés - nous y reviendrons dans le chapitre suivant.

La figure 4.5 présente la distribution énergétique des produits pulvérisés lors d'un bombardement à 100 eV. Elle révèle que 17% des produits de gravure (dont 10% sont des atomes d'azote) quittent la surface avec plus de 10 eV. De plus, nous remarquons que la distribution angulaire des produits pulvérisés est plutôt une distribution en coeur, les espèces quittant la surface avec des angles compris principalement entre  $30^\circ$  et  $70^\circ$ . Ce type de répartition angulaire est caractéristique des mécanismes de pulvérisation à basse énergie [Yamamura 95, Goehlich 01]. Nous y reviendrons plus en détail dans le chapitre 5. Si ces prédictions numériques sont confirmées, ces atomes pourraient être responsables de la destruction des couches de passivation et des flancs de gravure dans les procédés dominés par bombardement ionique. Ce résultat représente une information importante dans la mesure où les taux de pulvérisation du GaN sont significatifs (0.52 atome/ion à 100 eV), contrairement aux faibles taux de pulvérisation du GaAs.

### Influence de l'énergie de bombardement

L'influence de l'énergie de bombardement sur le taux de pulvérisation est illustrée dans la figure 4.6, en fonction de la nature de l'échantillon (wurtzite ou zinc blende). Pour des énergies comprises entre 50 et 200 eV, la structure cristallographique de la surface ne semble pas jouer de rôle prépondérant dans la pulvérisation. Les taux de gravure en phases cubique et hexagonale sont similaires, même si la pulvérisation est un peu plus importante en phase cubique à 200 eV. Ceci s'explique par le fait qu'après une centaine d'impacts seulement, les couches supérieures de l'échantillon s'amorphisent. La structure

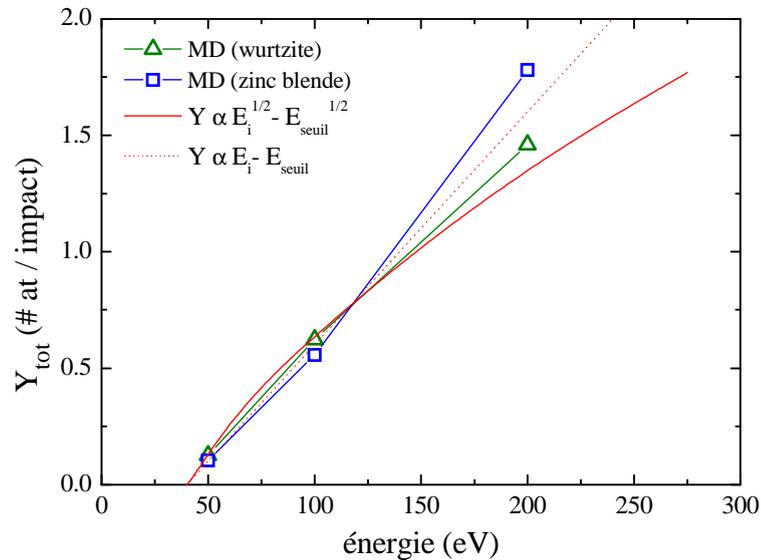


FIGURE 4.6 – Influence de l'énergie de bombardement sur le taux de pulvérisation de la surface, en fonction de la nature cristallographique de l'échantillon (wurtzite ou zinc blende).

initialement ordonnée du cristal est détruite et les deux types de cellules présentent des surfaces similaires au bombardement ionique. Lorsque que le taux de pulvérisation ne peut être estimé, l'approximation usuelle - fondée sur la théorie et les observations expérimentales - veut que le taux de pulvérisation varie avec l'énergie de l'ion incident comme :

$$Y \propto \sqrt{E_i - E_{seuil}} \quad (4.1)$$

où  $E_i$  est l'énergie de l'ion incident et  $E_{seuil}$  l'énergie minimum requise pour pouvoir arracher des atomes au substrat [Sigmund 69, Zalm 84]. La figure 4.6 inclut les deux meilleurs fit des courbes obtenues. La courbe rouge en trait plein est de la forme  $\sqrt{E_i - E_{seuil}}$ , celle en pointillée de la forme  $E_i - E_{seuil}$ . Dans les deux cas, l'énergie de seuil est estimée à 40 eV, ce qui est bien plus élevé que dans le cas du GaAs. Nous remarquons que les deux courbes s'ajustent relativement bien aux données de MD jusqu'à 100 eV, énergie à partir de laquelle la tendance linéaire semble plus appropriée, notamment pour la phase cubique. Néanmoins, les barres d'incertitude sont grandes et seul un point à 400 ou 500 eV permettrait de trancher. Le problème est qu'à ces énergies, le pas d'intégration numérique  $\delta t$  doit être fortement réduit pour conserver l'énergie du système, ce qui entraîne des temps de simulation très importants. Ces résultats ayant été obtenus en fin de thèse, nous n'avons pas eu le temps de réaliser de telles simulations mais il serait sans doute intéressant de le faire par la suite. La figure 4.7 présente les distributions énergétiques des produits de gravure Ga, N et GaN lors du bombardement d'une surface  $\alpha$ -GaN, pour des énergies ioniques incidentes de 50, 100 et 200 eV. Nous remarquons que la partie haute énergie des distributions se peuple à mesure que l'énergie incidente augmente. Ceci montre que plus les ions sont énergétiques, plus les produits pulvérisés quittent

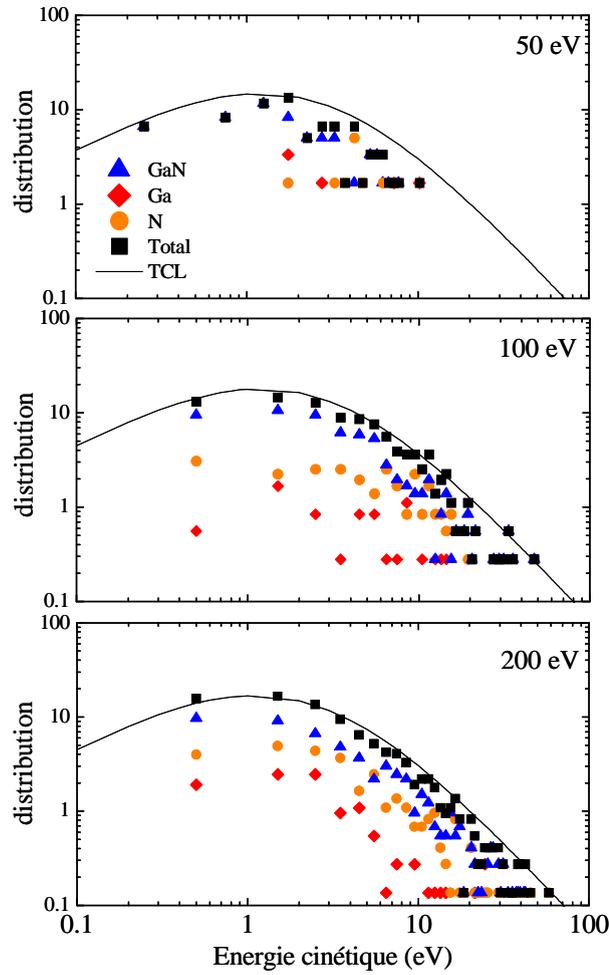


FIGURE 4.7 – Distributions énergétiques des produits de gravure en fonction de l'énergie de l'ion incident lors du bombardement d'une surface  $\alpha$ -GaN. Les courbes noires représentent le meilleur fit des distributions totales et sont de la forme  $f(E) \propto U_0 E / (U_0 + E)^3$ , comme prédit par la théorie de cascade linéaire [Sigmund 69].

la surface avec des énergies cinétiques importantes. Les distributions énergétiques des produits pulvérisés sont des données intéressantes car elles peuvent être comparées aux théories analytiques de pulvérisation [Steinbrüchel 92]. Dans le formalisme de Sigmund, la fonction de distribution en énergie du flux de particules pulvérisées, dans le régime de cascade de collisions linéaire, peut être approximée par [Sigmund 69] :

$$f(E) \propto 2U_0 E / (U_0 + E)^3 \quad (4.2)$$

où  $U_0$  représente l'énergie de liaison surfacique de l'espèce pulvérisée et  $E$  l'énergie cinétique. Afin de comparer théorie et simulations, nous suivons l'exemple d'Abrams et Graves et faisons varier le paramètre  $U_0$  pour ajuster la forme prédite par la théorie de cascade linéaire (TCL) à nos fonctions de distribution totales [Abrams 00]. Les meilleurs ajustements sont obtenus pour  $U_0 = 2.4$  eV et sont illustrés dans la figure 4.7 par les

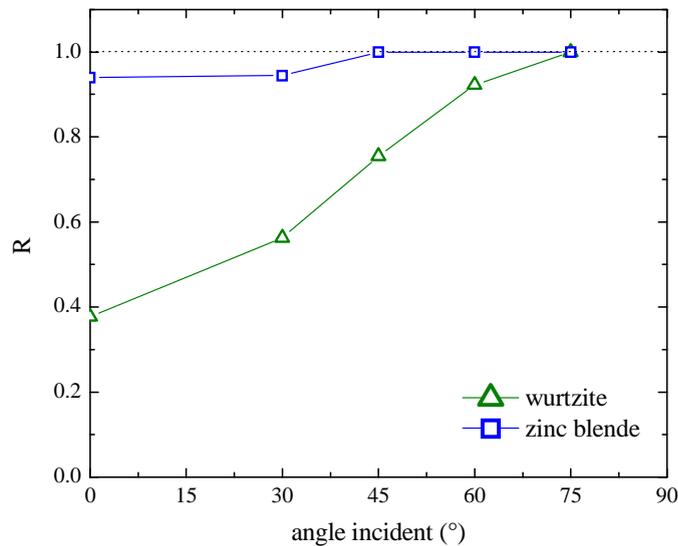


FIGURE 4.8 – Influence de l'angle ionique incident  $\theta_i$  sur le coefficient de réflexion ionique  $R$ , en fonction de la structure cristallographique de l'échantillon.

courbes noires. Bien que la forme  $f(E)$  utilisée soit une approximation simple de la théorie de Sigmund, l'accord entre théorie et simulations est relativement bon pour les portions basse énergie des fonctions de distributions totales. Nous remarquons que la théorie sur-estime la partie haute énergie de la distribution à 50 eV, mais qu'elle la reproduit bien à 200 eV. Les hypothèses sous-jacentes de la TCL deviennent de plus en plus inexactes à mesure que l'énergie ionique décroît en dessous de 1 keV. Bien que le désaccord à 50 eV puisse être dû à une statistique relativement pauvre, nos résultats reflètent sans doute également les limites de la TCL. Mentionnons que nos résultats sont analogues à ceux obtenus par Abrams et Graves dans leur étude de la pulvérisation du silicium par les ions  $\text{CF}_3^+$  [Abrams 00].

### 4.3.2 Simulations statistiques

Nous allons maintenant changer de point de vue et étudier, de façon statistique, les caractéristiques de chaque impact sur une surface parfaitement cristalline. Nous analysons la pulvérisation d'échantillons  $\alpha$ -GaN (wurtzite) et  $\beta$ -GaN (zinc blende) par des ions  $\text{Ar}^+$  à 100 eV. La simulation consiste en une série d'impacts aux caractéristiques similaires (nature de la cible, énergie, angle) mais atteignant la surface en des positions aléatoires. Nous étudions l'influence de l'angle d'impact ionique sur les mécanismes de réflexion ionique et de pulvérisation du matériau. Dans ce type d'étude, il n'est donc pas question d'étudier les modifications de la surface bombardée.

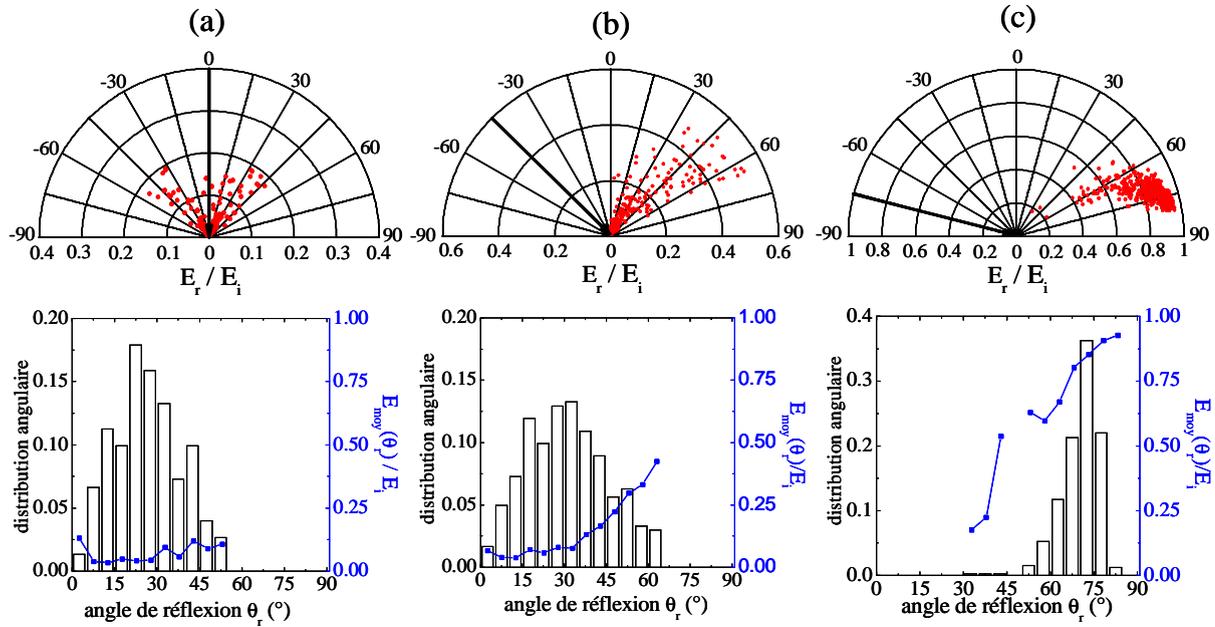


FIGURE 4.9 – Graphiques polaires représentant les distributions énergétiques et angulaires des ions réfléchis lors du bombardement de l'échantillon  $\alpha$ -GaN, pour des angles d'impact (a)  $\theta_i = 0^\circ$  (b)  $\theta_i = 45^\circ$  (c)  $\theta_i = 75^\circ$ . Les histogrammes inférieurs montrent les distributions de  $\theta_r$  ainsi que l'énergie moyenne par bin (courbe bleue).

### Réflexion des ions incidents

Les ions sont responsables des modifications physico-chimiques de la surface mais jouent également un rôle dans l'évolution des profils de gravure. Les distributions énergétiques des ions réfléchis sont sensibles à l'énergie de bombardement ionique, l'angle d'incidence ou la composition de la surface elle-même. Afin d'étudier l'influence de l'angle d'impact sur la réflexion ionique, nous suivons l'exemple d'Abrams et Graves [Abrams 98] et simulons des impacts d'ions  $\text{Ar}^+$  pour des angles  $\theta_i$  variant de  $0^\circ$  à  $75^\circ$ . Chaque impact est effectué sur une surface identique qui est celle du matériau cristallin. L'échantillon de wurtzite est construit à partir de  $6 \times 5 \times 9$  cellules unitaires hexagonales, celui de zinc blende à partir de  $5 \times 4 \times 9$  cellules unitaires cubiques. Cinq séries de plusieurs centaines d'impacts aux caractéristiques similaires (énergie et angle) sont réalisées. Pour chaque série, l'ensemble des configurations post-impact est analysé afin d'extraire les probabilités de réflexion ionique, ainsi que les distributions énergétiques et angulaires ( $E_r, \theta_r$ ) des ions réfléchis. A la fin de chaque trajectoire  $k$ , l'indice de réflexion  $R_k$  est égal à 0 si l'ion reste implanté dans le solide et 1 s'il est réfléchi. Sur l'ensemble des  $N$  trajectoires, le coefficient de réflexion est calculé par la relation :

$$\langle R \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N R_k \quad (4.3)$$

La figure 4.8 montre l'évolution du coefficient de réflexion ionique  $R$  en fonction de l'angle d'incidence. Nous constatons que la probabilité de réflexion, très inférieure pour la structure wurtzite, augmente avec l'angle d'incidence. Pour un angle de  $45^\circ$ , elle atteint 1 pour la phase cubique et 0.75 pour la phase hexagonale. Les techniques d'implantation ionique permettent d'incorporer mécaniquement des ions dans un matériau, par un procédé qui consiste à accélérer des ions de masse et d'énergie sélectionnées en direction de la surface. Bien que l'énergie considérée dans nos simulations soit très inférieure à celles utilisées dans ce type de traitement (de l'ordre de 3 KeV à 500 KeV), ces résultats montrent que l'implantation ionique devient moins efficace dès que l'angle d'impact s'éloigne de la normale à la surface.

Le devenir des ions réfléchis peut avoir une influence non négligeable sur l'évolution des profils de gravure. Les figures 4.9[a-c] présentent les distributions angulaires et énergétiques des ions réfléchis lors du bombardement de l'échantillon  $\alpha$ -GaN, pour des angles d'impact  $\theta_i = 0^\circ, 45^\circ$  et  $75^\circ$ . Les données sont présentées sous deux formes. Les figures supérieures sont des graphiques polaires dans lesquels chaque point représente un événement de réflexion ionique, caractérisé par son énergie  $E_r$  et son angle polaire  $\theta_r$ . La flèche noire représente le vecteur vitesse de l'ion incident. Les figures inférieures montrent les distributions de  $\theta_r$  sous forme d'histogrammes discrets, ainsi que l'énergie moyenne par bin (courbe bleue). Nous remarquons qu'à mesure que  $\theta_i$  augmente, les ions réfléchis deviennent plus énergétiques et la distribution angulaire plus étroite. A incidence normale, les réflexions sont assez rares et les quelques événements enregistrés sont caractérisés par de faibles énergies. Nous constatons que les réflexions les plus énergétiques sont toujours *superspéculaires*, i.e. qu'elles ont lieu pour des angles  $\theta_r > \theta_i$ . L'ensemble de ces résultats est en accord avec les tendances rapportées par Abrams et Graves dans leur étude de la pulvérisation du  $\text{SiO}_2$  par les ions  $\text{Ar}^+$  [Abrams 98].

### Pulvérisation des produits

Lors d'un impact, l'ion incident peut s'implanter dans le matériau ou être réfléchi, mais il peut également pulvériser un ou plusieurs atomes présents en surface. La redistribution de masse jouant un rôle important dans l'évolution des profils de gravure, la nature et le devenir des espèces pulvérisées demeurent un sujet d'étude fondamental. Il est couramment supposé que le taux de pulvérisation  $Y$  varie avec l'angle d'impact ionique et qu'il est maximum pour des angles  $\theta_i$  compris entre  $35^\circ$  et  $75^\circ$ . Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux distributions angulaires et énergétiques des produits pulvérisés lors du bombardement ionique de nos deux surfaces  $\alpha$ -GaN (wurtzite) et  $\beta$ -GaN (zinc blende). Les résultats présentés sont extraits des simulations décrites dans le paragraphe précédent. A la fin de chaque trajectoire  $k$ , le nombre d'atomes pulvérisés  $Y_k$  est compté. Sur

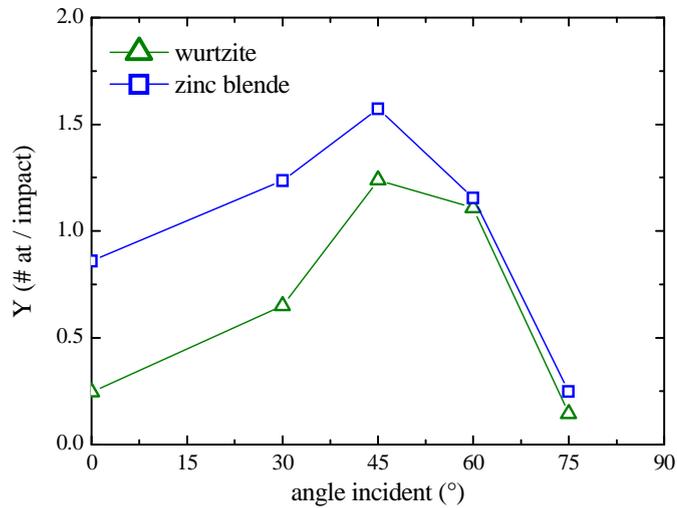


FIGURE 4.10 – Influence de la structure cristallographique sur le taux de pulvérisation  $Y$ , en fonction de l'angle incident  $\theta_i$  et pour un bombardement à 100 eV.

l'ensemble des  $N$  trajectoires, le taux de pulvérisation moyen est calculé par la relation :

$$\langle Y \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N Y_k \quad (4.4)$$

La figure 4.10 présente le taux de pulvérisation moyen des surfaces  $\alpha$ -GaN et  $\beta$ -GaN en fonction de l'angle d'impact  $\theta_i$ . Selon la théorie, le taux de pulvérisation physique devrait être maximum pour  $\theta_i = 60^\circ$  [Sigmund 81]. Nous constatons que pour les deux structures cristallographiques, le taux atteint son maximum pour  $\theta_i = 45^\circ$ .

Le devenir des espèces pulvérisées peut avoir une influence non négligeable sur l'évolution des profils de gravure, notamment si ces espèces impactent les couches de passivation déposées sur les flancs. Les figures 4.11[a-c] présentent les distributions angulaires et énergétiques des espèces éjectées de la surface  $\alpha$ -GaN, pour des angles d'impact  $\theta_i = 0^\circ, 45^\circ$  et  $75^\circ$ . Comme précédemment, les données sont présentées sous deux formes. Les figures supérieures sont des graphiques polaires dans lesquels chaque point représente un événement de pulvérisation, caractérisé par son énergie  $E_p$  et son angle polaire  $\theta_p$ . Chaque symbole correspond à une catégorie de produits différente et la flèche noire indique le vecteur vitesse de l'ion incident. Les figures inférieures montrent les distributions énergétiques (en eV) de l'ensemble des produits sous forme d'histogrammes discrets. Nous remarquons que l'azote atomique constitue entre 87 % et 100 % des produits pulvérisés selon l'angle d'incidence. Ceci est en accord avec les simulations de bombardement continu présentées au début du chapitre, qui indiquent une gravure préférentielle des atomes d'azote en début de traitement. En effet, la surface n'évoluant pas au cours des simulations statistiques, nous pouvions nous attendre à un rapport  $Y_N/Y_{Ga}$  fortement déséquilibré. Nous observons également que pour  $\theta_i = 45^\circ$ , les molécules GaN et GaN<sub>2</sub>

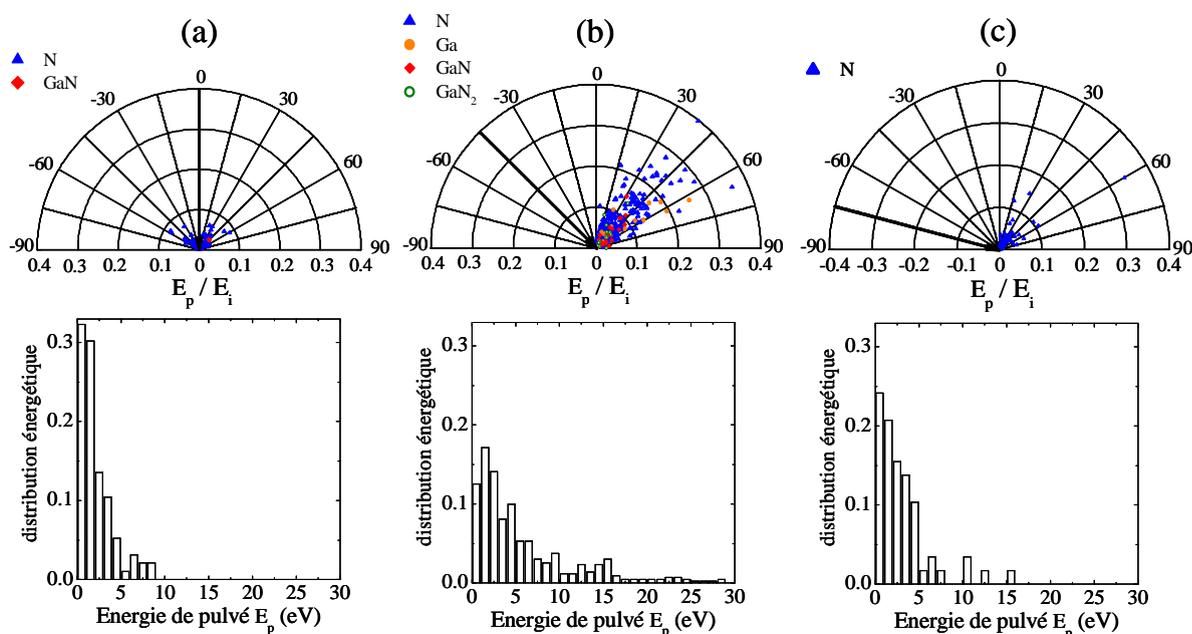


FIGURE 4.11 – Graphiques polaires représentant les distributions énergétiques et angulaires des espèces pulvérisées lors du bombardement de l'échantillon  $\alpha$ -GaN, pour des angles d'impact (a)  $\theta_i = 0^\circ$  (b)  $\theta_i = 45^\circ$  (c)  $\theta_i = 75^\circ$ . Les histogrammes inférieurs montrent les distributions énergétiques (en eV) de l'ensemble des produits pulvérisés.

représentent respectivement 0.06 % et 0.03 % des produits pulvérisés, soit autant que les atomes de Ga (0.03 %). Enfin, l'analyse des histogrammes montre qu'à incidence normale, aucun produit n'est pulvérisé avec plus de 8.5 eV. Cette observation diffère des résultats de simulations de bombardement continu qui montrent qu'à incidence normale, 17 % des produits pulvérisés quittent la surface avec plus de 10 eV. Ceci peut s'expliquer par l'amorphisation des couches supérieures du matériau durant le bombardement continu, au cours duquel le réseau cristallin est détruit. Nous pouvons supposer que le transfert de quantité de mouvement entre l'ion et les atomes surfaciques est alors plus efficace, ce qui engendre une pulvérisation plus énergétique. Notons finalement que pour  $\theta_i = 45^\circ$ , les espèces pulvérisées les plus énergétiques atteignent quasiment 30 eV et sont là encore des atomes d'azote.

#### 4.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié les effets d'un bombardement continu d'ions  $\text{Ar}^+$  sur des échantillons de GaN, initialement à l'état cristallin. Les simulations montrent une pulvérisation préférentielle des atomes d'azote en début de traitement, phénomène pouvant être expliqué par la différence de masse entre les espèces atomiques N et Ga. A l'état stationnaire, le taux de pulvérisation est estimé à 0.52 atome/ion pour un bombardement à 100 eV. Pour des énergies comprises entre 50 et 200 eV, la structure cristallographique

de l'échantillon n'a pas d'influence majeure sur les taux de pulvérisation, résultat pouvant être expliqué par l'amorphisation rapide de la surface après quelques centaines d'impacts seulement. A 100 eV, les espèces Ga, N et GaN représentent respectivement 25%, 60% et 7% des produits pulvérisés. Comme dans le cas du GaAs, 17% de ces produits quittent la surface avec des énergies cinétiques suffisantes ( $> 10$  eV) pour endommager les couches de passivation et modifier l'évolution des profils de gravure. Enfin, les profils de concentration indiquent un enrichissement surfacique en gallium, caractérisé par un rapport de concentrations N/Ga égal à  $0.59 \pm 0.1$  à 100 eV. Ce type de composition est en accord avec des résultats d'analyses XPS réalisées sur des échantillons de GaN bombardés par faisceaux d'ions ou au sein de plasmas inductifs [Lai 01, Kim 99]. Cette étude confirme que le bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$  facilite les réactions de gravure à basse température, en apportant l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons Ga-N de l'échantillon cristallin.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons réalisé une analyse statistique de la pulvérisation d'échantillons  $\alpha$ -GaN (wurtzite) et  $\beta$ -GaN (zinc blende) par des ions  $\text{Ar}^+$  à 100 eV. Nous nous sommes intéressés à l'influence (i) de la structure cristallographique de l'échantillon et (ii) de l'angle d'impact ionique  $\theta_i$  sur les mécanismes de réflexion ionique et de pulvérisation du matériau. La probabilité de réflexion ionique, très inférieure pour la phase hexagonale, augmente avec l'angle d'impact. A mesure que  $\theta_i$  augmente, les ions réfléchis deviennent très énergétiques et la distribution angulaire plus étroite. Les taux de pulvérisation des structures  $\alpha$ -GaN et  $\beta$ -GaN sont maximum pour  $\theta_i = 45^\circ$ , en léger décalage avec la théorie [Sigmund 81]. Pour de petits angles d'impact, la pulvérisation est plus importante pour la structure zinc blende que pour la structure wurtzite, contrairement aux résultats obtenus lors du bombardement continu des mêmes surfaces. Cette étude montre à quel point il est important d'atteindre l'état stationnaire pour pouvoir comparer les simulations atomistiques aux observations expérimentales, dans la mesure où la modification physico-chimique des surfaces influe sur les mécanismes d'interaction plasma-matériau.

Par la suite, nous souhaiterions étendre notre analyse statistique aux simulations de bombardement continu. Nous pourrions examiner l'effet de l'angle ionique incident sur la pulvérisation du matériau, lorsque celui-ci est bombardé de manière répétée. Nous pourrions également étudier la nature des processus de réflexion ionique lorsque la surface a atteint l'état stationnaire.

# Chapitre 5

## Comparaison simulations / expérience

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Analyse XPS des matériaux GaAs et GaN pulvérisés . . . . .</b>	<b>72</b>
5.1.1	Principes de la spectrométrie XPS . . . . .	72
5.1.2	Résultats . . . . .	74
<b>5.2</b>	<b>Mesure de la fdv des atomes de Ga pulvérisés . . . . .</b>	<b>75</b>
5.2.1	Diagnostics laser et montage expérimental . . . . .	76
5.2.2	Spectroscopie de l'atome de Gallium . . . . .	80
5.2.3	Thermalisation des atomes pulvérisés . . . . .	81
5.2.4	Résultats . . . . .	82
<b>5.3</b>	<b>Conclusions . . . . .</b>	<b>87</b>

---

Les simulations de dynamique moléculaire sont un outil important pour la compréhension des mécanismes d'interaction plasma-surface car l'étude expérimentale de ces processus est délicate. Néanmoins, ce type de simulations ne peut pas toujours expliquer les observations empiriques, soit parce que le potentiel interatomique utilisé n'est pas adéquat, soit parce que les échelles de temps et longueur des phénomènes d'intérêt ne coïncident pas avec les possibilités de la MD. Par conséquent, il est nécessaire de valider les prévisions de ces simulations avec autant de mesures que possible. Dans ce chapitre, nous présentons les expériences que nous avons réalisées en collaboration avec le LTM (Grenoble) pour vérifier les prédictions de nos simulations MD. La première étude est consacrée à l'analyse chimique (par spectrométrie XPS) d'échantillons de GaAs et GaN pulvérisés par bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$ . La seconde étude concerne la mesure (par spectroscopie laser) de la fonction de distribution en énergie des atomes de gallium pulvérisés d'un échantillon de GaAs dans un plasma d'argon basse pression.

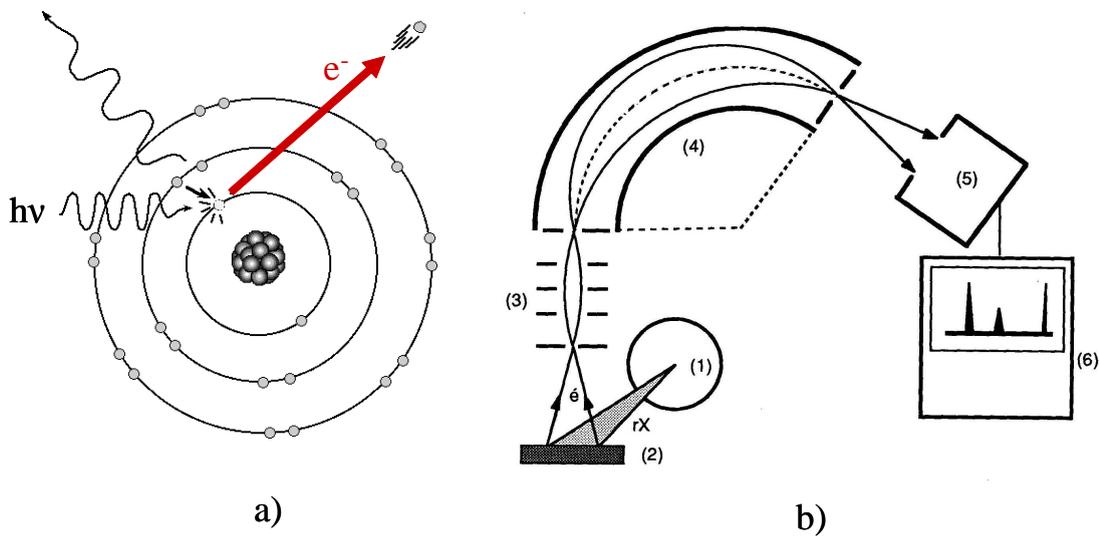


FIGURE 5.1 – a) Principe de la spectroscopie XPS : émission photoélectrique sous radiation X. b) Schéma d'analyse XPS : 1/Tube à rayons X - 2/Echantillon - 3/Système de focalisation électronique - 4/Spectromètre - 5/Détecteur à électrons (channeltron) - 6/Système d'acquisition et de traitement des données

## 5.1 Analyse chimique d'échantillons de GaAs et GaN pulvérisés par spectrométrie XPS

Malgré l'intérêt technologique grandissant des semi-conducteurs III-V, les mécanismes réactionnels de surface induits par bombardement ionique faiblement énergétique n'ont pas reçu beaucoup d'attention. La majorité des efforts de recherche s'est portée sur des expériences à faisceaux d'ions - i.e. pour des énergies comprises entre 0.5 et 5 keV - et très peu de données sont disponibles pour de plus faibles énergies, caractéristiques des procédés de gravure dans les décharges ICP. Afin de vérifier nos prédictions numériques sur les compositions de couche des matériaux GaAs et GaN pulvérisés, nous avons mené une courte campagne de mesures expérimentales en collaboration avec le Laboratoire des Technologies de la Micro-électronique, à Grenoble (R. Ramos, G. Cunge). En effet, ce laboratoire est équipé d'un spectromètre XPS pleines plaques capable d'analyser des substrats de 200 mm et connecté directement à une machine de gravure par plasma industrielle, via une chambre de transfert sous vide robotisée.

### 5.1.1 Principes de la spectrométrie XPS

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (en anglais, X-Ray Photoemission Spectrometry) est une méthode d'analyse chimique de surface. En pratique, l'échantillon à étudier est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Chaque photon X incident a la même énergie  $h\nu$  puisque le faisceau est monochromatique. Lors de l'interaction d'un photon X avec un

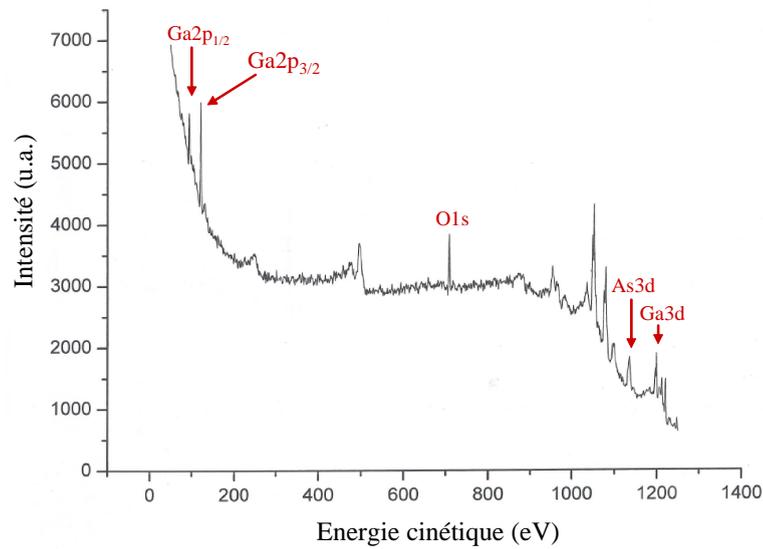


FIGURE 5.2 – Spectre XPS de référence de l'échantillon de GaAs avant pulvérisation

atome du matériau, une partie de l'énergie du photon incident sert à rompre la liaison et le reste est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique. Les photoélectrons analysés par le spectromètre ont donc une énergie cinétique  $E_C$  qui dépend de l'énergie de la radiation incidente  $E_X$  (connue) et de l'énergie de liaison caractéristique de l'orbitale d'où est issu le photoélectron  $E_L$ . Le système mesure l'énergie cinétique des photoélectrons  $E_C$  et permet d'obtenir un spectre d'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée (figure 5.1). L'énergie de liaison correspondant à chaque pic du spectre est déterminée par la relation d'Einstein :

$$E_C = h\nu - E_L$$

La détermination de  $E_L$  et le traitement des pics de photoémission permettent d'identifier et de quantifier les éléments chimiques et leurs environnements de liaison, en pourcentage atomique du volume analysé (précision moyenne).

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de coeur du matériau à étudier. L'information chimique (en particulier le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre les couches de valence. Cette dernière correspond généralement aux domaines de l'UV/visible/proche IR et est faible devant celle des rayons X. On accède à la composition chimique de la surface du matériau par comparaison avec des spectres connus. Notons enfin que la profondeur sondée par XPS est de l'ordre de 3 à 10 nm, en fonction du matériau analysé. Cette variation est due au libre parcours moyen inélastique des électrons dans le matériau donné.

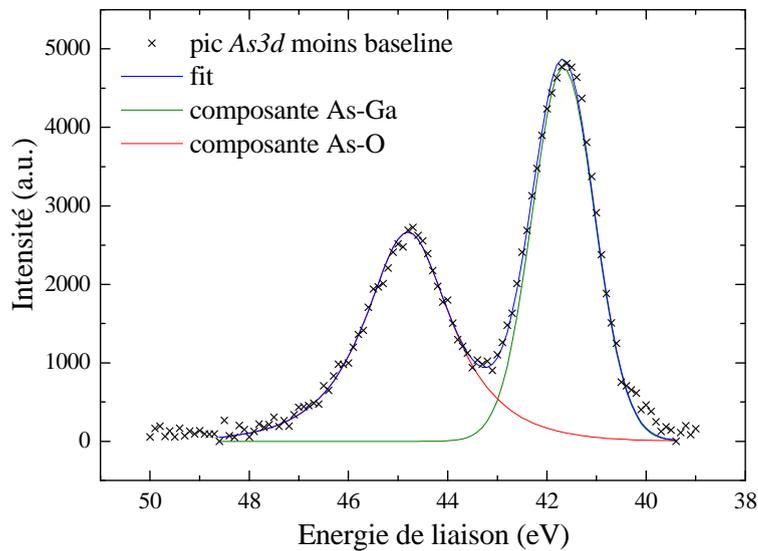


FIGURE 5.3 – Pic  $As3d$  de l'échantillon de GaAs de référence montrant l'oxydation du matériau non pulvérisé

### 5.1.2 Résultats

Nous analysons des échantillons de GaAs et GaN pulvérisés par bombardement d'ions  $Ar^+$ . Le plasma d'argon est créé dans un réacteur de gravure industriel Applied Materials, connecté à un spectromètre XPS pleines plaques via une chambre de transfert sous vide robotisée. La pression est fixée à 10 mTorr, le débit gazeux à 100 sccm et la puissance inductive RF à 200 W. Afin de faire varier l'énergie de bombardement ionique entre 100 eV et 250 eV, la puissance de bias est réglée à 50 W puis 150 W, respectivement. L'étude XPS des concentrations relatives de Ga et As se porte sur les pics  $Ga3d$  et  $As3d$  du spectre de référence présenté dans la figure 5.2. Le spectre de GaAs non traité révèle une forte oxydation du matériau, comme illustré dans la figure 5.3. L'identification des éléments chimiques et de leurs environnements de liaison montre que la profondeur sondée est composée de 33% d'oxygène, 32% d'arsenic et 35% de gallium (figure 5.4a). Après 30 secondes de bombardement à 100 eV, l'analyse de l'échantillon indique des taux de 47% pour l'arsenic et 53% pour le gallium, ce qui révèle un léger enrichissement en gallium. Le rapport des concentrations As/Ga se creuse un peu plus pour un bombardement à  $\sim 250$  eV. Les mêmes études menées sur l'échantillon de GaN mettent en évidence une déplétion marquée en azote, la matériau étant constitué de 30% d'azote et 70% de gallium après 30 secondes de bombardement à 100 eV (figure 5.4b). Nous constatons également qu'après 50 secondes de traitement, le rapport des concentrations chimiques ne varie plus ni pour le GaAs ni pour le GaN, ce qui prouve que la surface atteint bel et bien un état stationnaire.

L'analyse XPS de l'échantillon de GaAs pulvérisé met en évidence un enrichissement global en gallium. Les simulations de MD montrent, quant à elles, une composition stratifiée

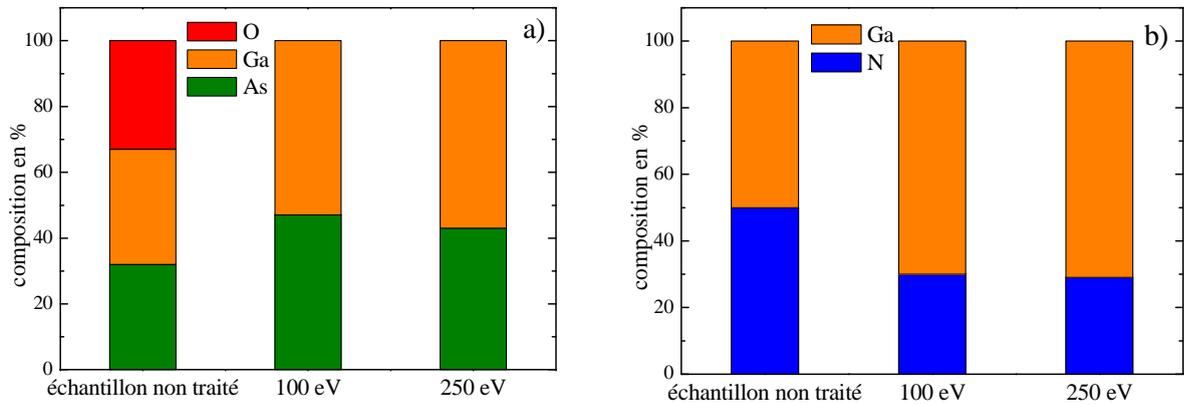


FIGURE 5.4 – Analyse XPS de la composition chimique d'échantillons de GaAs et GaN en fonction de l'énergie de bombardement ionique.

avec une couche surfacique riche en arsenic ( $\sim 15 \text{ \AA}$ ), un léger enrichissement subsurfacique en gallium ( $\sim 30 \text{ \AA}$ ) et un retour à la stoechiométrie plus profondément dans la cellule. Le libre parcours moyen des atomes de gallium et d'arsenic dans le matériau GaAs étant de  $26 \text{ \AA}$  et  $24 \text{ \AA}$ , nous estimons la profondeur sondée durant l'analyse à environ  $55 \text{ \AA}$ . Les résultats sont donc difficiles à exploiter, dans la mesure où ils sont intégrés sur toute la profondeur. En effet, un analyseur XPS sans variation angulaire ne peut sonder à différentes profondeurs et n'a donc pas la résolution nécessaire pour mettre en évidence la composition de couche observée dans nos simulations. Parmi les analyses chimiques de surfaces rapportées dans la littérature [Holloway 86, Valeri 90, Sullivan 95], seules les expériences XPS résolues en angle ont pu montrer cette stratification. Il est donc nécessaire de procéder à des analyses ARXPS (Angle Resolved X-ray Photoelectron spectroscopy) si nous voulons vérifier l'exactitude des informations données par la simulation.

Les résultats d'analyse de l'échantillon de GaN sont en revanche très convaincants. Ils mettent en évidence une déplétion marquée en azote, en accord avec les résultats des simulations de MD (cf. section 4.3.1).

## 5.2 Mesure de l'énergie des atomes de Gallium pulvérisés par spectroscopie laser

Les simulations de MD portant sur la pulvérisation du GaAs par bombardement faiblement énergétique d'ions  $\text{Ar}^+$  montrent qu'une fraction significative des produits de gravure Ga quittent la surface avec plus de 10% de l'énergie ionique incidente, principalement pour des angles compris entre  $30^\circ$  et  $70^\circ$ . Dans cette seconde étude expérimentale, nous souhaitons vérifier les prédictions numériques en mesurant par spectroscopie laser la fonction de distribution en vitesses (fdv) des atomes de gallium pulvérisés. Les diodes à base de GaN sont devenues commercialement accessibles à la fin des années 90. Elles ont sensiblement repoussé la gamme de longueurs d'onde accessibles aux diodes laser vers

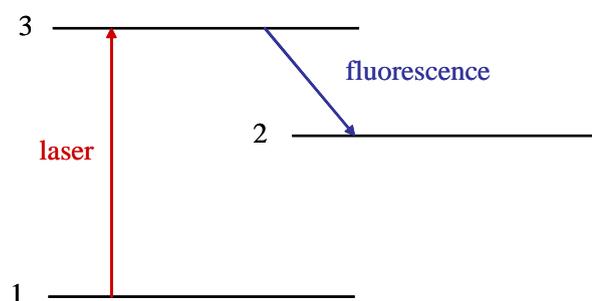


FIGURE 5.5 – Diagramme des niveaux d'énergie intervenant dans la LIF pour un atome

les courtes longueurs d'onde (bleu, violet et proche UV) et peuvent désormais atteindre des puissances d'une centaine de milliwatts. Elles offrent une méthode de spectroscopie qui permet d'atteindre de nombreux atomes sans devoir utiliser des systèmes complexes de doublage de fréquence [Nakamura 97]. Dans ce travail, nous utilisons une diode GaN à 403.3 nm - sans doute fabriquée à l'aide des technologies plasma étudiées dans cette thèse! - pour détecter les atomes de gallium pulvérisés d'une surface de GaAs dans un plasma d'argon basse pression. Nous commençons par décrire le montage expérimental et les diagnostics laser utilisés, basés sur la spectroscopie d'absorption atomique et la fluorescence induite par laser. Puis nous présentons les propriétés pertinentes du gallium d'un point de vue spectroscopique, avant de confronter les spectres obtenus expérimentalement aux théories de pulvérisation. Nous comparons finalement les prédictions des simulations MD aux résultats expérimentaux. Cette campagne expérimentale a été réalisée au LTM, à Grenoble, en collaboration avec R. Ramos, G. Cunge et N. Sadeghi. Elle a été partiellement financée par le réseau *Plasmas Froids*.

### 5.2.1 Diagnostics laser et montage expérimental

#### Méthodes de spectroscopie laser

**La Fluorescence Induite par Laser (LIF)** La spectroscopie d'émission joue un rôle très important dans les diagnostics plasma mais se limite à l'observation d'espèces minoritaires se trouvant dans des états excités à courte durée de vie radiative. Au sein du plasma, la majorité des espèces sont à l'état fondamental et n'émettent donc pas de lumière. En revanche, ces espèces sont susceptibles d'absorber un ou plusieurs photons correspondant à des transitions permises entre l'état fondamental et l'état excité. L'atome (ou la molécule) excité par l'absorption d'un photon peut, si le niveau excité est un état radiatif, perdre toute ou partie de son énergie en émettant un photon de fluorescence.

La fluorescence induite par laser (en anglais, Laser Induced Fluorescence) est une technique permettant d'obtenir des informations sur la population des états fondamentaux ou métastables des espèces actives présentes dans le plasma. La figure 5.5 représente le diagramme typique des niveaux d'énergie d'un atome intervenant dans la détection de la

LIF. On photoexcite, sur un état radiatif, le niveau dont on veut déterminer la population et on observe la fluorescence induite sur une transition optique généralement différente de celle du laser. On peut donc photoexciter la structure fine d'un niveau atomique, à condition que la finesse spectrale du laser soit suffisante. Pour le spectre d'excitation, on balaye la fréquence du laser et on détecte la fluorescence induite non résolue spectralement. En pratique, on utilise un filtre optique ou un monochromateur à faible résolution spectrale pour éliminer la lumière laser. On détecte une raie de fluorescence chaque fois que la fréquence du laser passe par une résonance d'absorption atomique ou moléculaire. La relation entre l'intensité du signal de fluorescence et la concentration de l'état de départ n'est en général pas facile à calculer. Si l'on considère un ensemble d'atomes présentant un schéma simplifié à trois niveaux d'excitation tel que celui de la figure 5.5, le signal de fluorescence correspondant à la désexcitation des atomes du niveau 2 vers le niveau 3 s'écrit  $F = A_{3,2}n_3$  où  $A_{3,2}$  est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée et  $n_3$  la densité du niveau 3. Pour une énergie laser faible, l'évolution de la population du niveau 3 s'écrit :

$$\frac{dn_3}{dt} = n_1W_{1,3} - n_3(Q_3 + A_3) \quad (5.1)$$

où  $W_{1,3} = B_{1,3}E_L$  est le taux d'excitation du laser,  $B_{1,3}$  le coefficient d'Einstein pour l'absorption laser,  $E_L$  la densité d'énergie laser,  $A_3 = A_{3,2} + A_{3,1}$  la probabilité de désexcitation radiative du niveau 3 et  $Q_3$  le taux de destruction collisionnelle (quenching). En régime stationnaire, l'intensité de fluorescence pour une absorption non saturée s'écrit donc

$$F = CB_{1,3}E_Ln_1\frac{A_{3,2}}{A_3 + Q_3} \quad (5.2)$$

où  $C$  est un facteur de proportionnalité dépendant du système de détection et de collection de la fluorescence. Pour une énergie laser plus importante, l'absorption du rayonnement laser peut saturer. Le niveau 3 est alors détruit par émission stimulée, déclenchée par le laser. Dans ce cas, l'équation 5.1 s'écrit

$$\frac{dn_3}{dt} = n_1W_{1,3} - n_3W_{3,1} - n_3(Q_3 + A_3) \quad (5.3)$$

La saturation a tendance à équilibrer la population des niveaux 1 et 3, et la valeur de saturation est donnée par

$$n_3^{sat} = \frac{B_{1,3}}{B_{3,1}} = \frac{g_3}{g_1}n_1 \quad (5.4)$$

où  $g_1$  et  $g_3$  sont les poids statistiques des niveaux 1 et 3. On se trouve alors dans des conditions où l'intensité de fluorescence est indépendante de l'énergie du laser. Notons que le signal est encore proportionnel à  $n_1$  en régime saturé.

La LIF a l'avantage d'avoir une haute résolution temporelle et spatiale, ainsi qu'une forte sensibilité. Néanmoins, elle ne permet d'obtenir que des densités relatives. Afin de déterminer les concentrations absolues, il est nécessaire d'étalonner le détecteur, de

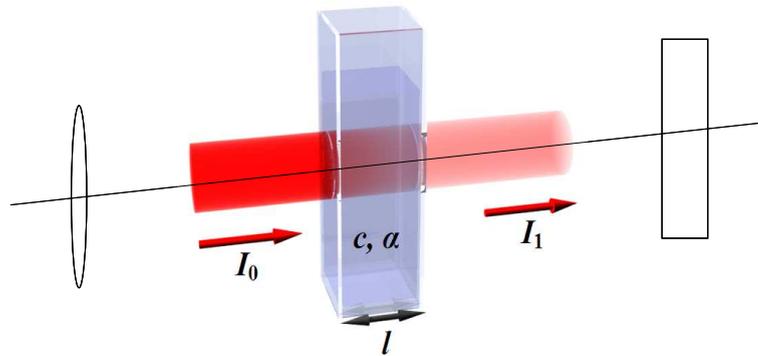


FIGURE 5.6 – Principe de la spectroscopie d’absorption

calculer l’angle solide de collection de la lumière, et de prendre en compte des paramètres tels que la variation de l’énergie laser, les mécanismes de destruction collisionnelle ou les problèmes de saturation.

**L’absorption** Nous avons vu que la spectroscopie d’émission ne permet le dosage des espèces que si le dispositif optique est calibré en réponse spectrale et si la linéarité de l’émission lumineuse en fonction de la densité des espèces est bien vérifiée. Au contraire, la spectroscopie d’absorption est une méthode qui permet de déterminer les concentrations absolues des espèces. Son principe est simple : en éclairant un milieu avec des photons qui correspondent à des transitions permises, ces photons sont absorbés. L’absorption est d’autant plus importante que la concentration d’espèces est élevée. On ne peut mesurer par absorption que des espèces dans leur état fondamental ou dans des états suffisamment peuplés. Un schéma type est représenté sur la figure 5.6. La loi de Beer-Lambert définit l’absorption à partir de l’intensité transmise à travers le milieu absorbant :

$$I_1(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha Cl) \quad (5.5)$$

où  $I_0$  est l’intensité incidente,  $\alpha$  la section efficace d’absorption,  $C$  la concentration de l’espèce absorbante et  $l$  la longueur du trajet optique dans la solution traversée. Le profil de la raie d’absorption est dû aux phénomènes d’élargissement naturel et Doppler. Mentionnons qu’il peut également y avoir élargissement par collisions ou effet Stark lorsque la pression ou la densité électronique sont importantes, respectivement. Dans les plasmas de décharges basse pression, ces deux derniers phénomènes sont souvent négligeables.

### Le montage expérimental

Le schéma du montage expérimental est présenté dans la figure 5.7. Afin d’étudier la composante de vitesse perpendiculaire ( $V_z$ , normale au substrat) et longitudinale ( $V_x$ , parallèle au substrat), des mesures de LIF et d’absorption sont réalisées dans les directions  $z$  et  $x$ , respectivement. Les deux techniques sont utilisées pour déterminer les vitesses

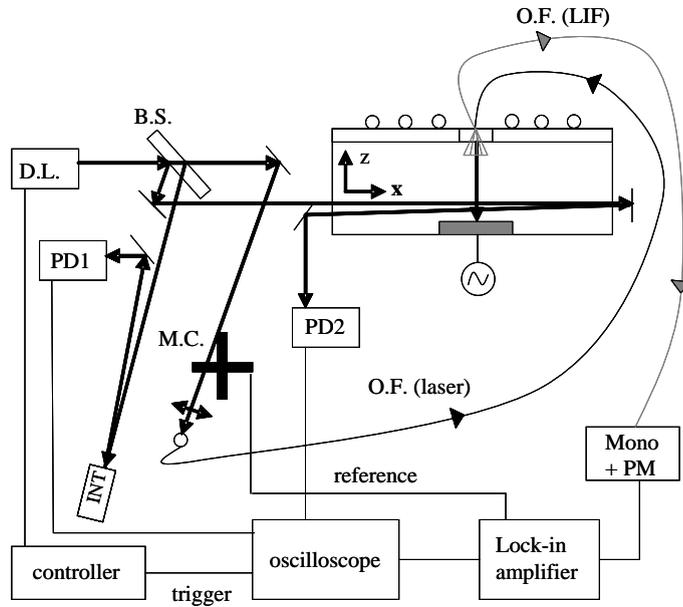


FIGURE 5.7 – Schéma du montage expérimental pour les mesures de LIF et d'absorption sur les atomes de Ga pulvérisés

des atomes de Ga pulvérisés en mesurant le décalage Doppler de la transition. Grâce à la polarisation RF du porte-substrat, un échantillon de GaAs est bombardé par des ions énergétiques  $\text{Ar}^+$  produits par un plasma d'argon dans un réacteur de gravure ICP industriel LAM 9400 [Kogelschatz 04]. La pression plasma est fixée à 0.3 mTorr, la puissance inductive RF à 450 W et la puissance de bias à 150 W, ce qui équivaut à une tension moyenne aux bornes de la gaine d'environ 200 eV. Si l'on ignore les effets transitoires pouvant aboutir à une distribution bimodale de l'énergie des ions, cette tension engendre un bombardement ionique du substrat à  $\sim 200$  eV. La fdv des atomes pulvérisés le long du faisceau laser est enregistrée périodiquement, en balayant à 5 Hz la longueur d'onde de la diode laser Toptica DL100, autour de la transition  $4p_2P^{1/2} - 5s_2S^{1/2}$  du gallium à  $\lambda_0 = 403.3$  nm. Le faisceau lumineux émis par la diode est divisé par une lame séparatrice (B.S.). La fréquence de calibration du balayage est obtenue grâce au signal d'interférence produit par la superposition de faisceaux réfléchis sur les surfaces optiques polies d'un cylindre en verre BK7. L'intervalle spectral libre de cet interféromètre (INT) est de 0.98 GHz. Le signal est ensuite détecté par une photodiode (PD1) et enregistré sur un oscilloscope digital. Des balayages de fréquence sans saut de mode peuvent être effectués sur des intervalles allant jusqu'à 30 GHz. Pour des vitesses non-relativistes, le décalage en fréquence  $\Delta\nu$  peut être converti en vitesse  $V$  le long du faisceau laser grâce à la relation Doppler :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{V}{c} \quad (5.6)$$

où  $\nu_0$  représente la fréquence au repos et  $c$  la vitesse de la lumière. La fdv longitudinale  $F_{V_x}$  est mesurée par spectroscopie d'absorption durant la pulvérisation d'une bande de

GaAs de  $10 \times 3 \text{ cm}^2$ , parallèle à la direction du laser et collée sur un substrat de silicium revêtu d'une couche de carbone. Le taux de pulvérisation du carbone étant très faible [Yamamura 96], ce revêtement permet de minimiser la dégradation de la transmission optique au niveau du hublot en saphir, en empêchant le dépôt de silicium ou de gallium durant la pulvérisation. Le faisceau d'absorption traverse deux fois le diamètre du réacteur à 1 mm au-dessus du substrat, avant d'être détecté par une photodiode (PD2) dont le signal est enregistré sur l'oscilloscope digital. Afin d'éliminer l'émission du plasma et le bruit de fond, les profils d'absorption sont obtenus par traitement des signaux avec et sans la décharge, via une procédure à quatre temps [Kogelschatz 04]. En utilisant la loi de Beer-Lambert, la forme de  $\ln[I_T/I_0]$  fournit la fdv longitudinale  $F_{V_x}$  des atomes de gallium pulvérisés [Sadeghi 04].

La fdv perpendiculaire  $F_{V_z}$  est déterminée par fluorescence induite par laser (LIF) durant la pulvérisation d'un échantillon de GaAs de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ , collé au centre d'un substrat de silicium revêtu d'une couche de carbone. Le second faisceau laser est dirigé vers le haut du réacteur à travers une fibre optique UV (OF). En sortie de fibre, la lumière est collimatée par une lentille de distance focale 3.8 cm et pénètre dans le réacteur perpendiculairement au substrat, à travers le hublot utilisé pour la détection de fin d'attaque. La fluorescence émise à 417 nm par les atomes de Ga excités par le faisceau laser incident (ou par sa réflexion sur le substrat) est détectée par un ensemble de six fibres optiques qui entourent la fibre utilisée pour l'injection laser. Le signal est enregistré grâce à un monochromateur équipé d'un réseau 1200 traits/mm et d'un tube photomultiplicateur (PM). Afin d'éliminer l'émission du plasma, l'intensité laser est modulée à l'aide d'un chopper mécanique (MC) à 20 kHz et le signal du PM est traité avec un amplificateur à détection synchrone. Là encore, le profil de LIF est obtenu en mesurant les signaux avec le plasma allumé ( $I_{\text{on}}(\nu)$ ) et éteint ( $I_{\text{off}}(\nu)$ ). Le signal  $I_{\text{off}}(\nu)$  est faible et proportionnel à l'intensité laser durant le balayage de la diode, car il provient principalement du faisceau laser résiduel. Le profil de raie est déduit de l'expression  $(I_{\text{on}} - I_{\text{off}})/\sqrt{I_{\text{off}}}$  [Ramos 08].

### 5.2.2 Spectroscopie de l'atome de Gallium

Le gallium possède deux isotopes  $^{69}\text{Ga}$  (60.1%) et  $^{71}\text{Ga}$  (39.9%), chacun ayant un spin nucléaire  $I=3/2$  [Maragò 03]. Sa configuration électronique est  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^1$ , ce qui donne un état fondamental  $4^2P_{1/2}$ . La figure 5.8a présente le diagramme de Grotrian de la transition du gallium dans la région violette à 403.3 nm. Les séparations hyperfines du niveau P des deux isotopes sont connues avec précision grâce à des mesures de résonance magnétique nucléaire [Lurio 56, Daly 54]. Le décalage isotopique, ainsi que les séparations du niveau S, ont été mesurés avec des techniques d'excitation laser par Neijzen et Donzelman [Neijzen 80]. La figure 5.8b présente la structure des raies de résonance du gallium à 403.3 nm, le rapport entre les raies hyperfines étant déterminé par la composition isotopique et l'intensité relative de la raie. Nous constatons que cette transition

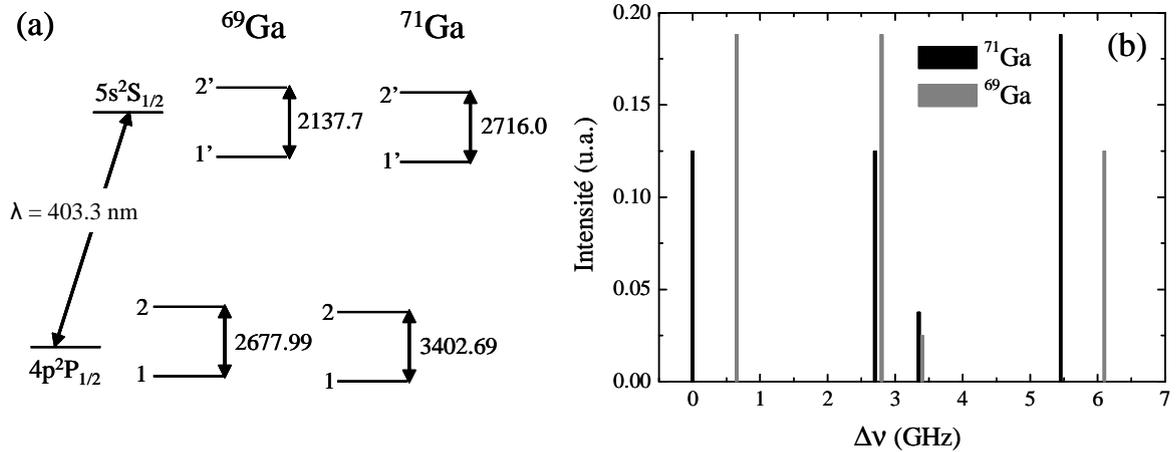


FIGURE 5.8 – a) Diagramme de Grotrian de la transition du gallium à 403.3 nm avec le détail des séparations hyperfines (en MHz) pour les deux isotopes. b) Structure des raies de résonance du gallium montrant l'intensité relative de chaque composante hyperfine.

a une structure complexe avec huit composantes, dont les extrema sont séparés de plus de 6 GHz. Les spectres de LIF et d'absorption mesurés expérimentalement seront donc la somme des huit composantes résultant de la structure hyperfine des deux isotopes du gallium.

### 5.2.3 Thermalisation des atomes pulvérisés

#### Profils haute pression

Lorsque le rapport de masse entre l'atome perturbateur et l'atome actif - Ga et Ar dans notre cas - n'est pas trop grand, quelques collisions en phase gazeuse peuvent entraîner la thermalisation des distributions de vitesses atomiques. Les vitesses des espèces sont alors isotropes, ce qui conduit à un élargissement des profils de raies, symétrique par rapport au centre de chaque raie. A haute pression, le spectre du gallium autour de 403.3 nm est donc une somme de huit gaussiennes dont la largeur varie avec la température du gaz [Sadeghi 04]. La figure 5.9 montre le spectre d'absorption des atomes de Ga pulvérisés lors du bombardement d'un échantillon de GaAs dans un plasma d'argon à 70 mTorr. Chacune des composantes de la structure hyperfine est une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est d'environ 1.65 GHz, ce qui correspond à une température d'environ 650 K. Cette mesure permet d'estimer la température du gaz et met en évidence un important chauffage des neutres dans le plasma inductif d'argon. Nous reviendrons sur ce point dans la seconde partie de cette thèse.

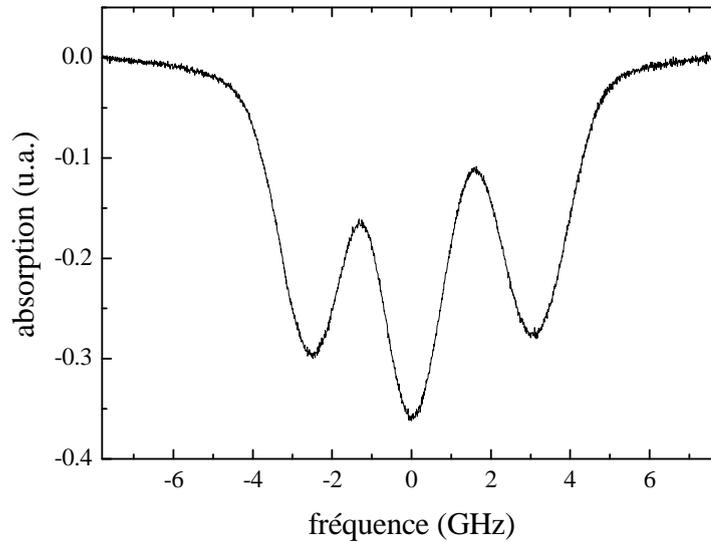


FIGURE 5.9 – Spectre d’absorption des atomes de Ga thermalisés autour de 403.3 nm, mesuré dans un plasma d’argon à 70 mTorr.

### Profils basse pression

Dans cette étude, nous nous intéressons uniquement aux fdv des atomes de Ga pulvérisés, c’est pourquoi nous devons éviter toute thermalisation (ou collisions). Pour cela, l’expérience est réalisée à très basse pression (0.3 mTorr). Néanmoins, la procédure permettant d’obtenir les profils de raies à basse pression n’est pas immédiate. En effet, nous avons vu dans la figure 5.8b que la transition à 403.3 nm est caractérisée par une structure de raies étalée, dont les extrema sont séparés de plus de 6 GHz. En outre, l’élargissement Doppler de chaque profil est important ( $\sim 5$  GHz) car les vitesses des atomes pulvérisés peuvent atteindre des valeurs élevées. Le balayage de fréquence de la diode ne pouvant être réalisé sur plus de 30 GHz sans saut de mode, l’enregistrement des spectres de LIF et d’absorption doit être effectué en deux étapes. Les profils entiers sont obtenus à partir de deux mesures (chacune de 30 GHz de large), pour lesquelles la raie laser est centrée sur deux longueurs d’onde différentes. Pour chaque demi-profil mesuré, nous pouvons enregistrer un spectre haute pression entier car celui-ci est caractérisé par une largeur beaucoup plus faible (figure 5.9). La superposition des demi-profils basse pression et du spectre haute pression permet de raccorder les deux parties du profil désiré.

### 5.2.4 Résultats

La figure 5.10 présente les profils d’absorption et de LIF à 403.3 nm, élargis par effet Doppler et mesurés expérimentalement à très basse pression. En principe, il devrait être possible de déduire les fdv de ces données brutes par déconvolution numérique des différentes composantes de la transition, à l’aide de transformations de Fourier (voir Annexe

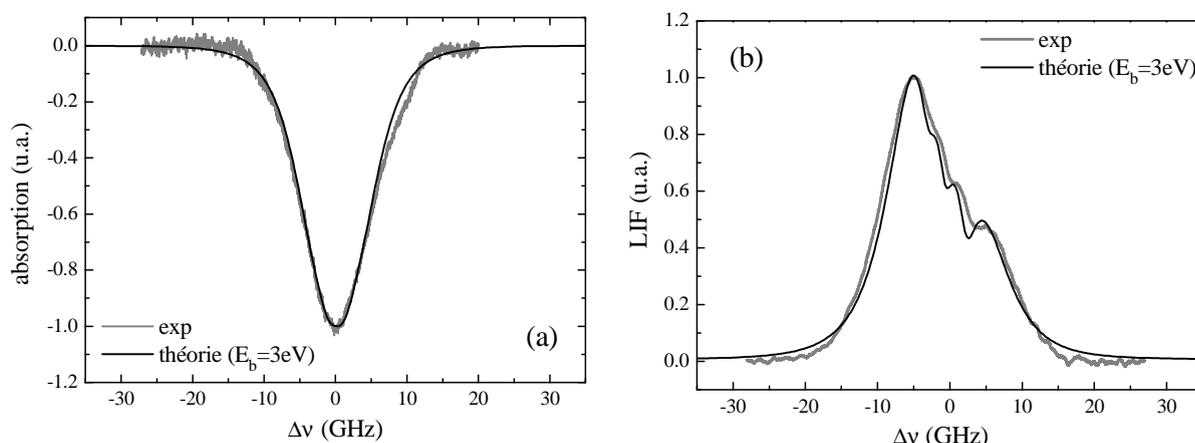


FIGURE 5.10 – Spectres d’absorption et de LIF à 403.3 nm mesurés à 0.3 mTorr. Les courbes grises représentent les profils expérimentaux et les courbes noires leur meilleur fit par la théorie de pulvérisation de Thompson, pour une distribution angulaire en coeur.

A). Néanmoins, à cause du bruit expérimental et de la structure complexe des raies de résonance du gallium à 403.3 nm, cette approche n’a pas été concluante. A la place, nous avons décidé de confronter nos résultats aux fdv prédites par les théories de pulvérisation et d’en déduire les distributions  $F_{V_x}$  et  $F_{V_z}$ . L’analyse des spectres expérimentaux n’est pas immédiate, notamment dans le cas de la LIF. Nous commençons donc par présenter les théories de pulvérisation, avant d’expliquer comment les profils théoriques sont comparés aux spectres mesurés. Nous déduisons enfin les fdv  $F_{V_x}$  et  $F_{V_z}$  des atomes de gallium pulvérisés.

### Confrontation des résultats aux théories de pulvérisation

Selon la théorie de Sigmund-Thompson [Thompson 68, Sigmund 69], le phénomène de pulvérisation résulte de la cascade collisionnelle des atomes générée par le bombardement ionique du solide. Elle suppose que seuls les atomes avec une énergie supérieure à l’énergie de liaison surfacique sont éjectés. Le flux infinitésimal d’atomes émergeant de la surface avec une énergie  $E(+dE)$  et se déplaçant à travers l’angle solide  $d\Omega$  dans la direction  $\theta$  (angle entre la normale à la surface et la direction d’éjection) est donné par :

$$f(E, \theta)d\Omega dE = P g(\theta) \frac{E}{(E + E_b)^3} \left( 1 - \sqrt{\frac{E + E_b}{\Lambda E_1}} \right) d\Omega dE \quad (5.7)$$

où  $E_b$  est l’énergie de liaison surfacique des atomes de Ga,  $E_1$  l’énergie des ions  $\text{Ar}^+$  incidents,  $\Lambda E_1$  l’énergie maximum déposée et  $g(\theta)$  la distribution angulaire des espèces pulvérisées. La formule de Thompson fournit une distribution de la *densité de flux d’énergie*, qui peut être convertie en une distribution de la *densité de flux de vitesses*  $\Phi(\mathbf{v})$  [ $\# m^{-2}s^{-1}(\text{unité de vitesse})^{-1}(\text{unité d’angle solide})^{-1}$ ] à partir de la relation  $E = 1/2mv^2$  :

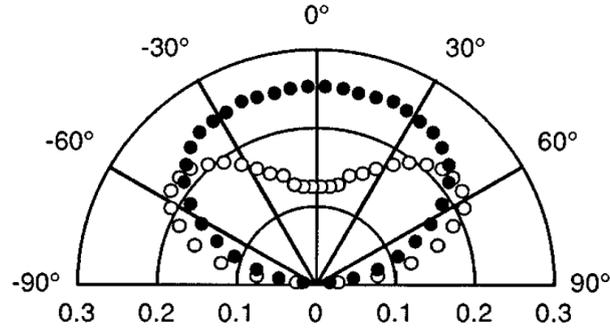


FIGURE 5.11 – Distributions angulaires d’atomes de Cu pulvérisés par bombardement d’ions  $\text{Ar}^+$  à 100 eV (symboles vides) et 400 eV (symboles pleins). Cette figure illustre l’évolution de la dépendance angulaire du mécanisme de pulvérisation en fonction de l’énergie ionique incidente [Yamamura 95].

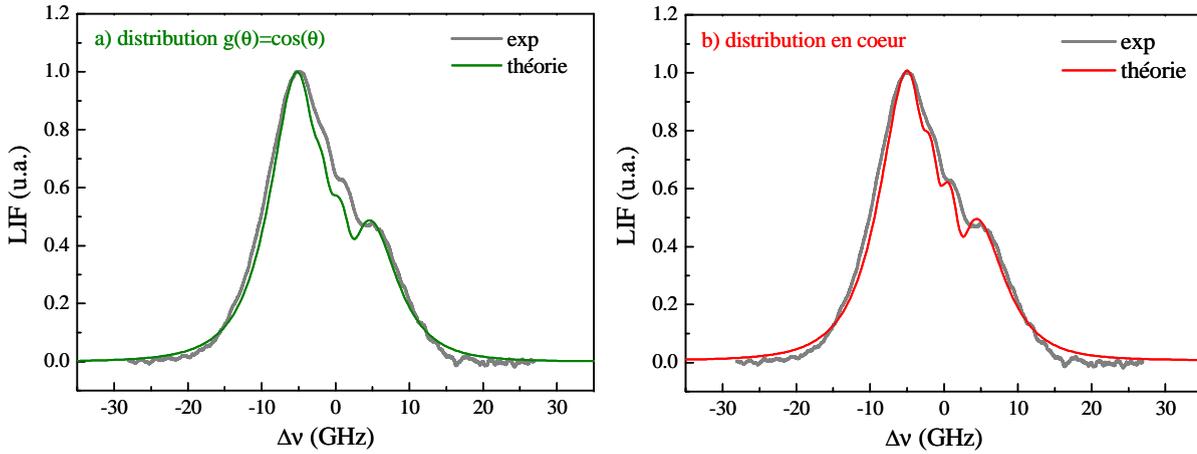


FIGURE 5.12 – Fit du profil de LIF mesuré à 403.3 par la théorie de pulvérisation de Sigmund-Thompson : a) pour une distribution angulaire en cosinus, b) pour une distribution angulaire en coeur.

$$\Phi(v, \theta) d\Omega dv = P' g(\theta) \frac{v^3}{(v^2 + v_b^2)^3} \left( 1 - \sqrt{\frac{v^2 + v_b^2}{\Lambda v_1^2}} \right) d\Omega dv \quad (5.8)$$

A cette étape, la distribution de *densité de flux des vitesses*  $\Phi(v)$  doit être exprimée en terme de distribution de *densité atomique des vitesses*  $\mathbf{n}(\mathbf{v})$  [ $\# m^{-3}(\text{unité de vitesse})^{-1}(\text{unité d'angle solide})^{-1}$ ] qui est la grandeur réellement mesurée par les diagnostics de LIF et d’absorption [Pellin 81, Wright 81]. Cette transformation est faite en utilisant la relation :

$$n(v, \theta) d\Omega dv = \frac{1}{v} \Phi(v, \theta) d\Omega dv \quad (5.9)$$

La formule 5.9 fournit la distribution de densité atomique des vitesses des atomes pulvérisés depuis un point de la surface.

Dans la théorie de Thompson, la distribution angulaire des espèces pulvérisées est supposée de la forme  $g(\theta) = \cos(\theta)$  [Thompson 68]. Cependant, de nombreuses simulations et

expériences indiquent que la dépendance angulaire du taux de pulvérisation à faible énergie n'est pas une distribution "ronde" en cosinus, mais plutôt une distribution "aplatie" ou "en coeur" [Yamamura 82, Yamamura 95, Goehlich 01, Tondu 05]. C'est d'ailleurs ce que montrent nos simulations (voir figure 3.6). La figure 5.11 est tirée des travaux de Yamamura et al. et illustre la dépendance angulaire du mécanisme de pulvérisation des atomes de cuivre en fonction de l'énergie ionique incidente. A 400 eV, la distribution angulaire des atomes de Cu pulvérisés est plutôt ronde (en cosinus); à 100 eV, cette distribution est en forme de coeur. Dans notre étude, l'énergie  $E_1$  est relativement faible ( $\sim 200$  eV); c'est pourquoi nous avons injecté dans l'équation 5.8 la distribution angulaire en coeur calculée à l'aide de méthodes Monte-Carlo par Yamamura et Ishida [Yamamura 95]. La figure 5.12 montre que cette modification nous permet d'obtenir un meilleur accord entre mesures et modèle, comparé à la distribution  $g(\theta) = \cos(\theta)$ .

Afin de confronter la fdv longitudinale théorique ( $F_{V_x}$ ) à nos mesures d'absorption, l'équation 5.9 est projetée sur l'axe des  $x$ . D'un point de vue numérique, la bande de GaAs est traitée comme une série d'éléments finis et les contributions de chaque point de l'échantillon au volume illuminé par le laser sont ajoutées. Le détail des calculs effectués est présenté en annexe B. La figure 5.13a montre la superposition des huit spectres prédits par la théorie pour  $F_{V_x}$ . Chaque spectre correspond à l'une des huit raies de résonances résultant de la structure hyperfine de la transition observée (figure 5.8b). La somme des huit spectres individuels doit en principe correspondre au profil d'absorption enregistré expérimentalement. La qualité du spectre expérimental n'étant pas optimale autour du pied de la raie, nous avons fait varier le paramètre libre  $E_b$  pour ajuster la largeur à mi-hauteur des profils théoriques et expérimentaux. Les valeurs théoriques de l'énergie de liaison surfacique de Ga et As dans leurs éléments purs sont 2.82 eV et 1.25 eV, respectivement (Moses, 1978). Cependant, aucune valeur n'a été trouvée dans la littérature pour l'énergie de liaison de l'atome Ga dans le composé GaAs. Par conséquent, nous avons fait varier le paramètre  $E_b$  autour de ces valeurs et le meilleur accord entre mesures et théorie a été obtenu pour  $E_b = 3$  eV (figure 5.10a).

Afin de déterminer la fdv perpendiculaire ( $F_{V_z}$ ) des espèces pulvérisées, nous enregistrons le signal de LIF émis par les atomes qui traversent le volume illuminé par le laser. Dans ce cas, le faisceau traverse deux fois le volume du réacteur. Il excite les atomes de gallium sur le trajet toit→substrat mais également sur le trajet substrat→toit, après réflexion sur l'échantillon. La courbe grise de la figure 5.10b représente le profil de LIF enregistré à basse pression. L'asymétrie de la mesure est cohérente avec le coefficient de réflexion du gallium autour de 400 nm, qui est d'environ 50%. Afin de confronter le profil théorique  $F_{V_z}$  à nos mesures de LIF, l'équation 5.9 est projetée sur l'axe des  $z$  et les contributions de chaque point de l'échantillon au volume illuminé par le laser sont ajoutées. La figure 5.13b montre la superposition des spectres prédits par la théorie pour  $F_{V_z}$ . Dans ce cas,

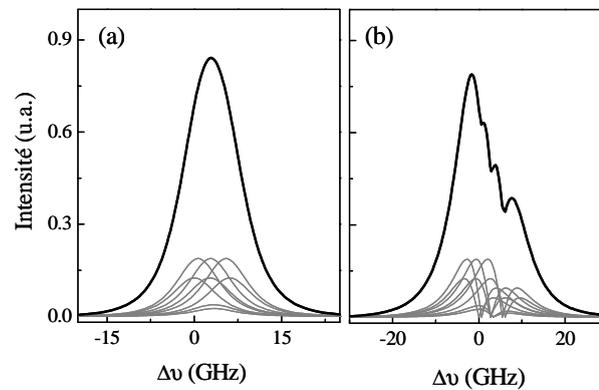


FIGURE 5.13 – Spectres prédits par la théorie de Thomson pour les fdv longitudinales (a) et perpendiculaires (b). Les courbes noires correspondent à la superposition des spectres individuels (courbes grises) résultant de la structure hyperfine des deux isotopes du gallium.

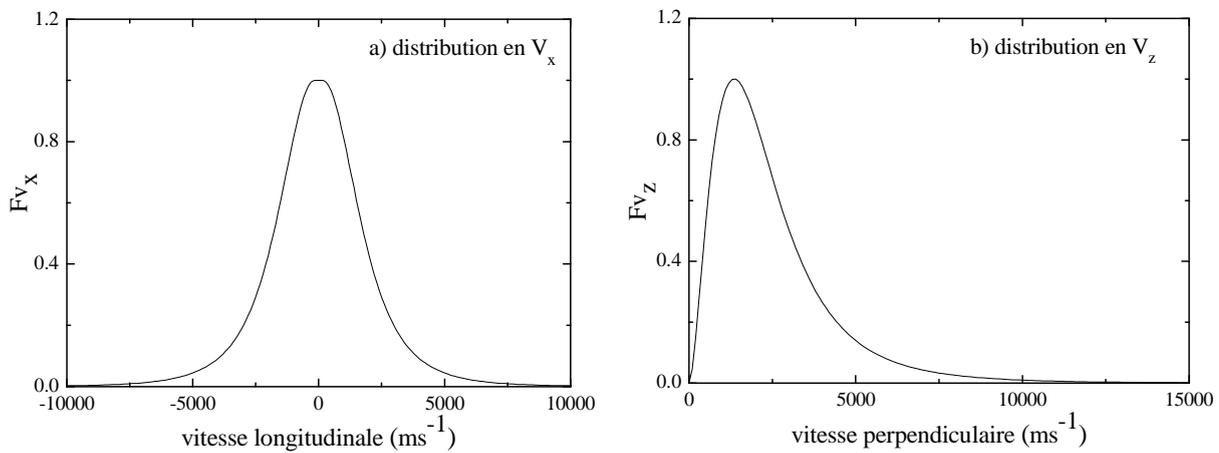


FIGURE 5.14 – Fdv longitudinales (a) et perpendiculaires (b) prédites par la théorie de Thompson pour les atomes de Ga pulvérisés après que le modèle ait été ajusté à l'expérience ( $E_b = 3$  eV).

nous calculons deux séries de huit spectres (chaque série correspondant aux huit raies de résonances de la transition), l'une pour l'excitation "aller" et l'autre pour l'excitation "retour", caractérisée par une intensité 50% plus faible. La somme des seize spectres individuels doit en principe correspondre au profil de LIF enregistré expérimentalement. Là encore, nous avons fait varier le paramètre  $E_b$  pour ajuster le profil théorique au spectre expérimental. Le meilleur accord a été obtenu pour  $E_b=3$  eV, ce qui confirme la valeur trouvée précédemment (figure 5.10b).

L'ajustement des profils théoriques aux spectres expérimentaux permet de déduire le profil individuel d'une raie de Ga, pour les excitations longitudinales et perpendiculaires. La figure 5.14 présente les fdv  $F_{V_x}$  et  $F_{V_z}$  prédites par la théorie, après que le modèle a été ajusté à l'expérience. Nous remarquons que la distribution  $F_{V_x}$  est très proche d'une lorentzienne, les vitesses longitudinales  $V_x$  étant comprises entre 0 et 7500 m/s. Les vitesses perpendiculaires  $V_z$  peuvent quant à elles atteindre 10000 m/s.

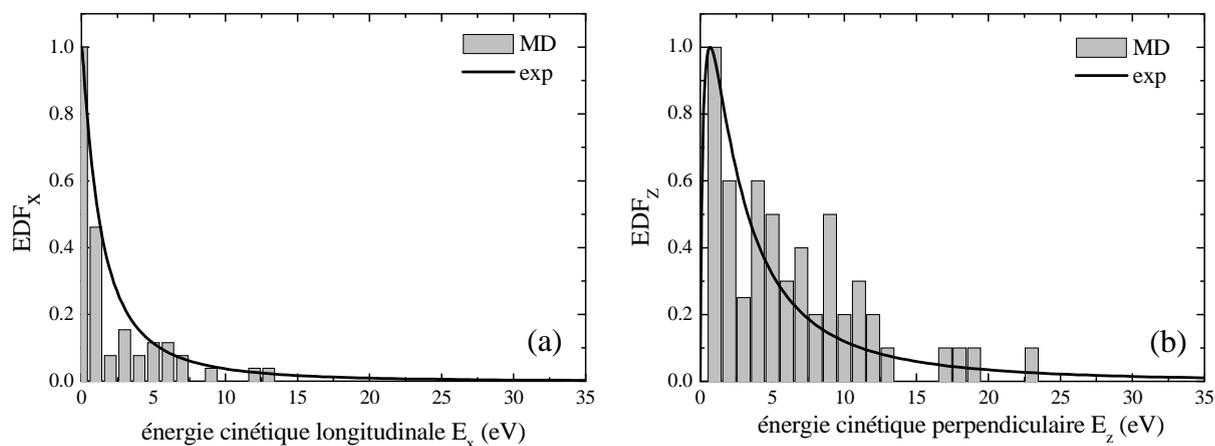


FIGURE 5.15 – Comparaison des prédictions numériques de MD aux résultats expérimentaux pour les fonctions de distribution en énergie cinétique longitudinale (a) et perpendiculaire (b) des atomes de Ga pulvérisés, pour un bombardement à 200 eV. under 200 eV bombardment.

### Comparaison expérience/simulations de MD

Les simulations de dynamique moléculaire portant sur la pulvérisation du GaAs par bombardement faiblement énergétique d'ions  $Ar^+$  ont montré qu'une fraction significative des produits de gravure Ga quittaient la surface avec plus de 10% de l'énergie ionique incidente, principalement pour des angles compris entre  $30^\circ$  et  $70^\circ$ . L'objectif de cette étude expérimentale était de tester les prédictions numériques et de vérifier si les produits de gravure pouvaient réellement atteindre 10-20 eV lors d'un bombardement à faible énergie. La figure 5.15 compare les fonctions de distribution en énergie cinétique des atomes de gallium pulvérisés prédites par la simulation et mesurées expérimentalement lors d'un bombardement à 200 eV. Nous observons un accord satisfaisant entre les prédictions de MD et l'expérience, même si les simulations prédisent de plus grandes énergies cinétiques  $E_z$ . Notons que la dispersion des histogrammes de MD est due à la statistique relativement pauvre des simulations. Ces résultats confirment l'existence de produits pulvérisés de la surface avec des énergies cinétiques significatives ( $>10$  eV).

## 5.3 Conclusions

Nous avons réalisé des expériences en collaboration avec le LTM, à Grenoble, pour vérifier les prédictions de nos simulations numériques. Nous avons tout d'abord analysé, par spectrométrie XPS, la composition chimique d'échantillons de GaAs et GaN pulvérisés par bombardement d'ions  $Ar^+$  à 100 eV et 250 eV.

- Le spectre de l'échantillon GaAs non traité révèle une forte oxydation du matériau. Après 30 secondes de bombardement à 100 eV, l'analyse XPS de l'échantillon met en évidence un enrichissement global en gallium. Les simulations de MD montrent une com-

position stratifiée, avec une couche surfacique riche en arsenic ( $\sim 15 \text{ \AA}$ ), un léger enrichissement subsurfacique en gallium ( $\sim 30 \text{ \AA}$ ) et un retour à la stoechiométrie plus profondément dans la cellule. Les résultats d'analyse XPS étant intégrés sur une profondeur d'environ  $55 \text{ \AA}$ , cette étude ne permet pas de mettre en évidence la composition de couche observée dans nos simulations.

- Les résultats d'analyse de l'échantillon GaN sont en accord avec les prédictions numériques (cf. section 4.3.1). Tous deux mettent en évidence une déplétion marquée en azote.

Nous avons ensuite mesuré, par spectroscopie laser, la fonction de distribution en vitesses (fdv) des atomes de gallium pulvérisés d'un échantillon de GaAs, dans un plasma d'argon basse pression. Pour obtenir les fdv perpendiculaires ( $F_{V_z}$ ) et longitudinales ( $F_{V_x}$ ), nous avons réalisé des mesures de LIF et d'absorption dans les directions z et x.

- La distribution  $F_{V_x}$  est très proche d'une lorentzienne, les vitesses longitudinales  $V_x$  étant comprises entre 0 et 7500 m/s. Les vitesses perpendiculaires  $V_z$  peuvent, quant à elles, atteindre 10000 m/s.

- La confrontation des profils mesurés aux théories de pulvérisation permet d'estimer l'énergie de liaison surfacique des atomes de gallium dans le matériau GaAs. Le meilleur accord entre modèle et expérience est obtenu pour  $E_b = 3 \text{ eV}$ . Comme prédit par nos simulations, cette analyse suggère également que la dépendance angulaire du taux de pulvérisation à faible énergie n'est pas une distribution "ronde" en cosinus mais plutôt une distribution "en coeur".

- Enfin, les distributions énergétiques prédites par la MD et les résultats expérimentaux sont en relativement bon accord. Cette étude confirme donc l'existence de produits pulvérisés de la surface avec des énergies suffisantes ( $>10 \text{ eV}$ ) pour endommager les couches de passivation et modifier l'évolution des profils de gravure, notamment dans les procédés dominés par bombardement ionique.

Deuxième partie

Transport et cinétique du plasma :  
Simulations fluides



# Chapitre 6

## Modèle fluide 2D d'une décharge inductive en mélange $\text{Cl}_2/\text{Ar}$

### Sommaire

---

<b>6.1 Motivations et objectif de l'étude</b> . . . . .	<b>93</b>
<b>6.2 Description du modèle</b> . . . . .	<b>94</b>
6.2.1 Equations . . . . .	94
6.2.2 Chimie du plasma . . . . .	102
6.2.3 Procédure numérique . . . . .	103
<b>6.3 Etude A : Comparaison expérience/simulations et validation du modèle</b> . . . . .	<b>106</b>
6.3.1 Montage et diagnostics expérimentaux au CPP . . . . .	106
6.3.2 Modélisation de la décharge . . . . .	109
6.3.3 Discussion des résultats . . . . .	111
6.3.4 Conclusions et perspectives . . . . .	121
<b>6.4 Etude B : Modélisation du réacteur de gravure STS multiplex de Thalès</b> . . . . .	<b>122</b>
6.4.1 Description et modélisation du réacteur . . . . .	122
6.4.2 Caractéristiques de la décharge au centre du réacteur . . . . .	124
6.4.3 Etude des flux d'ions et de neutres au niveau du substrat . . . . .	127
6.4.4 Conclusion . . . . .	133

---

Les décharges inductives chlorées semblent prometteuses pour la gravure des composés III-V, tout particulièrement en mélange  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  et  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$  [Hahn 99, Lai 01, Rhallabi 05, Edwards 07]. Les radicaux chlorés sont d'excellents candidats pour ce type de gravure car les chlorures générés à partir des atomes des groupes III et V sont extrêmement volatils. Les sources inductives permettent d'obtenir de fortes densités - donc de forts flux ioniques - qui entraînent des vitesses de gravure élevées. D'autre part, l'énergie de bombardement ionique pouvant être ajustée grâce à la tension de polarisation du

porte-susstrat, les décharges inductives sont caractérisées par une faible dégradation des profils de gravure. Néanmoins, certains aspects de la cinétique des radicaux, du transport des particules chargées ou des modes de couplage de l'énergie électromagnétique aux particules demeurent incompris. Même un système en apparence simple comme le mélange  $Cl_2/Ar$  peut être difficile à modéliser. En effet, le fait d'associer un gaz électronégatif ( $Cl_2$ ) à un gaz électropositif ( $Ar$ ) complique l'équilibre physico-chimique du plasma. La présence d'ions négatifs altère le flux d'ions positifs, réduit la densité électronique, modifie la structure spatiale de la décharge et peut même causer des instabilités, comme nous le verrons dans le chapitre 7.

La modélisation d'un plasma, caractérisée à chaque instant par la connaissance du couple de vecteurs  $(\vec{r}, \vec{p})$  de chaque particule, relève d'un problème à N corps. Pour décrire le comportement dynamique du milieu (plasma et zones de charge d'espace), il conviendrait de calculer la trajectoire de chaque particule chargée dans le champ électromagnétique. Ceci étant parfaitement impossible vu la densité de particules chargées ( $10^{10}$ - $10^{12}$   $cm^{-3}$ ), la modélisation consiste à déterminer les propriétés macroscopiques de l'ensemble à l'aide d'une démarche statistique. Il existe plusieurs approches pour modéliser le comportement collectif des particules chargées.

- La **théorie cinétique** est une approche microscopique, de nature statistique, qui consiste à suivre l'évolution des fonctions de distribution en vitesse  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  des particules. D'un point de vue numérique, les modèles cinétiques sont résolus par des techniques particulières qui utilisent un nombre fini de particules en interaction, ces particules pouvant être identifiées comme des objets physiques aux caractéristiques propres (masse, charge) et variables (position, vitesse). Parmi elles, les méthodes de type PIC (pour Particle In Cell) sont largement utilisées pour la simulation des plasmas basse pression. Dans ces simulations, le mouvement d'un grand nombre de super-particules ( $10^4$  à  $10^7$  typiquement, suivant le nombre de mailles utilisées) est suivi au sein de champs électromagnétiques auto-consistants, les forces étant calculées par l'intermédiaire de champs connus sur un maillage de l'espace. Les méthodes PIC permettent de représenter le comportement collectif d'un plasma mais sont coûteuses informatiquement, et donc peu adaptées aux géométries multi-dimensionnelles ou aux chimies complexes.

- Contrairement à la théorie cinétique, la **théorie fluide** suppose qu'en un point de l'espace, une seule vitesse est définie pour chaque espèce, à savoir la vitesse moyenne de la distribution locale des vitesses des particules. Les modèles fluides permettent de décrire le comportement global du plasma dans un volume fini, en incluant l'interaction avec le champ excitateur et l'interface avec les gaines de charge d'espace et les parois. Les variables hydrodynamiques - densité du fluide, vitesse du fluide, pression, etc. - sont obtenues par intégration sur les vitesses de la fonction de distribution  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ . En prenant les moments successifs de l'équation de Vlasov, on obtient les équations de conservation de la masse, de l'impulsion et de l'énergie. Pour avoir une solution unique, deux équations

supplémentaires doivent être fournies : une équation d'état pour relier pression et densité, une équation de fermeture pour exprimer le moment le plus élevé  $\vec{Q}$ . Moins coûteuses que les simulations PIC, les simulations fluides permettent de décrire des plasmas réactifs complexes dans des géométries multi-dimensionnelles.

- Pour obtenir des informations sur les lois d'échelles, décrire le régime d'équilibre ou la dynamique globale du plasma, il est souvent utile de construire des **modèles globaux**, sans dépendance spatiale des paramètres. Ces modèles sont basés sur l'établissement des équations de bilan de matière et d'énergie uniquement, chaque équation étant considérée sous sa forme intégrale. Ils permettent de déterminer les densités de particules chargées (électrons et ions) au centre du réacteur, ainsi que la température électronique globale dans l'enceinte.

Dans ce chapitre, nous avons recours à un modèle fluide bi-dimensionnel pour décrire la structure des plasmas inductifs  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ . Dans le chapitre 7, nous utiliserons un modèle global.

## 6.1 Motivations et objectif de l'étude

Nous nous intéressons à la structure des profils de densité dans les plasmas  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  et étudions l'influence de la cinétique des radicaux sur les procédés de gravure des semi-conducteurs III-V. Pour cela, nous travaillons sur le modèle fluide bi-dimensionnel (2D) d'une décharge inductive  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ , adapté à la géométrie du réacteur industriel STS Multiplex de Thalès. Le modèle est résolu à l'aide du logiciel commercial COMSOL Multiphysics. Cette plateforme de calcul est caractérisée par une interface graphique et des fonctions de post-traitement intuitives, qui présentent un avantage pour la standardisation, la portabilité et la transparence des programmes. Nous pourrions ainsi facilement transmettre notre code au groupe Thalès en fin de thèse.

Notre modèle ne pouvant être validé expérimentalement dans le réacteur de Thalès, nous commençons notre étude par des travaux de comparaison simulations/expérience, réalisés en collaboration avec le Centre de Physique des Plasmas (CPP) de l'université de Belfast. En effet, le réacteur inductif du CPP est équipé de diagnostics sophistiqués, qui permettent de vérifier la validité de nos simulations en comparant systématiquement calculs et mesures. Une fois le code évalué, nous modélisons la décharge inductive  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  de Thalès et étudions la structure du plasma au centre de la décharge, ainsi que les flux d'espèces neutres et chargées au niveau du substrat. Nous présentons enfin les résultats d'une série de tests préliminaires, dans lesquels nous confrontons les tendances prédites par la simulation aux profils de gravure obtenus dans le réacteur de Thalès.

## 6.2 Description du modèle

Dans cette étude, nous travaillons sur le modèle fluide 2D d'un plasma inductif Cl<sub>2</sub>/Ar. Initialement développé par le groupe de D.B. Graves (UC Berkeley) pour simuler des décharges inductives Ar/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> [Nierode 05], Ar/O<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> [Hsu 06], ce modèle permet d'obtenir des informations sur la densité et la température électroniques, les densités des radicaux neutres ou la composition des flux ioniques au niveau des surfaces. Le modèle couple l'électrodynamique du plasma au transport et à la chimie des neutres. Electrons, ions et neutres sont traités comme des fluides continus pouvant échanger masse, quantité de mouvement et énergie. Le modèle se compose d'un jeu de douze équations différentielles partielles non linéaires et fortement couplées. Celles-ci sont décrites dans la section 6.2.1 et résumées dans le tableau 6.1.

### 6.2.1 Equations

#### Modélisation des espèces neutres

La modélisation du flux de neutres est basée sur la forme axisymétrique 2D d'un système d'équations qui régit l'écoulement non isotherme d'un fluide compressible. La résolution de ces équations fournit la pression du gaz  $p$  (ou de manière interchangeable sa masse volumique  $\rho$ ), sa température  $T$ , ses deux composantes de vitesses  $u$  (radiale) et  $v$  (axiale), ainsi que les fractions massiques  $\omega_i$  des espèces neutres considérées. L'évolution de la densité massique du gaz est gouvernée par l'équation de conservation de la masse neutre, qui s'écrit, à l'état stationnaire :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = R_n \quad (6.1)$$

ou  $\vec{v}$  correspond à la vitesse moyenne du flux de neutres et  $R_n = R_{\text{ion}} - R_{\text{rec}}$  au taux net de création massique. Les espèces neutres, perdues par ionisation au sein du plasma, sont reformées par recombinaison ion-ion dans la phase gazeuse ou par recombinaison électron-ion aux parois. La décharge est donc caractérisée par d'importants échanges de masse au niveau des surfaces, qui sont le siège de nombreuses réactions. L'équation d'état du gaz parfait permet d'obtenir la pression  $p$  du gaz :

$$p = \frac{\rho k_b T}{M} \quad (6.2)$$

où  $k_b$  est la constante de Boltzmann,  $M = \sum_i x_i M_i$  le poids moléculaire moyen et  $x_i$  la fraction molaire de l'espèce  $i$ . Les conditions aux limites sont telles que le flux de masse au niveau de l'injection de gaz est défini comme le débit massique total. En sortie du réacteur, la pression est fixée par une condition de Dirichlet. L'évolution de la vitesse moyenne du fluide à l'état stationnaire est régie par l'équation de conservation de l'impulsion :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p - [\nabla \cdot \bar{\tau}] \quad (6.3)$$

où  $\bar{\tau}$  représente le tenseur de viscosité. Le fluide étant considéré comme newtonien, la viscosité de dilatation est négligée et le tenseur est défini par [Bird 02] :

$$\bar{\tau} = -\mu \left( 2\bar{G} - \frac{2}{3} \text{tr}\bar{G} \bar{G} \right) \quad (6.4)$$

où  $\mu$  est la viscosité du fluide et  $\bar{G}$  le gradient symétrique du vecteur vitesse. Nous fixons une vitesse radiale nulle ( $u = 0$ ) en entrée de gaz et une vitesse axiale constante ( $\partial v/\partial z = 0$ ) en sortie. Au niveau des parois, nous imposons des conditions glissantes. En effet, l'approximation fluide suppose que l'on a assez de particules et de collisions associées dans un volume caractéristique pour pouvoir étendre ses propriétés à tout le volume. Le nombre local de Knudsen permet de caractériser le régime - continu, transitoire ou moléculaire - du flux étudié :

$$Kn_L = \frac{\lambda}{L} \quad (6.5)$$

où  $\lambda$  est le libre parcours moyen entre deux collisions et  $L$  la longueur caractéristique sur laquelle une quantité donnée varie [Bird 94]. Dans les décharges basse pression, le coeur du plasma est considéré comme continu ( $Kn_L < 0.01$ ). En revanche, les gradients de vitesses augmentent généralement à proximité des parois, zones dans lesquelles le régime devient transitoire. L'utilisation de conditions glissantes de vitesses permet d'étendre les équations fluides au régime transitoire. Elles sont définies comme :

$$(\vec{v} \cdot \vec{t}) = -2\lambda \frac{\partial(\vec{v} \cdot \vec{t})}{\partial \vec{n}} \quad (6.6)$$

où  $\vec{n}$  est le vecteur normal à la surface,  $\vec{t}$  le vecteur tangent et  $\partial/\partial \vec{n}$  le gradient normal. La température du gaz  $T$  est gouvernée par l'équation de conservation de l'énergie du gaz, qui s'écrit, à l'état stationnaire :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} C_v T) = -(\nabla \cdot \vec{q}) - p(\nabla \cdot \vec{v}) + E_n \quad (6.7)$$

où  $C_v$  est la capacité calorifique molaire à volume constant,  $\vec{q} = -k\nabla T$  le flux de chaleur défini par la loi de Fourier et  $-p(\nabla \cdot \vec{v})$  un terme de travail réversible dû à la compression et à l'expansion du gaz. Le terme de chauffage  $E_n$  représente la puissance déposée dans le gaz neutre par le plasma. Nous supposons qu'il ne dépend que des collisions entre particules neutres et particules chargées, incluant les interactions élastiques ion/neutres, les réactions d'échange de charge ainsi que l'ionisation par impact électronique. Les collisions affectant le plus la température du gaz neutre sont les réactions de dissociation moléculaire (effet Franck-Condon) lors desquelles des fragments neutres ou ionisés peuvent être créés avec des énergies considérables (jusqu'à plusieurs eV). Dans le cas de gaz moléculaires, les excitations roto-vibrationnelles suivies de transferts v-T peuvent également participer au chauffage des neutres. Nous fixons la température en entrée de gaz ( $T=300$  K) et nous

imposons un gradient normal de température nul ( $\partial T/\partial z = 0$ ) en sortie. Les conditions aux limites présentent un saut de température au niveau des parois de l'enceinte. En effet, de même que pour les vitesses, les gradients de température augmentent généralement à proximité des surfaces. L'utilisation de conditions de saut sur la température permet d'étendre les équations fluides au régime transitoire. Elles s'écrivent

$$T = T_p - \frac{15\pi}{16k} \lambda \sqrt{\frac{T}{T_p}} \frac{\partial T}{\partial \vec{n}} \quad (6.8)$$

où  $T_p$  est la température des parois et  $\lambda$  le libre parcours moyen. Notons que ces conditions aux limites discontinues tendent vers les conditions aux limites standards de l'approximation fluide pour  $\lambda \equiv Kn_L \rightarrow 0$ . Enfin, les fractions massiques  $\omega_i$  des espèces neutres considérées sont gouvernées par l'équation de continuité des espèces :

$$\nabla \cdot (\omega_i \rho \vec{v} + \vec{j}_i) = r_i \quad (6.9)$$

où  $\omega_i$  est la fraction massique de l'espèce  $i$  et  $r_i$  le taux volumique net de création de masse de l'espèce  $i$ . Le terme  $\vec{j}_i$  représente le flux de l'espèce  $i$  relatif à la vitesse moyenne  $\vec{v}$  du fluide, et s'écrit, d'après la correction de Ramshaw pour une diffusion multi-composants [Ramshaw 98] :

$$\vec{j}_i = -\rho D_i \nabla \omega_i + \omega_i \rho \left( \sum_k D_k \nabla \omega_k \right) \quad (6.10)$$

où les termes  $D_k$  sont les coefficients binaires de diffusion massique calculés à partir de la relation de Chapman-Enskog [Bird 02] :

$$D_i = 1.8583 \times 10^{-7} \frac{\sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{M_j} \right)}}{p \sigma_{ij}^2} \quad (6.11)$$

où  $\sigma_{ij}$  est la moyenne arithmétique des diamètres de collision  $\sigma_i$  et  $\sigma_j$ . Nous spécifions les fractions massiques en entrée de gaz ( $\omega_i = \omega_{i0}$ ) et nous imposons des conditions aux limites convectives en sortie. Au niveau des parois du réacteur, la création et la perte de masse se font par recombinaison électron-ion et par recombinaison des radicaux neutres.

### Dépôt de puissance électromagnétique

Dans une décharge inductive, le couplage de l'énergie est assuré par la circulation d'un courant RF dans une bobine externe séparée du plasma par une fenêtre diélectrique. D'après la loi de Faraday, le courant RF induit un champ électrique et un courant associé dans le plasma, tous deux azimuthaux et à l'origine du chauffage des électrons. Le domaine radiofréquence se situant entre les deux fréquences propres du plasma, la puissance est principalement déposée dans les électrons qui, contrairement aux ions, suivent les va-

riations instantanées du champ électrique. Les champ et courant induits sont supposés indépendants des champs électrostatique et radial ; dans l'approximation quasi-statique, ils sont représentés par de simples harmoniques ayant une amplitude complexe, de la forme  $E_\theta(t) = \tilde{E}_\theta e^{j\omega t}$ . Dans ces conditions, la résolution des équations de Maxwell mène à l'équation d'onde d'Helmholtz :

$$\nabla^2 \tilde{E}_\theta + \frac{\omega^2}{c^2} K \cdot \tilde{E}_\theta = -i\omega\mu_0 \tilde{J}_{\text{ext},\theta} \quad (6.12)$$

où  $\tilde{E}_\theta$  est l'amplitude complexe du champ électrique azimuthal,  $\omega$  la fréquence d'excitation,  $c$  la vitesse de la lumière,  $K$  la constante diélectrique du milieu,  $\mu_0$  la perméabilité du vide et  $\tilde{J}_{\text{ext},\theta}$  l'amplitude complexe du courant de conduction externe. Cette équation est résolue dans tous les domaines (plasma, air, diélectrique et bobine), les valeurs du courant et de la constante diélectrique variant selon le milieu. Le courant  $\tilde{J}_{\text{ext},\theta}$  est maintenu nul partout à l'exception de l'intérieur de la bobine. Le plasma est traité comme un milieu diélectrique froid dont la constante  $K$  s'écrit :

$$K = 1 + \frac{i\sigma_p}{\omega\epsilon_0} \quad (6.13)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\sigma_p$  la conductivité du plasma donnée par

$$\sigma_p = \frac{\epsilon_0\omega_{pe}^2}{\nu_{en} - i\omega} \quad (6.14)$$

Les termes  $\nu_{en}$  et  $\omega_{pe}$  représentent respectivement la fréquence de collision electron-neutre et la fréquence plasma électronique, cette dernière étant définie comme

$$\omega_{pe} = \left( \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2} \quad (6.15)$$

On impose un champ électrique azimuthal nul au niveau des parois et des frontières extérieures. Le courant azimuthal induit  $J_\theta$  pouvant s'exprimer comme le produit de la conductivité du plasma et du champ électrique azimuthal, la puissance déposée dans les électrons - moyennée sur un cycle RF - s'écrit :

$$P_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\omega} \int_0^{\frac{\omega}{2\pi}} J_\theta(t) \cdot E_\theta(t) dt = \frac{1}{2} \text{Re}(\sigma_p |E_\theta|^2) \quad (6.16)$$

L'équation (6.16) suppose que le dépôt de puissance est purement inductif et ohmique, ce qui n'est pas toujours le cas, notamment à basse densité. Les phénomènes de chauffage stochastique sont également négligés. Le modèle actuel n'inclut donc ni couplage capacitif ni chauffage stochastique. Dans ce travail, c'est la puissance absorbée  $P_{\text{abs}}$  qui joue le rôle du paramètre d'entrée et non le courant RF extérieur. La procédure numérique est la

suivante :

- (1) l'équation (6.12) est résolue pour une valeur arbitraire de  $J_{\text{ext}}$ .
- (2) le dépôt de puissance, calculé via l'équation (6.16), est intégré sur l'ensemble du volume et comparé à la valeur de la puissance totale spécifiée par l'utilisateur.
- (3) le profil spatial de puissance absorbée est normalisé afin de faire concorder les valeurs calculées et spécifiées de la puissance totale absorbée.

### Modélisation du plasma

La description d'un plasma constitué de plusieurs espèces ioniques requiert un grand nombre d'équations, auxquelles viennent s'ajouter les équations modélisant le flux de neutres. Afin de réduire le coût numérique d'un tel calcul, la modélisation du plasma est simplifiée. Le plasma est supposé quasi-neutre et la densité électronique est déterminée par la différence entre les densités ioniques positives et négatives :

$$n_e = \sum_i n_{i+} - \sum_i n_{i-} \quad (6.17)$$

L'équation de Poisson n'est donc pas résolue et les gaines de charges d'espace sont ignorées. Nous savons que l'hypothèse de quasi-neutralité est violée dans les gaines, qui sont des zones de charge d'espace positive. Néanmoins, les plasmas inductifs sont caractérisés par des gaines extrêmement fines dont la largeur n'atteint que quelques longueurs de Debye et qui peuvent être négligées devant les dimensions des réacteurs. L'évolution des densités ioniques est gouvernée par l'équation de continuité des espèces,

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \Gamma_i = r_i \quad (6.18)$$

où  $\Gamma_i$  et  $r_i$  représentent respectivement le flux et le taux de création de l'espèce ionique  $i$  en volume. Pour déterminer les flux ioniques, nous supposons que le transport de matière se fait par diffusion ambipolaire. Cette hypothèse revient à imposer l'égalité des flux d'espèces positives et négatives en tout point de l'espace, afin d'éviter toute accumulation de charge :

$$\sum_i \Gamma_{i+} = \Gamma_e + \sum_i \Gamma_{i-} \quad (6.19)$$

Sous cette hypothèse, l'inertie des ions est négligée et l'équation de conservation de l'impulsion ionique s'écrit, à l'état stationnaire :

$$en_i \vec{E} - \vec{\nabla} p_i - n_i m_i \nu_i \vec{u}_i = 0 \quad (6.20)$$

où  $\vec{u}_i$  est la vitesse de dérive ionique et  $n_i m_i \nu_i \vec{u}_i$  la force de friction dans laquelle  $\nu_i$  représente la fréquence de collisions ions/neutres. En divisant l'expression (6.20) par  $m_i \nu_i$ ,

nous obtenons la relation de dérive-diffusion qui gouverne le flux ionique  $\Gamma_i$  :

$$\vec{\Gamma}_i = n_i \vec{u}_i = \mu_i n_i \vec{E} - D_i \vec{\nabla} n_i \quad (6.21)$$

dans laquelle les coefficients  $D_i$  et  $\mu_i$  représentent la diffusivité et la mobilité ioniques,

$$D_i = \frac{k_b T_i}{m_i \nu_{in}} \quad \mu_i = \frac{q}{m_i \nu_{in}} \quad (6.22)$$

où  $m_i$ ,  $q$  et  $T_i$  sont les masse, charge et température des ions, et  $\nu_{in}$  la fréquence de collision ions-neutres. La température des ions est considérée comme constante et égale à  $T_i = 0.05$  eV. Ces deux coefficients sont reliés par les relations de Nernst-Einstein :

$$\frac{D_i}{\mu_i} = \frac{k_b T_i}{q} \quad (6.23)$$

Le terme  $\vec{E}$  de l'équation (6.21) représente le champ ambipolaire. Dans le cas d'une diffusion ambipolaire parfaite, l'ensemble des charges négatives et positives doivent se déplacer à la même vitesse. Les électrons diffusant naturellement plus rapidement que les ions ( $\bar{v}_e \gg \bar{v}_i$ ), en l'absence de champ électrique, le flux électronique est beaucoup plus important que le flux ionique. Cette différence de flux est à l'origine d'une séparation de charges qui engendre un champ électrique interne au plasma, le champ ambipolaire. Ce champ électrique auto-cohérent tend à freiner les électrons et à accélérer les ions, afin de maintenir la quasi-neutralité du plasma. Les électrons étant supposés en équilibre de Maxwell-Boltzmann, l'inertie des électrons est négligée et le transport électronique est caractérisé par un équilibre entre force électrique et gradient de pression :

$$n_e \mu_e \vec{E} - D_e \vec{\nabla} n_e = 0 \quad (6.24)$$

où les coefficients  $D_e$  et  $\mu_e$ , définis de manière analogue aux coefficients  $D_i$  et  $\mu_i$ , sont reliés par les relations de Nernst-Einstein :

$$\frac{D_e}{\mu_e} = -\frac{k_b T_e}{e} \quad (6.25)$$

Le champ électrique ambipolaire  $\vec{E}$  est donc donné par la relation :

$$\vec{E} = \frac{D_e \vec{\nabla} n_e}{\mu_e n_e} = -\frac{k_b T_e \vec{\nabla} n_e}{e n_e} \quad (6.26)$$

Mentionnons cependant que dans le cas de décharges basse pression, les fonctions de distribution énergétique des électrons (EEDF) dévient parfois de l'approximation maxwellienne. De telles distributions peuvent affecter l'exactitude des taux réactionnels et des coefficients de transport, et influencer indirectement d'autres propriétés du plasma.

Notons que l'EEDF peut être calculée de manière exacte à partir de l'équation de Boltzmann, mais cette méthode demeure complexe et coûteuse d'un point de vue informatique. Nous montrerons dans le paragraphe 6.3.3 que le traitement maxwellien des électrons est justifié par les expériences dans la plupart des conditions de décharge simulées dans cette étude. L'insertion de (6.26) dans (6.21) et l'utilisation des relations (6.23) et (6.25) permettent de dériver l'équation de continuité des espèces positives résolue dans le modèle,

$$\frac{\partial n_{i_+}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left[ -D_{i_+} \times \left( \vec{\nabla} n_{i_+} + \frac{T_e}{T_i} n_{i_+} \frac{\vec{\nabla} n_e}{n_e} \right) \right] = r_{i_+} \quad (6.27)$$

dans laquelle le terme de dérive (proportionnel au gradient de densité électronique) domine généralement le terme de diffusion thermique. Les conditions aux limites de cette équation sont telles que le flux ionique au niveau des parois est égal au flux de Bohm :

$$\vec{n} \cdot \vec{\Gamma}_{i_+} = \left[ n_{i_+} \left( \frac{k_b T_e}{m_{i_+}} \right)^{1/2} \right]_{\text{paroi}} \quad (6.28)$$

où  $n_{i_+}$  est la densité de l'ion positif  $i_+$  à la paroi, ou de manière équivalente dans ce modèle, à l'entrée de la gaine. Notons toutefois que dans le cas d'un plasma fortement électronégatif, cette condition de Bohm doit être modifiée par le critère de Bohm généralisé pour les ions négatifs [Braithwaite 88]. L'évolution des densités ioniques négatives est gouvernée par une équation de continuité similaire à la relation (6.27), mais caractérisée par une force de dérive de signe opposé :

$$\frac{\partial n_{i_-}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left[ -D_{i_-} \times \left( \vec{\nabla} n_{i_-} - \frac{T_e}{T_i} n_{i_-} \frac{\vec{\nabla} n_e}{n_e} \right) \right] = r_{i_-} \quad (6.29)$$

Les espèces négatives restant confinées au coeur du plasma, nous imposons un flux d'ions négatifs nul au niveau des parois. Enfin, la température électronique  $T_e$  est régie par l'équation de conservation de l'énergie des électrons :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{3}{2} n_e k_b T_e \right) + \vec{\nabla} \cdot \vec{Q}_e = -e \vec{E} \cdot \vec{\Gamma}_e - E_e + P_{\text{abs}} \quad (6.30)$$

où  $\vec{Q}_e$  est le flux d'énergie électronique,  $-e \vec{E} \cdot \vec{\Gamma}_e$  un terme de chauffage dû au champ ambipolaire et  $P_{\text{abs}}$  la puissance déposée par la source RF. Le terme  $E_e$  représente la perte d'énergie causée par les réactions en phase gazeuse. Il inclut les pertes collisionnelles par processus élastiques et inélastiques. L'expression du flux d'énergie électronique  $\vec{Q}_e$  provient de la théorie cinétique [Golant 80] et contient un terme de convection et un terme de conduction :

$$\vec{Q}_e = \frac{5}{2} \vec{\Gamma}_e k_b T_e - \frac{5}{2} \frac{n_e k_b T_e}{m_e \nu_{\text{en}}} \vec{\nabla} (k_b T_e) \quad (6.31)$$

TABLE 6.1 – Système d'équations différentielles résolues dans le modèle

<u>Neutres</u>	
Conservation de la masse totale	$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = R_n$
Loi des gaz parfaits	$p = \rho k_b T / M$
Conservation de l'impulsion	$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p - [\nabla \cdot \bar{\tau}]$
Conservation de l'énergie	$\nabla \cdot (\rho \vec{v} C_v T) = -(\nabla \cdot \vec{q}) - p(\nabla \cdot \vec{v}) + E_n$
Continuité des espèces	$\nabla \cdot (\omega_i \rho \vec{v}) = \rho D_i \nabla \omega_i - \omega_i \rho (\sum_k D_k \nabla \omega_k) + r_i$
<u>EM</u>	
Equation d'onde d'Helmoltz	$\nabla^2 \tilde{E}_\theta + \frac{\omega^2}{c^2} K \cdot \tilde{E}_\theta = -i\omega \mu_0 \tilde{J}_{ext,\theta}$
<u>Plasma</u>	
Quasi-neutralité	$n_e = \sum_i n_{i+} - \sum_i n_{i-}$
Continuité des ions positifs	$\frac{\partial n_{i+}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left[ -D_{i+} \times (\vec{\nabla} n_{i+} + \frac{T_e}{T_i} n_{i+} \frac{\vec{\nabla} n_e}{n_e}) \right] = r_{i+}$
Continuité des ions négatifs	$\frac{\partial n_{i-}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left[ -D_{i-} \times (\vec{\nabla} n_{i-} - \frac{T_e}{T_i} n_{i-} \frac{\vec{\nabla} n_e}{n_e}) \right] = r_{i-}$
Conservation de l'énergie électronique	$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{3}{2} n_e k_b T_e \right) + \vec{\nabla} \cdot \vec{Q}_e = -e \vec{E} \cdot \vec{\Gamma}_e - E_e + P_{abs}$

Lorsque les gaines sont négligées, l'expression du flux électronique aux parois pour une distribution maxwellienne s'écrit :

$$\vec{Q}_e = 2\vec{\Gamma}_e k_b T_e \quad (6.32)$$

Néanmoins, cette expression doit être modifiée si nous souhaitons prendre en compte la chute de potentiel qui règne dans les gaines séparant le plasma et les parois. En présence de la gaine, le flux d'électrons aux parois est donné par

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n_s \bar{v}_e \exp\left(\frac{e\Phi_w}{k_b T_e}\right) \quad (6.33)$$

où  $\bar{v}_e$  est la vitesse électronique moyenne et  $\Phi_w$  le potentiel des parois par rapport à l'entrée de la gaine [Lieberman 94]. Le flux d'énergie électronique aux parois s'écrit alors

$$\vec{Q}_e = 2k_b T_e \vec{\Gamma}_e \left( 1 + \frac{\Phi_w}{2k_b T_e} \right) \quad (6.34)$$

Ainsi, l'énergie cinétique perdue par les électrons qui sortent du plasma est supérieure lorsque la gaine est présente. En supposant  $\Phi \sim 5k_b T_e$ , on obtient  $\vec{Q}_e = 7\vec{\Gamma}_e k_b T_e$ . Dans la version initiale du modèle, la chute de potentiel régnant dans les gaines n'était pas prise en compte et l'expression (6.32) était utilisée à la place de l'expression (6.34). Nous avons pu constater, en simulant des décharges avec ces deux expressions, que la correction apportée dans l'expression (6.34) a une influence non négligeable sur le plasma et réduit

la densité électronique au centre d'environ 25%.

### 6.2.2 Chimie du plasma

La chimie considérée est un mélange d'argon et de chlore. Les huit espèces incluses dans le modèle sont listées dans le tableau 6.2. Les radicaux créés par collision électronique dissociative réagissent en phase gazeuse et au niveau des parois. Les espèces ionisées sont neutralisées par recombinaison ion-ion en volume ou par recombinaison électron-ion en surface. La création d'espèces métastables par excitation électronique des atomes et molécules neutres est prise en compte dans le terme de perte d'énergie  $E_e$  de l'équation (6.30). Néanmoins, seules les densités des espèces à l'état fondamental sont suivies dans la simulation. Les réactions volumiques prises en compte dans le modèle sont répertoriées dans le tableau 6.3. Nous distinguons deux catégories de collisions : les collisions électroniques (à l'origine des processus d'ionisation, dissociation, attachement, recombinaison et détachement) et les collisions entre particules lourdes (telles que les réactions d'échange de charge et de recombinaison ion-ion).

TABLE 6.2 – Espèces incluses dans le modèle

e, Ar, Ar <sup>+</sup> , Cl <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Cl, Cl <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>
---

Les espèces constituant la décharge - atomes, molécules et ions - interagissent également avec les surfaces. Bien que les données quantitatives disponibles dans la littérature soient parfois contradictoires, nous savons que les réactions se déroulant au niveau des parois jouent un rôle prépondérant dans l'équilibre et la composition du plasma. Dans le modèle, nous ignorons tout phénomène de dépôt ou de gravure et décrivons l'interaction plasma-surface de manière relativement simple. Nous supposons qu'il y a création de masse neutre en surface par recombinaison des radicaux et neutralisation des espèces ioniques. Prenons l'exemple des molécules de chlore. La densité de Cl<sub>2</sub> en phase gazeuse est le résultat d'une compétition entre dissociation par impact électronique au sein du plasma ( $e + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl} + e$ ) et production par recombinaison des atomes Cl sur les parois de l'enceinte ( $\text{Cl}_{(g)} + \text{Cl}_{(s)} \xrightarrow{\gamma} \text{Cl}_2$ ). Le flux de molécules Cl<sub>2</sub> provenant de la recombinaison surfacique des atomes de chlore s'écrit [Chantry 87] :

$$\Gamma_{\text{rec,Cl}_2} = \frac{1}{4} \left( \frac{\gamma}{1 - \gamma/2} \right) \bar{v}_{\text{Cl}} \times n_{\text{Cl}} \quad (6.35)$$

où  $\gamma$ ,  $n_{\text{Cl}}$ , et  $\bar{v}_{\text{Cl}}$  représentent respectivement le coefficient de recombinaison surfacique, la densité et la vitesse thermique des radicaux Cl. La principale inconnue de la relation (6.35) est le coefficient  $\gamma$ . En effet, la probabilité de recombinaison de l'atome Cl dépend fortement de la nature chimique et de la température des parois. L'influence de ce paramètre sur la simulation est grande : nous y reviendrons plus en détails dans la

TABLE 6.3 – Processus collisionnels pris en compte dans le modèle ( $T_e$  en eV)

Réactions	Taux réactionnel ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ )	E(eV)	Ref
<b>Ionisation</b>			
$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	$1.235 \times 10^{-13} \times \exp(-18.69/T_e)$	15.60	[Bukowski 96]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^+ + 2e$	$9.2 \times 10^{-14} \times \exp(-12.9/T_e)$	11.48	[Lee 95]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl} + 2e$	$3.88 \times 10^{-15} \times \exp(-15.5/T_e)$	15.5	[Lee 95]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^+ + 2e$	$10^{-6} \times (T_e/12.96)^{0.5} \times \exp(-12.96/T_e)$ $[1.419 \times 10^{-7} - 1.864 \times 10^{-8} \log(T_e/12.96)$ $-5.439 \times 10^{-8} \{\log(T_e/12.96)\}^2$ $+3.306 \times 10^{-8} \{\log(T_e/12.96)\}^3$ $-3.54 \times 10^{-9} \{\log(T_e/12.96)\}^4$ $-2.915 \times 10^{-8} \{\log(T_e/12.96)\}^5]$	12.96	[Lee 95]
<b>Attachement</b>			
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$	$3.69 \times 10^{-16} \times \exp(-1.68/T_e + 1.457/T_e^2$ $-0.44/T_e^3 + 0.0572/T_e^4 - 0.0026/T_e^5)$		[Lee 95]
<b>Dissociation</b>			
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl} + e$	$3.8 \times 10^{-14} \times \exp(-3.824/T_e)$	4.00	[Lee 95]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl}^- + e$	$8.55 \times 10^{-16} \times \exp(-12.65/T_e)$	12.65	[Lee 95]
<b>Détachement</b>			
$e + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl} + 2e$	$2.63 \times 10^{-14} \times \exp(-5.37/T_e)$	3.61	[Lee 95]
<b>Excitation</b>			
$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$0.371 \times 10^{-13} \times \exp(-15.06/T_e)$	11.60	[Bukowski 96]
$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^* + e$	$0.06271 \times 10^{-13} \times \exp(-14.27/T_e)$	14.30	[Bukowski 96]
$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^* + e$	$0.03520 \times 10^{-13} \times \exp(-15.07/T_e)$	14.15	[Bukowski 96]
$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^* + e$	$0.009237 \times 10^{-13} \times \exp(-15.66/T_e)$	14.10	[Bukowski 96]
$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^* + e$	$0.002501 \times 10^{-13} \times \exp(-15.92/T_e)$	14.30	[Bukowski 96]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(\text{b}^3\Pi_u) + e$	$-6.13 \times 10^{-16} \times \exp(2.74/T_e - 6.85/T_e^2$ $+3.69/T_e^3 + 0.856/T_e^4 + 0.0711/T_e^5)$	3.36	[Lee 95]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(^1\Pi_u) + e$	$3.8 \times 10^{-14} \times \exp(-3.824/T_e)$	4.43	[Lee 95]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(^1\Pi_g) + e$	$9.74 \times 10^{-15} \times \exp(-10.71/T_e)$	6.4	[Lee 95]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(^1\Sigma_g) + e$	$2.12 \times 10^{-15} \times \exp(-11.16/T_e)$	7	[Lee 95]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(\text{Ryd}) + e$	$4.3 \times 10^{-14} \times \exp(-12.67/T_e)$	9.50	[Christophorou 99]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}(^3\text{D}) + e$	$1.99 \times 10^{-14} \times \exp(-10.06/T_e)$	11.65	[Lee 95]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}(^4\text{D}) + e$	$9.24 \times 10^{-15} \times \exp(-11.15/T_e)$	12.45	[Lee 95]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}(^4\text{P}) + e$	$1.6 \times 10^{-14} \times \exp(-10.29/T_e)$	10.85	[Lee 95]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}(^4\text{S}) + e$	$1.27 \times 10^{-14} \times \exp(-10.97/T_e)$	9.55	[Lee 95]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}(^5\text{D}) + e$	$5.22 \times 10^{-15} \times \exp(-11.12/T_e)$	12.75	[Lee 95]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}(^5\text{P}) + e$	$2.79 \times 10^{-15} \times \exp(-11.06/T_e)$	12.15	[Lee 95]
<b>Echange de charges</b>			
$\text{Cl}_2 + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{Cl}_2^+ + \text{Ar}$	$1.20 \times 10^{-17}$		[Ikezoë 87]
$\text{Cl} + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Ar}$	$1.20 \times 10^{-17}$		[Ikezoë 87]
<b>Recombinaison ion-ion</b>			
$\text{Cl}^- + \text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}_2$	$5 \times 10^{-14}$		[Rogoff 86]
$\text{Cl}^- + \text{Cl}^+ \rightarrow 2\text{Cl}$	$5 \times 10^{-14}$		[Rogoff 86]

section suivante. Les molécules de chlore sont également reformées par neutralisation des ions  $\text{Cl}_2^+$  en surface ( $\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})}$ ) mais ce processus reste minoritaire par rapport à la recombinaison surfacique.

### 6.2.3 Procédure numérique

Le modèle est conçu pour être résolu à l'aide des logiciels commerciaux COMSOL Multiphysics et MATLAB. Par ce choix, nous souhaitons montrer que ces plateformes ont un degré de maturité et de flexibilité suffisant pour pouvoir y appliquer des jeux d'équations

complexes, comme ceux qui caractérisent les plasmas chimiquement réactifs. Le logiciel COMSOL permet de résoudre des problèmes concrets d'équations aux dérivées partielles (EDP) par la méthode des éléments finis. Cette méthode d'analyse numérique se fonde sur un algorithme mathématique discret qui permet de trouver une solution approchée à une EDP portant sur une fonction donnée  $u$ . Cette fonction est définie sur un domaine compact et comporte des conditions aux limites qui permettent d'assurer l'existence et l'unicité de la solution. On parle couramment de conditions de type Dirichlet (valeurs aux bords) ou Neumann (gradients aux bords). Ainsi, les équations implémentées dans COMSOL ont pour forme générale :

$$\begin{aligned} \text{EDP :} \quad & d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\Gamma} = f(\vec{x}, u, t) \\ \text{Condition de Neumann :} \quad & -\vec{n} \cdot \vec{\Gamma} = g(\vec{x}, u, t) \\ \text{Condition de Dirichlet :} \quad & u = u_0(\vec{x}, t) \end{aligned}$$

où  $u$  est la variable dépendante. Le logiciel possède différents types de solveurs : linéaires, non linéaires, directs, itératifs, stationnaires ou transitoires. Il permet de concevoir des domaines complexes et de découper l'espace selon un maillage irrégulier. L'utilisation d'un tel logiciel est avantageuse pour la standardisation, la portabilité et la transparence des codes. Grâce à une interface graphique et des fonctions de post-traitement intuitives, COMSOL Multiphysics possède de nombreux atouts, parmi lesquels la possibilité de modifier facilement la géométrie ou les paramètres d'entrée du modèle. Cependant, certains aspects des procédures numériques ne sont pas sous le contrôle direct de l'utilisateur, ce qui peut entraîner des difficultés de résolution ou ralentir le traitement de problèmes particulièrement complexes.

La modélisation actuelle de la décharge repose sur un ensemble de 12 équations différentielles partielles non linéaires et fortement couplées (tableau 6.1). En pratique, la résolution simultanée d'un tel système peut causer des problèmes de convergence et demander des temps de calcul importants, en fonction de la non linéarité du problème, de la vitesse du processeur utilisé et de la mémoire vive (RAM) disponible. Lorsque cela est possible, il est souvent préférable de diviser le problème en sous-systèmes d'équations afin de résoudre des séries de problèmes plus courts et moins non linéaires. Dans le modèle, le domaine numérique est partagé en plusieurs régions : air, diélectrique, métal (bobines), plasma, injection et pompage. Les équations neutres sont résolues dans la partie {injection + plasma + pompage}, l'équation d'Helmholtz dans l'ensemble des domaines. Le schéma de la figure 6.1 illustre la procédure itérative que nous utilisons pour résoudre le système d'équations. Le calcul démarre à partir d'une estimation de la solution fixée par les conditions initiales, ou à partir de la solution convergée d'un problème similaire déjà résolu. Les équations modélisant le gaz neutre ( $p$ ,  $u$  et  $v$ ,  $T$ ) sont résolues à l'état stationnaire par le solveur hautement non linéaire UMFPACK [Davis 04] puis itérées avec

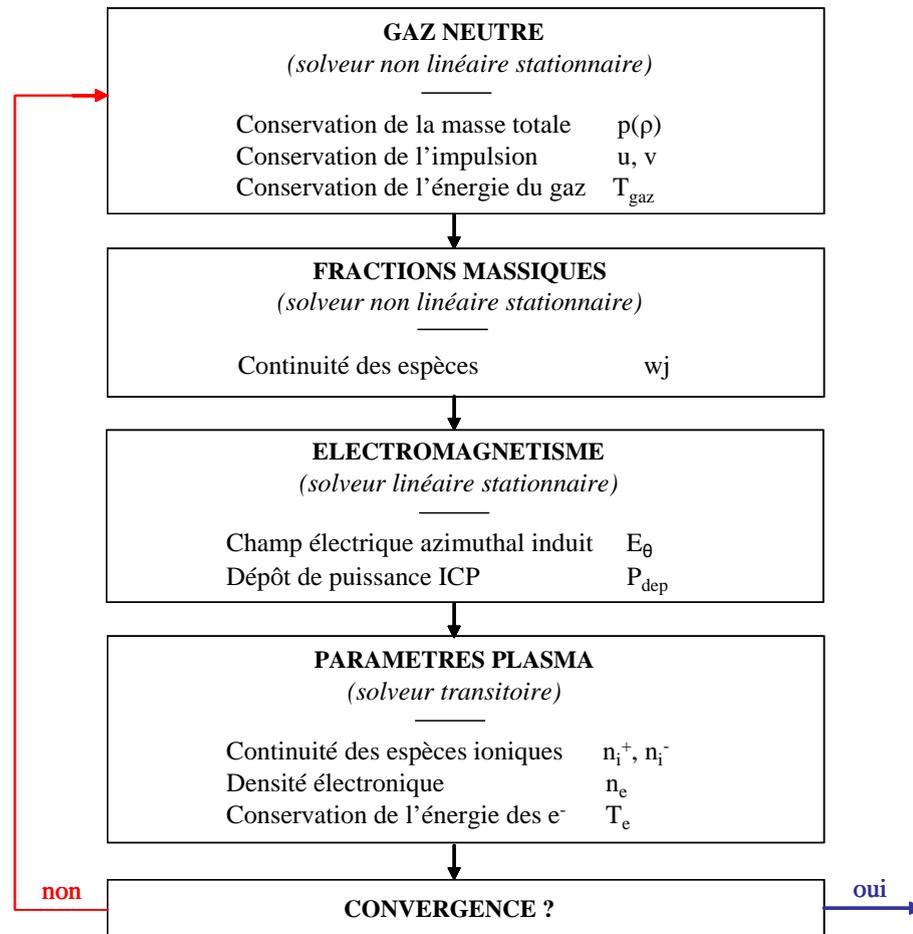


FIGURE 6.1 – Schéma itératif contrôlant la résolution du système d'équations.

les trois équations de continuité des espèces ( $\omega_i$ ). Le champ électrique azimuthal induit ( $E_\theta$ ) est ensuite calculé en fonction des conditions initiales du plasma. Le profil spatial du dépôt de puissance est évalué et la puissance totale absorbée ( $P_{abs}$ ) est calculée. Cette dernière est normalisée afin de correspondre à la valeur spécifiée par l'utilisateur. La dernière étape consiste à résoudre simultanément les équations modélisant le plasma ( $n_{i+}$ ,  $n_{i-}$ ,  $T_e$ ) en régime transitoire (pendant au moins  $10\mu s$  soit plusieurs centaines de cycles RF). Le couplage entre le plasma et les espèces neutres étant important, plusieurs itérations de ce type sont nécessaires pour obtenir des solutions auto-consistantes. La procédure itérative est ainsi répétée jusqu'à ce que la solution converge ; le critère de convergence est atteint lorsque l'ensemble des variables varie de moins de 0.01% entre deux itérations successives, pendant au moins trois itérations consécutives. Les temps de simulation sont de l'ordre de 1 à 3h pour un PC de bureau équipé d'un processeur double cœur à 2.5 GHz et de 3.5 Go de RAM.

## 6.3 Etude A : Comparaison expérience/simulations et validation du modèle

Plusieurs travaux - expérimentaux et numériques - se sont portés sur les plasmas inductifs en mélange  $Cl_2/Ar$  [Hebner 98, Efremov 05, Tinck 08]. Néanmoins, peu de comparaisons systématiques entre simulations et expérience ont été rapportées, notamment pour un réacteur de géométrie donnée et des conditions de décharge variées. Compte tenu de la complexification croissante des plasmas réactifs utilisés dans l'industrie, le besoin de codes numériques prédictifs se fait de plus en plus pressant. De ce fait, il devient essentiel de valider les prévisions de ces modèles avec autant de mesures que possible. Nous avons donc souhaité tester la solidité de notre code fluide 2D en le confrontant à un ensemble de données expérimentales. Ne possédant pas de réacteur dans lequel nous aurions pu procéder nous-mêmes aux mesures, nous avons travaillé en collaboration avec le Centre de Physique des Plasmas (CPP) de l'université de Belfast et pris pour jeu de données les valeurs expérimentales obtenues par C.S. Corr et F. G. Marro durant leur thèse au CPP [Corr 03b, Marro 06]. Bien que nous n'ayons pas participé aux campagnes de mesures, nous commençons par décrire brièvement le système expérimental et les diagnostics utilisés à Belfast. Puis nous expliquons comment la décharge ICP a été modélisée afin de reproduire au mieux les conditions expérimentales. Nous étudions enfin l'influence de paramètres tels que la puissance RF, la pression ou le pourcentage de chlore, sur les densités d'atomes et de molécules neutres, l'électronégativité ou la densité électronique au sein du plasma. Simulation et expérience sont systématiquement comparées.

### 6.3.1 Montage et diagnostics expérimentaux au CPP

#### Le réacteur ICP

Le schéma du système expérimental utilisé au CCP à Belfast est présenté dans la figure 6.2 [Corr 05a, Marro 08]. L'antenne est une bobine plate en cuivre - constituée de 6 spires de diamètre 6 mm - qui couple la puissance au plasma à travers une fenêtre en quartz de 200 mm de diamètre. Les parois de l'enceinte et l'électrode inférieure sont en acier inoxydable et sont maintenues à la masse. La chambre du réacteur est axisymétrique : elle mesure 100 mm de rayon pour 85 mm de hauteur. La décharge est excitée par un générateur RF à 13.56 MHz et la boîte d'accord en impédance est ajustée de façon à minimiser la puissance réfléchie. Durant la décharge, la pression est contrôlée par un manomètre à condensateur et le débit total est maintenu constant, à 10 sccm. L'ensemble des mesures présentées dans cette section ont été obtenues pour des pressions variant entre 1 et 50 mTorr et des puissances d'entrée pouvant atteindre 400 W.

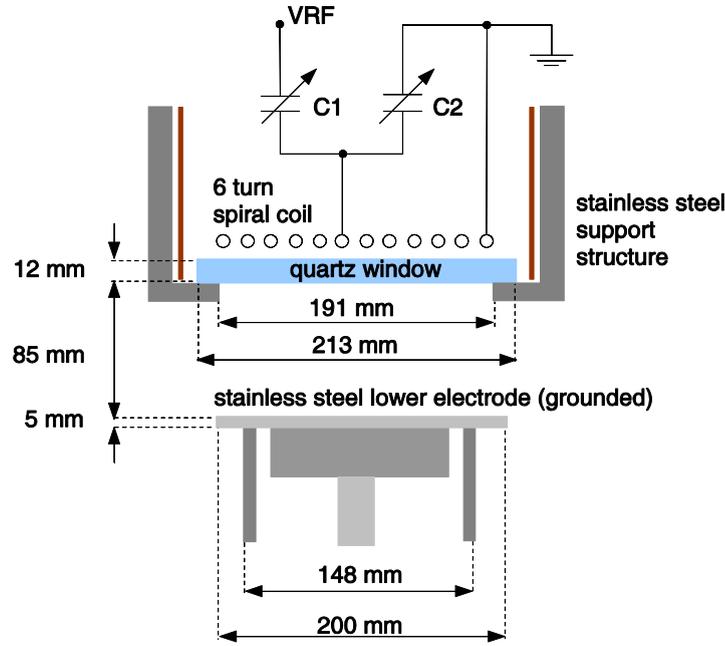


FIGURE 6.2 – Schéma du réacteur ICP expérimental au Centre de Physique des Plasmas (Belfast).

### Les diagnostics

- Les **paramètres plasma** sont mesurés avec une sonde de Langmuir compensée. La dérivée seconde de la caractéristique de sonde  $I(V)$  permet de déterminer la fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF) [Druyvesteyn 30, Mahony 99]. Les densité et température électroniques sont déduites de l'EEDF et la densité d'ions positifs est calculée à partir du courant de saturation ionique ou de la relation de quasi-neutralité  $n_+ = n_e + n_-$ . Un même paramètre est mesuré plusieurs fois dans les mêmes conditions afin d'analyser la reproductibilité des résultats, la densité plasma pouvant varier d'un facteur 3 selon l'historique de la décharge. Précisons également qu'avant chaque série de mesures, un plasma d'argon est allumé pendant près d'une heure afin que les parois de l'enceinte atteignent une température stationnaire.
- La **densité d'ions négatifs** est mesurée par une technique de photodétachement laser [Corr 03b]. La mesure du courant électronique DC ( $I_{dc}^-$ ) en l'absence de l'impulsion laser et celle de l'augmentation de courant ( $\Delta I^-$ ) immédiatement après l'impulsion permettent de déterminer l'électronégativité  $\alpha$  du plasma par la relation :

$$\frac{\Delta I^-}{I_{dc}^-} = \frac{\Delta n_e}{n_e} = \frac{n_-}{n_e} = \alpha \quad (6.36)$$

où  $n_e$  et  $n_-$  représentent les densités d'électrons et d'ions négatifs au sein du plasma. Le montage expérimental est constitué d'un laser Nd :Yag quadruplé en fréquence (266 nm) et aligné avec une sonde platine non-compensée polarisée positivement, qui permet

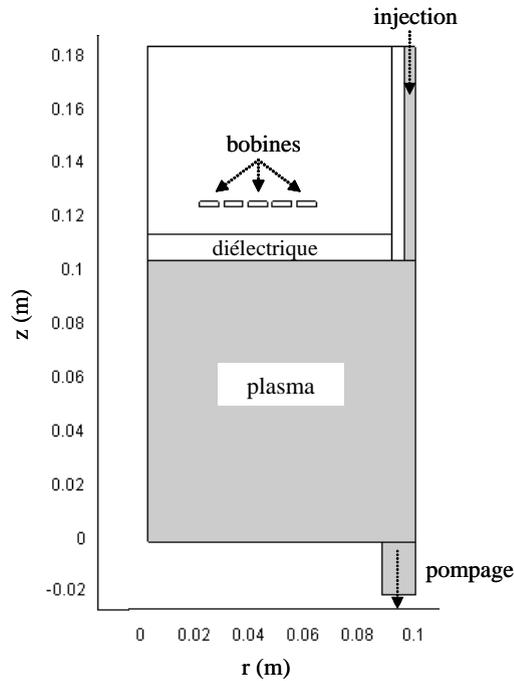


FIGURE 6.3 – Modélisation du réacteur ICP pour la simulation fluide (2D, axisymétrique).

de détecter les électrons photodétachés. L'énergie des photons émis par le laser (4.65 eV) est suffisante pour photodétacher l'ion négatif majoritaire  $Cl^-$  dont l'affinité électronique vaut 3.6 eV [Rosenstock 77]. Notons qu'à cette énergie, l'ion  $Cl_2^-$  est également détecté puisque l'énergie nécessaire à son photodétachement est de 2.5 eV.

- Enfin, la **densité de chlore atomique** est mesurée par fluorescence induite par laser (LIF) à deux photons [Marro 08]. Les deux photons sont générés à 233.3 nm par un système laser accordable (constitué d'un laser à colorant pompé par un laser Nd :Yag) capable de produire des impulsions de 3 mJ pendant une durée de 10 ns. Le faisceau laser est focalisé par une lentille en quartz au centre du plasma, à environ 3 cm au-dessus de l'électrode inférieure. Le signal de LIF est détecté par une caméra CCD ; un filtre optique d'interférence est utilisé pour éliminer l'émission du plasma. Afin d'obtenir la densité absolue des atomes de chlore, les mesures de LIF sont calibrées à partir de mesures identiques réalisées dans le gaz  $CCl_4$ . Le système d'excitation et de détection peut être calibré de la sorte car la densité d'atomes de chlore produite par photodissociation d'un nombre donné de molécules  $CCl_4$  est connue [Ono 92]. En effet, la molécule  $CCl_4$  est caractérisée par une large section efficace de photodissociation dans l'ultraviolet et a un taux de production de  $CCl_3$  proche de l'unité pour des longueurs d'onde supérieures à 230 nm [Okabe 78].

### 6.3.2 Modélisation de la décharge

Le réacteur ICP a été modélisé de façon à reproduire la géométrie et les dimensions du système réel dans lequel ont été faites les mesures expérimentales. La version modélisée du réacteur est présentée dans la figure 6.3. Il s'agit d'une enceinte parfaitement axisymétrique de rayon 200 mm et de hauteur 100 mm. Les parois en acier inoxydable sont supposées à la masse et maintenues à température ambiante. Le gaz est injecté et pompé au niveau des régions annulaires supérieure et inférieure de la chambre. Nous simulons des décharges pour des pressions comprises entre 5 et 30 mTorr, des puissances absorbées comprises entre 70 et 300 W, et des concentrations de chlore variant de 0 à 100%.

#### Conditions aux limites

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'expression du flux ionique atteignant les parois varie en fonction de l'électronégativité du plasma. Ainsi, il est important de connaître la fraction d'ions négatifs contenue dans la décharge afin de décider quelle est la meilleure condition aux limites à utiliser. En présence d'ions négatifs, le plasma est stratifié en un coeur électronégatif et des bords électropositifs. Cette stratification a lieu car le champ ambipolaire requis pour confiner les électrons mobiles pousse les ions négatifs vers le centre de la décharge. Les électrons, en équilibre avec le champ, ont une densité quasiment uniforme au centre et forment un plasma électropositif près des parois : le flux d'ions positifs à l'entrée de la gaine doit alors être égal au flux de Bohm (6.28). En revanche, lorsque l'électronégativité du plasma devient importante (typiquement supérieure à 2-3), les ions négatifs tendent à remplir la totalité du volume de la décharge et la condition de vitesse ionique aux bords doit être modifiée afin de respecter le critère de Bohm électronégatif (cf. chapitre 1). La figure 6.4 présente les profils radiaux des densités  $n_e$ ,  $n_+$  et  $n_-$  calculés au centre de la décharge avec les deux conditions aux limites :

$$a) \quad u_B^+ = \left( \frac{k_b T_e}{m_{i+}} \right)^{1/2} \quad b) \quad u_B^- = \left( \frac{k_b T_-}{m_{i+}} \right)^{1/2} \quad (6.37)$$

Elle montre dans quelle mesure la condition aux limites choisie pour décrire la vitesse des ions positifs en entrée de gaine modifie la structure du plasma. On observe que le plasma électronégatif est plus étendu lorsque le flux ionique au bord respecte le critère de Bohm électronégatif. L'utilisation de l'expression électronégative  $u_B^-$  entraîne également une augmentation de la densité électronique et une diminution de la densité d'ions négatifs au centre. Les conditions de décharge simulées dans notre étude sont telles que la fraction d'ions négatifs excède rarement 2.5 ; c'est pourquoi l'expression électropositive du flux de Bohm demeure dans la plupart des cas la meilleure condition aux limites.

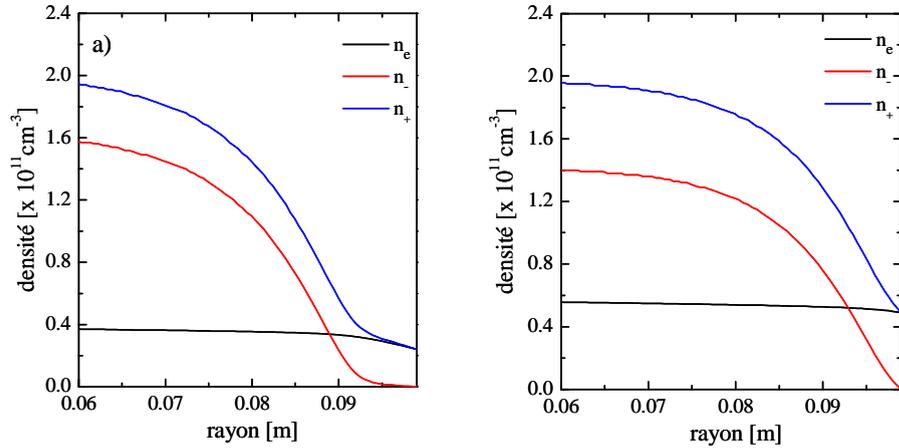


FIGURE 6.4 – Influence de la condition aux limites choisie pour décrire la vitesse ionique aux parois : a)  $u_B^+ = (k_b T_e / m_{i+})^{1/2}$  et b)  $u_B^- = (k_b T_- / m_{i+})^{1/2}$ .

### Efficacité du couplage

La fraction de puissance RF déposée dans le plasma est une autre inconnue du modèle car, dans la réalité, une partie de la puissance délivrée par le générateur est perdue dans le circuit électrique extérieur, constitué des bobines et de la boîte d'accord en impédance. En effet, les générateurs RF couramment utilisés sont conçus pour alimenter des charges adaptées de  $50 \Omega$ . L'impédance équivalente à la structure d'excitation en présence du plasma est généralement différente de cette valeur, c'est pourquoi il faut introduire une boîte d'accord entre le générateur et le plasma. L'accord des éléments réactifs variables qui constituent la boîte assure une impédance équivalente à  $50 \Omega$  pour l'ensemble du système {boîte d'accord + structure d'excitation + plasma}. Les éléments résistifs du circuit extérieur dissipent de la chaleur, la mesure de la résistance effective de la bobine et du courant la parcourant permet d'estimer expérimentalement la puissance dissipée dans le circuit extérieur. La figure 6.5 présente le pourcentage de puissance RF déposé dans le plasma pour des décharges d'argon et de chlore pur, tel que mesuré par Piejak et al [Piejak 08]. Nous constatons que le dépôt de puissance au sein du plasma est bien plus efficace en mode inductif ( $P \geq 100-200$  W) et qu'il varie avec la nature et la pression du gaz. Cette efficacité est estimée à 20-40% en mode capacitif contre 65-70% en mode inductif. Afin de pouvoir comparer les données expérimentales à nos prédictions numériques, nous avons utilisé ces mesures d'efficacité pour ajuster le paramètre d'entrée du modèle,  $P_{abs}$ , à la réalité. Ainsi, la puissance utilisée dans les simulations n'est qu'une fraction de la puissance totale délivrée par le générateur.

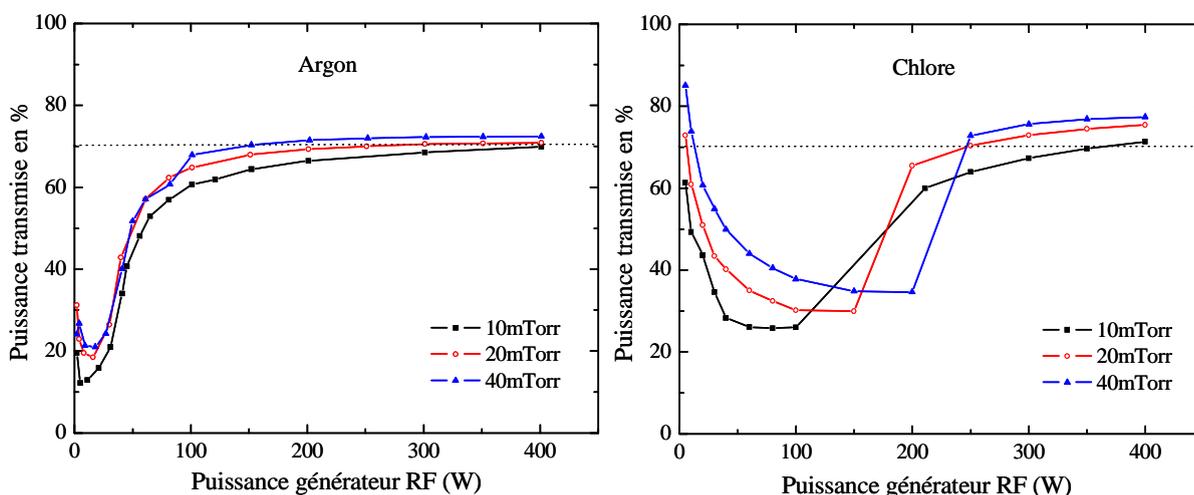


FIGURE 6.5 – Efficacité de la transmission de puissance en fonction de la chimie et de la pression du gaz (Mesures réalisées par Piejak et al. au CCP [Piejak 08]).

### 6.3.3 Discussion des résultats

#### EEDF

Nous commençons notre discussion par une analyse de la fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF). Cette fonction joue un rôle très important dans l'équilibre du plasma car elle gouverne l'ensemble des processus collisionnels inélastiques. Le modèle fluide décrit des ensembles de particules discrètes comme un continuum. Ce type de modélisation requiert la spécification (ou le calcul) de l'EEDF qui décrit ce qui se déroule statistiquement à l'échelle microscopique. La figure 6.6 présente les EEDFs mesurées dans des plasmas  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  contenant des concentrations de chlore variées. Les données expérimentales montrent que l'EEDF change avec le rapport  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ . Le plasma d'argon pur est caractérisé par une fonction maxwellienne tronquée (ou bi-maxwellienne) où nous distinguons deux températures. Lorsque la concentration en chlore augmente, l'EEDF tend vers une fonction maxwellienne pure. Ce phénomène est dû à l'augmentation du nombre de collisions inélastiques au seuil élevé dans l'argon, qui déplete l'EEDF à haute énergie. Pour une concentration en chlore de 50%, l'EEDF devient maxwellienne pour des puissances RF supérieures à 150 W. En pur chlore, ceci se produit à plus forte puissance ( $\geq 200$  W). Dans tous les cas, ces mesures montrent que l'hypothèse d'une EEDF maxwellienne dans notre modèle demeure une bonne approximation pour des plasmas  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  en mode inductif. Notons cependant qu'une telle approximation pour un plasma d'argon pur ou peu chloré pourrait entraîner une surestimation de la densité électronique, dans la mesure où la perte d'énergie causée par excitation électronique serait sous-estimée par rapport à l'ionisation.

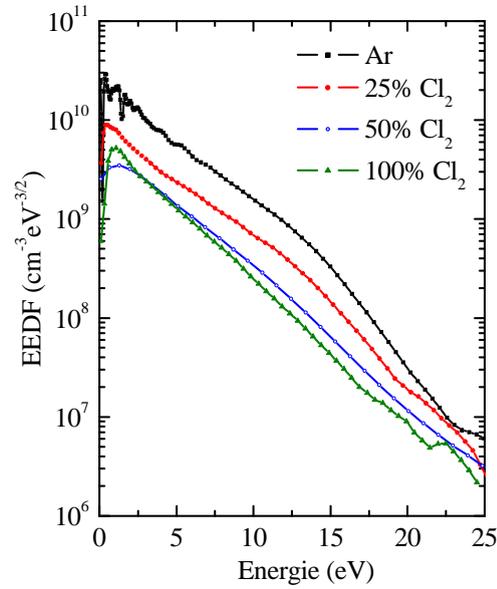


FIGURE 6.6 – EEDF de différents plasmas contenant des concentrations variées de chlore et d'argon, à 10 mTorr et 200 W (Mesures réalisées par Corr et al. au CPP [Corr 03a]).

### Influence du coefficient de recombinaison des radicaux Cl en surface

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la probabilité de recombinaison des atomes de chlore sur les parois de l'enceinte est un paramètre clé du modèle. Les surfaces étant en acier inoxydable et la fenêtre diélectrique en quartz, les coefficients  $\gamma_{Cl}$  de ces deux matériaux ont été initialement choisis à partir des prédictions du modèle phénoménologique de Kota et al [Kota 98]. Leur étude est basée sur une étude expérimentale qui montre que la probabilité de recombinaison surfacique de l'atome Cl dépend fortement de la nature chimique et de la température des parois. Lorsque la surface est saturée en chlore atomique chimisorbé, le modèle suppose que tout radical Cl incident est soit directement réfléchi (sans absorption par le matériau) soit physisorbé dans un état faiblement lié. L'atome Cl physisorbé peut quant à lui diffuser sur la surface et désorber sans s'être recombiné, ou réagir avec un autre atome Cl pour former une molécule Cl<sub>2</sub> qui désorbe. Les réactions suivantes illustrent ces différentes probabilités :



où  $\zeta$  est la probabilité de physisorption des radicaux Cl incidents,  $k_d$  et  $k_r$  les taux respectifs de désorption thermique et de recombinaison au premier ordre. En supposant que  $k_d$  et  $k_r$  suivent la loi d'Arrhénius et sont caractérisés par des facteurs pré-exponentiels

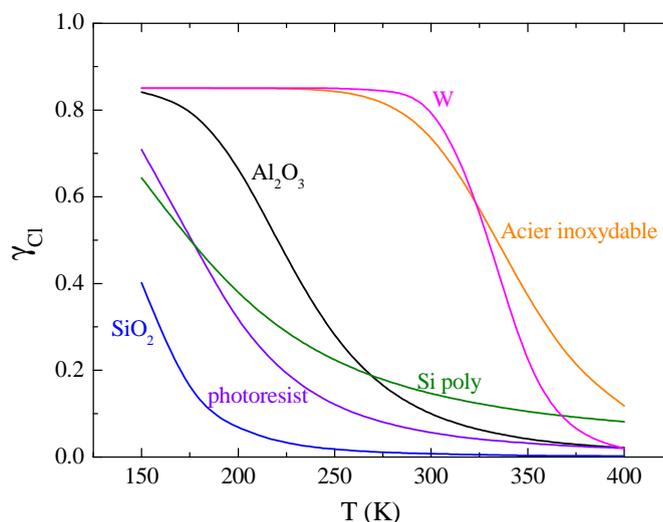


FIGURE 6.7 – Evolution du coefficient  $\gamma_{Cl}$  avec la température pour différentes surfaces, d'après le modèle phénoménologique de Kota et al [Kota 98].

$k$  et une énergie d'activation  $E$ ,

$$k_d = k_d^0 \exp\left(-\frac{E_d}{k_b T}\right) \quad k_r = k_r^0 \exp\left(-\frac{E_r}{k_b T}\right) \quad (6.41)$$

Kota et al. utilisent le modèle de cinétique surfacique développé par Weinberg et al. [Weinberg 91] et dérivent une expression pour la probabilité de recombinaison [Kota 98] :

$$\gamma_{Cl} = \frac{\zeta}{1 + \frac{k_d^0}{k_r^0}} \exp\left(-\frac{E_d - E_r}{T}\right) \quad (6.42)$$

L'ajustement du modèle phénoménologique aux mesures expérimentales du coefficient  $\gamma_{Cl}$  permet de déduire les valeurs de  $(E_d - E_r)$  et  $k_d^0/k_r^0$  pour différents matériaux [Kota 98]. La figure 6.7 présente l'évolution de  $\gamma_{Cl}$  en fonction de la température pour différentes surfaces : silicium cristallin, quartz, aluminium anodisé, acier inoxydable, tungstène, etc. Afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la simulation, nous avons fait varier la valeur de  $\gamma_{Cl}$  dans différentes conditions de puissance et pression. Nous avons constaté que ce paramètre modifiait fortement les caractéristiques du plasma, et plus particulièrement les densités des espèces neutres.

La figure 6.8a montre l'évolution de la densité de chlore atomique en fonction de la pression, au centre d'un plasma de chlore pur à 400 W. Les points représentent les mesures expérimentales, les courbes les prédictions numériques pour différentes valeurs du coefficient de recombinaison  $\gamma_{Cl}$ . En mode inductif, nous observons que la densité  $n_{Cl}$  augmente avec la pression, atteignant  $7.21 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  à 70 mTorr. Les résultats de simulation montrent que la probabilité de recombinaison surfacique des radicaux Cl doit être comprise entre 0.05 et 0.01 pour correspondre quantitativement aux données expérimentales.

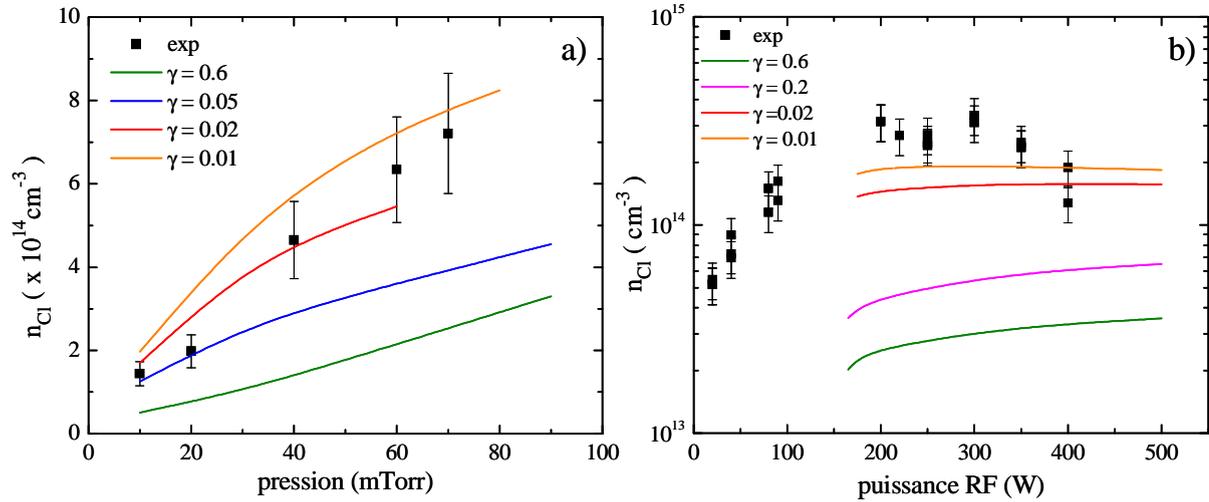


FIGURE 6.8 – a) Evolution de la densité de chlore atomique avec la pression, au centre d'un plasma de chlore pur à 400 W. b) Evolution de la densité de chlore atomique avec la puissance RF, au centre d'un plasma de chlore pur à 10 mTorr. Les points représentent les valeurs expérimentales tandis que les courbes représentent les prédictions numériques pour différentes valeurs du coefficient de recombinaison  $\gamma_{Cl}$ .

tales. Bien que les barres d'erreurs sur les mesures soient importantes, cette figure suggère également que le coefficient  $\gamma_{Cl}$  décroît avec la pression. Notons que l'idée que le coefficient de recombinaison surfacique puisse décroître avec la pression a déjà été suggérée dans l'oxygène [Gomez 02, Hsu 06]. L'accord quantitatif entre simulation et expérience est obtenu pour des valeurs de  $\gamma$  bien plus faibles que la valeur théorique ( $\gamma_T = 0.6$  pour l'acier inoxydable à 300 K). Nous pensons que ce résultat est cohérent avec les contaminations de parois couramment observées dans ce type de décharges. En effet, la chambre du réacteur n'ayant pas été nettoyée durant la campagne d'expériences, le dépôt de films sur les surfaces métalliques de l'enceinte pourrait avoir causé une modification de la probabilité de recombinaison des radicaux Cl. La modification éventuelle de la nature chimique des parois en post-décharge n'a pas été analysée. Néanmoins, Cunge et al [Cunge 07] ont récemment montré que le taux de dissociation d'un plasma inductif chloré varie avec la nature du revêtement des parois du réacteur dans lequel il se trouve. Ils ont mesuré, pour des conditions de décharge identiques, des coefficients  $\gamma$  fluctuant de 0.005 pour un revêtement en  $SiOCl$  à 0.3 pour des surfaces recouvertes de films AlF, CCl ou TiOCl [Cunge 07]. Nous pouvons également nous interroger sur le rôle joué par la température des parois du réacteur. En effet, les courbes de la figure 6.7 montrent que la recombinaison des espèces neutres décroît rapidement avec la température surfacique, surtout lorsque celle-ci dépasse 300 K [Kota 98]. Nous ignorons quelle était la température des parois de l'enceinte pendant les mesures mais celles-ci pourraient avoir été chauffées au cours de la décharge.

La figure 6.8b illustre l'évolution de la densité de chlore atomique en fonction de la puis-

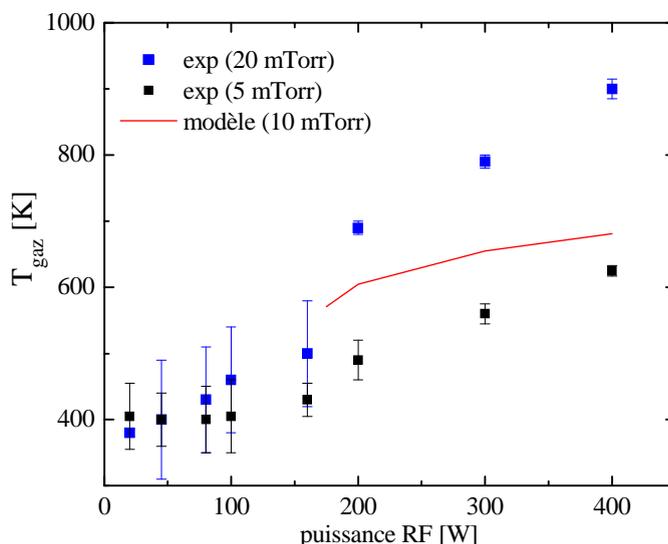


FIGURE 6.9 – Evolution de la température du gaz avec la puissance au centre d’un plasma de chlore pur. Les points représentent les valeurs expérimentales mesurées par Marro et al. à 5 mTorr et 20 mTorr [Marro 08], tandis que la courbe rouge représente les prédictions numériques à 10 mTorr.

sance RF, au centre d’un plasma de chlore pur à 10 mTorr. La densité  $n_{Cl}$  mesurée présente un plateau autour de  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  entre 200 et 300 W puis décroît légèrement à plus forte puissance [Marro 08]. Nous constatons que dans le modèle, la densité de chlore atomique sature à partir de 250 W et devient quasi-indépendante de la puissance ensuite, le même type d’évolution ayant été observé dans d’autres expériences [Fuller 01, Hebner 98]. La décroissance ou la stagnation de  $n_{Cl}$  à haute puissance sont le résultat d’une compétition entre dissociation du plasma par impact électronique ( $e + Cl_2 \rightarrow 2Cl + e$ ) et diminution de la densité totale des neutres due au chauffage du gaz. En effet, le chauffage du gaz est inclus dans la simulation, et comme le montre la figure 6.9, la température des neutres calculée par le modèle augmente de 570 K à 680 K entre 175 W et 400 W. Les points représentés sur le graphique illustrent les températures mesurées par Marro et al. à 5 mTorr et 20 mTorr [Marro 08]. Nous constatons que les prédictions numériques à 10 mTorr se situent entre les données expérimentales mais montrent une augmentation moins importante de la température du gaz à haute puissance. En ce qui concerne le coefficient de recombinaison des radicaux Cl, la figure 6.8b indique que les tendances prédites par le modèle sont en accord avec les mesures pour  $\gamma = 0.01$ .

Les résultats présentés dans les figures 6.8a et 6.8b montrent que le taux de dissociation du gaz dépend fortement de la probabilité de recombinaison  $\gamma_{Cl}$ . Ce coefficient influe également sur les paramètres plasma ( $n_e, n_+, n_-$ ), bien que de manière moins importante. Simulation et expérience concordent quantitativement pour de faibles valeurs de  $\gamma$ , c’est pourquoi nous avons décidé de fixer  $\gamma = 0.02$  dans le reste de nos simulations.

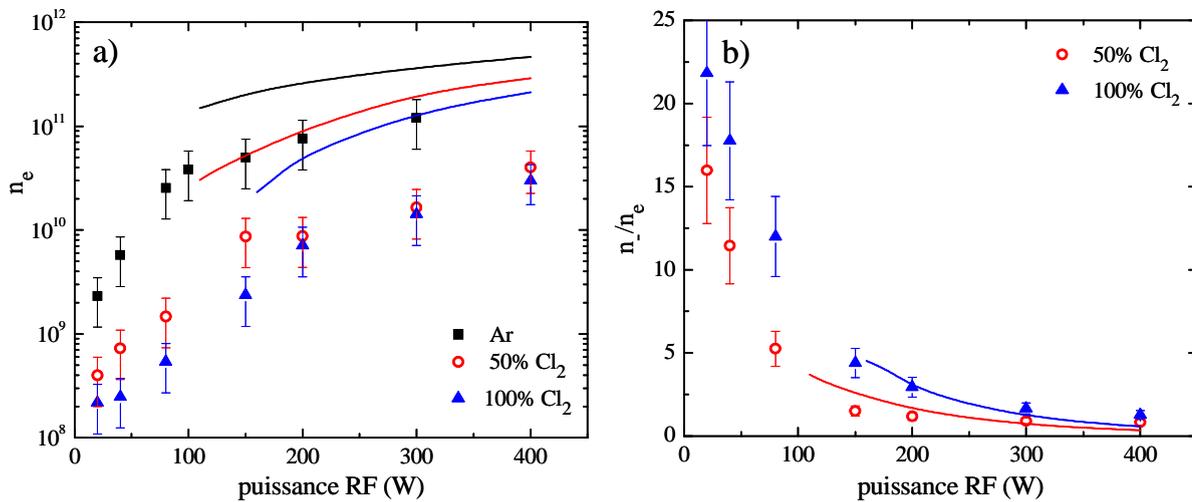


FIGURE 6.10 – Evolution de a) la densité électronique et b) l'électronégativité au centre du plasma en fonction de la puissance RF, à 10 mTorr et pour différentes concentrations en chlore. Les points représentent les valeurs expérimentales et les courbes correspondent aux prédictions numériques.

### Influence de la puissance RF sur les densités d'espèces chargées

La figure 6.10a présente l'évolution de la densité électronique au centre du plasma en fonction de la puissance RF, à 10 mTorr et pour différentes concentrations en chlore. Les données expérimentales montrent que ce système ICP n'est pas caractérisé par une transition soudaine entre les modes capacitif (E) et inductif (H), transition habituellement caractérisée par un accroissement prononcé de la densité plasma et de l'intensité lumineuse. Néanmoins, le changement de régime E→H est observé pour des puissances données, variant de  $\simeq 80$  W dans un plasma d'argon pur à des valeurs plus élevées lorsque la concentration en chlore augmente. Le modèle fluide n'inclut pas de couplage capacitif. Etant donné qu'il n'existe pas d'équilibre inductif pour de faibles  $n_e$ , aucune décharge ne peut donc être simulée pour des puissances inférieures à 100-150 W. Par conséquent, les transitions de mode ne peuvent être observées avec la version actuelle du code. En mode inductif, le modèle est en accord qualitatif avec les mesures expérimentales ; néanmoins, il prédit des densités électroniques quasiment 5 fois plus grandes pour les mélanges chlorés. La concordance est meilleure dans le cas de l'argon pur, pour lequel  $n_e/n_e^{\text{exp}} \simeq 3$ . Cette surestimation peut avoir plusieurs origines.

- Tout d'abord, la **base de données des processus réactionnels** (sections efficaces et taux de réaction) qui caractérise les mélanges  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  peut sans doute être améliorée. En effet, il est possible que le lot de collisions inélastiques actuellement prises en compte dans le modèle sous-estime l'énergie perdue par les électrons dans la phase gazeuse.
- De plus, nous pensons que **l'approximation de dérive-diffusion** utilisée dans le modèle n'est probablement pas adaptée au régime de pression étudié dans ce travail. En effet, cette hypothèse suppose que le mouvement des ions est dominé par les collisions,

et que la vitesse du fluide reste inférieure à la vitesse thermique dans l'essentiel de la décharge. Pour mieux comprendre les limites de cette approximation, revenons à l'équation de conservation de l'impulsion ionique qui s'écrit, à l'état stationnaire et en l'absence d'inertie :

$$en_i \vec{E} - \vec{\nabla} p_i - n_i m_i \nu_i \vec{u}_i = 0 \quad (6.43)$$

où  $\vec{u}_i$  est la vitesse de dérive ionique et  $n_i m_i \nu_i \vec{u}_i$  la force de friction dans laquelle  $\nu_i$  représente la fréquence de collisions ions/neutres. A haute pression ( $>100$  mTorr pour une distance caractéristique  $l \sim 1-10$  cm), le libre parcours moyen des ions  $\lambda_i$  étant très petit devant  $l$ , la vitesse de dérive ionique est négligeable devant la vitesse thermique ( $u_i \ll v_{\text{thi}}$ ). La fréquence de collisions,

$$\nu_i = \frac{v_{\text{thi}}}{\lambda_i} \quad (6.44)$$

est alors constante, tout comme la mobilité ionique  $\mu_i$ . Pour des pressions intermédiaires (1-100 mTorr) comme celles utilisées dans les plasmas de gravure, la situation est plus compliquée car  $\lambda_i \lesssim l$ . Les électrons peuvent encore être considérés en équilibre de Boltzmann et l'hypothèse de quasi-neutralité reste valable au coeur du plasma. Le terme de friction dans l'équation (6.43) continue à équilibrer la force électrique et ne peut pas être négligé. Dans ce cas, en revanche, la vitesse de dérive des ions est supérieure à la vitesse thermique dans la majeure partie du plasma ( $u_i \gg v_{\text{thi}}$ ). La fréquence de collision ions/neutres est alors définie comme [Lieberman 94] :

$$\nu_i = \frac{\pi u_i}{2 \lambda_i} \quad (6.45)$$

Elle varie avec la vitesse du fluide et rend l'équation (6.43) non linéaire. Godyak, qui a obtenu une solution analytique de cette équation à une dimension, montre que cette non linéarité engendre des profils de densité plus aplatis au centre et plus abrupts près des bords, comparés aux profils en cosinus du modèle haute-pression [Godyak 86]. Cette modification de la structure du plasma accroît les pertes d'ions positifs au niveau des parois, ce qui pourrait réduire la densité plasma au centre. Dans le chapitre 7, nous développerons un modèle global dans lequel nous prendrons en compte la modification des flux de pertes calculée par Godyak dans le cas d'un plasma basse pression. Nous montrerons qu'une telle correction influe de manière significative sur les densités plasma. - Enfin, il est possible que les **mesures expérimentales** estimant la puissance effectivement absorbée par le plasma soient surestimées. De même, nous devrions probablement mentionner les difficultés qu'il y a à réaliser et à interpréter les mesures de sondes de Langmuir, tout particulièrement dans le cas de gaz moléculaires réactifs comme le chlore. En effet, les sondes de Langmuir demeurent des diagnostics intrusifs qui peuvent également affecter la mesure des paramètres plasma. Mentionnons par ailleurs que des mesures

de densités plasma réalisées au CPP par diffusion Thompson suggèrent que les mesures de sondes de Langmuir sous-estiment les densités électroniques, et ce, même dans l'argon [Graham 08].

La figure 6.10b présente l'évolution de l'électronégativité au centre du plasma en fonction de la puissance RF, à 10 mTorr et pour différentes concentrations en chlore. Quelle que soit la concentration en chlore du mélange, la décharge est plus électronégative à faible puissance qu'à forte puissance. La fraction d'ions négatifs diminue lorsque la puissance augmente, ce qui montre que le mode inductif (H) est moins électronégatif que le mode capacitif (E), comme cela a déjà été observé dans l'oxygène [Corr 03b]. Ceci est dû à l'importante dissociation du gaz à forte puissance ( $e + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl} + e$ ) et au fait que les ions négatifs ne peuvent être formés qu'à partir des molécules Cl<sub>2</sub>, par attachement ou dissociation polaire :



Nous remarquons également que l'électronégativité augmente avec la concentration en chlore. Nous observons un très bon accord, à la fois qualitatif et quantitatif, entre les prédictions numériques et les données expérimentales.

### Influence de la pression sur les densités d'espèces chargées

Dans cette section, nous étudions l'évolution de la densité électronique et de l'électronégativité en fonction de la pression, dans un plasma constitué de 50% de chlore et 50% d'argon à 200 W. La figure 6.11a illustre l'évolution de la densité électronique au centre du plasma pour des pressions comprises entre 5 et 30 mTorr. Notons que pour comparer les tendances expérimentales à la simulation, la densité d'électrons calculée par le modèle a été divisée par 3 dans la figure 6.11. La densité  $n_e$  mesurée présente un maximum à  $3.7 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$  autour de 17 mTorr. Nous constatons que la tendance prédite par la simulation est en accord avec l'expérience, bien que la position du maximum soit légèrement décalée autour de 12-13 mTorr. Une dépendance similaire a été observée expérimentalement par Khater et Overzet dans des plasmas de chlore pur [Khater 04]. Leur étude montre que les variations de densité avec la pression changent selon la position axiale à laquelle la mesure est faite. Ainsi, dans la région où la puissance est déposée (i.e. sous les bobines, près de la fenêtre diélectrique), les densités électroniques et ioniques augmentent avec la pression, puis saturent, voire même diminuent. Au contraire, près de l'électrode inférieure, les densités mesurées décroissent de manière monotone avec la pression. Le modèle fluide 2D met clairement ce phénomène en évidence. Pour le prouver, nous avons tracé dans la figure 6.11b le profil axial - le long de la hauteur  $z$  du réacteur - de la densité électronique  $n_e$  au centre pour différentes pressions. Sur ce graphique, l'électrode

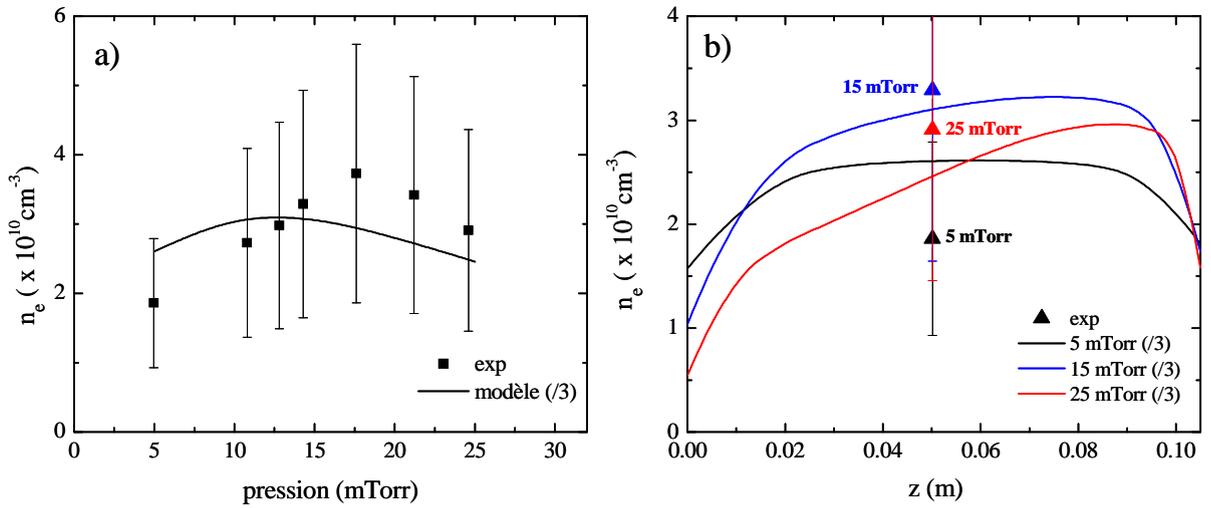


FIGURE 6.11 – a) Evolution de la densité électronique (au centre du réacteur) en fonction de la pression pour un plasma contenant 50% de chlore à 200 W. b) Profils axiaux (selon  $z$ ) de la densité électronique pour des pressions égales à 5, 15 et 25 mTorr.

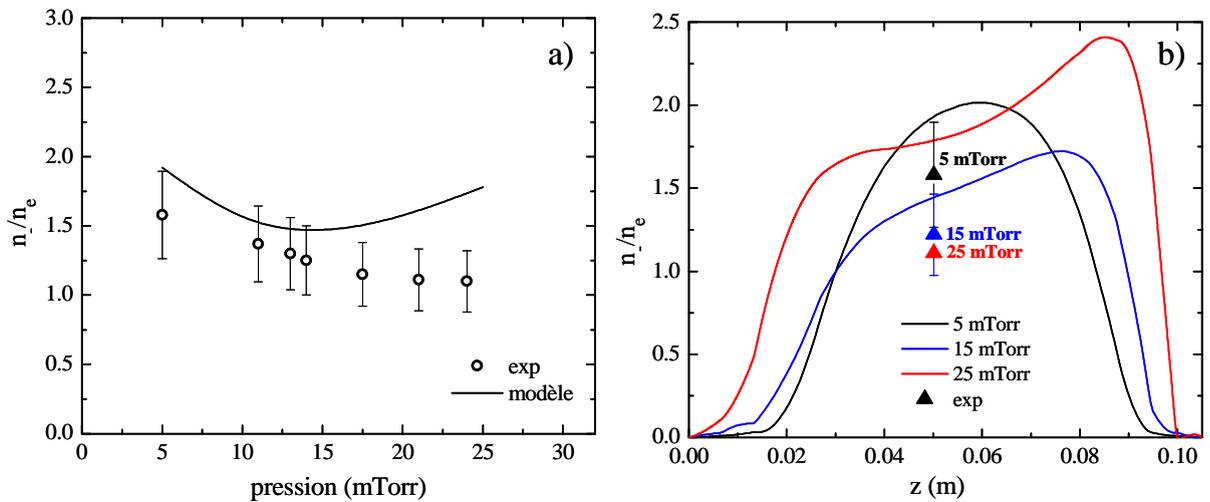


FIGURE 6.12 – a) Evolution de l'électronégativité (au centre du réacteur) en fonction de la pression pour un plasma contenant 50% de chlore à 200 W. b) Profils axiaux (selon  $z$ ) de l'électronégativité pour des pressions égales à 5, 15 et 25 mTorr.

inférieure se trouve donc au niveau de l'abscisse  $z = 0$  et les bobines au-delà de l'abscisse  $z = 0.1$ . Lorsque la pression augmente, nous observons que la distribution spatiale des particules chargées devient asymétrique. Les électrons se localisent sous la fenêtre diélectrique, à l'endroit où la majeure partie de la puissance est absorbée. Ce phénomène est dû au dépôt local de puissance et à la réduction de la longueur de relaxation de l'énergie des électrons à haute pression.

La figure 6.12a illustre l'évolution de l'électronégativité au centre du plasma pour des pressions comprises entre 5 et 30 mTorr. Les mesures expérimentales montrent une décroissance de la fraction d'ions négatifs jusqu'à  $\simeq 15$  mTorr puis une stabilisation à plus

haute pression. Nous observons un bon accord entre simulation et expérience, même si le modèle prédit une nouvelle augmentation de l'électronégativité à partir de 15 mTorr. Afin de mieux comprendre ces variations, nous avons tracé dans la figure 6.12b le profil axial de l'électronégativité  $\alpha$  au centre pour différentes pressions. Nous remarquons, là encore, l'apparition d'effets locaux causés par l'augmentation de pression. A 5 mTorr, la décharge est caractérisée par de larges pré-gaines dépeuplées d'ions négatifs. A 25 mTorr, le profil d'électronégativité présente une concavité au centre de la décharge (en  $z=0.05$ ) qui pourrait être due à une recombinaison ion/ion plus importante.

### Influence de la concentration en chlore sur les densités d'espèces chargées

La figure 6.13a montre l'évolution de la densité électronique au centre du plasma en fonction de la concentration en chlore du mélange, à 10 mTorr et 160 W. Comme attendu, les densités mesurée et calculée décroissent lorsque la concentration en chlore augmente. Ceci est dû à l'augmentation de la densité d'ions négatifs, ainsi qu'à la perte énergétique des électrons qui est plus importante dans les gaz moléculaires (cf. excitations rotationnelles, vibrationnelles, Franck-Condon). Les données expérimentales montrent que la densité électronique diminue fortement entre 0 et 20% de chlore, passant de  $7.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  en argon pur à  $1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Pour des concentrations de chlore plus importantes, la décroissance est plus graduelle. La densité calculée par le modèle a été divisée par 5 sur la figure ; néanmoins, nous constatons que la tendance numérique est similaire à la tendance expérimentale.

La figure 6.13b présente l'évolution de l'électronégativité au centre du plasma en fonction de la concentration en chlore, pour les mêmes conditions de décharge. La fraction d'ions négatifs mesurée croît de 0.3 à presque 5 entre 10% et 90% de  $\text{Cl}_2$ . L'augmentation n'est cependant pas linéaire puisqu'entre 30% et 50%, l'électronégativité mesurée passe par un plateau autour de 1.5. Une fois encore, nous observons un relativement bon accord entre simulation et expérience, même si le modèle surestime légèrement les valeurs de l'électronégativité entre 30% et 70%. Mentionnons toutefois que dans cette partie de l'étude, nous ne connaissons pas précisément la fraction de puissance RF absorbée par le plasma, qui est pourtant notre paramètre d'entrée dans la simulation. En effet, l'efficacité de la transmission de puissance n'a été mesurée que pour des plasmas de chlore et d'argon pur, et non pour des concentrations intermédiaires (figure 6.5). En mode inductif pur, ce détail n'aurait pas posé de problème car l'efficacité de transmission est d'environ 70%, quelle que soit la chimie du plasma. En revanche, à 160 W, la décharge de chlore pur sort tout juste de la région de transition E-H, ce qui rend l'estimation de  $P_{\text{abs}}$  plus difficile pour les concentrations intermédiaires.

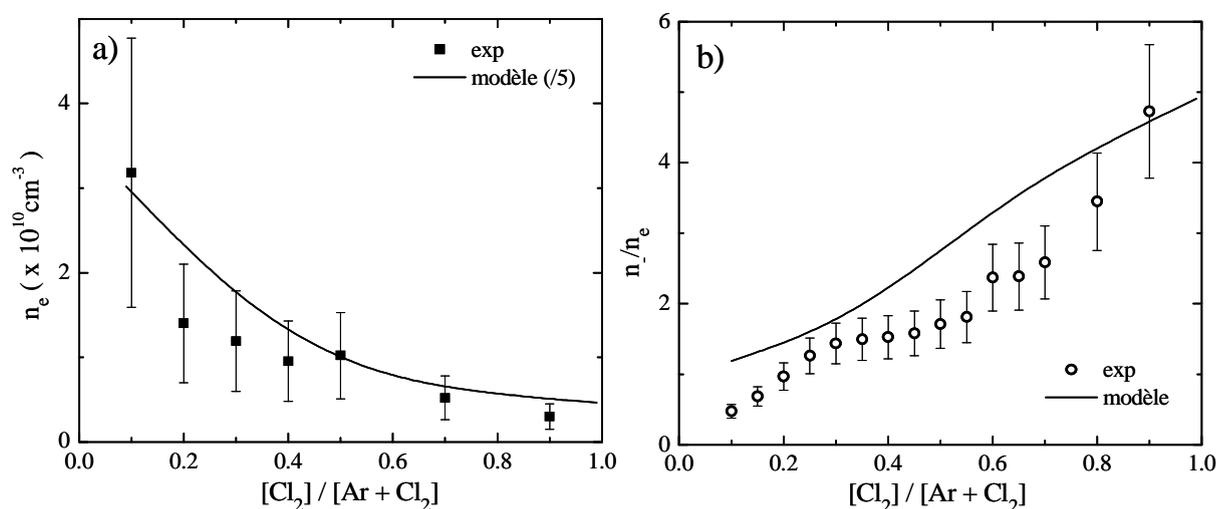


FIGURE 6.13 – a) Evolution de a) la densité électronique et b) l'électronégativité au centre du plasma en fonction de la concentration en chlore, à 10 mTorr et 160 W.

### 6.3.4 Conclusions et perspectives

Dans cette section, nous avons étudié une décharge plasma inductive en mélange  $Cl_2/Ar$  et avons comparé les prédictions de nos simulations fluides 2D à un ensemble de données expérimentales, obtenues dans un réacteur de même géométrie et de mêmes dimensions. La densité électronique, l'électronégativité du plasma et la densité de chlore atomique ont été analysées pour différentes conditions de puissance, de pression et de concentration en chlore. La confrontation modèle/expérience met en évidence plusieurs résultats.

- Le coefficient de recombinaison surfacique des radicaux  $Cl$  ( $\gamma$ ) est un paramètre clé du modèle et il influe grandement sur le taux de dissociation du plasma. Le meilleur accord entre simulation et expérience est obtenu pour  $\gamma = 0.02$ , une valeur très inférieure au coefficient prédit pour l'acier inoxydable ( $\gamma = 0.6$ ). Cette constatation est cohérente avec les contaminations de parois classiquement observées dans ce type de décharges.
- Le modèle capture l'ensemble des tendances mises en évidence expérimentalement. L'électronégativité du plasma et les taux de dissociation du gaz sont prédits de manière qualitative et quantitative.
- Les densités de particules chargées sont systématiquement surestimées d'un facteur 3-5 par le modèle. Ce désaccord quantitatif peut avoir plusieurs origines. Il est possible que le terme de perte énergétique des électrons soit sous-estimé par la base de données réactionnelles, ou que l'approximation de dérive-diffusion ne soit pas adaptée au régime de pression étudié. En outre, nous pouvons également supposer que les mesures de sonde de Langmuir sous-estiment les densités de particules chargées.

Par la suite, nous souhaiterions intégrer le couplage capacitif au modèle afin de pouvoir

simuler les changements de mode  $E \rightarrow H$ . Une fois le couplage capacitif ajouté, nous pourrions également travailler sur des simulations résolues en temps et nous intéresser aux instabilités temporelles associées à la transition  $E \rightarrow H$ . Nous y reviendrons plus en détails dans le chapitre 7.

La série de comparaisons réalisées nous permet de connaître les points forts et les limites de notre modèle bi-dimensionnel. Ce travail ayant été effectué, nous pouvons désormais modéliser le réacteur de gravure STS Multiplex de Thalès. Ce réacteur industriel ne pouvant pas être équipé de diagnostics expérimentaux, nous développons dans la section suivante un modèle de la décharge en mélange  $Cl_2/Ar$ , capable de fournir des informations sur la structure du plasma au centre de la décharge, ainsi que sur les flux d'espèces neutres et chargées au niveau du substrat.

## 6.4 Etude B : Modélisation d'une décharge au sein du réacteur de gravure industriel STS multiplex de Thalès

La difficulté de cette étude vient du fait qu'aucune mesure ne peut être réalisée dans le réacteur STS de Thalès. En effet, ce réacteur étant conçu pour réaliser des gravures industrielles, il ne possède ni hublot ni ouverture permettant l'insertion de sondes expérimentales ou le passage d'un faisceau laser. Par conséquent, les résultats numériques présentés dans cette section n'ont pas pu être validés expérimentalement. Au vu de l'étude précédente, nous pensons que les tendances prédites par la simulation sont correctes mais que les densités de particules chargées sont encore surestimées.

### 6.4.1 Description et modélisation du réacteur

Nous modélisons le réacteur de gravure industriel STS multiplex de Thalès, en respectant sa géométrie, ses dimensions et les caractéristiques des matériaux qui le composent. Les figures 6.14 et 6.15 présentent respectivement le schéma du réacteur STS multiplex de Thalès et sa version modélisée pour la simulation fluide 2D. Le système est considéré comme cylindrique et parfaitement axisymétrique. Il est caractérisé par une chambre plasma de 25 cm de hauteur et 35 cm de diamètre. La hauteur de procédé (située sous les bobines) est d'environ 13 cm. Les parois intérieures sont constituées d'alumine. Cet alliage est un oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) couramment utilisé dans les réacteurs de gravure car il est chimiquement inerte et électriquement isolant. Dans le modèle, les surfaces sont donc supposées à la masse et à température ambiante ( $\simeq 40^\circ C$ ). Elles sont caractérisées par une constante diélectrique  $K=10.6$  à  $25^\circ$ . L'électrode inférieure, sur laquelle est fixé le porte-substrat polarisable et régulé en température, est modélisée de la même manière que le reste des parois. Notons que dans la réalité, le contrôle de température du substrat étant essentiel pour la stabilité et la reproductibilité des procédés, de l'hélium gazeux est maintenu sous la tranche à une pression de 10 mb pour assurer les transferts thermiques.

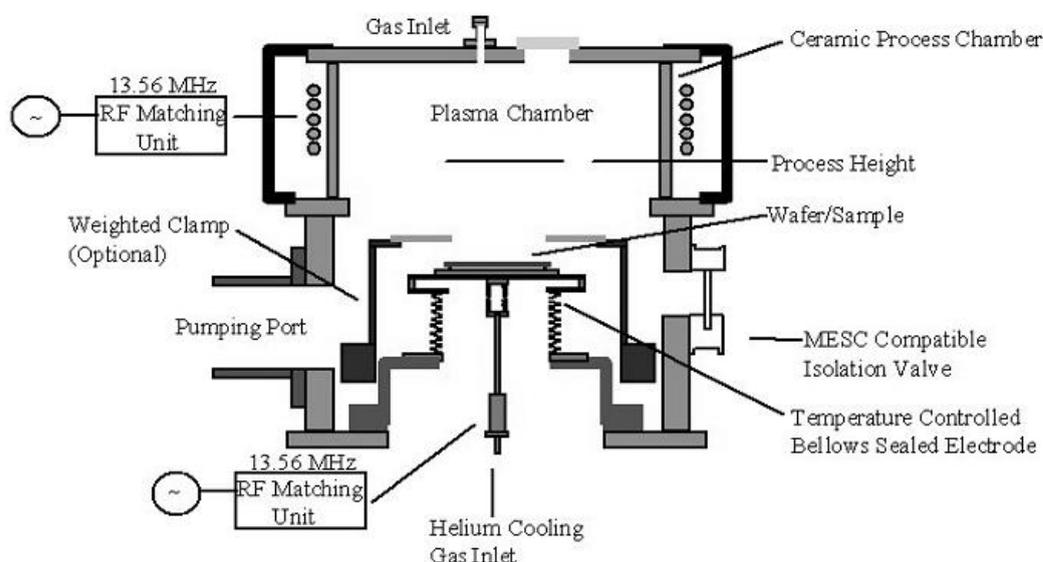


FIGURE 6.14 – Schéma du réacteur de gravure industriel STS Multiplex de Thalès.

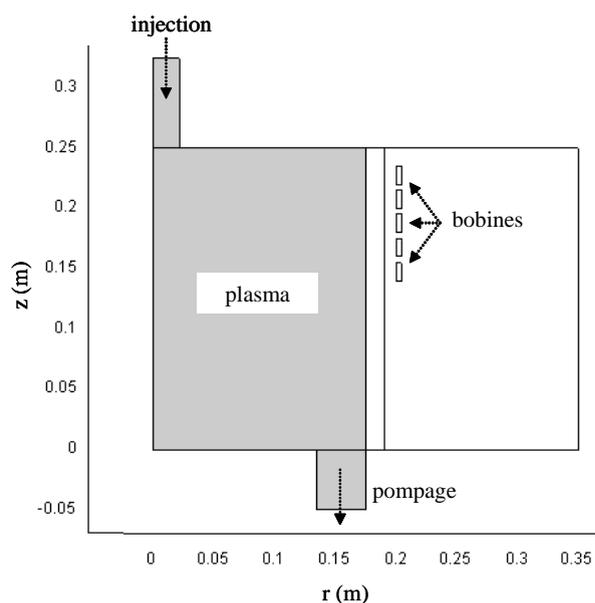


FIGURE 6.15 – Version modélisée du réacteur STS de Thalès utilisé pour la simulation fluide 2D.

Le réacteur STS de Thalès est non seulement plus grand que le réacteur ICP du CPP mais sa structure d'excitation est également différente. Dans ce cas, l'antenne n'est pas une bobine plate située au-dessus d'une fenêtre diélectrique mais une bobine hélicoïdale verticale qui s'enroule autour de la chambre du réacteur. L'injection de gaz s'effectue par un tube vertical situé au-dessus de l'enceinte tandis que le pompage a lieu au niveau de la région annulaire basse.

Comme nous l'avons vu précédemment, la fraction de puissance RF absorbée par les élec-

trons est un paramètre clé du modèle. N'ayant pas de données sur lesquelles nous appuyer pour estimer cette grandeur, nous nous sommes basés sur les estimations faites dans le réacteur ICP de QUB. Ainsi, en mode inductif, la puissance utilisée dans nos simulations correspond à  $\simeq 70\%$  de la puissance RF indiquée sur les graphiques de résultats. De même, le coefficient de recombinaison des radicaux Cl en surface a été choisi à partir du modèle phénoménologique de Kota et al [Kota 98]. En effet, la chambre du réacteur de Thalès est régulièrement nettoyée par plasma. Nous pensons donc que la valeur théorique de ce coefficient peut, dans ce cas, être un bon choix. Comme illustré dans la figure 6.7, la probabilité  $\gamma_{Cl}$  pour des parois en alumine est estimée à 0.1 à 300 K. Dans cette étude, nous simulons des décharges pour des pressions comprises entre 5 mTorr et 20 mTorr, des puissances RF comprises entre 200 W et 900 W, et des concentrations de chlore variant de 0 à 100%.

### 6.4.2 Caractéristiques de la décharge au centre du réacteur

#### Influence de la puissance et de la composition chimique du mélange

La figure 6.16 présente l'évolution des paramètres de la décharge en fonction de la puissance RF, à 5 mTorr et pour différentes concentrations en chlore. Comme précédemment, nous remarquons que la densité électronique augmente avec la puissance, ce qui conduit à une dissociation importante des molécules de  $Cl_2$  en phase gazeuse. Ainsi, comme le montre la figure 6.16c, la densité  $n_{Cl_2}$  diminue fortement avec la puissance alors que la densité  $n_{Cl}$  croît. Nous constatons cependant que la densité de chlore atomique sature à partir de 600 W et devient quasi-indépendante de la puissance ensuite. Ce phénomène déjà évoqué dans la section 6.3.3 est le résultat d'une compétition entre dissociation du plasma par impact électronique ( $e + Cl_2 \rightarrow 2Cl + e$ ) et diminution de la densité totale des neutres due au chauffage du gaz. La figure 6.16d met en évidence l'augmentation de la température des neutres et indique que celle-ci croît avec le pourcentage de chlore dans le mélange. Pour une puissance donnée, le degré de dissociation du plasma - défini comme le rapport  $[Cl]/([Cl]+[Cl_2])$  - diminue avec la concentration en chlore : à 900 W, il atteint respectivement 94% et 82% pour des plasmas initialement constitués de 20% et 80% de chlore. Les mêmes tendances ont été observées expérimentalement par Malyshev et Donnelly, lors de mesures réalisées dans un réacteur TCP de mêmes dimensions [Malyshev 00a]. Le degré de dissociation du gaz est un paramètre important dans les procédés plasma car il détermine en partie la nature des flux d'ions et de neutres atteignant les surfaces, et contrôle par là-même les vitesses et les profils de gravure.

Si nous nous intéressons à l'évolution des particules chargées, la figure 6.17 indique une augmentation de la densité d'ions négatifs à basse puissance, suivie d'une saturation voire d'une diminution dans le cas d'un plasma constitué de 20% de chlore. Cette tendance est à mettre en relation avec la baisse du nombre de molécules  $Cl_2$  observée dans la figure

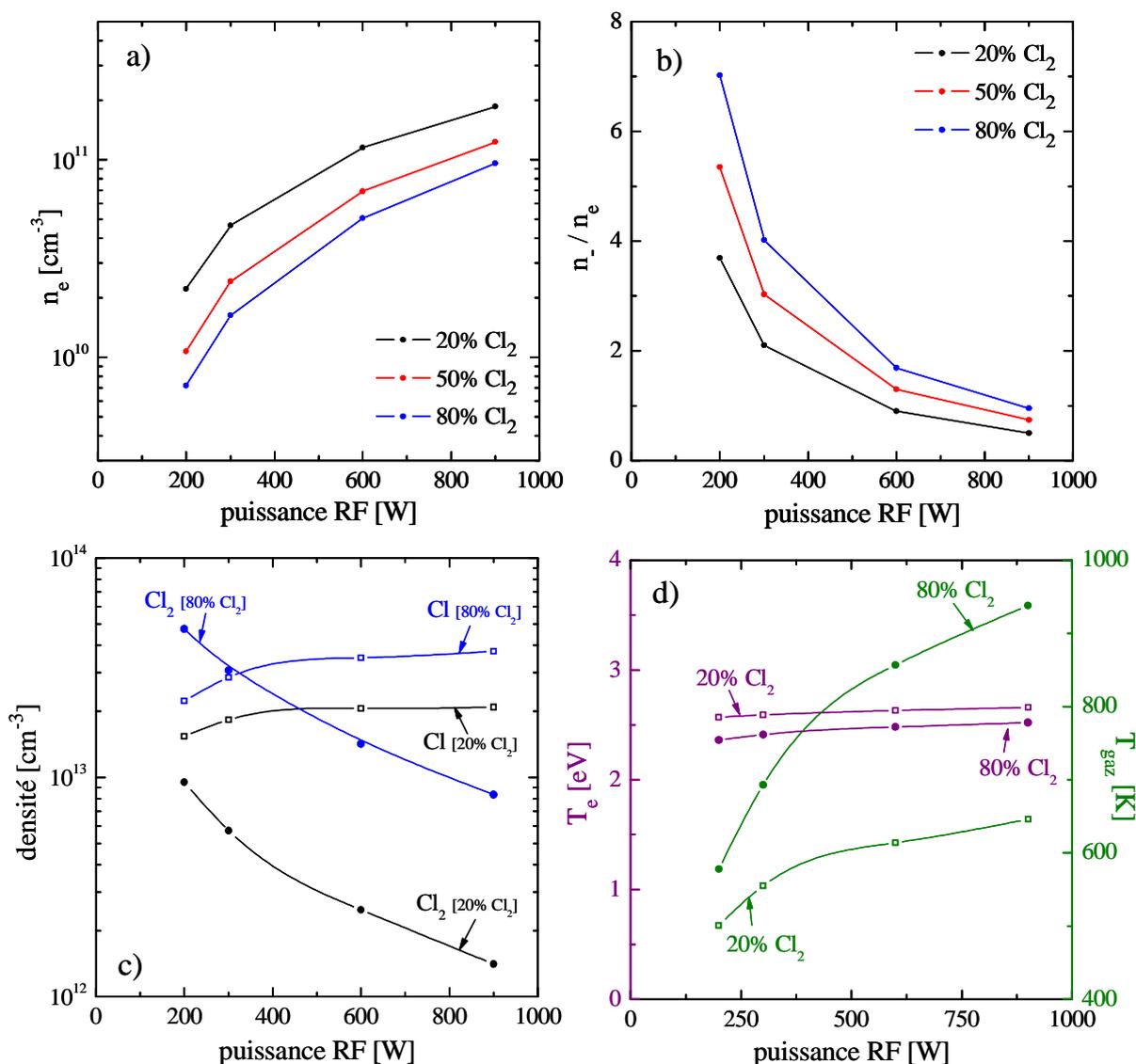


FIGURE 6.16 – Evolution des paramètres de la décharge au centre du plasma en fonction de la puissance RF, à 5 mTorr et pour différentes concentrations en chlore : a) densité électronique, b) électronégativité, c) densités des espèces neutres Cl et Cl<sub>2</sub>, d) température électronique et température du gaz.

6.16c, les molécules de Cl<sub>2</sub> participant à la formation des ions Cl<sup>-</sup> par attachement ou dissociation polaire. Comme les densités  $n_e$  et  $n_{\text{Cl}^-}$  augmentent et diminuent respectivement avec la puissance, l'électronégativité du gaz chute fortement en mode inductif. La figure 6.17 révèle également que la densité d'ions Cl<sup>+</sup> devient supérieure à celle des ions Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> dans le mode inductif (H), la transition ayant lieu à des puissances de plus en plus grandes à mesure que la concentration en chlore augmente. Notons que la domination de l'ion Cl<sup>+</sup> à haute puissance a été mise en évidence dans d'autres études expérimentales [Malyshev 00b, Fuller 01].

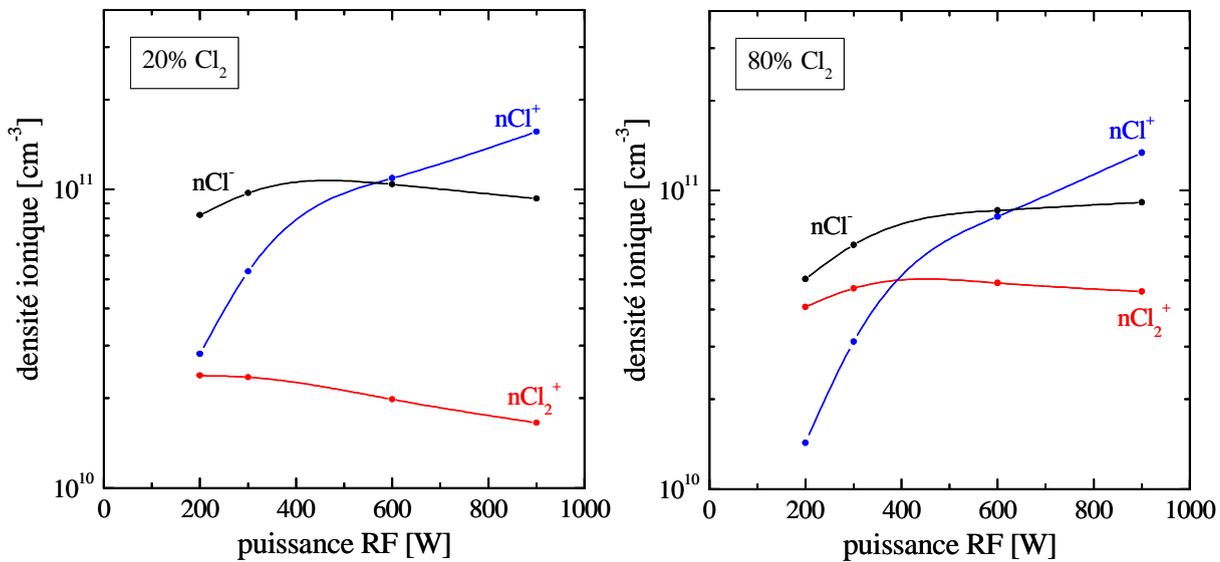


FIGURE 6.17 – Evolution des densités ioniques au centre du plasma en fonction de la puissance RF, à 5 mTorr et pour des concentrations en chlore de 20% et 80%.

### Influence de la pression

La figure 6.18 présente la répartition des électrons et des ions positifs dans le réacteur à 5 mTorr et 20 mTorr, pour une puissance de 600 W et un mélange gazeux contenant 20% de chlore. Une fois encore, nous remarquons que la distribution spatiale des particules chargées varie fortement avec la pression, laissant apparaître, à 20 mTorr, des effets locaux pouvant être préjudiciables aux procédés de gravure. A 5 mTorr, les densités d'électrons et d'ions positifs sont caractérisées par des profils en cosinus, avec une densité maximum au centre de la décharge et des gradients importants près des parois. A 20 mTorr, les particules chargées se localisent près des bobines, dans la zone où la puissance RF est principalement absorbée. De même, le régime haute pression se caractérise par de plus forts gradients de densité près des bords, que ce soit pour les électrons ou pour les ions positifs.

La pression a également une influence sur les espèces neutres. La figure 6.19 illustre la répartition spatiale des espèces neutres  $Cl$  et  $Cl_2$  pour les mêmes conditions de décharge. Nous constatons que les densités  $n_{Cl}$  et  $n_{Cl_2}$  au centre du réacteur augmentent d'un facteur  $\simeq 3-4$  entre 5 mTorr et 20 mTorr. A mesure que la pression croît, les gradients de densités près des parois de l'enceinte sont de plus en plus importants. Cet effet est probablement dû à l'augmentation de la densité totale près des surfaces, elle-même causée par la plus faible température du gaz à cet endroit. Mentionnons que les effets de déplétion de neutres font l'objet d'une autre thèse réalisée au laboratoire par Laurent Liard. En outre, les simulations montrent que les gradients de fraction massique  $\nabla\omega_{Cl}$  sont dirigés du centre de la chambre vers les parois : ils s'opposent donc aux gradients de densités  $\nabla n_{Cl}$  observés dans la figure 6.19d. Le fait que les atomes de chlore soient transportés vers

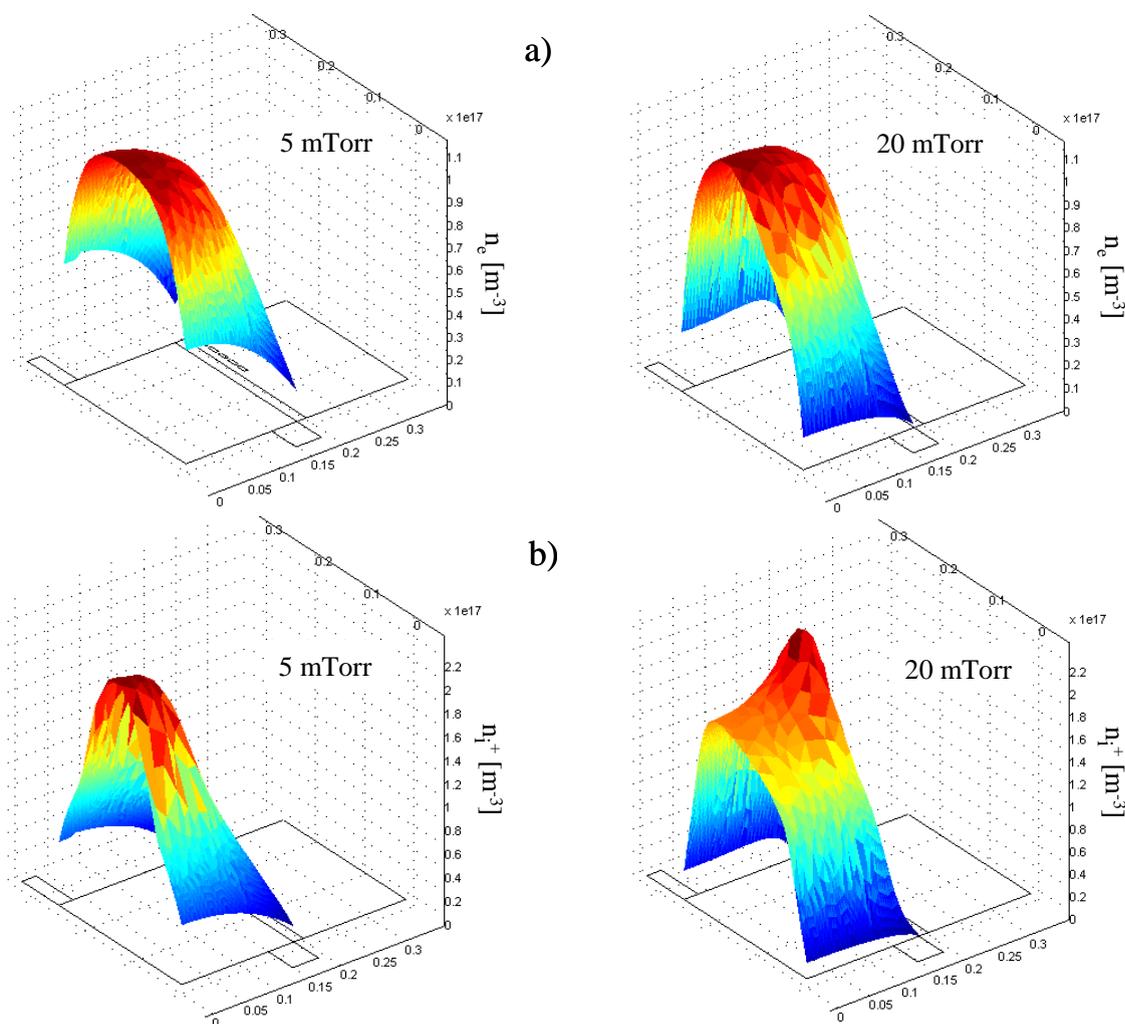


FIGURE 6.18 – Répartition de la densité a) d'électrons et b) d'ions positifs à 5 mTorr et 20 mTorr, pour une puissance de 600 W et un plasma contenant 20% de chlore.

les parois et consommés en surface suggère que ce sont les gradients de fraction massique, plutôt que les gradients de densités, qui régissent le transport des atomes de chlore.

#### 6.4.3 Etude des flux d'ions et de neutres au niveau du substrat

Dans la seconde partie de notre étude, nous nous intéressons aux variations des flux d'ions et de neutres au niveau du substrat, i.e. en  $z = 0$ . L'objectif est de pouvoir prévoir comment les paramètres de la décharge (puissance RF, pression, concentration de chlore) modifient les flux d'espèces qui interagissent avec le matériau à graver, et évaluer ainsi l'efficacité potentielle de différentes recettes de gravure. Le calcul du flux au niveau du substrat diffère selon que l'on considère les espèces chargées ou les radicaux neutres. Le flux d'ions positifs est donné par l'expression du flux de Bohm :

$$\Gamma_{i+} = n_{i+} \sqrt{\frac{eT_e}{m_i}} \quad (6.48)$$

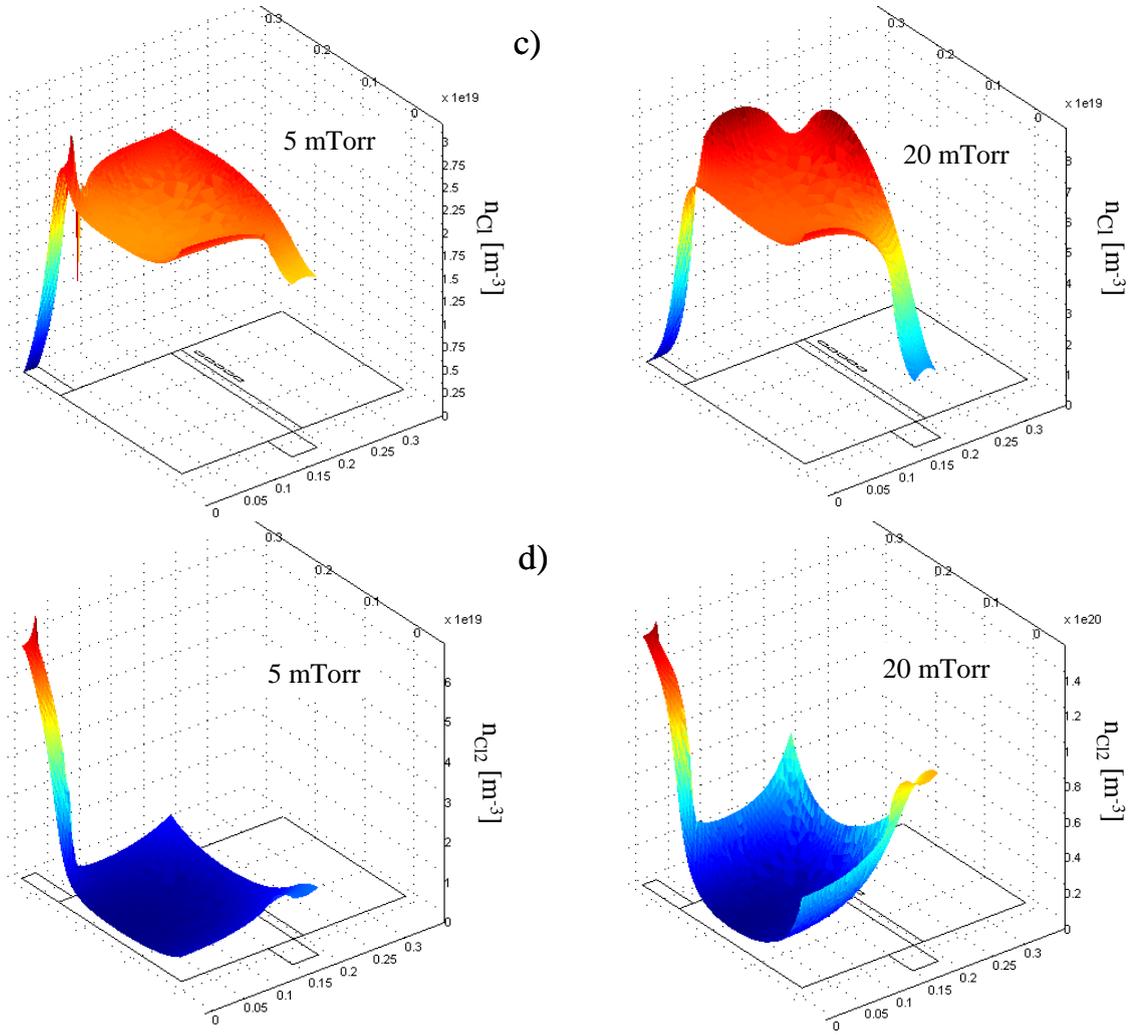


FIGURE 6.19 – Répartition de la densité c) d'atomes Cl et d) de molécules  $\text{Cl}_2$  à 5 mTorr et 20 mTorr, pour une puissance de 600 W et un plasma contenant 20% de  $\text{Cl}_2$ .

où  $n_{i+}$  est la densité de l'ion positif  $i$  au niveau de la surface, et  $\sqrt{\frac{eT_e}{m_i}}$  la vitesse de Bohm dans le cas d'une faible électronégativité. Le flux de neutres est quant à lui calculé à partir de la relation :

$$\Gamma_k = \frac{1}{4} n_k \bar{v}_k \quad (6.49)$$

où  $n_k$  et  $\bar{v}_k$  représentent respectivement la densité et la vitesse moyenne de l'espèce  $k$  au niveau du substrat. Notre code fluide ne modélise aucune réaction de gravure ou de dépôt au niveau des surfaces. Nous rappelons donc que les résultats présentés dans cette section correspondent à ceux que l'on obtiendrait dans un réacteur chargé à vide, i.e. sans échantillon à graver. Cette remarque est importante car, dans la réalité, les espèces gravées ou pulvérisées provenant du matériau traité regagnent souvent le coeur de la décharge et peuvent, si elles sont en quantité suffisante, modifier l'équilibre de la décharge.

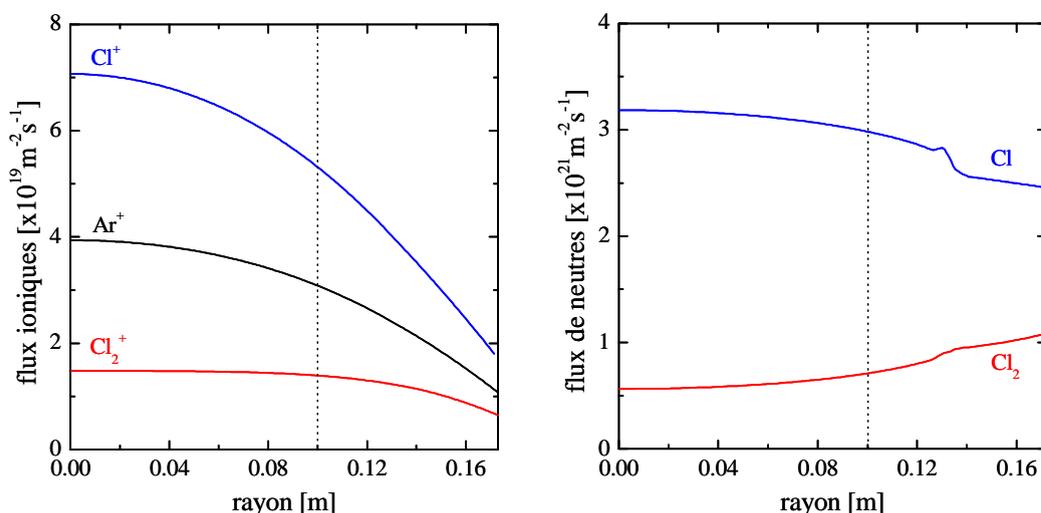


FIGURE 6.20 – Profils radiaux des flux d’ions et de neutres au niveau du substrat, à 600 W et pour un plasma contenant 20% de chlore..

### Uniformité radiale des flux

La figure 6.20 présente les profils radiaux des flux d’ions et de neutres au niveau du substrat, à 600 W et pour un plasma contenant 20% de chlore. Le centre du réacteur correspondant à l’abscisse  $r = 0$ , la figure montre la répartition des flux sur toute la largeur du réacteur. Les substrats utilisés chez Thalès mesurent généralement deux pouces, c’est pourquoi la zone de gravure n’est comprise qu’entre les abscisses  $r = 0$  et  $r = 10$  cm, comme l’indique le trait en pointillés ajouté sur la figure. Nous observons que les flux de neutres sont relativement constants le long de la zone de gravure,  $\Gamma_{\text{Cl}_2}$  et  $\Gamma_{\text{Cl}}$  ne variant que de quelques % entre  $r = 0$  et  $r = 10$  cm. La légère discontinuité observée en  $r \simeq 13$  cm correspond à la limite avec la région de pompage. En revanche, nous constatons que les variations de flux d’ions sont plus importantes. Ainsi, si  $\Gamma_{\text{Cl}_2^+}$  demeure quasiment constant,  $\Gamma_{\text{Cl}^+}$  et  $\Gamma_{\text{Ar}^+}$  diminuent de plus de 20% entre  $r = 0$  et  $r = 10$  cm. Cette modification de l’intensité des flux pourrait engendrer des problèmes d’uniformité et d’homogénéité le long de la zone de gravure.

### Influence des puissance RF, pression et concentrations en chlore

La figure 6.21 présente l’évolution des flux d’ions et de neutres au niveau du substrat en fonction de la puissance RF, à 5 mTorr et pour un plasma composé de 20% de chlore. Nous constatons que les flux d’ions  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Cl}_2^+$  augmentent avec la puissance RF. Presque égaux à 200 W, ces flux ont des valeurs très diverses à haute puissance. Le flux  $\Gamma_{\text{Cl}^+}$ , qui croît de manière quasi-linéaire, est multiplié par plus de 10 entre 200 W et 900 W. Au contraire, le flux  $\Gamma_{\text{Cl}_2^+}$  sature à partir de 600 W à cause de la baisse de densité des ions  $\text{Cl}_2^+$  en mode inductif (cf. figure 6.16c). Les flux de neutres, environ 100 fois plus importants, montrent des évolutions différentes. A l’exception de la densité de Cl qui double entre 200

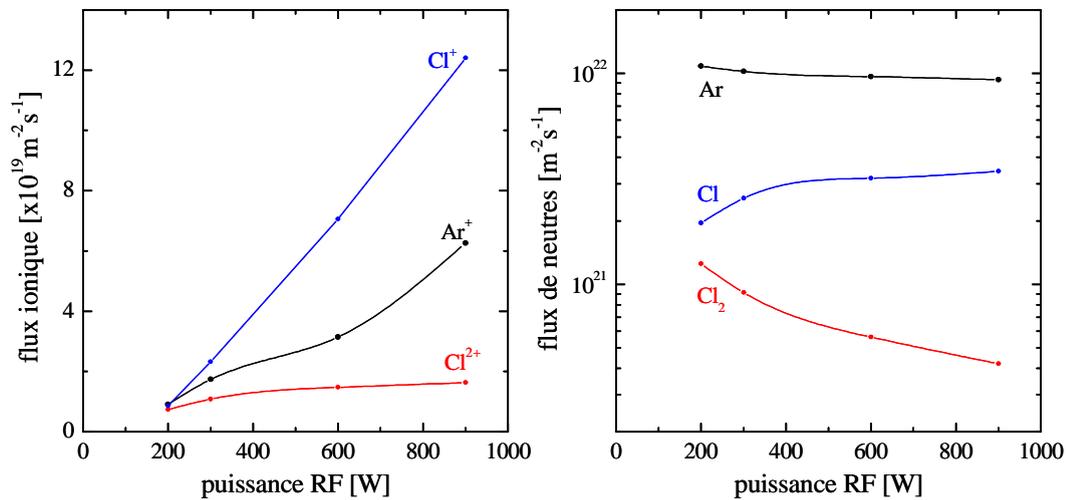


FIGURE 6.21 – Evolution des flux d'ions et de neutres au niveau du substrat en fonction de la puissance RF, à 5 mTorr et pour un mélange composé de 20% de chlore.

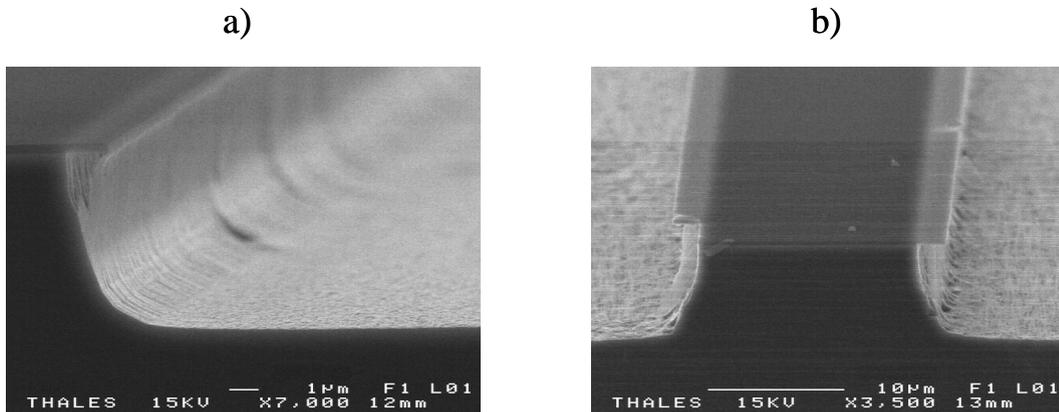


FIGURE 6.22 – Photos MEB d'une bande de GaAs gravée dans le réacteur STS Multiplex de Thalès. Gravure réalisée à 5 mTorr dans un plasma composé de 20% de chlore et 80% d'argon, pour des puissances RF de a) 300 W et b) 900 W.

W et 900 W, les densités d'Ar et de  $Cl_2$  diminuent avec la puissance. Afin de vérifier si ces tendances sont corrélées avec la nature de la gravure dans des conditions de décharge similaires, plusieurs gravures de bandes de GaAs ont été réalisées dans le réacteur STS Multiplex de Thalès. La figure 6.22 présente les photos MEB de deux de ces bandes de GaAs, gravées à 5 mTorr dans un plasma composé de 20% de chlore, pour des puissances RF de 300 W et 900 W. La couche supérieure non gravée est un masque de silice ( $SiO_2$ ) d'une épaisseur initiale de 500 nm, qui permet de protéger le plot que l'on ne souhaite pas graver. A 300 W, nous observons un procédé plutôt chimique, caractérisé par une vitesse de gravure de  $1.3 \mu\text{m}/\text{min}$ . La sous-gravure du masque de  $SiO_2$  révèle le caractère isotrope de l'attaque du matériau par les radicaux Cl du plasma. Nous constatons que les flancs sont relativement lisses et que le masque n'est pas érodé. A 900 W, l'augmentation de la

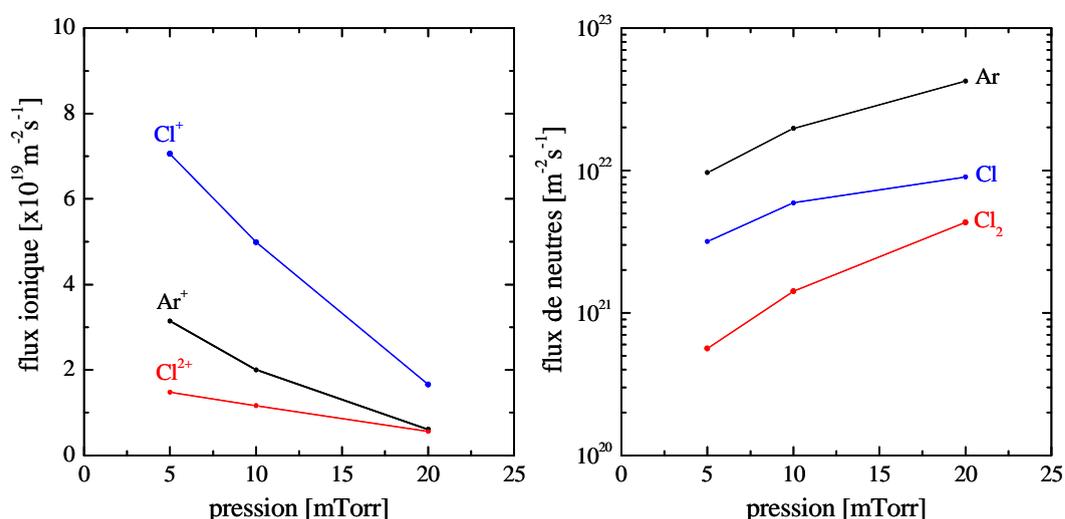


FIGURE 6.23 – Evolution des flux d’ions et de neutres en fonction de la pression au niveau du substrat ( $z=0$ ), à 600 W et dans un plasma (20% $\text{Cl}_2$ /80%Ar).

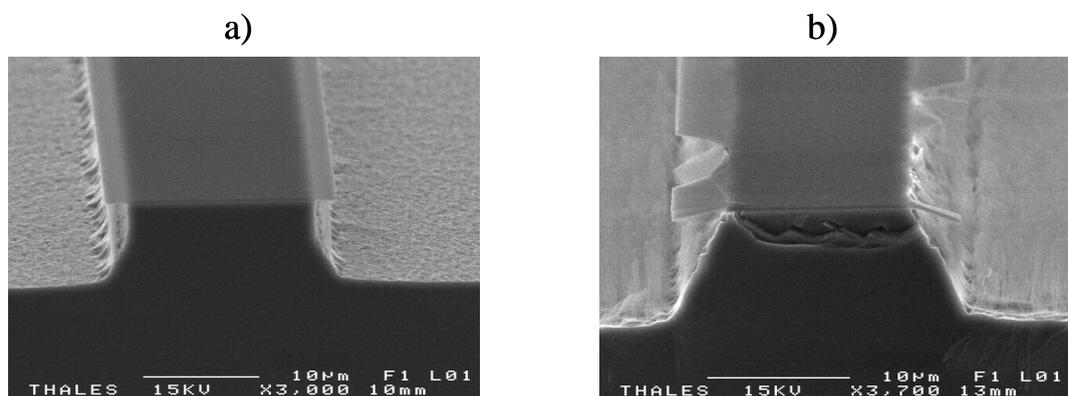


FIGURE 6.24 – Photos MEB d’une bande de GaAs gravée dans le réacteur STS Multiplex de Thalès. Gravure réalisée dans un plasma composé de 20% de chlore à 600 W, pour des pressions de a) 5 mTorr et b) 20 mTorr.

vitesse de gravure ( $1.46 \mu\text{m}/\text{min}$ ) semble corrélée à l’augmentation du flux des radicaux Cl montrée par la simulation. En effet, la figure 6.21 indique que les flux  $\Gamma_{\text{Cl}^+}$  et  $\Gamma_{\text{Cl}}$  sont respectivement multipliés par 4.8 et 1.2 entre 300 W et 900 W. Le fait que la vitesse de gravure ne soit multipliée que par un facteur 1.1 suggère que le flux ionique ne participe pas significativement à la gravure du matériau. En revanche, la présence de stries au pied du plot et d’une certaine rugosité au fond de la tranchée indique un procédé plus mécanique à 900 W, ces détériorations étant causées par un bombardement ionique plus important. L’augmentation significative des flux ioniques avec la puissance prédite par la simulation peut sans doute être reliée à ces observations.

La figure 6.23 présente l’évolution des flux d’ions et de neutres au niveau du substrat en fonction de la pression, à 600 W et pour un plasma composé de 20% de chlore. Nous

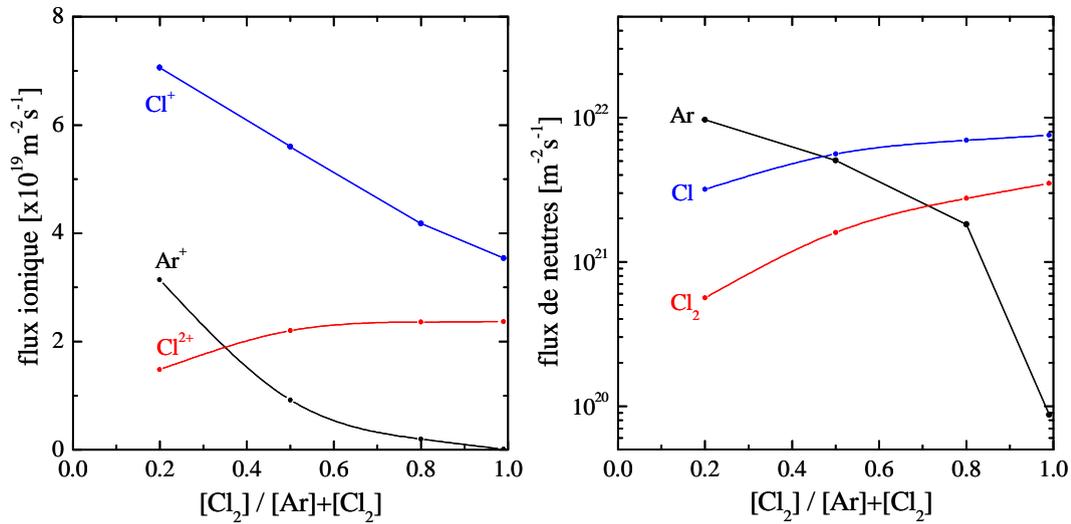


FIGURE 6.25 – Evolution des flux d'ions et de neutres au niveau du substrat en fonction de la concentration en chlore, à 5 mTorr et 600 W.

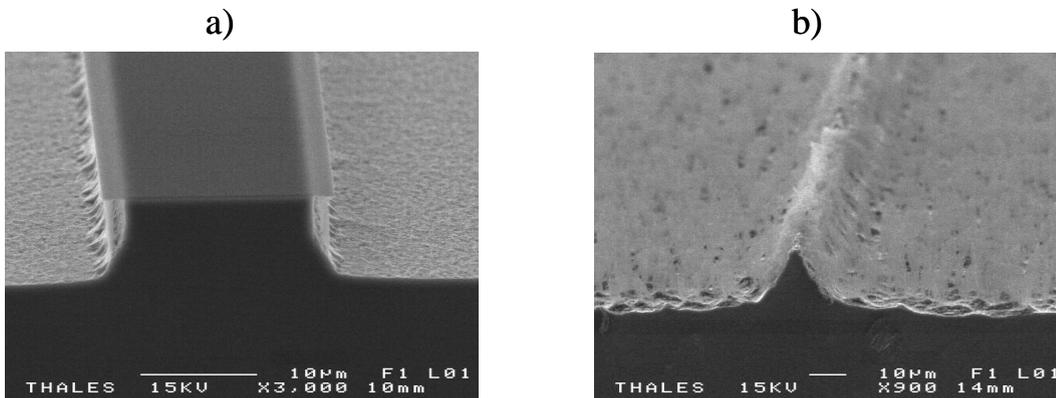


FIGURE 6.26 – Photos MEB d'une bande de GaAs gravée dans le réacteur STS Multiplex de Thalès. Gravure réalisée à 5 mTorr et 600 W, pour des concentrations en chlore de a) 20% et b) 100%.

observons une diminution importante des flux ioniques avec la pression, ces flux étant divisés par plus d'un facteur 2 entre 5 mTorr et 20 mTorr. Au contraire, les flux de neutres atteignant le substrat augmentent très fortement avec la pression. Ainsi, les flux  $\Gamma_{Cl_2}$ ,  $\Gamma_{Cl}$  et  $\Gamma_{Ar}$  sont respectivement multiplié par 7, 3 et 4 entre 5 mTorr et 20 mTorr. Ces tendances prédisent une gravure extrêmement chimique à haute pression, mise en évidence expérimentalement. La figure 6.24 présente les photos MEB de deux bandes de GaAs gravées à 600 W dans un plasma composé de 20% de chlore, pour des pressions de 5 mTorr et 20 mTorr. Les photos montrent que la vitesse de gravure augmente avec la pression, passant de 1.54  $\mu\text{m}/\text{min}$  à 1.66  $\mu\text{m}/\text{min}$  entre 5 mTorr et 20 mTorr. A basse pression, le profil de gravure de la photo a) révèle une légère sous-gravure ainsi que quelques micro-tranchées au pied du plot, caractéristiques d'un bombardement ionique

significatif. A 20 mTorr, la sous-gravure du masque de silice est énorme et le masque lui-même commence à être érodé, mettant en évidence l'attaque extrême du matériau par les radicaux chimiques du plasma.

Enfin, la figure 6.25 présente l'évolution des flux d'ions et de neutres au niveau du substrat en fonction de la concentration de chlore, à 5 mTorr et 600 W. Nous remarquons qu'à l'exception du flux d'ions  $\text{Cl}_2^+$  qui augmente légèrement, les flux ioniques décroissent avec la concentration en chlore du mélange. En revanche, les flux des neutres Cl et  $\text{Cl}_2$  augmentent de manière significative. Ils sont respectivement multipliés par 2.5 et 6 entre 20% et 99% de  $\text{Cl}_2$ . La figure 6.26 présente les photos MEB de deux bandes de GaAs gravées à 600 W et 5 mTorr dans deux plasmas contenant respectivement 20% et 100% de chlore. Les profils des photos a) et b) indiquent qu'une recette de gravure équilibrée ne doit pas contenir une trop grande concentration de chlore. En effet, lorsque le procédé devient 100% chimique, l'attaque du matériau par les radicaux du plasma est tellement prononcée qu'elle aboutit à la destruction du masque de silice et donc du motif à graver.

#### 6.4.4 Conclusion

Dans cette section, nous avons modélisé le réacteur de gravure STS Multiplex de Thalès et étudié les caractéristiques d'une décharge  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  au sein de ce réacteur.

- Au centre du réacteur, l'évolution du plasma en fonction de la puissance révèle des tendances similaires à celles obtenues précédemment. En mode inductif et à basse pression, la décharge est caractérisée par une forte dissociation du gaz, une faible électronégativité du plasma, la prépondérance de l'ion positif  $\text{Cl}^+$  et un important chauffage des neutres.
- Lorsque la pression augmente, la distribution spatiale des particules chargées change et laisse apparaître des effets locaux pouvant être préjudiciables à une gravure uniforme. Le régime haute pression se caractérise par d'importants gradients de densité près des bords, aussi bien pour les particules chargées que pour les espèces neutres.
- La série de tests préliminaires dans lesquels nous confrontons les flux calculés par le modèle aux profils de gravure obtenus dans le réacteur de Thalès montre des résultats satisfaisants. Une bonne corrélation est obtenue entre l'augmentation du flux de chlores atomiques et le caractère chimique de la gravure. De même, la présence de stries au pied du plot et d'une certaine rugosité au fond de la tranchée semblent reliées à l'augmentation du flux ionique.



## Chapitre 7

# Modèle global d'une décharge inductive chlorée

### Sommaire

---

<b>7.1 Motivations et objectif de l'étude</b> . . . . .	<b>135</b>
<b>7.2 Comparaison modèle global / modèle fluide 2D</b> . . . . .	<b>136</b>
7.2.1 Modèle global de la décharge du CPP (Belfast) . . . . .	137
7.2.2 Résultats numériques et comparaison des modèles . . . . .	143
<b>7.3 Etude des instabilités associées à la transition E-H</b> . . . . .	<b>146</b>
7.3.1 Modèle simplifié de l'instabilité (modèle L) . . . . .	147
7.3.2 Modèle complet de l'instabilité (modèle D) . . . . .	151
<b>7.4 Conclusions</b> . . . . .	<b>154</b>

---

### 7.1 Motivations et objectif de l'étude

Le modèle fluide bi-dimensionnel développé au chapitre précédent ne permet pas de décrire le fonctionnement de la décharge à basse puissance RF, mode qui est pourtant utilisé dans certains procédés de gravure. L'objectif de ce chapitre est de faire le premier pas vers une modélisation du régime basse puissance (capacitif) et d'étudier la transition vers le régime haute puissance (inductif).

Dans la plupart des décharges inductives, le courant RF circulant dans la bobine est généré par l'application d'une tension RF entre les deux extrémités de la bobine. Cette tension généralement élevée crée un champ électrostatique de type capacitif entre la bobine et les parois du réacteur qui sont à la masse. Ce champ est responsable du chauffage des électrons à basse puissance car, comme nous l'avons vu en introduction, le chauffage inductif ne peut entretenir la décharge dans ce cas. Pour des puissances RF plus importantes, la densité électronique devient assez élevée pour entraîner l'apparition de forts courants induits au sein de la décharge. Dans ce cas, le courant RF circulant dans la bobine crée une onde évanescente qui pénètre dans le plasma sur l'épaisseur de peau  $\delta = c/w_{pe}$  à basse pression

et qui est à l'origine du chauffage inductif. Ainsi, la décharge peut exister dans deux modes différents : un mode capacitif basse densité (E) et un mode inductif haute densité (H). L'augmentation du courant RF entraîne une transition E-H relativement abrupte, caractérisée par des discontinuités ou des changements de comportement des paramètres plasma [Cunge 99, Gans 05]. Cette transition peut être sujette à hystérésis, c'est à dire que les transitions  $E \rightarrow H$  et  $H \rightarrow E$  n'ont pas lieu pour les mêmes valeurs de puissance (ou de courant). Observé expérimentalement, ce phénomène a également été modélisé [Turner 99]. Lorsque la décharge est électronégative, la transition entre les modes E et H peut être instable et se manifester par de larges oscillations de relaxation qui affectent les densités des particules chargées, la température électronique ou encore le potentiel plasma [Chabert 01, Chabert 03a, Marakhtanov 03, Corr 03b, Corr 05b].

Dans le chapitre 6, nous avons étudié les caractéristiques stationnaires d'une décharge ICP en mélange  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ . Néanmoins, le couplage capacitif n'étant pas inclus dans notre code fluide 2D, nous n'avons pas pu travailler sur les transitions de mode E-H ou sur les oscillations de sources qui leur sont associées. Parce que la physique de ces phénomènes est relativement complexe, nous avons décidé de commencer par étudier ce problème à l'aide d'un modèle simplifié, sans dépendance spatiale des paramètres plasma, plus communément appelé modèle global. Couramment utilisé pour décrire la dynamique des plasmas RF, il est basé sur l'établissement des équations de bilan de masse couplées à celles de bilan de puissance et de neutralité de charge, chaque équation étant considérée sous sa forme intégrale.

Nous commençons par reprendre les comparaisons simulation 2D/expérience réalisées en collaboration avec le CPP (cf. chapitre 6). Nous les complétons avec les résultats du modèle global afin de simuler le régime capacitif (E) et de comparer les prédictions des deux modèles en régime inductif (H). Dans un second temps, nous modélisons le phénomène de transition E-H dans un plasma de chlore pur et étudions les instabilités temporelles associées à cette transition.

## 7.2 Comparaison modèle global / modèle fluide 2D

Le modèle global que nous développons dans cette section permet de simuler les deux régimes de fonctionnement d'une décharge inductive de chlore pur : le régime capacitif (E) et le régime inductif (H). Nous calculons l'évolution des différents paramètres du plasma (densité et température électronique, électronégativité, densités des ions et des espèces neutres) en fonction de la puissance et observons l'effet de la transition E-H sur ces paramètres. Lorsque cela est possible, nous confrontons les prédictions du modèle global en mode capacitif aux données expérimentales obtenues dans le réacteur du CPP [Corr 03a, Marro 06]. En mode inductif, les valeurs calculées par le modèle global sont comparées aux expériences et aux résultats du modèle fluide 2D du chapitre précédent.

### 7.2.1 Modèle global de la décharge du CPP (Belfast)

Nous considérons une décharge basse pression dans un cylindre de rayon  $R = 0.1$  m et de hauteur  $l = 0.1$  m. Les densités sont supposées uniformes. Electrons et ions négatifs sont en équilibre de Boltzmann et les températures ioniques sont considérées comme constantes. Les ions positifs sont à  $T_i = 0.05$  eV et les ions négatifs à  $T_- = 0.3$  eV [Tuszewski 96, Chabert 01]. Le modèle couple les caractéristiques du plasma à la chimie des neutres et inclut six espèces :  $e^-$ , Cl,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Cl}^-$ . Il est basé sur un système de six équations différentielles ordinaires : cinq équations de bilan des particules et une équation de bilan d'énergie pour les électrons. Les densités des électrons, des ions et des neutres, ainsi que la température électronique, sont considérées comme des variables dépendant du temps. Néanmoins, l'hypothèse de quasi-neutralité

$$n_{\text{Cl}^+} + n_{\text{Cl}_2^+} = n_e + n_- \quad (7.1)$$

est utilisée pour remplacer l'équation de conservation des particules de l'espèce  $\text{Cl}_2^+$ . Précisons que par la suite, nous utiliserons le terme  $n_-$  pour  $n_{\text{Cl}^-}$ . Ashida et Lieberman ont également investigué le comportement temporel des plasmas inductifs chlorés à l'aide d'un modèle global [Ashida 97]. Néanmoins, leur étude ne s'est pas portée sur les instabilités associées à la transition E-H car elle ne comportait pas de modèle de la puissance absorbée. La base de données réactionnelles choisie pour décrire les réactions des espèces chlorées dans le modèle global est similaire à celle que nous utilisons dans notre code fluide 2D. Les espèces ionisées sont neutralisées par recombinaison ion-ion au coeur du plasma ou par recombinaison électron-ion aux parois. Les radicaux créés par dissociation par impact électronique réagissent en phase gazeuse et en surface. Les excitations électroniques participant à la création d'espèces métastables ou résonantes sont prises en compte dans la perte d'énergie électronique, mais seules les densités d'espèces à l'état fondamental sont suivies durant la simulation. Les processus collisionnels considérés dans le modèle global sont listés dans le tableau 7.1, accompagnés de leurs constantes de réaction et de leurs énergies de seuil.

Les flux d'électrons et d'ions négatifs vers les parois dépendent du potentiel plasma  $\Phi$  et sont donnés par les relations de Boltzmann :

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n_e \bar{v}_e \exp\left(-\frac{\Phi}{T_e}\right) \quad \Gamma_- = \frac{1}{4} n_- \bar{v}_- \exp\left(-\frac{\Phi}{T_i}\right) \quad (7.2)$$

où  $\bar{v}_e = \sqrt{(8eT_e/\pi m_e)}$  et  $\bar{v}_- = \sqrt{(8eT_i/\pi m_-)}$  sont les vitesses thermiques moyennes des électrons et des ions négatifs, et  $\Phi$  le potentiel plasma (par rapport au parois). L'égalité des flux au niveau des surfaces requiert  $\Gamma_+ = \Gamma_e + \Gamma_-$ . Dans la plupart des cas cependant,  $\Phi$  est assez élevé pour que  $\Gamma_-$  puisse être négligé (les ions sont confinés au centre de la

TABLE 7.1 – Réactions volumiques prises en compte dans le modèle global

Réactions	Taux réactionnel ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ )	E(eV)	Ref
<b>Ionisation</b>			
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^+ + 2e$	$k_{i1} = 9.2 \times 10^{-14} \times \exp(-12.9/T_e)$	11.48	[Lee 95]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl} + 2e$	$k_{i2} = 3.88 \times 10^{-15} \times \exp(-15.5/T_e)$	15.5	[Lee 95]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^+ + 2e$	$k_{i3} = 10^{-6} \times (T_e/12.96)^{0.5} \times \exp(-12.96/T_e)$ $[1.419 \times 10^{-7} - 1.864 \times 10^{-8} \log(T_e/12.96)$ $-5.439 \times 10^{-8} \{\log(T_e/12.96)\}^2$ $+3.306 \times 10^{-8} \{\log(T_e/12.96)\}^3$ $-3.54 \times 10^{-9} \{\log(T_e/12.96)\}^4$ $-2.915 \times 10^{-8} \{\log(T_e/12.96)\}^5]$	12.96	[Lee 95]
<b>Attachement</b>			
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$	$k_a = 3.69 \times 10^{-16} \times \exp(-1.68/T_e + 1.457/T_e^2)$ $-0.44/T_e^3 + 0.0572/T_e^4 - 0.0026/T_e^5)$		[Lee 95]
<b>Recombinaison</b>			
$\text{Cl}^- + \text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}_2$	$k_{\text{rec1}} = 5 \times 10^{-14}$		[Rogoff 86]
$\text{Cl}^- + \text{Cl}^+ \rightarrow 2\text{Cl}$	$k_{\text{rec2}} = 5 \times 10^{-14}$		[Rogoff 86]
<b>Dissociation</b>			
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl} + e$	$k_{\text{dis}} = 3.8 \times 10^{-14} \times \exp(-3.824/T_e)$	4.00	[Lee 95]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl}^- + e$	$k_{\text{pair}} = 8.55 \times 10^{-16} \times \exp(-12.65/T_e)$	12.65	[Lee 95]
<b>Détachement</b>			
$e + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl} + 2e$	$k_{\text{det}} = 2.63 \times 10^{-14} \times \exp(-5.37/T_e)$	3.61	[Lee 95]
<b>Excitation</b>			
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(\text{b}^3\Pi_u) + e$	$k_{\text{ex1}} = -6.13 \times 10^{-16} \times \exp(2.74/T_e - 6.85/T_e^2)$ $+3.69/T_e^3 + 0.856/T_e^4 + 0.0711/T_e^5)$	3.36	[Lee 95]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(^1\Pi_u) + e$	$k_{\text{ex2}} = 3.8 \times 10^{-14} \times \exp(-3.824/T_e)$	4.43	[Lee 95]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(^1\Pi_g) + e$	$k_{\text{ex3}} = 9.74 \times 10^{-15} \times \exp(-10.71/T_e)$	6.4	[Lee 95]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(^1\Sigma_g) + e$	$k_{\text{ex4}} = 2.12 \times 10^{-15} \times \exp(-11.16/T_e)$	7	[Lee 95]
$e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(\text{Ryd}) + e$	$k_{\text{ex5}} = 4.3 \times 10^{-14} \times \exp(-12.67/T_e)$	9.50	[Christophorou 99]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}(^3\text{D}) + e$	$k_{\text{ex6}} = 1.99 \times 10^{-14} \times \exp(-10.06/T_e)$	11.65	[Lee 95]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}(^4\text{D}) + e$	$k_{\text{ex7}} = 9.24 \times 10^{-15} \times \exp(-11.15/T_e)$	12.45	[Lee 95]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}(^4\text{P}) + e$	$k_{\text{ex8}} = 1.6 \times 10^{-14} \times \exp(-10.29/T_e)$	10.85	[Lee 95]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}(^4\text{S}) + e$	$k_{\text{ex9}} = 1.27 \times 10^{-14} \times \exp(-10.97/T_e)$	9.55	[Lee 95]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}(^5\text{D}) + e$	$k_{\text{ex10}} = 5.22 \times 10^{-15} \times \exp(-11.12/T_e)$	12.75	[Lee 95]
$e + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}(^5\text{P}) + e$	$k_{\text{ex11}} = 2.79 \times 10^{-15} \times \exp(-11.06/T_e)$	12.15	[Lee 95]

décharge). Nous pouvons alors supposer que :

$$\Gamma_e \simeq \Gamma_+ = \Gamma_{\text{Cl}_2^+} + \Gamma_{\text{Cl}^+} \quad (7.3)$$

Les flux d'ions positifs  $\Gamma_{\text{Cl}_2^+}$  et  $\Gamma_{\text{Cl}^+}$  perdus en surface varient en fonction de l'électronégativité du plasma. Les décharges de chlore ne contenant qu'une faible fraction d'ions négatifs en régime inductif, les pertes de particules chargées sont donc modifiées au passage du mode E (fortement électronégatif) au mode H (quasi-électropositif). Afin d'obtenir une transition continue entre ces deux régimes, l'expression du flux d'ions positifs est dérivée à partir d'un modèle de diffusion basse pression à une dimension [Chabert 03a] :

$$\Gamma_+ = \left[ \frac{h_{l0} - h_{l\infty}}{(1 + \alpha)^{\frac{3}{4}}} + h_{l\infty} \right] n_+ u_B(T_e) \quad (7.4)$$

où  $\alpha = n_-/n_e$  et  $h_{10}$  et  $h_{1\infty}$  sont définis comme :

$$h_{1\infty} \simeq \frac{3}{2} \sqrt{\frac{T_i}{T_e}} \left[ 1 + \frac{l}{\sqrt{2\pi}\lambda_i} \right]^{-1} \quad (7.5)$$

$$h_{10} \simeq 0.86 \left[ 3 + \frac{l}{2\lambda_i} \right]^{-1/2} \quad (7.6)$$

Le terme  $u_B(T_e) = (eT_e/m_+)^{1/2}$  est la vitesse de Bohm électropositive et  $\lambda_i$  le libre parcours moyen ion-neutre. La forme du rapport de la densité ionique au bord sur la densité ionique moyenne, donné entre crochets dans l'équation (7.4), modélise la transition entre un plasma fortement électronégatif ( $\alpha \gg 1$  et  $h = h_{1\infty}$ ) et un plasma électropositif ( $\alpha \leq 1$  et  $h = h_{10}$ ).

Le flux de molécules neutres  $\text{Cl}_2$  provenant de la recombinaison surfacique des radicaux Cl est donné par les formules de Chantry [Chantry 87] :

$$\Gamma_{\text{rec,Cl}_2} = \frac{1}{4} \left( \frac{\gamma}{1 - \gamma/2} \right) \bar{v}_{\text{Cl}} \times n_{\text{Cl}} \quad (7.7)$$

où  $\gamma$ ,  $n_{\text{Cl}}$ , et  $\bar{v}_{\text{Cl}}$  sont respectivement le coefficient de recombinaison, la densité et la vitesse thermique des radicaux Cl. En nous basant sur les comparaisons simulation/expérience présentées dans le chapitre 6, nous avons choisi la même probabilité de recombinaison dans le modèle fluide 2D et le modèle global, i.e.  $\gamma = 0.02$ .

Les équations de bilan des particules pour les radicaux Cl et les molécules  $\text{Cl}_2$  sont :

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{Cl}}}{dt} = & + \left[ n_e n_{\text{Cl}_2} (k_{i_2} + k_a + 2k_{\text{dis}}) + 2n_- n_{\text{Cl}^+} k_{\text{rec}_2} + n_- n_{\text{Cl}_2^+} k_{\text{rec}_1} + n_e n_- k_{\text{det}} + \Gamma_{\text{Cl}^+} \frac{A}{V} \right] \\ & - [n_e n_{\text{Cl}} k_{i_3} + n_{\text{Cl}} (k_{\text{pump}} + k_{\text{wall}})] \end{aligned} \quad (7.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{Cl}_2}}{dt} = & + \left[ n_- n_{\text{Cl}_2^+} k_{\text{rec}_1} + \frac{q_{\text{Cl}_2}}{V} + \frac{1}{2} n_{\text{Cl}} k_{\text{wall}} + \Gamma_{\text{Cl}_2^+} \frac{A}{V} \right] \\ & - [n_e n_{\text{Cl}_2} (k_{i_1} + k_{i_2} + k_a + k_{\text{dis}} + k_{\text{pair}}) + n_{\text{Cl}_2} k_{\text{pump}}] \end{aligned} \quad (7.9)$$

où  $q_{\text{Cl}_2}$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) est le débit de gaz et  $k_{\text{pump}}$  (également en  $\text{s}^{-1}$ ) le taux de pompage des molécules  $\text{Cl}_2$ . Dans la simulation, nous fixons un débit de 30 sccm et le coefficient de pompage des atomes Cl est supposé identique à celui des molécules  $\text{Cl}_2$ . Comme nous l'avons mentionné dans l'expression (7.7), la diffusion à basse pression est telle que le taux de perte des radicaux Cl due à la recombinaison surfacique peut s'écrire :

$$k_{\text{wall}} = \frac{1}{4} \left( \frac{\gamma}{1 - \gamma/2} \right) \bar{v}_{\text{Cl}} \frac{A}{V} \quad (7.10)$$

L'équation de bilan des particules pour l'ion atomique  $\text{Cl}^+$  est :

$$\frac{dn_{\text{Cl}^+}}{dt} = + [n_e n_{\text{Cl}_2} (k_{i_2} + k_{\text{pair}}) + n_e n_{\text{Cl}} k_{i_3}] - \left[ n_- n_{\text{Cl}^+} k_{\text{rec}_2} + \Gamma_{\text{Cl}^+} \frac{A}{V} \right] \quad (7.11)$$

où  $\Gamma_{\text{Cl}^+}$  est le flux d'ions positifs atteignant les parois donné en (7.4). Le pompage des ions positifs, qui est faible devant leur taux de perte par recombinaison electron-ion aux parois, est négligé. L'équation de bilan des particules pour l'ion négatif  $\text{Cl}^-$  est :

$$\frac{dn_-}{dt} = + [n_e n_{\text{Cl}_2} (k_a + k_{\text{pair}})] - \left[ n_- n_{\text{Cl}_2^+} k_{\text{rec}_1} + n_- n_{\text{Cl}^+} k_{\text{rec}_2} + n_e n_- k_{\text{det}} \right] \quad (7.12)$$

Les ions négatifs sont créés par attachement et par dissociation polaire. Ils sont détruits par recombinaison ion-ion ou par détachement. Mentionnons qu'à basse pression et pour des électronégativité significatives, la recombinaison domine les processus de détachement. La dernière équation de bilan des particules concerne les électrons et s'écrit :

$$\frac{dn_e}{dt} = + [n_e n_{\text{Cl}_2} (k_{i_1} + k_{i_2}) + n_e n_{\text{Cl}} k_{i_3} + n_e n_- k_{\text{det}}] - \left[ n_e n_{\text{Cl}_2} k_a + \Gamma_e \frac{A}{V} \right] \quad (7.13)$$

où le flux d'électrons  $\Gamma_e$  atteignant les surfaces est défini dans la relation (7.3). Enfin, l'équation de bilan d'énergie des électrons complète le système :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{3}{2} n_e T_e \right) = P_{\text{abs}} - P_{\text{perdue}} \quad (7.14)$$

Le terme  $P_{\text{perdue}}$  représente l'énergie électronique perdue en volume et s'écrit :

$$P_{\text{perdue}} = + n_e n_{\text{Cl}_2} \left[ k_{i_1} E_{i_1} + k_{i_2} E_{i_2} + k_a E_a + k_{\text{dis}} E_{\text{dis}} + k_{\text{pair}} E_{\text{pair}} + \sum_{1 \leq j \leq 5} k_{\text{ex}_j} E_{\text{ex}_j} \right] \\ + n_e n_{\text{Cl}} \left[ k_{i_3} E_{i_3} + \sum_{6 \leq j \leq 11} k_{\text{ex}_j} E_{\text{ex}_j} \right] + n_e n_- k_{\text{det}} E_{\text{det}} + \Gamma_e \frac{A}{V} (\Phi + 2T_e) \quad (7.15)$$

Les termes proportionnels à  $n_e n_{\text{Cl}_2}$  et  $n_e n_{\text{Cl}}$  représentent les pertes énergétiques causées par les collisions electron-neutres. Le terme proportionnel à  $(\Phi + 2T_e)$  correspond à l'énergie cinétique transportée vers les surfaces par les électrons qui sortent du plasma.

Dans l'équation (7.14),  $P_{\text{abs}}$  représente la puissance volumique absorbée par les électrons et doit être modélisée en considérant à la fois le couplage capacitif et le couplage inductif. Dans leur étude des instabilités E-H en chimie Ar/SF<sub>6</sub>, Chabert et al. [Chabert 03b] représentent le circuit extérieur par un schéma électrique simplifié, comme illustré dans la figure 7.1. Si la boîte d'accord en impédance n'est pas prise en compte, l'essentiel de la dynamique du problème peut être capturé en approximant la puissance absorbée dans

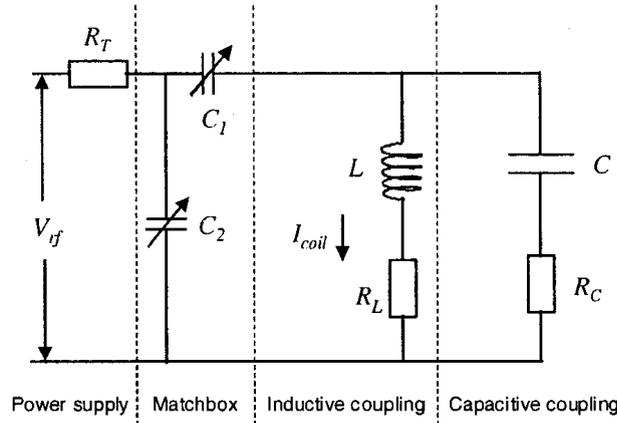


FIGURE 7.1 – Circuit électrique équivalent pris en compte dans le modèle [Chabert 03].

les deux branches par :

$$P_{abs} = \frac{1}{2V} I_{coil}^2 [(\omega^2 LC)^2 R_C(n_e) + R_L(n_e)] \quad (7.16)$$

La puissance capacitive transférée de la bobine au plasma est absorbée par les électrons durant leurs collisions avec les espèces neutres (chauffage ohmique) et leur interaction non collisionnelle avec le champ électrique des gaines oscillantes (chauffage stochastique). La résistance équivalente en régime capacitif peut donc s'écrire [Chabert 03b] :

$$R_C(n_e) = R_{ohm}(n_e) + R_{stoc}(n_e) \quad (7.17)$$

où les résistances correspondant aux chauffages ohmique et stochastique sont données par les relations

$$R_{ohm} = \frac{m_e \nu_m l_{ohm}}{n_e e^2 A_{cap}} \quad R_{stoc} = \left( \frac{V_{dc}}{T_e} \right)^{1/2} \frac{m_e \bar{v}_e}{n_e e^2 A_{cap}} \quad (7.18)$$

dans lesquelles  $\nu_m = n_g \sigma_m \bar{v}_e$  est la fréquence de collision électron-neutre (où  $\sigma_m = 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  est la section efficace de collision [Christophorou 99]),  $A_{cap} = 0.05 \text{ m}^2$  la surface effective des gaines de forte tension,  $l_{ohm} = 0.1 \text{ m}$  la hauteur effective du plasma, et  $V_{dc} \approx 0.83 |V_{rf}|$  le potentiel de gaine DC moyen. Les autres paramètres de la décharge sont répertoriés dans le tableau 7.2.

La puissance transférée au plasma par couplage inductif peut être estimée à l'aide d'un calcul électromagnétique simple. Bien que de nombreux systèmes ICP fonctionnent avec des bobines plates, les effets de géométrie finie rendent ces configurations difficiles à analyser. En géométrie cylindrique idéale ( $l \gg R$ ), des solutions exactes 1D peuvent être dérivées sur toute la gamme de densités électroniques [Lieberman 05]. La bobine génère un champ inductif ayant une composante magnétique  $\tilde{H}_z$  ainsi qu'un champ électrique azimuthal induit  $\tilde{E}_\theta$ . Pour des densités électroniques suffisamment élevées, la pénétration

TABLE 7.2 – Paramètres de décharge utilisés dans le modèle

Paramètres du circuit	Valeur/Expression	Unité
R	0.1	rayon du réacteur (m)
l	0.1	hauteur du réacteur (m)
A	$2\pi R(R+l)$	aire des surfaces du réacteur (m <sup>2</sup> )
V	$\pi R^2 l$	volume du réacteur(m <sup>3</sup> )
f	$13.56 \times 10^6$	fréquence RF (hertz)
$\omega$	$2\pi f$	pulsation RF (s <sup>-1</sup> )
$k_0$	$\omega/c$	nombre d'onde (m <sup>-1</sup> )
L	$0.35 \times 10^{-6}$	inductance (H)
C	$25 \times 10^{-12}$	capacitance (F)
Paramètres plasma		
$T_i$	0.05	température des ions positifs (V)
$T_-$	0.3	température des ions négatifs (V)
$u_B$	$\sqrt{eT_e/m_i}$	vitesse de Bohm (ms <sup>-1</sup> )
$w_{pe}$	$\sqrt{n_e e^2 / m_e \epsilon_0}$	fréquence plasma (s <sup>-1</sup> )
$\nu$	$n_{Cl_2} \sigma_m \bar{v}_e$	fréquence de collision e <sup>-</sup> /neutre (s <sup>-1</sup> )
$\epsilon_p$	$1 - \frac{w_{pe}^2}{\omega(\omega - i\nu)}$	constante diélectrique du plasma
$K_{mi}$	$1.3 \times 10^{-15} \sqrt{T_i}$	constante de collision e <sup>-</sup> /ion dans le chlore (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
$\lambda_i$	$V_{thi} / (n_{Cl_2} K_{mi})$	libre parcours moyen ionique (m)
$q_{Cl_2}$	$2.25 \times 10^{19}$	débit de gaz (s <sup>-1</sup> )

des champs RF dans la décharge est gouvernée par l'épaisseur de peau  $\delta$  et les gaines de charge d'espace sont négligeables. La résolution des équations de Maxwell pour les composantes  $\tilde{E}_\theta$  et  $\tilde{H}_z$  donne pour solutions

$$\tilde{H}_z = H_{z0} \frac{J_0(k_0 \sqrt{\epsilon_p} r)}{J_0(k_0 \sqrt{\epsilon_p} R)} \quad (7.19)$$

$$\tilde{E}_\theta = -j \frac{H_{z0} k_0}{\omega \epsilon_0 \sqrt{\epsilon_p}} \frac{J_1(k_0 \sqrt{\epsilon_p} r)}{J_0(k_0 \sqrt{\epsilon_p} R)} \quad (7.20)$$

où  $k_0 = \omega/c$  est le nombre d'onde,  $\epsilon_p = 1 - \frac{w_{pe}}{\omega(\omega - j\nu_m)}$  la constante diélectrique relative du plasma,  $w_{pe}$  la fréquence plasma et  $H_{z0} = \tilde{H}_z(R)$ . Le terme  $\epsilon_p$  étant négatif, notons que les fonctions de Bessel ont des arguments complexes. La puissance moyenne déposée dans le plasma est déterminée par le théorème complexe de Poynting :

$$P_{abs} = -Re \left[ \frac{1}{2} \tilde{E}_{\theta 0} \tilde{H}_{z0} \right] 2\pi R l = -\frac{\tilde{H}_{z0}^2 k_0}{\omega \epsilon_0} Re \left[ \frac{j J_1(k_0 \sqrt{\epsilon_p} R)}{\sqrt{\epsilon_p} J_0(k_0 \sqrt{\epsilon_p} R)} \right] \pi R l \quad (7.21)$$

En remarquant que le courant plasma  $I_p = \tilde{H}_{z0} l$ , nous pouvons définir à partir de l'ex-

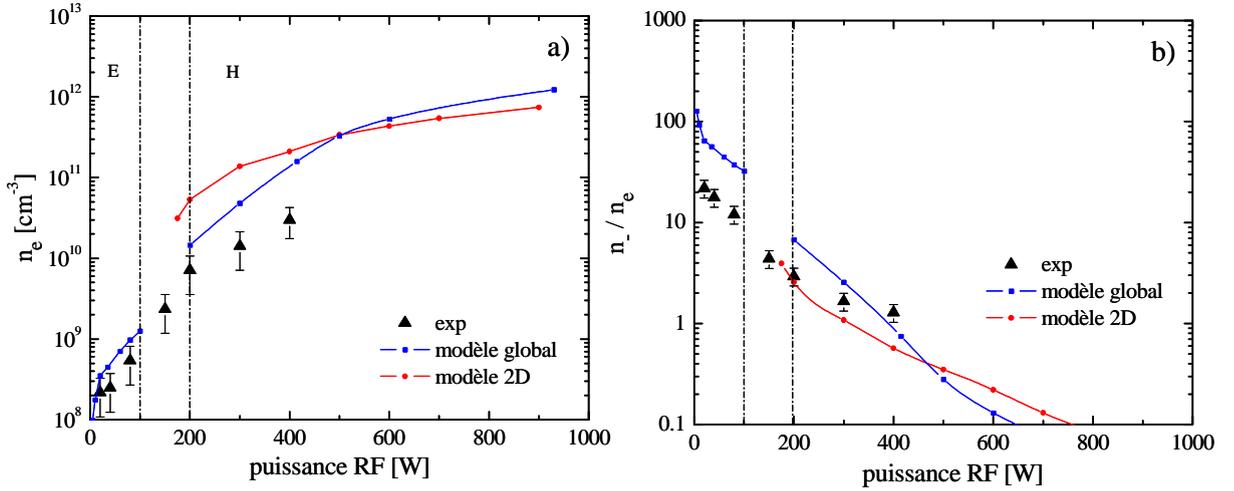


FIGURE 7.2 – Evolution de a) la densité électronique et de b) l'électronégativité en fonction de la puissance pour un plasma de chlore pur à 10 mTorr. Comparaison des prédictions du modèle global (en bleu) et du modèle 2D (en rouge).

pression (7.21) une résistance équivalente au chauffage inductif :

$$R_L^{\text{bess}} = \frac{2P_{\text{abs}}}{l^2 \tilde{H}_{z0}^2} = \frac{2\pi R \mu_0 c}{l} \text{Re} \left[ \frac{j J_1(k_0 \sqrt{\epsilon_p} R)}{\sqrt{\epsilon_p} J_0(k_0 \sqrt{\epsilon_p} R)} \right] \quad (7.22)$$

La résistance  $R_L^{\text{bess}}$  croît linéairement avec  $n_e$  à basse densité, atteint un maximum, puis décroît en  $\sqrt{n_e}$  à haute densité [Despiau-Pujo 09]. Le terme  $\epsilon_p$  étant une fonction de  $\nu_m$ , l'évolution de  $R_L^{\text{bess}}$  avec la pression est incluse de manière self-consistante dans l'expression (7.22).

Les solutions numériques du modèle global sont obtenues en résolvant simultanément les équations différentielles de bilans des particules (7.8), (7.9), (7.11), (7.12), (7.13), et de bilan d'énergie (7.14).

## 7.2.2 Résultats numériques et comparaison des modèles

La figure 7.2 présente l'évolution de la densité électronique et de l'électronégativité en fonction de la puissance pour un plasma de chlore pur à 10 mTorr. La région de transition entre les modes capacitif (E) et inductif (H) est matérialisée par les lignes verticales en pointillés. Le paramètre d'entrée du modèle global est le courant  $I_{\text{coil}}$  auquel correspond une puissance absorbée  $P_{\text{abs}}$  pour chaque point d'équilibre stable (7.16). Grâce aux mesures de transmission de puissance réalisées à Belfast (figure 6.5), nous pouvons faire correspondre chaque valeur de  $P_{\text{abs}}$  à une valeur de puissance RF délivrée par le générateur, qui est la grandeur indiquée sur l'axe des abscisses de nos graphiques. Cependant, la puissance absorbée dépend elle-même de  $n_e$ ; c'est pourquoi certaines valeurs de  $P_{\text{abs}}$  ne sont jamais accessibles dans le modèle global, soit parce que l'on se trouve dans une

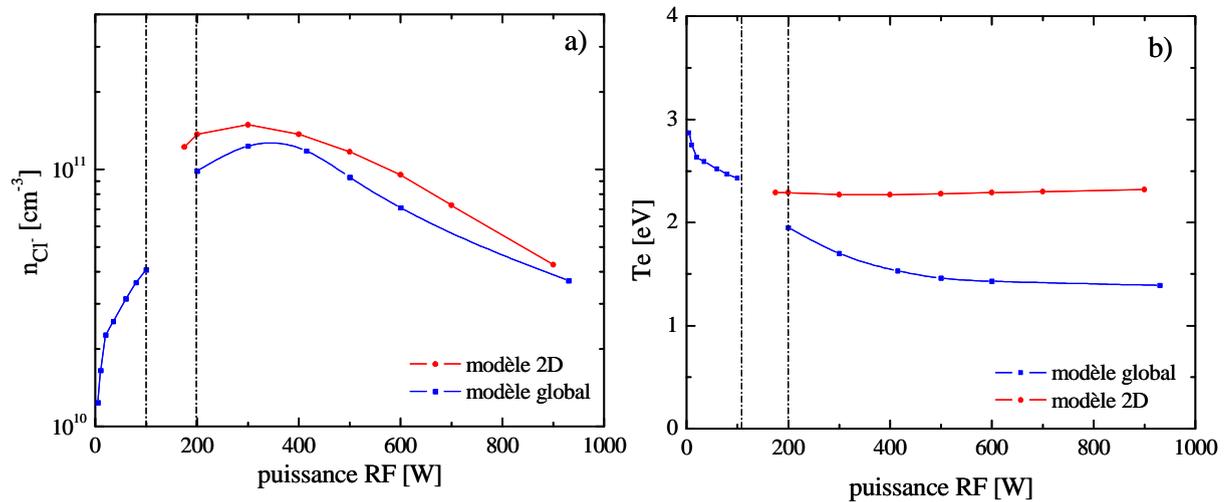


FIGURE 7.3 – Evolution de a) la densité d’ions négatifs et de b) la température des électrons en fonction de la puissance pour un plasma de chlore pur à 10 mTorr. Comparaison des prédictions du modèle global (en bleu) et du modèle 2D (en rouge).

zone d’instabilité ( $P_{abs}$  oscille entre deux valeurs extrêmes), soit parce que l’on saute directement d’un mode à l’autre. Cette région non accessible correspond toujours à la zone de transition E-H, qu’il y ait instabilité ou non. Elle explique l’absence de données calculées dans la partie située entre les lignes en pointillés. En régime capacitif, les densités électroniques calculées par le modèle global sont un peu surestimées mais elles restent en accord raisonnable avec les données expérimentales. Entre 200 W et 400 W, le modèle global prédit des densités d’électrons 3 à 1.5 fois plus petites que le modèle fluide 2D, améliorant l’accord simulation/expérience. Pour des puissances supérieures à 500 W, nous observons cependant que les courbes de densités électroniques calculées par les deux modèles se rejoignent. La figure 7.2b montre que l’électronégativité calculée en mode capacitif est  $\simeq 3$  fois plus importante que l’électronégativité mesurée. En régime inductif, le modèle global prédit des valeurs d’électronégativité légèrement plus importantes que le modèle 2D pour  $P < 500$  W.

La figure 7.3 présente l’évolution de la densité d’ions négatifs et de la température électronique en fonction de la puissance pour un plasma de chlore pur à 10 mTorr. Le modèle global montre que la densité d’ions négatifs augmente rapidement en mode capacitif, atteint un maximum en mode inductif (autour de 300 W) puis décroît à plus forte puissance. La densité  $n_{Cl^-}$  calculée par le modèle 2D indique la même tendance en régime inductif. Cette décroissance à forte puissance est causée par la forte dissociation des molécules de  $Cl_2$  qui sont à l’origine de la formation des ions  $Cl^-$  dans la décharge. La figure 7.3b montre que les électrons sont plus chauds en régime capacitif qu’en régime inductif, la transition E-H étant caractérisée par un saut de température d’environ 0.5 eV. En mode H, la température électronique calculée par le modèle 2D reste constante (voire augmente légèrement entre 300 W et 900 W) alors que la température calculée par le modèle global

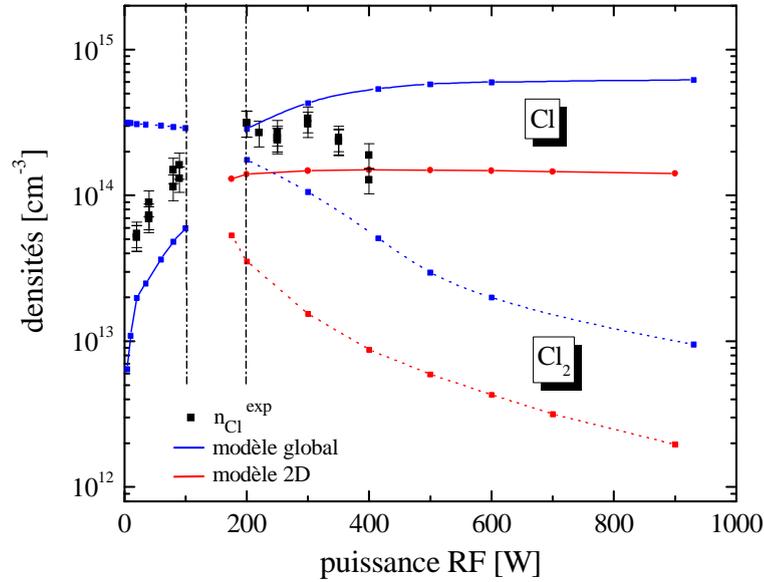


FIGURE 7.4 – Evolution de la densité des espèces neutres Cl et Cl<sub>2</sub> en fonction de la puissance pour un plasma de chlore pur à 10 mTorr. Comparaison des prédictions du modèle global (en bleu) et du modèle 2D (en rouge).

diminue. La décroissance de  $T_e$  dans le modèle global est causée par la diminution de l'électronégativité  $\alpha$  en régime inductif. Dans le modèle 2D, l'augmentation de la température des neutres avec la puissance entraîne une diminution de la densité du gaz neutre  $n_g$ . La température électronique étant inversement proportionnelle à  $n_g d_{\text{eff}}$  (où  $d_{\text{eff}} = \pi R^2 l / A$  [Lieberman 94]), la diminution de  $n_g$  provoque une augmentation de  $T_e$  qui s'oppose à la décroissance causée par la chute de  $\alpha$ . Dans le modèle global, la température du gaz est supposée constante et égale à 300 K ; c'est pourquoi ce phénomène ne peut être observé. La figure 7.4 montre l'évolution de la densité des espèces neutres Cl et Cl<sub>2</sub> en fonction de la puissance pour un plasma de chlore pur à 10 mTorr. En accord avec la tendance expérimentale, le modèle global montre une augmentation de la densité de chlore atomique en mode capacitif, la densité des molécules Cl<sub>2</sub> restant quasiment constante. Nous remarquons que la transition E-H est caractérisée par une dissociation soudaine du gaz, le taux de dissociation passant de 17% à 62% entre 100 W et 200 W. A 600 W, le modèle global prédit des densités  $n_{\text{Cl}}$  et  $n_{\text{Cl}_2}$  environ 4 fois plus élevées que celles du modèle 2D. Les valeurs absolues des densités étant surestimées d'un même facteur, le taux de dissociation du gaz est cependant identique et égal à 97% dans les deux modèles. En observant attentivement la figure, nous remarquons que l'écart entre les densités de chlore atomique se creuse avec la puissance. En effet, la densité  $n_{\text{Cl}}$  calculée par le modèle global en mode inductif continue à augmenter alors que celle calculée par le modèle 2D reste constante, voire diminue légèrement. Dans le modèle 2D, la stagnation de la densité  $n_{\text{Cl}}$  est le résultat d'une compétition entre dissociation du plasma par impact électronique ( $e + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl} + e$ ) et diminution de la densité totale des neutres due au chauffage du

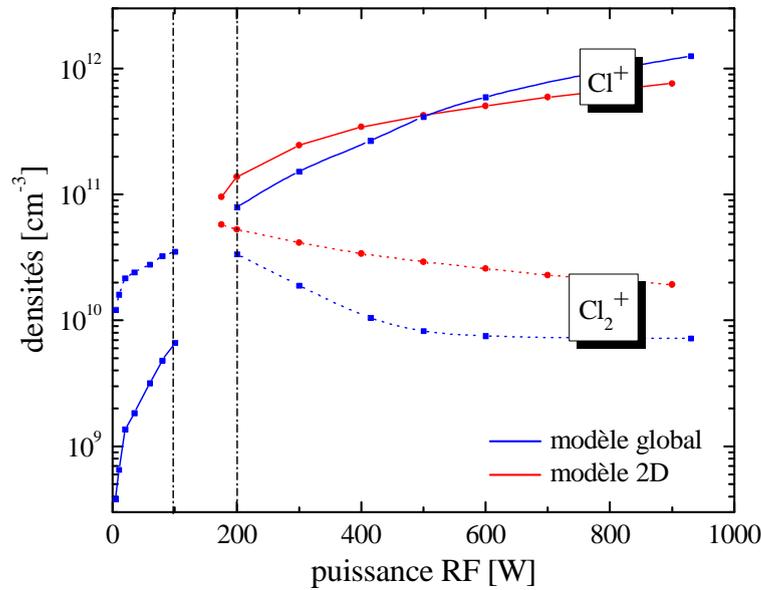


FIGURE 7.5 – Evolution de la densité des ions positifs  $Cl^+$  et  $Cl_2^+$  en fonction de la puissance pour un plasma de chlore pur à 10 mTorr. Comparaison des prédictions du modèle global (en bleu) et du modèle 2D (en rouge).

gaz. Le modèle global ne contenant pas d'équation bilan permettant d'évaluer la température des neutres, seule la dissociation du plasma importe ; c'est pourquoi la densité  $n_{Cl}$  augmente avec la puissance.

Finalement, la figure 7.5 montre l'évolution de la densité des ions  $Cl^+$  et  $Cl_2^+$  en fonction de la puissance pour un plasma de chlore pur à 10 mTorr. Le modèle global montre que l'ion  $Cl_2^+$  domine largement en mode capacitif. La transition E-H est caractérisée par un important saut de densité pour l'ion  $Cl^+$ , au cours duquel  $n_{Cl^+}$  devient supérieure à  $n_{Cl_2^+}$ . En mode inductif, les densités ioniques atomique et moléculaire continuent respectivement d'augmenter et de diminuer, si bien qu'à 900 W, la densité des ions  $Cl^+$  devient plus de 40 fois supérieure à celle des ions  $Cl_2^+$ . Nous remarquons que les tendances prédites par les deux modèles sont identiques, même si la densité  $n_{Cl_2^+}$  calculée dans le modèle 2D est  $\simeq 3$  fois plus élevée que dans le modèle global.

Nous allons maintenant nous attarder sur la région de transition E-H (entre les lignes en pointillés), dans laquelle la décharge peut être instable.

### 7.3 Etude des instabilités associées à la transition E-H

Les oscillations de source associées à la transition E-H ont été mises en évidence dans des décharges ICP planes fonctionnant en mélange Ar/SF<sub>6</sub> à 13.56 MHz, la fréquence d'instabilité variant de 1 à 900 kHz selon les conditions plasma [Lieberman 99, Chabert 01]. Plus récemment, Corr et al. ont observé des instabilités similaires dans l'oxygène avec des fréquences comprises entre 3 et 21 kHz [Corr 03b], ainsi qu'en mélange

Cl<sub>2</sub>/Ar avec des fréquences allant de 50 à 1000 Hz [Corr 05b]. Un modèle global, basé sur deux équations de conservation des particules ( $n_e$  et  $n_-$ ) et une équation de conservation d'énergie ( $T_e$ ), a été développé pour expliquer ces oscillations de source en chimie SF<sub>6</sub> et Ar/SF<sub>6</sub> [Lieberman 99]. Ce modèle a ensuite été raffiné par Chabert et al. pour prendre en compte l'effet de la boîte d'accord sur le dépôt de puissance électromagnétique [Chabert 01]. Il a également été adapté aux chimies des plasmas d'oxygène [Corr 03b] et de CF<sub>4</sub> [Chabert 03a]. Dans l'ensemble de ces études, le modèle reproduit qualitativement les observations expérimentales mais d'importantes différences quantitatives subsistent. Ainsi, le modèle prédit des fenêtres d'instabilités réduites dans le plan pression-puissance, des densités électroniques et des fréquences d'oscillations trop faibles [Chabert 01, Corr 03b, Marakhtanov 03].

Dans cette section, nous utilisons le modèle global développé dans la section précédente pour étudier le phénomène d'instabilité E-H dans le cas d'une décharge de chlore pur. Contrairement au modèle de Lieberman et al. (modèle L), notre modèle global (modèle D) prend en compte la chimie du plasma et permet d'évaluer l'influence des espèces ioniques et des radicaux neutres sur le mécanisme d'instabilité. En outre, le modèle de Lieberman traite le dépôt de puissance inductive de manière simplifiée. Afin de comparer les prédictions numériques des modèles L et D, nous commençons par adapter le modèle de Lieberman à la chimie des plasmas chlorés. Puis, nous caractérisons le processus instable en déterminant, pour les deux modèles, les zones d'instabilité dans le plan pression-puissance. Nous analysons l'évolution de la fréquence des oscillations avec la pression du gaz et étudions la dynamique des paramètres plasma durant l'instabilité.

### 7.3.1 Modèle simplifié de l'instabilité (modèle L)

Dans le modèle global initialement développé par Lieberman et al., la décharge Ar/SF<sub>6</sub> est un cylindre de rayon  $R = 0.15$  m et de hauteur  $l = 0.2$  m [Lieberman 99]. Les ions négatifs et positifs remplissent tout le volume de la décharge à l'exception des gaines, qui sont petites comparées aux dimensions du plasma. Les densités sont supposées uniformes au coeur du plasma. Electrons et ions négatifs sont en équilibre de Boltzmann et les températures ioniques sont considérées comme constantes. Les ions positifs sont à  $T_i = 0.05$  eV et les ions négatifs à  $T_- = 0.3$  eV. Durant l'instabilité, les densités électroniques et ioniques, de même que la température électronique  $T_e$  (en volts), varient avec le temps. Les densités d'espèces neutres (à l'état fondamental ou excité) sont supposées constantes.

### Modélisation du plasma de chlore pur

Le modèle L est fondé sur trois équations différentielles du premier ordre, deux équations de bilan des particules et une équation de bilan d'énergie :

$$\frac{dn_e}{dt} = n_e n_g K_{iz} - n_e n_g K_{att} - \Gamma_e \frac{A}{V} \quad (7.23)$$

$$\frac{dn_-}{dt} = n_e n_g K_{att} - n_- n_+ K_{rec} - \Gamma_- \frac{A}{V} \quad (7.24)$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{3}{2} n_e T_e \right) = P_{abs}(n_e) - P_{perdue}(n_e) \quad (7.25)$$

où  $V$  est le volume du plasma,  $A$  l'aire des surfaces,  $n_e$ ,  $n_+$  et  $n_-$  les densités d'électrons, d'ions positifs et d'ions négatifs,  $n_g$  la densité totale du gaz,  $K_{iz}$ ,  $K_{att}$  et  $K_{rec}$  les constantes réactionnelles d'ionisation, d'attachement et de recombinaison. Le terme  $P_{perdue}$  représente l'énergie perdue par unité de volume et s'écrit :

$$P_{perdue} = n_e n_g (K_{iz} E_{iz} + K_{att} E_{att} + K_{ex} E_{ex}) + [\Gamma_e (\Phi + 2T_e) + \Gamma_- \Phi] \frac{A}{V} \quad (7.26)$$

Les flux d'électrons et d'ions négatifs  $\Gamma_e$  et  $\Gamma_-$  vers les parois dépendent du potentiel plasma  $\Phi$ . Néanmoins, comme précédemment,  $\Phi$  est dans la plupart des cas assez élevé pour que  $\Gamma_-$  puisse être négligé. Nous pouvons alors supposer que  $\Gamma_+ \simeq \Gamma_e$ , le flux d'ions positifs étant obtenu d'après la relation [Lichtenberg 97]

$$\Gamma_+ = h_1 n_+ u_B(T_-) \quad (7.27)$$

dans laquelle, pour une forte électronégativité, le rapport  $h_1 \simeq n_+/n_s$  est défini comme [Chabert 01] :

$$h_1 \approx \frac{3}{2} \left[ 1 + \frac{l}{\sqrt{2\pi} \lambda_i} \right] \quad (7.28)$$

où  $u_B(T_-) = (eT_-/m_+)^{1/2}$  est la vitesse de Bohm au bord d'un plasma fortement électro-négatif et  $\lambda_i$  le libre parcours moyen ionique.

Plusieurs modifications sont nécessaires pour pouvoir adapter ce modèle au cas d'une décharge de chlore pur. Pour commencer, les masses ioniques sont différentes :  $m_+ = 70$  uma (en supposant que l'ion  $\text{Cl}_2^+$  domine durant l'instabilité) et  $m_- = 35$  uma. De plus, la base réactionnelle des plasmas de chlore doit remplacer celle des plasmas  $\text{SF}_6$  et  $\text{Ar/SF}_6$ . Les constantes d'ionisation, d'attachement, de recombinaison et d'excitation sont calculées à partir des sections efficaces de Christophorou et al. [Christophorou 99] et sont ajustées avec des fonctions de type Arrhénius. Elles sont répertoriées dans le tableau 7.3.

Dans l'équation (7.25),  $P_{abs}$  représente la puissance volumique absorbée par les électrons. Elle est modélisée de la même manière que dans la section 7.2.1, à l'exception de la résis-

TABLE 7.3 – Constantes réactionnelles et énergies de seuil utilisées dans le modèle basique

Type	Constantes de réaction ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ )	E(eV)	Ref
Ionisation	$K_{\text{iz}} = 9.2 \times 10^{-14} \times \exp(-12.9/T_e)$	11.48	[Lieberman 05]
Attachement	$K_{\text{att}} = 3.69 \times 10^{-16} \times \exp(-1.68/T_e)$ $+ 1.457/T_e^2 - 0.44/T_e^3$ $+ 0.0572/T_e^4 - 0.0026/T_e^5$		[Lieberman 05]
Recombinaison	$K_{\text{rec}} = 5.00 \times 10^{-14}$		[Lieberman 05]
Excitation	$K_{\text{ex}} = 9.2 \times 10^{-14} \times \exp(-6.9/T_e)$	8.6	[Lee 95]

tance inductive  $R_L$ . En effet, la puissance transférée au plasma par couplage inductif peut être estimée en modélisant le système {bobines + plasma} à la manière d'un transformateur [Lieberman 05]. Pour décrire la résistance du plasma en régime inductif, Lieberman et al. [Lieberman 99, Chabert 01, Chabert 03b, Corr 03b] choisissent  $R_L$  de la forme :

$$R_L^{\text{app}}(n_e) = R_{\text{ind}} \frac{n_e n_0}{n_e^2 + n_0^2} \quad (7.29)$$

où  $R_{\text{ind}}$  est un paramètre qui varie avec la pression et  $n_0$  la densité électronique correspondant au maximum de  $R_L$ . Dans leur étude, Lieberman et al. choisissent  $R_{\text{ind}} \propto p$  et  $n_0 \simeq \text{cst}$ . Bien que les valeurs de  $R_{\text{ind}}$  et  $n_0$  aient été estimées expérimentalement à basse pression [Gudmundsson 98], l'évolution de ces deux paramètres avec la pression demeure quelque peu incertaine. En outre, cette description heuristique de  $R_L$  prédit que  $P_{\text{abs}}$  est proportionnelle à  $n_e$  à basse densité mais qu'elle décroît en  $1/n_e$  au lieu de  $1/\sqrt{n_e}$  à haute densité, comme le prédit normalement la théorie [Lieberman 05]. Nous pensons que le traitement alternatif du couplage inductif proposé dans la section 7.2.1 améliore la description du dépôt de puissance inductive, dans la mesure où il est basé sur une forme plus exacte de la résistance du plasma  $R_L$  [Despiau-Pujo 09].

### Influence de la résistance inductive sur l'instabilité E-H dans le modèle L

La résolution des équations du modèle L basé sur la forme approximative  $R_L^{\text{app}}$  permet de capturer l'essentiel de la dynamique du système. Pour de faibles valeurs du courant RF, la décharge est stable et fonctionne en mode capacitif (E). Pour de fortes valeurs du courant RF, la décharge est stable et fonctionne en mode inductif (H). L'augmentation du courant RF entraîne donc une transition E  $\rightarrow$  H qui, selon la pression du système, peut être instable et se manifester par de larges oscillations de relaxation affectant l'ensemble des paramètres plasma. Nous pouvons ainsi définir des fenêtres d'instabilité dans le plan pression-puissance, qui correspondent aux zones de fonctionnement instable de la décharge. La figure 7.6 présente les variations temporelles des densités de particules chargées calculées par le modèle L pendant l'instabilité à 5 mTorr. Les caractéristiques

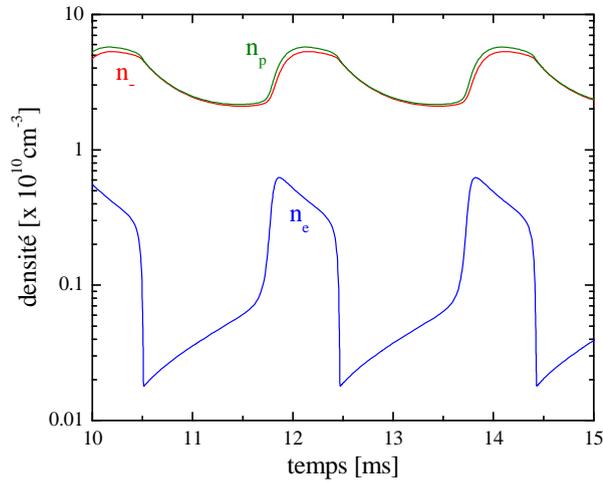


FIGURE 7.6 – Variations temporelles des densités de particules chargées calculées par le modèle L (basé sur  $R_L^{\text{app}}$ ) dans la région d'instabilité à 5 mTorr.

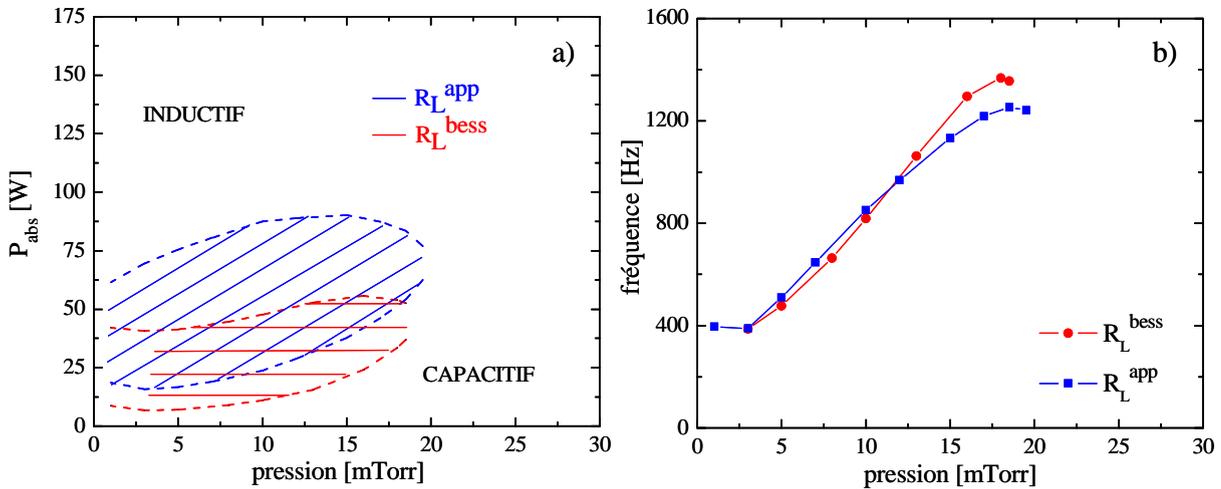


FIGURE 7.7 – a) Fenêtres d'instabilité prédites par le modèle L dans le plan pression-puissance, en fonction de la forme de la résistance inductive choisie :  $R_L^{\text{app}}$  (en bleu) et  $R_L^{\text{bess}}$  (en rouge). b) Evolution de la fréquence d'instabilité avec la pression, en fonction de la forme de la résistance inductive choisie :  $R_L^{\text{app}}$  (en bleu) et  $R_L^{\text{bess}}$  (en rouge).

du plasma changeant généralement avec la pression, il est utile d'étudier l'évolution de la fréquence d'instabilité avec ce paramètre, important pour les procédés.

La figure 7.7a présente les fenêtres d'instabilité prédites par le modèle L dans le plan pression-puissance, en fonction de la forme de la résistance inductive choisie :  $R_L^{\text{app}}$  (en bleu) et  $R_L^{\text{bess}}$  (en rouge). L'axe des ordonnées représente la puissance absorbée par les électrons du plasma, l'axe des abscisses la pression du gaz. Pour des puissances absorbées intermédiaires, les simulations prédisent des oscillations de source dans la région de transition E-H. Les frontières inférieures et supérieures (en pointillés) correspondent aux limites des modes capacitif et inductif stables, respectivement. Les régions instables sont représentées par les zones hachurées. Nous constatons que les modélisations basées sur

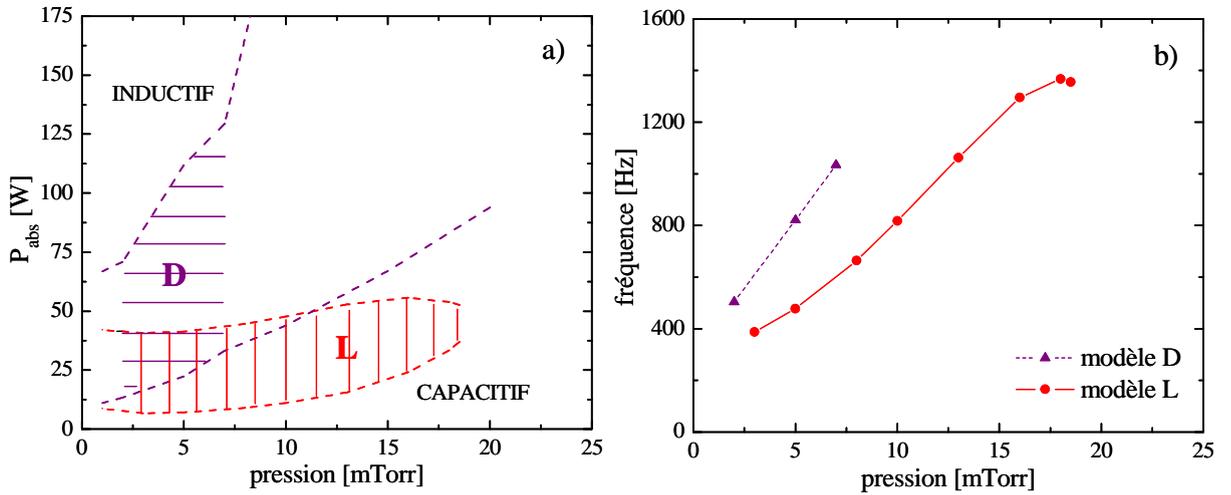


FIGURE 7.8 – a) Fenêtres d’instabilité prédites par les modèles L et D dans le plan pression-puissance, pour une décharge de chlore pur. b) Fréquences d’instabilité prédites par les modèles L et D en fonction de la pression, pour une décharge de chlore pur.

$R_L^{\text{app}}$  et  $R_L^{\text{bess}}$  présentent des résultats relativement similaires. Le calcul basé sur l’expression exacte  $R_L^{\text{bess}}$  prédit un fonctionnement instable pour des pressions comparables mais pour des puissances absorbées légèrement plus faibles. La figure 7.7b montre que les deux modèles prédisent des fréquences d’oscillations identiques. L’expression alternative  $R_L^{\text{bess}}$  étant déterminée de manière self-consistante (7.22), elle permet d’éviter toute hypothèse concernant l’évolution de la résistance inductive avec la pression. Nous avons donc décidé de conserver cette forme pour décrire le dépôt de puissance inductif dans la suite de l’étude.

### 7.3.2 Modèle complet de l’instabilité (modèle D)

#### Fenêtres et fréquences d’instabilité

Afin d’évaluer l’influence de la chimie sur le mécanisme d’instabilité, nous comparons maintenant les modèles L et D. La figure 7.8a présente les fenêtres d’instabilité prédites par les deux modèles dans le plan pression-puissance, pour une décharge de chlore pur. Nous remarquons que les zones de fonctionnement instable couvrent différentes gammes de pression et puissance selon le modèle qui est considéré. Lorsque la chimie du gaz est prise en compte, la fenêtre d’instabilité couvre une gamme de pressions plus réduite (2-7 mTorr) mais une gamme de puissances absorbées nettement plus importante (13-125W). Si nous observons la figure 7.8b, nous constatons que la fréquence des oscillations augmente de manière continue avec la pression. Cependant, pour la même gamme de pressions (3-7 mTorr), le modèle D prédit des fréquences plus grandes (612-1034 Hz) que le modèle L (387-818 Hz).

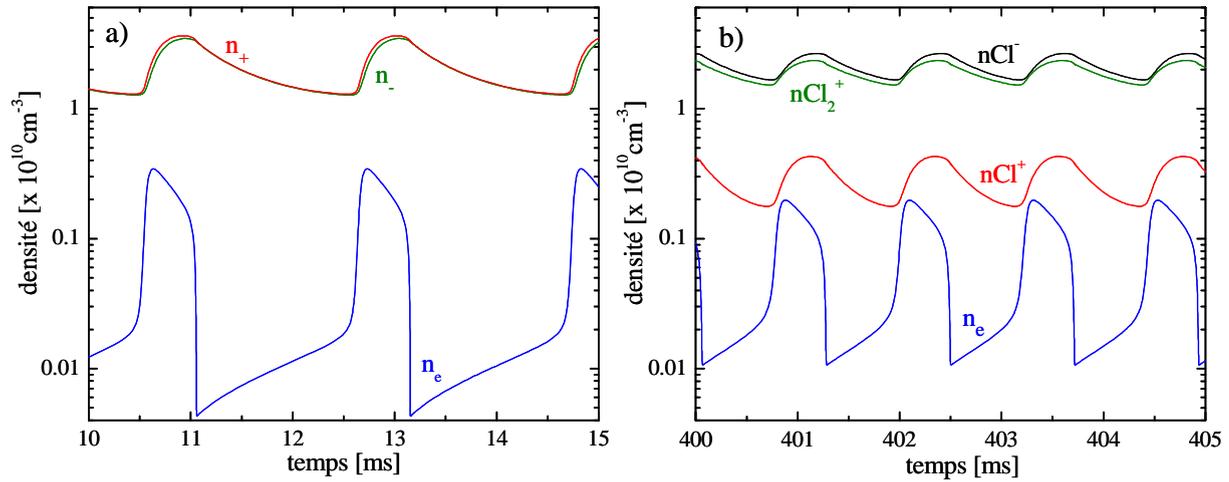


FIGURE 7.9 – Variations temporelles des densités de particules chargées prédites par a) le modèle L et b) le modèle D à 5 mTorr.

### Comportement dynamique des particules chargées

Afin de comparer l'amplitude des oscillations calculée par nos deux modèles, nous avons étudié les variations temporelles des densités de particules chargées durant l'instabilité, à 5 mTorr. La figure 7.9 montre que le comportement dynamique des espèces électroniques et ioniques est qualitativement similaire dans les deux modèles. Dans la période d'équilibre quasi-capacitif, la densité d'électrons croît rapidement pour atteindre un équilibre quasi-inductif, juste avant que la densité d'ions négatifs ne commence à augmenter. Une fois que le mode quasi-inductif est atteint,  $n_-$  continue à augmenter lentement jusqu'à ce que le mode inductif ne puisse plus être maintenu, causant une décroissance brutale des électrons et un retour du plasma en mode quasi-capacitif. Dans ce nouvel équilibre,  $n_-$  décroît lentement jusqu'à atteindre une valeur suffisamment faible pour que l'équilibre quasi-capacitif soit de nouveau perdu, et que le cycle se répète. Dans les deux modèles, la décharge passe la majorité de son temps dans le mode capacitif transitoire. Néanmoins, les temps caractéristiques dans les modes transitoires E et H sont nettement plus équilibrés lorsque la chimie est prise en compte. Mentionnons que la rapidité de décroissance des électrons augmente lorsque l'électronégativité du plasma augmente, processus durant lequel l'ionisation et l'absorption de puissance sont quasiment nulles.

En comparant les figures 7.9a et 7.9b, nous observons que les valeurs des densités et l'amplitude des oscillations sont légèrement différentes. Dans le modèle L, les densités d'ions négatifs et positifs sont similaires durant le cycle instable et varient entre  $1.27 \times 10^{10}$  et  $3.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . La densité électronique change presque d'un facteur 80, oscillant entre  $4.3 \times 10^7$  et  $3.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . La prise en compte de la chimie du gaz réduit l'amplitude des oscillations. La densité électronique est en moyenne plus élevée et varie entre  $1.1 \times 10^8$  et  $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ , tandis que les densités d'ions  $\text{Cl}_2^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont quasiment égales et oscillent entre  $1.5 \times 10^{10}$  et  $2.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Notons que  $n_{\text{Cl}_2^+}$  et  $n_{\text{Cl}^-}$  décroissent à la même vitesse, ce

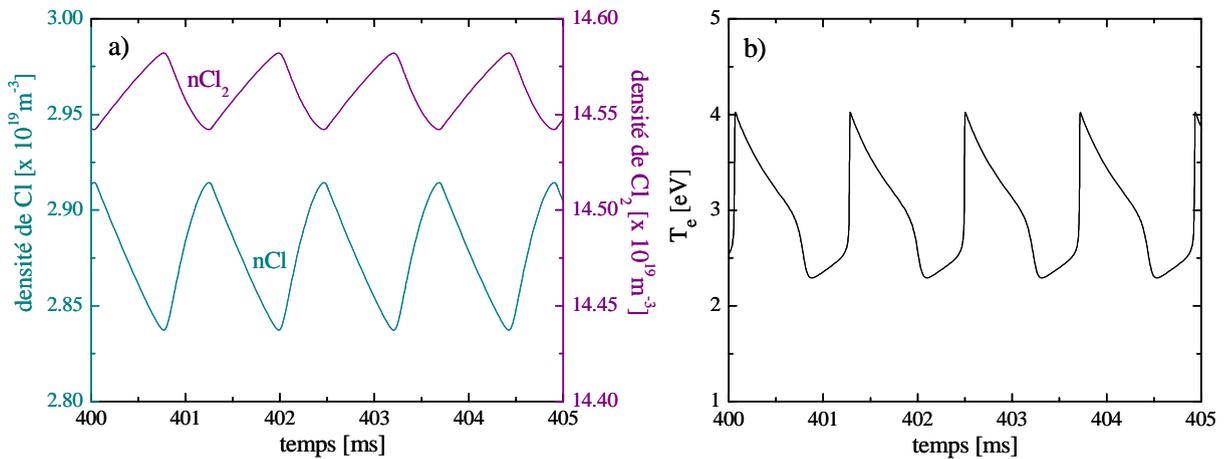


FIGURE 7.10 – Variations temporelles a) des densités de neutres b) de la température électronique prédites par le modèle D à 5 mTorr.

qui suggère que ces ions sont principalement détruits par recombinaison mutuelle, une fois que la densité électronique est faible. Le modèle D montre également que l'espèce ionique positive minoritaire est l'ion  $\text{Cl}^+$ , dont la densité est environ 5 fois plus petite que celle de l'ion  $\text{Cl}_2^+$ . Comme nous l'avons évoqué précédemment, les densités absolues des ions positifs en chimie chlorée ont été mesurées par Malyshev et al. pour différentes conditions de pression et de puissance [Malyshev 99, Malyshev 00a]. Leur étude montre que, quelle que soit la pression, l'ion  $\text{Cl}_2^+$  est l'espèce ionique dominante en régime capacitif (pour  $P \leq 100$  W) alors que l'ion  $\text{Cl}^+$  devient prépondérant en régime inductif (pour  $P \geq 300$  W). La figure 7.9b indique que toutes les espèces ioniques sont en phase : leurs densités augmentent durant le mode inductif transitoire et décroissent durant le mode capacitif transitoire.

Aucune mesure de densités n'ayant été effectuée durant le fonctionnement instable d'un plasma inductif chloré, il est difficile d'évaluer l'exactitude des valeurs prédites par le modèle. Les seules données expérimentales dont nous disposons sont celles obtenues par C.S. Corr durant sa thèse au CPP [Corr 03a], pour un plasma  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  constitué de 50% de chlore. A 11.5 mTorr, il rapporte des densités électroniques comprises entre  $2.5$  et  $3.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ , et des densités d'ions négatifs variant de  $0.8$  à  $1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Bien que l'ordre de grandeur de ces valeurs soit en accord avec nos prédictions numériques, il est difficile de mener plus loin la comparaison dans la mesure où ces données ont été acquises dans des conditions différentes (cf. composition chimique et taille du réacteur). Par conséquent, des mesures expérimentales devront être réalisées si nous souhaitons vérifier les prédictions quantitatives du modèle.

### Comportement dynamique des espèces neutres

Afin d'analyser la dynamique des radicaux chimiques durant l'instabilité, nous avons tracé sur la figure 7.10a les variations temporelles des densités de neutres Cl et Cl<sub>2</sub> calculées par le modèle D à 5 mTorr. Le taux de dissociation du chlore  $\alpha_{\text{dis}}$  (défini comme le rapport de la densité de chlore atomique sur la densité totale du gaz) oscille entre 16.3 et 16.7%, ce qui indique qu'en moyenne, le gaz de chlore injecté est faiblement dissocié durant l'instabilité. Le fait que le taux de dissociation oscille à peine suggère que l'échelle de temps sur laquelle les quantités chimiques varient est plus longue que la période d'instabilité. De même, la valeur relativement modeste du taux de dissociation peut s'expliquer par les faibles valeurs de la densité électronique durant l'instabilité E-H. Les faibles valeurs de  $P_{\text{abs}}$  et de  $\alpha_{\text{dis}}$  durant l'instabilité, de même que la prédominance de l'ion Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, sont en accord avec l'ensemble des tendances observées expérimentalement. En outre, le modèle D prédit que le taux de dissociation augmente avec la puissance absorbée, atteignant 66% à 190W et 82% à 270W, lorsque la décharge fonctionne en régime inductif. Comme illustré dans la figure 7.10a, les espèces neutres Cl<sub>2</sub> et Cl sont déphasées, ce à quoi nous pouvons nous attendre puisque Cl est principalement créé par dissociation des molécules Cl<sub>2</sub>. En comparant les figures 7.9b and 7.10a, nous observons que les densités ioniques et la densité de chlore atomique augmentent simultanément - lorsque la densité électronique est élevée - durant le mode inductif transitoire. Durant le cycle instable, la figure 7.10b indique que  $T_e$  n'excède jamais 4 eV, ce qui implique, étant donné les seuils d'énergie des réactions, que les ions Cl<sup>-</sup> et Cl<sup>+</sup> sont créés par attachement dissociatif et par ionisation, plutôt que par dissociation polaire.

## 7.4 Conclusions

Le modèle global que nous avons développé pour étudier les plasmas de chlore pur permet de simuler les deux régimes de fonctionnement d'une décharge ICP : le régime capacitif (E) et le régime inductif (H).

- En mode capacitif, les tendances prédites par le modèle global sont en accord avec les tendances expérimentales. Le régime basse puissance ( $P \leq 100$  W) est caractérisé par de faibles densités électroniques ( $\simeq 10^{-9} \text{cm}^{-3}$ ), une forte électronégativité, un faible taux de dissociation et la prépondérance de l'ion Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>. L'accord quantitatif entre les valeurs calculées par le modèle global et les mesures réalisées au CPP est relativement bon. Le modèle surestime la densité électronique, l'électronégativité et la densité de chlore atomique d'un facteur 1.5, 3 et 2, respectivement.
- La transition E→H mise en évidence par le modèle global se produit entre 100 W et 200 W. Elle est caractérisée par une augmentation soudaine des densités  $n_e$ ,  $n_{\text{Cl}}$  et  $n_{\text{Cl}^+}$ , ainsi que par la chute de la température électronique et de l'électronégativité du plasma.

- En mode inductif, les densités des particules chargées semblent surestimées par le modèle 2D. La base de données réactionnelles étant identique dans les deux modèles, le terme de perte énergétique des électrons n'est peut-être pas autant sous-estimé que ce que nous pensions. Ces observations suggèrent que la manière dont nous modélisons le transport (cf. approximation de dérive-diffusion) est partiellement responsable de la surestimation des densités des particules chargées dans le modèle 2D. Bien que les densités des espèces neutres soient 4 fois moins élevées dans le modèle 2D que dans le modèle global, le taux de dissociation du gaz est similaire et dépasse 90% pour  $P \geq 300$  W. Les tendances prédites par les deux types de simulations sont globalement identiques en mode inductif. Néanmoins, les évolutions de la température électronique et de la densité de chlores atomiques diffèrent, sans doute à cause de l'absence de chauffage du gaz dans le modèle global, pour lequel la température des neutres est supposée constante et égale à 300 K.

Selon la pression du gaz, la transition entre les modes E et H peut être instable et se manifester par de larges oscillations de relaxation qui affectent l'ensemble des paramètres de la décharge. Contrairement au modèle développé par Lieberman et al. pour étudier les instabilités en chimie Ar/SF<sub>6</sub> [Lieberman 99], notre modèle global prend en compte la chimie du plasma et permet d'évaluer l'influence des espèces ioniques et des radicaux neutres sur le mécanisme d'instabilité E-H. La comparaison des modèles montre que l'influence de la chimie du gaz est non négligeable. La fenêtre d'instabilité est plus réduite en pression et plus large en puissance, la fréquence d'oscillations est plus élevée et les amplitudes de variation des paramètres sont moins importantes. Le gaz injecté est en moyenne faiblement dissocié ( $\simeq 16\%$ ) et l'ion Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> est l'espèce positive dominante, en accord avec les faibles valeurs de la puissance absorbée (22-112 W) durant le cycle instable. Cette étude permet d'améliorer notre compréhension de la dynamique des neutres pendant l'instabilité et montre comment la composition chimique du système change au cours de ce phénomène. Notons également que notre modèle permet de simuler la décharge avec un nombre réduit d'hypothèses, en termes de constantes de réactions, de masses ioniques ou de taux de dissociation.

Comme nous ne possédons pas de données expérimentales sur lesquelles nous appuyer, nous devons réaliser des mesures pour tester les prédictions quantitatives du modèle. Ajoutons cependant que d'autres études pourraient clarifier le mécanisme d'instabilité associé à la transition E-H. Parmi elles, les variations spatiales des densités durant le cycle instable n'ont pas encore été investiguées. Une telle analyse nécessiterait l'utilisation d'un modèle non global ; c'est pourquoi dans le futur, nous souhaiterions implémenter la transition E-H dans notre modèle fluide bi-dimensionnel. Le modèle global pourrait également inclure une équation de bilan d'énergie des neutres, afin de prendre en compte l'échauffement du gaz à haute puissance. Pour finir, nous pourrions ajouter une équation de bilan des particules pour les espèces excitées métastables, ces espèces pouvant jouer un rôle dans le mécanisme d'instabilité, notamment dans le détachement des ions négatifs.



## Chapitre 8

# Conclusion et Perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons abordé le problème de la gravure des matériaux III-V, une nouvelle génération de semi-conducteurs utilisés dans les applications hyperfréquences, l'électronique de puissance et l'optoélectronique. Les décharges inductives chlorées sont prometteuses pour la gravure de ces matériaux composés car elles permettent d'obtenir des vitesses de gravure élevées, tout en limitant les dommages causés par le bombardement ionique des substrats.

Dans la première partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux processus d'interaction plasma-surface. Nous avons développé des simulations de dynamique moléculaire pour comprendre les mécanismes fondamentaux qui régissent les interactions entre les ions créés dans le plasma et les surfaces des matériaux à graver. Nous avons étudié la pulvérisation de deux semi-conducteurs III-V, l'arséniure de gallium (GaAs) et le nitrure de gallium (GaN), par des ions  $\text{Ar}^+$  faiblement énergétiques (50-200 eV). Ces études numériques ont révélé des résultats importants concernant l'évolution de la gravure avec la fluence, la composition des échantillons bombardés ou encore les distributions stœchiométriques et énergétiques des produits de gravure.

Nous avons montré que les semi-conducteurs bombardés sont modifiés sur des profondeurs typiques de quelques dizaines d'angströms. Leurs couches supérieures sont amorphes et elles présentent des changements de concentration plus ou moins importants, en fonction du matériau et de l'énergie des ions incidents (diffusion des atomes d'arsenic par ségrégation de Gibbs dans le cas du GaAs, enrichissement en gallium dans le cas du GaN). Par ailleurs, il est apparu que les atomes de gallium sont pulvérisés de la surface avec des énergies suffisantes pour endommager les flancs de gravure et briser les couches de passivation, notamment dans les procédés dominés par bombardement ionique. Les expériences que nous avons réalisées en collaboration avec le LTM à Grenoble ont permis de vérifier une partie de ces résultats. L'analyse chimique (par spectrométrie XPS) d'échantillons de GaAs et GaN pulvérisés par des ions  $\text{Ar}^+$  faiblement énergétiques a montré des résultats contrastés. Les spectres du matériau GaAs ont révélé une forte oxydation de la surface

non traitée et un enrichissement global en gallium après pulvérisation. Cependant, ces résultats ont été intégrés sur une trop grande profondeur ; c'est pourquoi ils n'ont pas pu être confrontés aux prédictions numériques. L'analyse de l'échantillon de GaN bombardé a mis en évidence une déplétion marquée en azote, en accord avec les résultats de MD. Enfin, la mesure (par spectroscopie laser) de la fonction de distribution en vitesses des atomes de gallium pulvérisés a confirmé la présence d'espèces quittant la surface avec des énergies significatives ( $>10$  eV).

Ce travail ouvre la voie à plusieurs perspectives. La gravure ionique réactive étant le résultat d'une synergie entre bombardement ionique et réactions chimiques, cette étude ne constitue qu'une première étape vers la modélisation complète de la gravure des matériaux III-V en chimie Ar/Cl<sub>2</sub>. Par la suite, nous souhaiterions étudier l'attaque chimique des semi-conducteurs GaN et GaAs par les radicaux réactifs Cl du plasma. Néanmoins, cette seconde étape ne sera possible que si des potentiels sont établis pour les systèmes Ga-As-Cl et Ga-N-Cl. Le développement de potentiels interatomiques requiert des compétences particulières, spécifiques à la Physique du Solide et des Matériaux. Il nous faudra donc trouver des collaborations au sein de cette communauté si nous désirons poursuivre cette étude.

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons étudié le transport et la cinétique des espèces - ioniques et radicalaires - au sein du plasma. En effet, la maîtrise des procédés de gravure passe également par la prédiction des énergies et des flux d'espèces produites dans le plasma, en fonction des paramètres de décharge que sont (i) la composition chimique du mélange gazeux, (ii) la pression total du gaz, (iii) la puissance radiofréquence délivrée à l'antenne et (iv) la tension de polarisation appliquée au porte-substrat. Nous avons travaillé sur des simulations fluides (bi-dimensionnelles et globales) pour comprendre la structure et la dynamique des décharges inductives chlorées.

Le modèle fluide bi-dimensionnel a permis de simuler la composition d'un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> produit dans deux réacteurs différents : (i) le réacteur inductif du CPP à l'université de Belfast, (ii) le réacteur de gravure industriel de Thalès. La confrontation de nos calculs avec les expériences réalisées dans le réacteur du CPP (équipé de diagnostics plasmas sophistiqués) a permis d'évaluer la validité de nos simulations. Il est apparu que le modèle fluide 2D surestime les densités des particules chargées mais prédit de façon satisfaisante la composition neutre et ionique du plasma. Certaines pistes ont été proposées pour améliorer les simulations. Les gravures réalisées dans le réacteur de Thalès ont, quant à elles, permis de comparer les flux d'espèces réactives aux vitesses de gravure et aux profils gravés. Enfin, le modèle global développé en fin de thèse a constitué le premier pas vers une modélisation du régime basse puissance (capacitif) des plasmas inductifs chlorés. Nous avons pu simuler les deux régimes de fonctionnement (E et H) de la décharge inductive du CPP et comparer les prédictions des modèles global et bi-dimensionnel. Nous avons

---

également étudié les instabilités qui se développent à la transition E-H. En comparant les prédictions de notre modèle à celles du modèle simplifié développé précédemment à Berkeley, nous avons pu évaluer l'influence des espèces ioniques et des radicaux neutres sur le mécanisme d'instabilité. Cette étude a montré que l'influence de la chimie est non négligeable. La fenêtre d'instabilité est réduite en pression et plus large en puissance, la fréquence d'oscillations est plus élevée et les amplitudes de variation des paramètres sont moins importantes. Il est également apparu que le gaz injecté est en moyenne faiblement dissocié ( $\simeq 16\%$ ) et que l'ion  $\text{Cl}^+$  est l'espèce positive dominante durant le cycle instable. A l'issue de ce travail, nous souhaiterions réaliser des mesures pour tester les prédictions quantitatives du modèle global dans la zone d'instabilité. Nous pourrions également améliorer la modélisation de la décharge en incluant une équation de bilan d'énergie des neutres (pour simuler l'échauffement du gaz à haute puissance) et une équation de bilan des particules pour les espèces excitées métastables. En parallèle, la transition E-H pourrait être implémentée dans notre modèle fluide bi-dimensionnel, ce qui nous permettrait d'étudier les variations spatiales des densités durant le cycle instable. Enfin, nous aimerions nous tourner vers des chimies plus complexes, telles que celles utilisées dans les procédés industriels de gravure ( $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{O}_2, \text{Cl}_2/\text{SiCl}_4$ , etc.).

Le travail présenté dans ce manuscrit montre que chaque simulation requiert une validation expérimentale la plus complète possible. Ce constat n'est pas nouveau. Néanmoins, il est apparu que seuls de nombreux aller-retour entre calculs et mesures - accompagnés d'un regard critique et d'une expertise élevée - permettent de réaliser une étude en profondeur. En effet, la simulation défie en permanence l'expérience, et vice-versa. Un même individu pouvant difficilement posséder des compétences solides dans les deux domaines, nous avons acquis la conviction que simulation et expérience doivent être réalisées au sein d'un même groupe.



## Annexe A

# Déconvolution numérique des profils de LIF et d'absorption

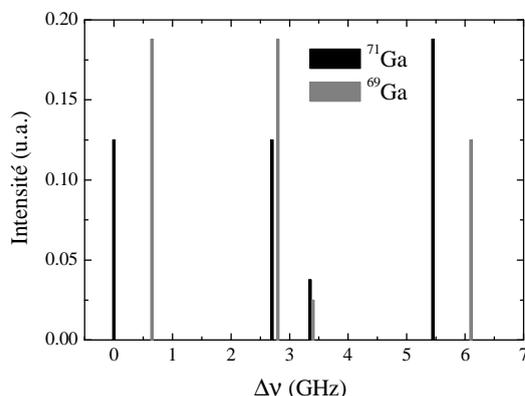


FIGURE A.1 – Structure des raies de résonance du gallium à 403.3 nm montrant la position et l'intensité relative de chaque composante hyperfine.

Les spectres de LIF et d'absorption mesurés expérimentalement sont la somme de plusieurs composantes résultant de la structure hyperfine des deux isotopes du gallium (cf. figure 5.10). En principe, il devrait être possible de déduire les fdv de ces données brutes par déconvolution numérique des différentes composantes de la transition, à l'aide de transformations de Fourier. Ainsi, en notant  $\nu_i$  et  $I_i$  la position et l'intensité de la composante hyperfine  $i$ , le profil total enregistré peut s'écrire :

$$P_{\text{tot}}(\nu) = \sum_i I_i P(\nu - \nu_i) \quad (\text{A.1})$$

où  $P(\nu)$  correspond au profil d'une composante unique, i.e. celui que l'on recherche. En appliquant la transformée de Fourier à la grandeur  $P_{\text{tot}}(\nu)$ , on obtient :

$$TF(P_{\text{tot}})(s) = \left( \sum_i I_i e^{-2i\pi\nu_i s} \right) TF(P)(s) \quad (\text{A.2})$$

En notant que  $P(\nu) = \overline{TF}\{TF(P)(s)\}$ , on en déduit alors :

$$P(\nu) = \overline{TF} \left\{ \frac{TF(P_{\text{tot}})(s)}{\sum I_i e^{-2i\pi\nu_i s}} \right\} \quad (\text{A.3})$$

La relation (A.3) devrait en principe permettre de trouver le profil  $P(\nu)$  recherché. Néanmoins, à cause du bruit expérimental et de la structure complexe des raies de résonance, cette n'approche n'a pas été concluante.

## Annexe B

# Calcul des fdv théoriques des atomes pulvérisés

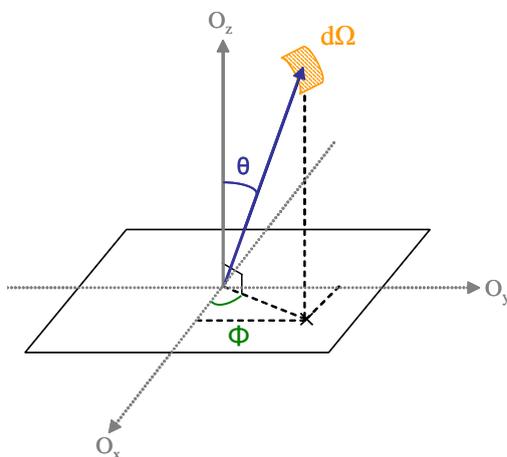


FIGURE B.1 – Définition des angles  $\theta$  et  $\Phi$  en coordonnées sphériques

Selon la théorie de Sigmund-Thompson [Thompson 68, Sigmund 69], la densité infinitésimale d'atomes émergeant de la surface avec une vitesse  $v(+dv)$  et se déplaçant à travers l'angle solide  $d\Omega$  dans la direction  $\theta$  (angle entre la normale à la surface et la direction d'éjection) s'écrit :

$$n(v, \theta)d\Omega dv = P'g(\theta)\frac{v^2}{(v^2 + v_b^2)^3} \left(1 - \sqrt{\frac{v^2 + v_b^2}{\Lambda v_1^2}}\right) d\Omega dv \quad (\text{B.1})$$

Afin de confronter les fdv théoriques aux mesures de LIF et d'absorption, nous devons reconstituer à partir de l'équation (B.1) les fdv  $F_{V_z}$  et  $F_{V_x}$  sur le trajet optique du laser. Pour cela, nous calculons et ajoutons les contributions de chaque point de l'échantillon (traité comme une série d'éléments finis) au volume illuminé par le laser.

## B.1 Fdv perpendiculaire $F_{V_z}$ correspondant aux mesures de LIF

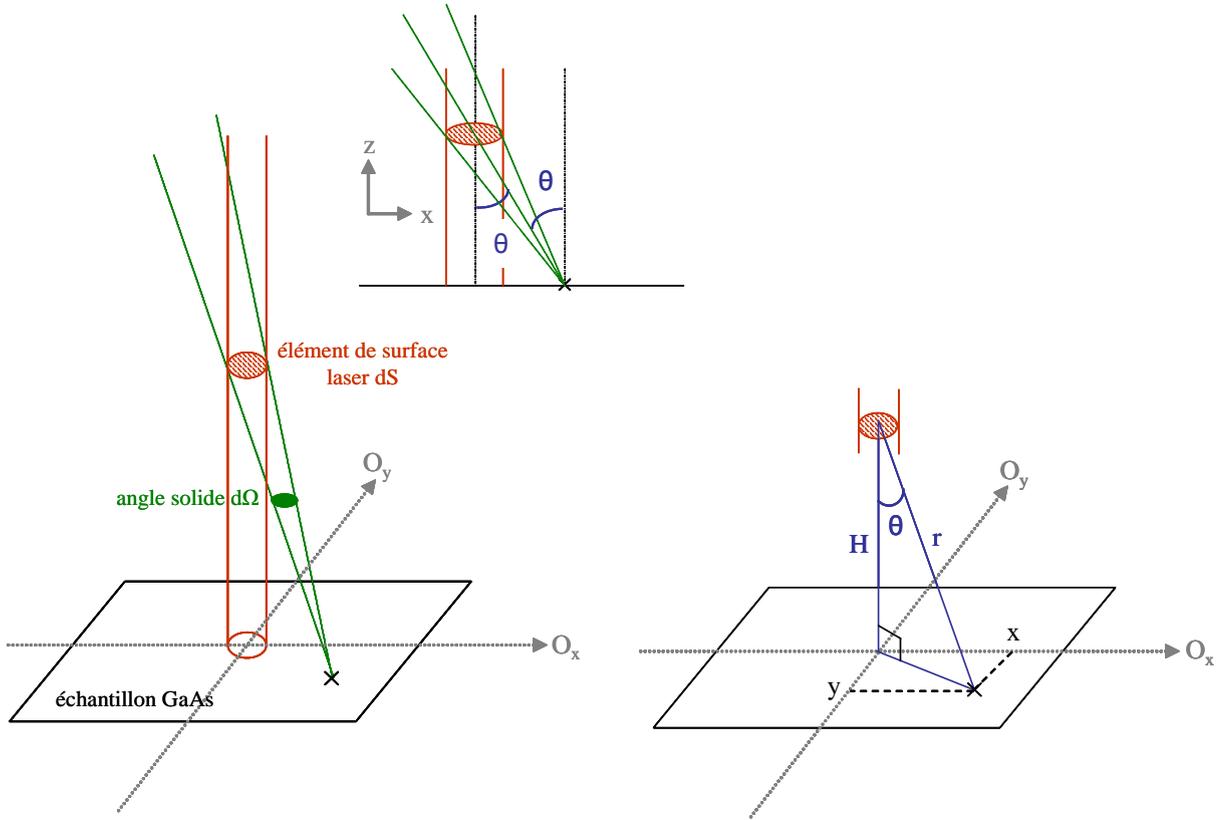


FIGURE B.2 – Illustration de la méthode utilisée pour le calcul de la fdv perpendiculaire  $F_{V_z}$

Dans ce calcul, le volume illuminé par le laser est approximé par un cylindre de rayon infinitésimal que l'on discrétise en plusieurs éléments de surface  $dS$ . Le calcul de l'angle solide  $d\Omega$  sous lequel un point de l'échantillon "voit" la surface infinitésimale  $dS$  fait intervenir la distance  $r$  entre la source d'atome et l'élément de surface du laser.

$$d\Omega = dS \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (\text{B.2})$$

$$v_z = v \cos \theta \quad (\text{B.3})$$

$$dv_z = dv \cos \theta \quad (\text{B.4})$$

Soit  $H$  la hauteur de l'élément de surface laser  $dS$  par rapport à l'échantillon, on a :

$$r^2 = H^2 + x^2 + y^2 \quad (\text{B.5})$$

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{H} \quad (\text{B.6})$$

$$\theta = \arctan \left( \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{H} \right) \quad (\text{B.7})$$

En introduisant les expressions précédentes dans l'équation (B.1), on obtient la relation :

$$n(v_z, \theta)dv_z = P'g(\theta) \left[ \left( \frac{v_z}{\cos \theta} \right)^2 + v_b^2 \right]^{-3} \left( 1 - \sqrt{\frac{v_b^2}{\Lambda v_1^2} + \frac{1}{\Lambda v_1^2} \left( \frac{v_z}{\cos \theta} \right)^2} \right) \times \left( \frac{v_z}{\cos \theta} \right)^2 \times \frac{dS}{r^2} \times dv_z \quad (\text{B.8})$$

Pour chaque élément de surface  $dS$  du laser ( $H$  variant de 0 à 140 mm avec  $\Delta H = 1$  mm), on calcule la distribution de vitesses des atomes provenant de chaque point de l'échantillon de GaAs, le maillage de l'échantillon étant choisi suffisamment fin ( $\Delta x = \Delta y = 1$  mm). L'ajout de l'ensemble des contributions fournit la fdv perpendiculaire  $F_{V_z}$ .

## B.2 Fdv longitudinale $F_{V_x}$ correspondant aux mesures d'absorption

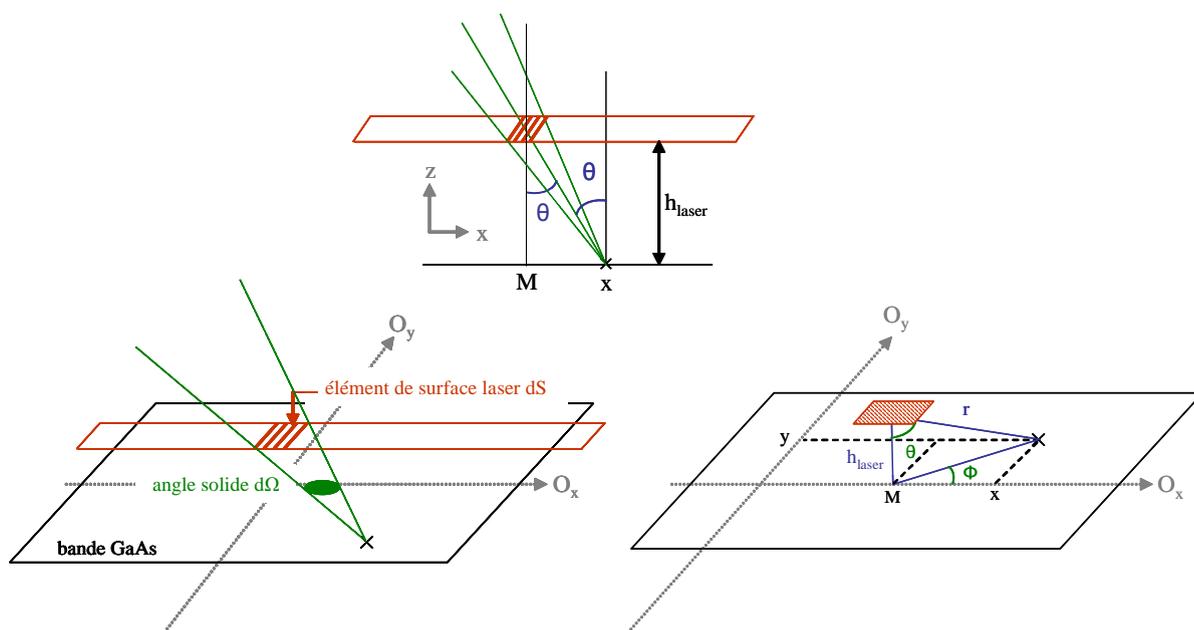


FIGURE B.3 – Illustration de la méthode utilisée pour le calcul de la fdv longitudinale  $F_{V_x}$

Dans ce calcul, le faisceau laser est approximé par une nappe parallèle à la surface de l'échantillon que l'on discrétise en plusieurs éléments de surface  $dS$ . Le calcul de l'angle solide  $d\Omega$  sous lequel un point de l'échantillon "voit" la surface infinitésimale  $dS$  fait

intervenir la distance  $r$  entre la source d'atome et l'élément de surface du laser.

$$d\Omega = dS \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (\text{B.9})$$

$$v_x = v \sin \theta \cos \Phi \quad (\text{B.10})$$

$$dv_x = dv \sin \theta \cos \Phi \quad (\text{B.11})$$

Soit  $h_{laser} = 1$  mm la hauteur à laquelle le laser traverse le réacteur et  $M$  la position de l'élément  $dS$  par rapport à l'axe  $O_x$ , on a :

$$r^2 = (M - x)^2 + y^2 + h_{laser}^2 \quad (\text{B.12})$$

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{(M - x)^2 + y^2}}{h_{laser}} \quad (\text{B.13})$$

$$\theta = \arctan \left( \frac{\sqrt{(M - x)^2 + y^2}}{h_{laser}} \right) \quad (\text{B.14})$$

$$\cos \Phi = \frac{|M - x|}{\sqrt{(M - x)^2 + y^2}} \quad (\text{B.15})$$

En introduisant les expressions précédentes dans l'équation (B.1), on obtient la relation :

$$\begin{aligned} n(v_x, \theta, \Phi) dv_x = & P' g(\theta) \left[ \left( \frac{v_x}{\sin \theta \cos \Phi} \right)^2 + v_b^2 \right]^{-3} \left( 1 - \sqrt{\frac{v_b^2}{\Lambda v_1^2} + \frac{1}{\Lambda v_1^2} \left( \frac{v_x}{\sin \theta \cos \Phi} \right)^2} \right) \\ & \times \frac{v_x^2}{(\sin \theta \cos \Phi)^3} \times \frac{\cos \theta}{r^2} \times dS dv_x \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Pour chaque élément de surface  $dS$  du laser (en réalité un seul suffit), on calcule la distribution de vitesses des atomes provenant de chaque point de l'échantillon de GaAs, le maillage de l'échantillon étant choisi suffisamment fin ( $\Delta x = \Delta y = 1$  mm). L'ajout de l'ensemble des contributions fournit la fdv longitudinale  $F_{V_x}$ .

# Bibliographie

- [Abrams 98] C.F. Abrams & D.B. Graves. *Energetic ion bombardment of SiO<sub>2</sub> surfaces : Molecular dynamics simulations*. Journal of Vacuum Science and Technology A, vol. 16, no. 5, pages 3006–3019, 1998.
- [Abrams 00] C. Abrams. *Atomistic simulation of silicon bombardment by energetic CF<sub>3</sub><sup>+</sup> : product distributions and energies*. Thin Solid Films, vol. 374, pages 150–156, October 2000.
- [Abrams 01] C. F. Abrams & D. B. Graves. *Atomistic simulation of fluorocarbon deposition on Si by continuous bombardment with energetic CF<sup>+</sup> and CF<sub>2</sub><sup>+</sup>*. Journal of Vacuum Science Technology, vol. 19, pages 175–181, January 2001.
- [Adesida 94] I. Adesida, A.T. Ping, C. Youtsey, T. Dow, M. Asif Khan, D.T. Olson & J.N. Kuznia. *Characteristics of chemically assisted ion beam etching of gallium nitride*. Applied Physics Letters, vol. 65, page 889, 1994.
- [Albe 02] K. Albe, K. Nordlund, J. Nord & A. Kuronen. *Modeling of compound semiconductors : Analytical bond-order potential for Ga, As, and GaAs*. Physical Review B, vol. 66, no. 3, page 035205, July 2002.
- [Ashida 97] S. Ashida & M.A. Lieberman. *Spatially averaged (global) model of time modulated high density chlorine plasmas*. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 36, page 854, 1997.
- [Athavale 95] S. D. Athavale & D. J. Economou. *Molecular dynamics simulation of atomic layer etching of silicon*. Journal of Vacuum Science Technology, vol. 13, pages 966–971, May 1995.
- [Aubert 08] X. Aubert. *Etude expérimentale de microplasmas*. Thèse de doctorat, Université Paris XI, 2008.
- [Barone 95] M. E. Barone & D. B. Graves. *Chemical and physical sputtering of fluorinated silicon*. Journal of Applied Physics, vol. 77, pages 1263–1274, February 1995.
- [Barone 96] M. E. Barone, T. O. Robinson & D. B. Graves. *Molecular dynamics simulations of direct reactive ion etching : surface roughening of silicon*

- by chlorine. IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 24, pages 77–78, February 1996.
- [Beardmore 96] K. Beardmore & R. Smith. *Empirical potentials for C-Si-H systems with application to C60 interactions with Si crystal surfaces*. Philosophical Magazine, Part A, vol. 74, pages 1439–1466, December 1996.
- [Berendsen 84] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Dinola & J. R. Haak. *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. The Journal of Chemical Physics, vol. 81, pages 3684–3690, October 1984.
- [Bird 94] GA Bird. *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows*. [Oxford University Press, Oxford], 1994.
- [Bird 02] RB Bird, WE Stewart & EN Lightfoot. *Transport Phenomena*. [John Wiley & Sons, Inc], 2002.
- [Bohm 49] D. Bohm, E.H.S. Burhop & H.S.W. Massey. *The characteristics of electrical discharges in magnetic field*. [Mc Graw-Hill, New York], 1949.
- [Born 27] M. Born & J.R. Oppenheimer. *On the Quantum Theory of Molecules*. Ann. Physik, vol. 84, page 457, 1927.
- [Braithwaite 88] N. S. J. Braithwaite & J. E. Allen. *Boundaries and probes in electronegative plasmas*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 21, no. 12, pages 1733–1737, 1988.
- [Bukowski 96] J. D. Bukowski, D.B. Graves & P. Vitello. *Two-dimensional fluid model of an inductively coupled plasma with comparison to experimental spatial profiles*. J. Appl. Phys., vol. 80, page 2614, 1996.
- [Carter 96] L. Carter. *Simulated reaction dynamics of F atoms on partially fluorinated Si(100) surfaces*. Surface Science, vol. 360, pages 200–212, July 1996.
- [Chabert 01] P. Chabert, A. J. Lichtenberg, M. A. Lieberman & A.M. Marakhtanov. *Instabilities in low-pressure electronegative inductive discharges*. Plasma Sources Sci. Technol., vol. 10, page 478, 2001.
- [Chabert 03a] P. Chabert, H. Abada, J.P. Booth & M. A. Lieberman. *Radical dynamics in unstable CF<sub>4</sub> discharges*. J. Appl. Phys., vol. 94, page 76, 2003.
- [Chabert 03b] P. Chabert, A. J. Lichtenberg, M. A. Lieberman & A.M. Marakhtanov. *Dynamics of steady and unsteady operation of inductive discharges with attaching gases*. J. Appl. Phys., vol. 94, page 831, 2003.
- [Chantry 87] P.J. Chantry. *A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low-density*. Journal of Applied Physics, vol. 62, pages 1141–1148, 1987.

- [Christophorou 99] L.G. Christophorou & J.K. Olthoff. *Electron interactions with Cl<sub>2</sub>*. J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 28, page 131, 1999.
- [Coburn 79] J. W. Coburn & H. F. Winters. *Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry-An important effect in plasma etching*. Journal of Applied Physics, vol. 50, pages 3189–3196, May 1979.
- [Comas 67] J. Comas & C. Burleigh Cooper. *Mass-Spectrometric Study of Sputtering of Single Crystals of GaAs by Low-Energy A Ions*. Journal of Applied Physics, vol. 38, pages 2956–2960, June 1967.
- [Corr 03a] C.S. Corr. *A study of instabilities in electronegative RF-driven discharges*. PhD thesis, Queens University of Belfast, 2003.
- [Corr 03b] C.S. Corr, P.G. Steen & W.G. Graham. *Instabilities in an inductively coupled oxygen plasma*. Plasma Sources Sci. Technol., vol. 12, page 265, 2003.
- [Corr 05a] C. S. Corr, P. G. Steen & W. G. Graham. *Temporal phenomena in inductively coupled chlorine and argon-chlorine discharges*. Appl. Phys. Lett., vol. 86, page 141503, 2005.
- [Corr 05b] C.S. Corr, P.G. Steen & W.G. Graham. *Temporal phenomena in inductively coupled chlorine and argon-chlorine discharges*. Appl. Phys. Lett., vol. 86, page 141503, 2005.
- [Cunge 99] G. Cunge, B. Crowley, D. Vender & M. M. Turner. *Characterization of the E to H transition in a pulsed inductively coupled plasma discharge with internal coil geometry : bi-stability and hysteresis*. Plasma Sources Science Technology, vol. 8, pages 576–586, November 1999.
- [Cunge 07] G. Cunge, N. Sadeghi & R. Ramos. *Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl<sub>2</sub> inductively coupled plasmas : I. Without silicon etching*. J. Appl. Phys., vol. 102, page 093304, 2007.
- [Daly 54] R. T. Daly & J. H. Holloway. *Nuclear Magnetic Octupole Moments of the Stable Gallium Isotopes*. Physical Review, vol. 96, pages 539–540, October 1954.
- [Davis 04] T.A. Davis. *Algorithm 832 : UMFPACK V4.3 - An unsymmetric-pattern multifrontal method*. ACM TRANSACTIONS ON MATHEMATICAL SOFTWARE, vol. 30, pages 196–199, 2004.
- [Despiau-Pujo 09] E. Despiau-Pujo & P. Chabert. *Global model of instabilities in low-pressure inductive chlorine discharges*. Plasma Sources Sci. Technol., vol. 18, page 045028, 2009.

- [Druyvesteyn 30] M. J. Druyvesteyn. *Der Niedervoltbogen*. Zeitschrift für Physik, vol. 64, pages 781–798, September 1930.
- [Edwards 07] G. T. Edwards, A. Sobiesierski, D. I. Westwood & P. M. Smowton. *Fabrication of high-aspect-ratio, sub-micron gratings in AlGaInP/GaAs laser structures using a BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasma*. Semiconductor Science Technology, vol. 22, pages 1010–1015, September 2007.
- [Efremov 05] A. M. Efremov, K. Dong-Pyo & K. Chang-Il. *Etching characteristics and mechanisms of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films in CF<sub>4</sub>/Ar and Cl<sub>2</sub> Ar inductively coupled plasmas*. Thin Solid Films, vol. 471, page 328, 2005.
- [Ferreira 88] C M Ferreira, G Gousset & M Touzeau. *Quasi-neutral theory of positive columns in electronegative gases*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 21, no. 9, pages 1403–1413, 1988.
- [Fuller 01] NCM Fuller, IP Herman & VM Donnelly. *Optical actinometry of Cl<sub>2</sub>, Cl, Cl<sup>+</sup>, and Ar<sup>+</sup> densities in inductively coupled Cl<sub>2</sub>-Ar plasmas*. J. Appl. Phys., vol. 90, pages 3182–3191, 2001.
- [Gaillard 05] M. Gaillard, A. Rhallabi, L. Elmonser, A. Talneau, F. Pommereau, P. Pagnod-Rossiaux & N. Bouadma. *Development of chemically assisted etching method for GaAs-based optoelectronic devices*. Journal of Vacuum Science Technology, vol. 23, pages 256–264, March 2005.
- [Gans 05] T. Gans, M. Osiac, D. O’Connell, V. A. Kadetov, U. Czarnetzki, T. Schwarz-Selinger, H. Halfmann & P. Awakowicz. *Characterization of stationary and pulsed inductively coupled RF discharges for plasma sterilization*. Plasma Physics and Controlled Fusion, vol. 47, no. 26, pages A260000–A360, May 2005.
- [Godyak 86] V.A. Godyak. *Soviet Radiofrequency Discharge Research*. [Delphic Associates, Fall Church, VA], 1986.
- [Goehlich 01] A. Goehlich, D. Gillmann & H. F. Döbele. *An experimental investigation of angular resolved energy distributions of atoms sputtered from evaporated aluminum films*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 179, pages 351–363, August 2001.
- [Golant 80] V. E. Golant, A. P. Zhilinsky & I. E. Sakharov. *Fundamentals of plasma physics*. [John Wiley & Sons, New York], 1980.
- [Gomez 02] S. Gomez, P. G. Steen & W. G. Graham. *Atomic oxygen surface loss coefficient measurements in a capacitive/inductive radio-frequency plasma*. Applied Physics Letters, vol. 81, pages 19–21, July 2002.
- [Graham 08] WG Graham. *Private communications*. 2008.

- [Gudmundsson 98] J.T. Gudmundsson & M.A. Lieberman. *Model and measurements for a planar inductive oxygen discharge*. Plasma Sources Sci. Technol., vol. 7, pages 1–12, 1998.
- [Hagstrum 60] H.D. Hagstrum. *Theory of Auger neutralization of ions at the surface of a diamond-type semiconductor*. Physical Review, vol. 122, no. 1, pages 83–113, 1960.
- [Hahn 99] Y. B. Hahn, D. C. Hays, S. M. Donovan, C. R. Abernathy, J. Han, R. J. Shul, H. Cho, K. B. Jung & S. J. Pearton. *Effect of additive noble gases in chlorine-based inductively coupled plasma etching of GaN, InN, and AlN*. Journal of Vacuum Science Technology A, vol. 17, pages 768–773, May 1999.
- [Hanson 97] D. E. Hanson, A. F. Voter & J. D. Kress. *Molecular dynamics simulation of reactive ion etching of Si by energetic Cl ions*. Journal of Applied Physics, vol. 82, pages 3552–3559, October 1997.
- [Harrison 68] D. E. Harrison Jr., N. S. Levy, J. P. Johnson III & H. M. Effron. *Computer Simulation of Sputtering*. Journal of Applied Physics, vol. 39, pages 3742–3761, July 1968.
- [Hebner 98] G. A. Hebner & C. B. Fleddermann. *Relative atomic chlorine density in inductively coupled plasmas containing chlorine and boron trichloride*. Journal of Applied Physics, vol. 83, pages 5102–5107, May 1998.
- [Helmer 98] B.A. Helmer. *Computer simulations of plasma-surface chemistry*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 1998.
- [Holloway 86] P. Holloway. *Progress in instrumentation, data reduction, and depth profiles in Auger electron spectroscopy*. Applied Surface Science, vol. 26, pages 550–560, October 1986.
- [Hsu 06] C. C. Hsu, M.A. Nierode, J. W. Coburn & D. B. Graves. *Comparison of model and experiment for Ar, Ar/O<sub>2</sub> and Ar/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> inductively coupled plasmas*. J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 39, page 3272, 2006.
- [Humbird 04a] D. Humbird & D. B. Graves. *Atomistic simulations of spontaneous etching of silicon by fluorine and chlorine*. Journal of Applied Physics, vol. 96, pages 791–798, July 2004.
- [Humbird 04b] D.W. Humbird. *Computational Studies of Plasma-Surface Interactions*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 2004.
- [Humbird 05] D. Humbird & D. B. Graves. *Atomistic simulations of Ar<sup>+</sup>-ion-assisted etching of silicon by fluorine and chlorine*. Journal of Vacuum Science Technology, vol. 23, pages 31–38, January 2005.

- [Ikezoe 87] Y Ikezoe, S Matsuoka, M Takabe & A Viggiano. *Gas Phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants Through 1986*. [Tokyo : Mass Spectroscopy Society of Japan], 1987.
- [Kaganovich 01] I. Kaganovich. *Negative ion density fronts*. Physics of Plasmas, vol. 8, pages 2540–2548, 2001.
- [Khater 04] M. H. Khater & L. J. Overzet. *Chlorine plasma and polysilicon etch characterization in an inductively coupled plasma etch reactor*. Plasma Sources Sci. Technol., vol. 13, page 466, 2004.
- [Kim 97] H.S. Kim, G.Y. Lee Y. H. and Yeom, J.W. Lee & T.I. Kim. *Effects of inductively coupled plasma conditions on the etch properties of GaN and ohmic contact formations*. Materials science and engineering B : Solid state materials for advanced technology, vol. 50, pages 82–87, 1997.
- [Kim 99] H. Kim. *A study of GaN etch mechanisms using inductively coupled Cl<sub>2</sub>/Ar plasmas*. Thin Solid Films, vol. 341, pages 180–183, March 1999.
- [Kogelschatz 04] M. Kogelschatz, G. Cunge & N. Sadeghi. *Identification of halogen containing radicals in silicon etching plasmas and density measurement by UV broad band absorption spectroscopy*. J. Phys. D, vol. 37, page 1954, 2004.
- [Kota 98] G.P. Kota, J.W. Coburn & D.B. Graves. *The recombination of chlorine atoms at surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 16, page 270, 1998.
- [Kouznetsov 99] I. G. Kouznetsov, A. J. Lichtenberg & M. A. Lieberman. *Internal sheaths in electronegative discharges*. Journal of Applied Physics, vol. 86, pages 4142–4153, 1999.
- [Kubota 98] N. A. Kubota, D. J. Economou & S. J. Plimpton. *Molecular dynamics simulations of low-energy (25-200 eV) argon ion interactions with silicon surfaces : Sputter yields and product formation pathways*. Journal of Applied Physics, vol. 83, pages 4055–4063, April 1998.
- [Lai 01] Y.H. Lai, C.T. Yeh, J.M. Hwang, H.L. Hwang, C.T. Chen & W.H. Hung\*. *Sputtering and Etching of GaN Surfaces*. Journal of Physical Chemistry B, vol. 105, pages 10029–10036, 2001.
- [Lee 95] C. Lee & M.A. Lieberman. *Global model of Ar, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> and Ar/O<sub>2</sub> high-density plasma discharges*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 13, page 368, 1995.
- [Lee 03] J. W. Lee, R. J. Shul, G. A. Vawter, C. R. Abernathy, S. J. Pearton & Y. B. Hahn. *Reactive Ion Beam Etching of In-Containing Compound Semiconductors in an Inductively Coupled Cl<sub>2</sub>/Ar Plasma*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 42, page 38, January 2003.

- [Leray 09] G. Leray. *PEGASES : Plasma Propulsion with Electronegative Gases*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2009.
- [Liard 09] L. Liard. *Transport non linéaire dans un réacteur hélicon appliqué à la propulsion spatiale*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2009.
- [Lichtenberg 97] A.J. Lichtenberg, I.G. Kouznetsov, Y.T. Lee, M.A. Lieberman, I.D. Kaganovich & L.D. Tsandin. *Modelling plasma discharges at high electronegativity*. Plasma Sources Sci. Technol., vol. 6, pages 437–449, 1997.
- [Lieberman 94] M. A. Lieberman & A. J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. [New York : Wiley], 1994.
- [Lieberman 99] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg & A.M. Marakhtanov. *Instabilities in low-pressure inductive discharges with attaching gases*. Appl. Phys. Lett., vol. 75, page 3617, 1999.
- [Lieberman 05] M. A. Lieberman & A. J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing, Second Edition*. [New York : Wiley], 2005.
- [Lu 04] J. Lu, X. Meng, A. J. Springthorpe, F. R. Shepherd & M. Poirier. *Inductively coupled plasma etching of GaAs low loss waveguides for a traveling waveguide polarization converter, using chlorine chemistry*. Journal of Vacuum Science Technology, vol. 22, pages 1058–1061, May 2004.
- [Lurio 56] A. Lurio & A. G. Prodell. *Hfs Separations and Hfs Anomalies in the  $^2P_{1/2}$  State of  $Ga^{69}$ ,  $Ga^{71}$ ,  $Tl^{203}$ , and  $Tl^{205}$* . Physical Review, vol. 101, pages 79–83, January 1956.
- [Mahony 99] C. M. O. Mahony, J. McFarland, P. G. Steen & W. G. Graham. *Structure observed in measured electron energy distribution functions in capacitively coupled radio frequency hydrogen plasmas*. Appl. Phys. Lett., vol. 75, page 331, 1999.
- [Malyshev 99] M. V. Malyshev, N. C. M. Fuller, K. H. A. Bogart, V. M. Donnelly & I. P. Herman. *Laser-induced fluorescence and Langmuir probe determination of  $Cl_2^+$  and  $Cl^+$  absolute densities in transformer-coupled chlorine plasmas*. Applied Physics Letters, vol. 74, page 1666, March 1999.
- [Malyshev 00a] M. V. Malyshev & V. M. Donnelly. *Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas : Measurement of  $Cl_2$  and  $Cl$  number densities*. Journal of Applied Physics, vol. 88, page 6207, 2000.
- [Malyshev 00b] M. V. Malyshev, N. C. M. Fuller, K. H. A. Bogart, V. M. Donnelly & I. P. Herman. *Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas : Measurement of  $Cl_2^+$  and  $Cl^+$  densities*. Journal of Applied Physics, vol. 88, pages 2246–2251, September 2000.

- [Maragò 03] O. M. Maragò, B. Fazio, P. G. Gucciardi & E. Arimondo. *Atomic gallium laser spectroscopy with violet/blue diode lasers*. Applied Physics B : Lasers and Optics, vol. 77, pages 809–815, 2003.
- [Marakhtanov 03] A.M. Marakhtanov, M. Tuszewski, M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg & P. Chabert. *Stable and unstable behavior of inductively coupled electronegative discharges*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 21, page 1849, 2003.
- [Marro 06] F.G. Marro. *A study of chlorine atom behaviour in inductively coupled RF plasmas*. PhD thesis, Queens University of Belfast, 2006.
- [Marro 08] F. G. Marro & W. G. Graham. *Atomic chlorine two-photon LIF characterization in a Cl<sub>2</sub> ICP plasma*. Plasma Sources Sci. Technol., vol. 17, page 015007, 2008.
- [Matsunami 84] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu & H. Tawara. *Energy Dependence of Ion-Induced Sputtering Yields of Monatomic Solids*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, vol. 31, page 1, 1984.
- [Matsutani 01] T. Matsutani, K. Iwamoto, T. Nagatomi, Y. Kimura & Y. Takai. *Flattening of Surface by Sputter-Etching with Low-Energy Ions*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 40, pages L481–L483, May 2001.
- [McCash 01] E.M. McCash. *Surface chemistry*. [Oxford University Press, New York], 2001.
- [Mistele 99] D. Mistele, J. Aderhold, H. Klausning, T. Rotter, O. Semchinova, J. Stemmer, D. Uffmann, J. Graul, F. Eberhard, M. Mayer, M. Schauler, M. Kamp & C. Ahrens. *Influence of pre-etching on specific contact parameters for metal-GaN contacts*. Semiconductor Science Technology, vol. 14, pages 637–641, July 1999.
- [Nakamura 97] S. Nakamura & G. Fasol. *The blue laser diode : GaN based Light Emitters and Lasers*. [Springer], 1997.
- [Neijzen 80] JHM Neijzen & A Donszelmann. *Hyperfine-structure and isotope shift measurements in neutral gallium and indium with a pulse dye-laser*. Physica B & C, vol. 98, page 235, 1980.
- [Nierode 05] M.A. Nierode. *Modeling Studies of Reactor-Scale, Non-Equilibrium, Plasma Discharges Using FEMLAB*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 2005.
- [Nord 03] J. Nord, K. Albe, P. Erhart & K. Nordlund. *Modelling of compound semiconductors : analytical bond-order potential for gallium, nitrogen and gallium nitride*. Journal of Physics Condensed Matter, vol. 15, pages 5649–5662, August 2003.

- [Okabe 78] H Okabe. *Photochemistry of Small Molecules*. [New York : Wiley], 1978.
- [Ono 92] K. Ono, T. Oomori, M. Tuda & K. Namba. *Measurements of the Cl atom concentration in radiofrequency and microwave plasmas by 2-photon laser-induced fluorescence - Relation to the etching of si*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 10, page 1071, 1992.
- [Pellin 81] M. J. Pellin, R. B. Wright & D. M. Gruen. *Laser fluorescence spectroscopy of sputtered zirconium atoms*. Journal of Chemical Physics, vol. 74, pages 6448–6457, June 1981.
- [Piejak 08] RB Piejak & WG Graham. *Private communications*. 2008.
- [Plihon 05] N. Plihon, C.S. Corr, P. Chabert & J.L. Raimbault. *Periodic formation and propagation of double layers in the expanding chamber of an inductive discharge operating in Ar/SF6 mixtures*. J. Appl. Phys., vol. 98, page 023306, 2005.
- [Plihon 06] N. Plihon. *Stabilité et structure électrique d'une décharge inductive en gaz électronégatif*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2006.
- [Ramos 08] R. Ramos, G. Cunge, M. Touzeau & N. Sadeghi. *Measured velocity distribution of sputtered Al atoms perpendicular and parallel to the target*. J. Phys. D, vol. 41, page 152003, 2008.
- [Ramshaw 98] J.D. Ramshaw. *Self-consistent effective binary interaction approximation for strongly coupled multifluid dynamics*. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, vol. 23, page 135, 1998.
- [Rhallabi 05] A. Rhallabi. *Chemically assisted ion beam etching of GaAs by argon and chlorine gases : Experimental and simulation investigations*. Journal of Vacuum Science Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 23, page 1984, 2005.
- [Rogoff 86] G.L. Rogoff, J.M. Kramer & R.B. Piejak. *A model for the bulk plasma in an RF chlorine discharge*. IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 14, page 103, 1986.
- [Rosenstock 77] H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner & J. T. Herron. J. Phys. Chem., vol. Ref. Data 6 Supp. 1, 1977.
- [Sadeghi 04] N. Sadeghi. *Molecular Spectroscopy Techniques Applied for Processing Plasma Diagnostics*. Journal of Plasma and Fusion Research, vol. 80, page 767, 2004.
- [Schoolcraft 90] T. A. Schoolcraft & B. J. Garrison. *Chemical reaction dynamics of F atom reaction with the dimer reconstructed Si{100}(2×1) surface*. Journal of Vacuum Science Technology, vol. 8, pages 3496–3501, July 1990.

- [Shannon 48] C E Shannon. *A Mathematical Theory of Communication*. Bell System Technical Journal, vol. 27, pages 379–423, 1948.
- [Sheridan 99a] T.E. Sheridan. *Double layers in a modestly collisional electronegative*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 32, no. 15, pages 1761–1767, 1999.
- [Sheridan 99b] T.E. Sheridan, P. Chabert & R.W. Boswell. *Positive ion flux from a low-pressure electronegative discharge*. Plasma Sources Science Technology, vol. 8, pages 457–462, 1999.
- [Shul 95] R. J. Shul, S. P. Kilcoyne, M. Hagerott Crawford, J. E. Parmeter, C. B. Vartuli, C. R. Abernathy & S. J. Pearton. *High temperature electron cyclotron resonance etching of GaN, InN, and AlN*. Applied Physics Letters, vol. 66, pages 1761–1763, April 1995.
- [Sigmund 69] P. Sigmund. *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*. Physical Review, vol. 184, pages 383–416, August 1969.
- [Sigmund 80] P. Sigmund. *Sputtering of single and multiple component materials*. Journal of Vacuum Science Technology, vol. 17, page 396, January 1980.
- [Sigmund 81] P. Sigmund. *Sputtering by Particle Bombardment I*. [Berlin : Springer-Verlag], 1981.
- [Smith 89] R. Smith, D. E. Harrison Jr. & B. J. Garrison. *keV particle bombardment of semiconductors : A molecular-dynamics simulation*. Physical Review B, vol. 40, pages 93–101, July 1989.
- [Soberon 06] F. Soberon, F.G. Marro, W.G. Graham, A.R. Ellingboe & V.J. Law. *Chlorine plasma system instabilities within an ICP tool driven at a frequency of 13.56 MHz*. Plasma Sources Sci. Technol., vol. 15, page 193, 2006.
- [Steinbrüchel 92] C. Steinbrüchel. *Ion-surface interaction : From sputtering to reactive ion etching*. Materials Science and Technology, vol. 8, pages 565–573, 1992.
- [Sullivan 95] J. Sullivan. *A study of the compositional changes in chemically etched, Ar ion bombarded and reactive ion etched GaAs(100) surfaces by means of ARXPS and LEISS*. Applied Surface Science, vol. 90, pages 309–319, November 1995.
- [Swope 82] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens & K. R. Wilson. *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters*. The Journal of Chemical Physics, vol. 76, pages 637–649, January 1982.

- [Taguchi 06] M. Taguchi & S Hamaguchi. *Molecular dynamics study on Ar ion bombardment effects in amorphous SiO<sub>2</sub> deposition processes*. Journal of Applied Physics, vol. 100, no. 12, page 123305, 2006.
- [Tersoff 89] J. Tersoff. *Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems*. Physical Review B, vol. 39, pages 5566–5568, March 1989.
- [Thompson 68] M. W. Thompson. *II. The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold*. Philosophical Magazine, vol. 18, pages 377–414, August 1968.
- [Tinck 08] S. Tinck, W. Boullart & A. Bogaerts. *Simulation of an Ar/Cl<sub>2</sub> inductively coupled plasma : study of the effect of bias, power and pressure and comparison with experiments*. J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 41, page 065207, 2008.
- [Tolman 38] R.C. Tolman. *Principles of Statistical Mechanics*. [New York : Oxford], 1938.
- [Tondu 05] T Tondu. *Theory of sputtering and comparison to experimental data*. Thèse de doctorat, SUPAERO, Toulouse, 2005.
- [Turner 99] M. M. Turner & M. A. Lieberman. *Hysteresis and the E-to-H transition in radiofrequency inductive discharges*. Plasma Sources Science Technology, vol. 8, pages 313–324, May 1999.
- [Tuszewski 96] M. Tuszewski. *An electronegative inductive discharge instability*. J. Appl. Phys., vol. 79, page 8967, 1996.
- [Urbassek 97] H. M. Urbassek. *Molecular-dynamics simulation of sputtering*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 122, pages 427–441, February 1997.
- [Valeri 90] S. Valeri & M. LoUi. *AES, EELS and XPS Study of Ion-induced GaAs and InP( 110) Surface and Subsurface Modifications*. Surface and Interface Analysis, vol. 16, pages 59–60, 1990.
- [Végh 05] J. J. Végh, D. Humbird & D. B. Graves. *Silicon etch by fluorocarbon and argon plasmas in the presence of fluorocarbon films*. Journal of Vacuum Science Technology, vol. 23, pages 1598–1604, November 2005.
- [Végh 08a] J. J. Végh & D. B. Graves. *Molecular Dynamics Simulations Of Nanometer-Scale Feature Etch*. volume 1047 of *American Institute of Physics Conference Series*, pages 74–78, September 2008.
- [Végh 08b] J. J. Végh, D. Nest, D. B. Graves, R. Bruce, S. Engelmann, T. Kwon, R. J. Phaneuf, G. S. Oehrlein, B. K. Long & C. G. Willson. *Molecular dynamics simulations of near-surface modification of polystyrene :*

- Bombardment with Ar<sup>+</sup> and Ar<sup>+</sup>/radical chemistries.* Journal of Applied Physics, vol. 104, no. 3, page 034308, August 2008.
- [Weakliem 92] P. C. Weakliem, C. J. Wu & E. A. Carter. *First-principles-derived dynamics of a surface reaction : Fluorine etching of Si(100).* Physical Review Letters, vol. 69, pages 200–203, July 1992.
- [Weinberg 91] WH Weinberg. *Dynamics of Gas-Surface Interactions.* [The Royal Society of Chemistry, Cambridge], 1991.
- [Winters 92] H.F. Winters & J.W. Coburn. *Surface science aspects of etching reactions.* Surface Science Reports, vol. 14, pages 162–269, 1992.
- [Wright 81] R. Wright. *Velocity distribution of sputtered U atoms as determined by laser induced fluorescence spectroscopy\*1.* Nuclear Instruments and Methods, vol. 182, pages 167–178, May 1981.
- [Yamada 05] H. Yamada & S. Hamaguchi. *Numerical analyses of surface interactions between radical beams and organic polymer surfaces.* Plasma Physics and Controlled Fusion, vol. 47, pages A11–A18, May 2005.
- [Yamamura 82] Y. Yamamura. *Theory of sputtering and comparison to experimental data.* Nuclear Instruments and Methods, vol. 194, pages 515–522, March 1982.
- [Yamamura 95] Y. Yamamura & M. Ishida. *Monte Carlo simulation of the thermalization of sputtered atoms and reflected atoms in the magnetron sputtering discharge.* Journal of Vacuum Science Technology, vol. 13, pages 101–112, January 1995.
- [Yamamura 96] Y. Yamamura & H. Tawara. *Energy Dependence of Ion-Induced Sputtering Yields from Monatomic Solids at Normal Incidence.* Atomic Data and Nuclear Data Tables, vol. 62, page 149, 1996.
- [Zalm 84] P. C. Zalm. *Some useful yield estimates for ion beam sputtering and ion plating at low bombarding energies.* Journal of Vacuum Science Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 2, pages 151–152, April 1984.
- [Ziegler 85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack & U. Littmark. *The stopping and range of ions in solids.* [New York : Pergamon], vol. 1, 1985.

# Molecular dynamics simulations of GaAs sputtering under low-energy argon ion bombardment

Emilie Despiau-Pujo<sup>a)</sup> and Pascal Chabert

*Laboratoire de Physique et Technologie des Plasmas, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France*

David B. Graves

*Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley, California 94720*

(Received 19 October 2007; accepted 27 December 2007; published 12 February 2008)

Results from molecular dynamics (MD) simulations of low-energy (50–200 eV) Ar<sup>+</sup> ion bombardment on (110) GaAs surfaces are reported. A new analytical bond-order potential, originally developed for molecular beam epitaxy studies, is used and tested in the context of etching to investigate the nature and effects of physical sputtering on GaAs compounds. It is found that a thermal desorption model, which accounts for long time scale phenomena between MD simulated impacts, is necessary to achieve steady state sputtering. An initial rapid etch of both atomic species is observed up to  $4 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> fluence with preferential sputtering of Ga atoms. At high fluences, simulations show the formation of an As-rich layer on the top surface, a subsurface enrichment of Ga, and a return to stoichiometry deeper in the solid. More than 97% of sputtered or desorbed species appear to be Ga or As atoms; sputtering of GaAs molecules is negligible. All these observations are in agreement with published experimental results. Finally, a significant fraction of the atoms leave the surface with more than 10% of the incident ion energy, which could alter passivation layers on sidewalls during etching. © 2008 American Vacuum Society.

[DOI: 10.1116/1.2836408]

## I. INTRODUCTION

Plasma processing is widely used to modify surfaces in thin film device manufacturing industries. Compound semiconductors such as GaAs or GaN-based materials are of increasing technological importance for their use in optoelectronic applications and for their potential to replace silicon in microelectronics components requiring high carrier mobility.<sup>1</sup> Extensively used in the telecommunications or light detection thin film device industries, photonic devices including lasers, photodetectors, or light-emitting diodes, require reliable dry etching processes characterized by high etch rate, profile control, and low damage. Recently, inductively coupled plasma reactive ion etching (ICP-RIE) has been used to etch GaAs and its alloys.<sup>2,3</sup> Due to its high plasma density, ICP-RIE generally results in a high ion flux with moderate ion energies. However, low-energy ion bombardment during the etching process damages the material, leads to amorphization at high doses, and can result in the development of a surface composition different from that of the bulk. The interaction of low-energy ions with a multi-component target gives rise to numerous distinct processes, which can alter both the composition and structure of the surface and subsurface regions. It is generally accepted that at room temperature preferential sputtering and displacement mixing play the dominant role<sup>4</sup> while at higher temperatures, thermally activated processes such as radiation-enhanced diffusion or Gibbsian surface segregation govern the altering mechanisms.

The complexity of the plasma and the difficulty in directly investigating plasma-surface interactions experimentally have resulted in a relatively poor level of understanding of these phenomena. Natural tools for studying these effects are atomistic computer simulations such as molecular dynamics (MD) methods. Since a purely quantum mechanical approach is computationally too demanding for current computers, analytical semiempirical potentials which permit direct calculation of the structural properties and energetics of complex systems can be an attractive compromise for large-scale computer simulation studies. Since the accuracy of these simulations depends strongly on the quality of the interatomic potential model, special attention must be paid to the properties of the semiempirical potential used to describe the system.

In the present article we use and test the bond-order-type potential developed by Albe *et al.*<sup>5</sup> to study the physical sputtering of a (110) GaAs cell under low-energy argon ion bombardment. This potential, initially developed for molecular beam epitaxy simulation studies, is used here in the context of etching. The objective is to learn more about basic questions of mass and energy transfer, as well as near-surface modification and physical modification from plasmas. By using MD methods, we investigate the evolution of the etch rate as a function of ion fluence, the surface composition, and morphology, as well as the sputtered product distribution. We also examine the effect of ion energy on the damage and amorphization of the near-surface region. Finally, a thermal desorption model is proposed to treat long time scale phenomena between MD simulated impacts.

The article is organized as follows. Section II describes some important characteristics of the analytical potential and

<sup>a)</sup>Electronic mail: despiau@ltp.polytechnique.fr

continues with a discussion of the computational techniques and molecular dynamics procedures used in this study. Section III reports the major results obtained under 100 eV bombardment, as well as some comparisons with ion beam experiments and mass spectrometry studies. Discussions about the sputtered product distribution, the etch mechanisms, or the evolution of the surface morphology are also discussed in Sec. III and our conclusions are given in Sec. IV.

## II. DESCRIPTION OF THE SIMULATION

Details of the simulation procedures can be obtained elsewhere<sup>6,7</sup> but a brief summary is included for completeness.

### A. Analytical Ga–As interatomic potential

MD refers to a class of simulations that solve Newton's equations of motion for a system of interacting particles, treating each atom as a classical point and modeling the quantum effects from electrons by an interatomic potential energy function. This function simply describes the potential energy surface that results from an instantaneous configuration and attempts to model the forces between atoms. Empirical potential models have been successfully used for simulations of covalent materials such as silicon, carbon, or metals, but much less has been done for compound semiconductors. Recently, Albe *et al.* developed a new analytical potential for modeling Ga, As, and GaAs using a short-ranged bond-order algorithm.<sup>5</sup> This potential, initially developed for growth processes and ion beam irradiation studies, describes different dimer properties and several solid structures of the pure elements and the compound, including the nonequilibrium configurations. Albe *et al.* reported that for surface properties, the surface energies of the As-rich configurations were too large compared to *ab initio* calculations, indicating that the potential may need to have a more accurate treatment of weak, long-range As–As attractive forces. However, we believe that this will not significantly change the results in the context of the sputtering simulations we report here.

In this work, we used and tested this potential in the context of etching to calculate forces between Ga–Ga, As–As, and Ga–As atoms. However, as we needed to take relatively high-energy ( $E_{\text{kin}} > 10$  eV) collisions into account, we modified the repulsive part of the potential by using the universal Ziegler-Biersack-Littmark pair potential.<sup>8</sup> Based on screened Coulombic interactions, this repulsive potential was used to realistically describe forces between atoms at very short separation as well as all argon interactions. Figure 1 presents the potential energy of the Ga–Ga, Ga–As, and As–As dimers as a function of separation distance. The complete GaAs bond-order potential can describe several different structures—dimers, tetrahedral, bcc, fcc—and the pair interaction illustrated in Fig. 1 demonstrates the strength of the binding energy of the As–As dimer (3.96 eV) compared to the Ga–Ga dimer (1.40 eV).

The numerical integration scheme used to compute positions and velocities for all simulations in this work was the

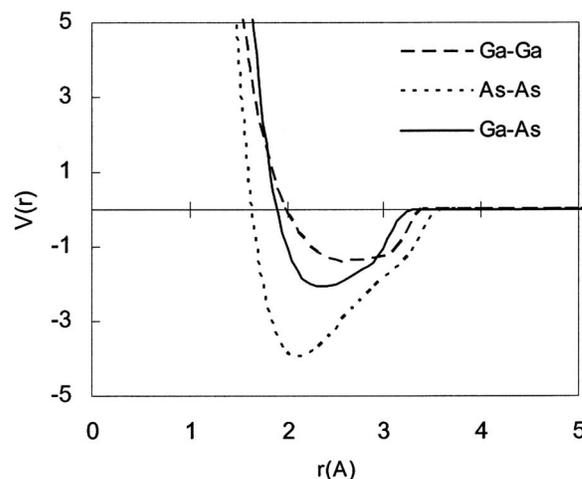


FIG. 1. Two-body potential energy for Ga–Ga, Ga–As, and As–As dimers as a function of separation distance.

velocity-Verlet algorithm.<sup>9</sup> Before starting working on GaAs, we first tested the simulation code by sputtering Si in good agreement with experiment and past simulations. We then checked the accuracy of the Ga–As force routine that we developed in our new code by running a molecular geometry optimization routine that encoded the Ga–As potential of Albe *et al.* and that was used to reproduce some typical molecular atomization energies. We obtained 2.076 and 1.470 eV for the GaAs and Ga<sub>2</sub> molecular energies, respectively, which was in good agreement with both the predictions of Albe *et al.* and reported experimental values (2.065 and 1.4 eV). We then verified that using a time step of 1 fs in an *NVE* integration,—i.e., at constant number of atoms, volume, and energy—resulted in conservation of total energy to within five significant figures (0.01%) or better, given that  $N$  is sufficiently large ( $\sim 1000$ ) and  $T$  around 300 K.

### B. Molecular dynamics procedure

Sputtering was simulated by impacting the surface at randomly chosen points with low-energy (50–200 eV) argon ions at normal incidence. MD simulations of this kind were pioneered by Harrison *et al.*<sup>10</sup> The initial configuration contains 864 atoms in a zinc-blende crystalline state with a surface area of 500 Å<sup>2</sup> and a depth of  $\sim 60$  Å. Periodic boundary conditions are imposed in the lateral dimensions to mimic a semi-infinite plane. The bottom two layers are static to prevent unrealistic reconstruction and to anchor the simulation cell. We note that for sufficiently high Ar impact energy the static layer will unphysically reflect energy so the depth of the cell must be large enough not to influence the results. Careful examination of the kinetic energy of atoms in the cell at various depths during the collision cascade indicates that reflection of kinetic energy does not occur.

As a shorthand notation, we use the term “ion” to refer to energetic incident species even if we assume that these species are interacting with the surface atoms as fast neutrals. This assumption is necessary because the available interatomic potentials do not contain any charge contributions.

The hypothesis is justified by the observation that ions approaching a conducting surface are neutralized by Auger or another mechanism within a few angstroms of the surface.<sup>11,12</sup>

For any realistic discharge, ion fluxes ( $<10 \text{ mA/cm}^2$ ) are sufficiently low that ion impacts are virtually always isolated in time. Ions will impact the layer at approximately once every  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  s. The energy from the impact is dissipated to the solid, and the region surrounding the impact point will return to the original substrate temperature well before the next impact. As simulation of the microsecond to millisecond interval is not tractable with MD, events occurring in the relatively long times between impacts are not directly simulated. Instead it is often assumed that nothing happens in this time except for dissipation of excess kinetic energy and desorption of weakly bound species such as rare gas atoms. For this reason, simulation results are reported in terms of fluence (ions/cm<sup>2</sup>) rather than in flux or time. In this study, a simple thermal desorption model was added to mimic desorption over the relatively long times between ion impacts. We will show that for GaAs sputtering, this desorption mechanism cannot be neglected and even appears to be necessary to achieve steady state sputtering in the simulation.

After each Ar impact, the motion of all atoms is followed for 1 ps of “collision cascade.” As an impact is a highly nonequilibrium event, the temperature of the simulation box rises dramatically after each impact. In order to mimic natural conduction of heat out of the cell, a Berendsen heat bath<sup>13</sup> is applied to cool the cell back to 300 K during the simulation. After each impact trajectory, statistics are updated. The atomic densities are evaluated as a function of depth and both trajectory and energy distributions of sputtered products are calculated. Finally, since GaAs is removed from the cell during the simulation, additional layers are added at the cell bottom during the run in order to maintain a minimum layer thickness.

### III. RESULTS AND DISCUSSIONS

#### A. Pure physical sputtering

In this section, the thermal desorption model is not considered, so that nothing happens between MD simulated impacts except cell cooling to 300 K. The set of simulations reported here illustrates the effect of 100 eV Ar<sup>+</sup> ions impacting a (110) GaAs surface at normal incidence. Figure 2 shows the cumulative number of sputtered atoms as a function of fluence and illustrates the evolution of the sputtering yield which is proportional to the slope of the curves. The key point of Fig. 2 is the saturation trend of the curves. We observe an initial rapid etch of both compounds up to  $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> with a preferential sputtering of gallium compared to arsenic species. We then observe a turnover period where the sputtering of arsenic starts to saturate and where gallium sputtering slows down. After  $4 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> fluence, arsenic sputtering stops. By general consensus, the two main factors which contribute to preferential physical sputtering of a multicomponent target are the

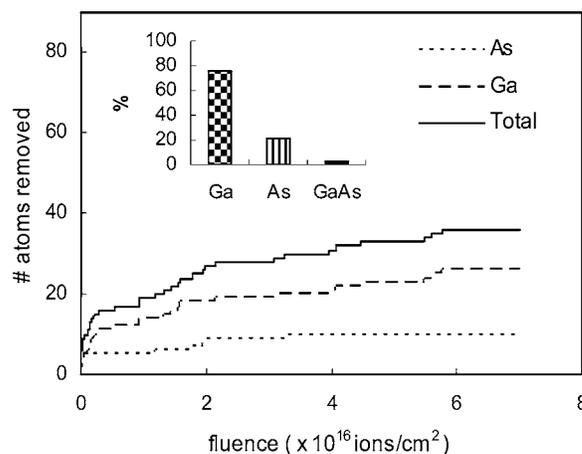


Fig. 2. Cumulative number of sputtered atoms vs fluence under 100 eV Ar bombardment. Inset: sputtered product distribution.

difference in the masses of the atomic species and their differences in surface binding energy.<sup>14</sup> If the two surface potentials differ from one another, the more loosely bound species sputters preferentially and the target is enriched in the more tightly bound species. When the two constituents have very different atomic masses, the collision dynamics can also influence the partial sputtering yield. In our case, Ga atoms are slightly lighter (69.7 g/mol) than As atoms (74.9 g/mol) but this mass difference is not sufficient to explain the preferential sputtering of gallium atoms. Yet if we look at the potential energy function of the Ga–Ga, As–As, and Ga–As dimers in Fig. 1, we notice that both binding energies and dimer bond distances are greater for As interactions, which explains why Ga atoms are more easily sputtered under low-energy ion bombardment. As presented in the inset, we also observe that more than 97% of sputtered species are single atoms. This result is in good agreement with experimental mass spectrometry studies<sup>15</sup> which report that more than 99% of collected species are Ga and As atomic species and only 0.6% neutral GaAs molecules.

Another interesting result from the simulation is the evolution of the surface morphology and composition with argon fluence. After repeated impacts, the initially crystalline GaAs surface has its top layers rendered amorphous as shown in snapshots of Fig. 3. After  $6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> fluence, an amorphous layer of about 30 Å depth is formed and the sputtering stops. The thickness of the amorphous layer is a function of ion energy: the higher the energy, the deeper the amorphous layer. However, the amorphous layer thickness appears to be larger than the mean ion penetration depth, which is about 12 Å at 100 eV, as computed by statistical runs. This can be explained by the momentum transfer occurring among deeper atoms during the collision cascade. The atomic density depth profiles in Fig. 3 also show an enrichment of the top surface in arsenic which is consistent with the results of Fig. 2. Since the two components of the binary target do not initially sputter stoichiometrically, an arsenic layer appears on the top of the surface and it is possible that heavy As cross-linking may act as a physical bar-

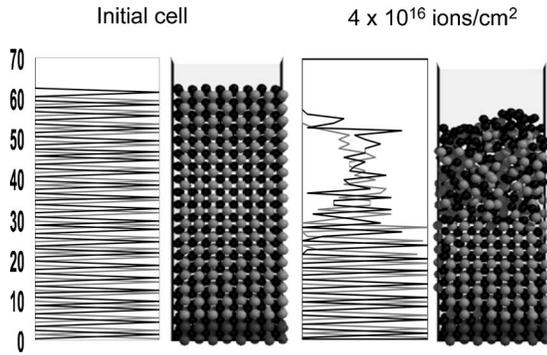


FIG. 3. Evolution of surface morphology and composition with fluence (As atoms in black and Ga atoms in grey).

rier which prevents Ga atom removal following  $\text{Ar}^+$  ion bombardment. This hypothesis would be in good agreement with both depth profiles shown in Fig. 3 and saturation of the Ga sputtering rate in Fig. 2.

However, the layer does not reach steady state sputtering, which reveals some problems in the simulation approach to this point. The arsenic barrier that has developed on the top surface remains surprisingly resistant to ionic bombardment after  $3 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> fluence. We postulate that this quasi-stopping of arsenic sputtering under 100 eV impacts may not be realistic. In the next section, a simple thermal desorption model is added to the current simulations in order to evaluate the importance of long time scale effects associated with As thermal desorption long after the collisional cascade has dissipated.

### B. Physical sputtering with thermal desorption between ion impacts

In the results reported to this point, only physical sputtering was considered, ignoring any other etch mechanism like chemical sputtering which involves thermal desorption of sufficiently weakly bound species. According to Winters and Coburn,<sup>16</sup> some etch products could thermally desorb from the surface after being left in a weakly bound state at the end of the collision cascade. So during an ion impact, surface atoms may (a) be immediately sputtered by themselves or in molecules, or (b) chemically react to form molecules that are not strongly bound to the surface. The results displayed in Sec. III A correspond to simulations for which species in category (a) were considered as physically sputtered and removed from the cell configuration but those in category (b) were not considered as candidates for thermal desorption. However, a statistical study of the weakly bound As atoms in the top surface region showed that many of them had binding energies lower than 1 eV and therefore could be affected by this second mechanism.

In order to evaluate the effect of thermal desorption, new simulations were run under similar conditions and for temperatures between 300 and 600 K. We estimated the yield from thermal desorption by testing the binding energies of the surface species, calculated from the difference in total

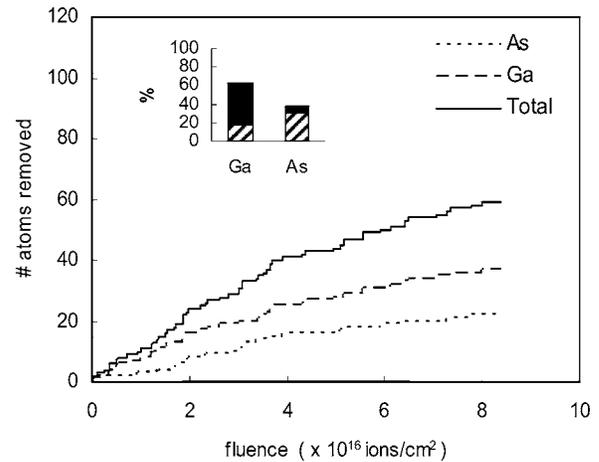


FIG. 4. Cumulative number of sputtered atoms vs fluence under 100 eV Ar bombardment at 400 K. Inset: sputtered product distribution in percent. For each species, the stripped part corresponds to thermal desorption and the filled part to physical sputtering.

cell potential energy with and without the species bound to the surface. This binding energy was then compared to the following precomputed energy barrier:

$$E_b = k_B T \ln(\tau A), \quad (1)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  the temperature of the cell,  $\tau$  the desorption time constant, and  $A$  the frequency prefactor often estimated to be  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Equation (1) arises from a simple first order thermal desorption theory<sup>16</sup> and gives an estimate of the activation energy needed to break the bonds attaching the species to the surface or, equivalently, the activation energy corresponding to species desorption from the lattice if they were thermally equilibrated at temperature  $T$  for a time  $\tau$ .

Considering typical ICP discharges, we calculated the mean time between two consecutive impacts for an ion flux of  $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$  on a surface area of  $500 \text{ \AA}^2$ , characteristic of the size of our simulation cell. Then the time constant  $\tau$ , which we assume is smaller than the real time that elapses between two impacts, was estimated to be around 3 ms. By applying Eq. (1) at 400 K, we find  $E_b = 0.75 \text{ eV}$ , which means that any cluster bound with an energy smaller than  $E_b$  will desorb thermally prior to the next impact. Consequently, all clusters which met this desorption criterion were removed from the configuration at the end of the trajectory and were considered as “thermally desorbed.”

### 1. Sputtering yield and surface composition

Figure 4 illustrates the evolution of the GaAs sputtering yield under 100 eV bombardment at 400 K. Comparison with Fig. 2 shows a much higher etch yield with thermal desorption. We observe an initial rapid etch of both compounds up to  $4 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> with a preferential sputtering of gallium compared to arsenic species. After  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> fluence, As atoms continue to be sputtered and the layer reaches steady state sputtering, which requires that As and Ga loss rates are equal because of stoichiometry.

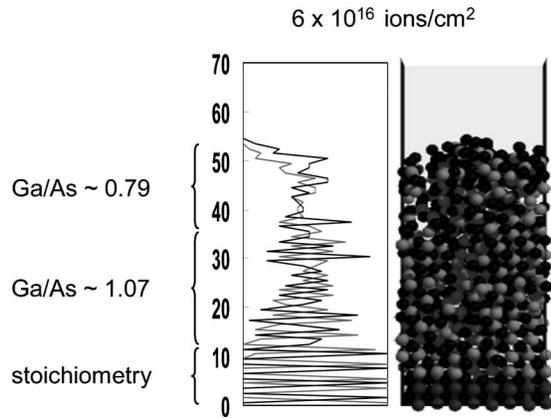


FIG. 5. Depth density profile and snapshot of the surface after  $6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> fluence under 100 eV bombardment.

The sputtering yield, which is proportional to the slope of the curves, is equal to 0.01 atom/ion at steady state. This value corresponds to a GaAs molecular yield of 0.005 mol/ion, which is small but still in reasonable agreement with published yield data.<sup>17,18</sup> As presented in the inset, it is also clear that most As products are thermally desorbed while Ga products are mainly physically sputtered.

If we consider the evolution of the surface composition and structure, the study of the density profiles shows that the ratio between As and Ga atoms varies with the depth of the cell. As illustrated in Fig. 5, after a  $6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> fluence, the Ga/As ratio is found to be equal to  $0.8 \pm 0.1$  in the top 15 Å of the cell, while the reverse trend is observed below this top layer where the same ratio is equal to  $1.07 \pm 0.3$ . So these concentration profiles show a surface enrichment of As, a subsurface depletion of As, and then a return to stoichiometry deeper in the solid. The same kind of depth composition has been observed with angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) and Auger electron spectroscopy (AES) analyses of GaAs surfaces exposed to higher bombardment energies, typically between 0.5 and 5 keV.<sup>19–21</sup> After 3 keV argon ion bombardment, Sullivan *et al.*<sup>20</sup> report Ga/As ratios equal to 1.25 below the surface and 0.66 in the outermost layer. These values show a general As depletion but an increasing As concentration toward the surface. The same trends are observed in our simulations but our Ga/As ratios are closer to unity than in the experiments. However, Valeri and Lolli<sup>19</sup> showed that the surface “spike” and the subsurface “dip” in As concentration strongly depended on the ion beam energy in terms of both the intensity and the spatial depth of the composition perturbation. Consequently the lower-energy bombardment used in our simulations could explain the less pronounced differences in depth composition.

## 2. Sputtered product energy distribution

In this section, we discuss results concerning atoms sputtered from the surface, rather than atoms linked to the surface or in the solid state. Figure 6 presents the angular and energy distribution of the sputtered products for all species

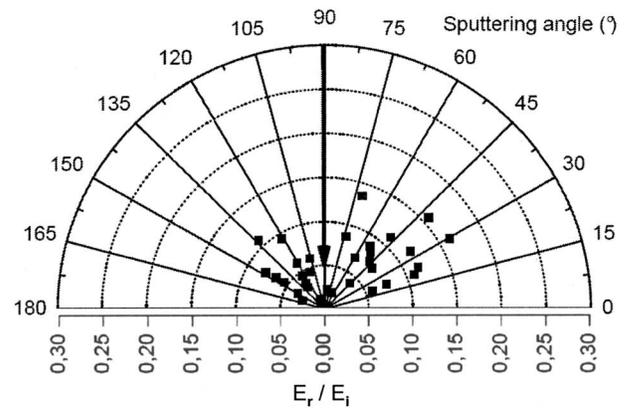


FIG. 6. Polar plot of sputter angle vs  $E_r/E_i$  for all species under 100 eV Ar bombardment.

under 100 eV bombardment. In this plot each point represents a single sputtering event, characterized by its sputtered polar angle and energy. As presented in the inset of Fig. 4, we already know that atomic gallium compose about 60% by number of all products, including nonsteady state sputtered products. The polar plot of Fig. 6 shows that more than 15% of sputtered products leave the surface with more than 10% of the incident ion energy, mainly within angles between 30° and 70°. The same percentages are observed for 200 eV incident energies. Therefore, at high bombardment energies, this could have a significant influence on passivation layers and profile evolution simulations.

## 3. Influence of energy bombardment

The influence of the ion energy on the total etch yield of atomic species per ion impact  $Y$  is demonstrated in Fig. 7. We predict the threshold energy  $E_{th}$  to be about 17 eV and we observe that in the energy range of 25–200 eV,  $Y$  scales with  $E_i^{0.5} - E_{th}^{0.5}$ , as shown by the best fit curve in Fig. 7. Such a scaling is typically expected for both physical and chemical sputterings, regardless of the ion type.<sup>22</sup> Figure 7 also pre-

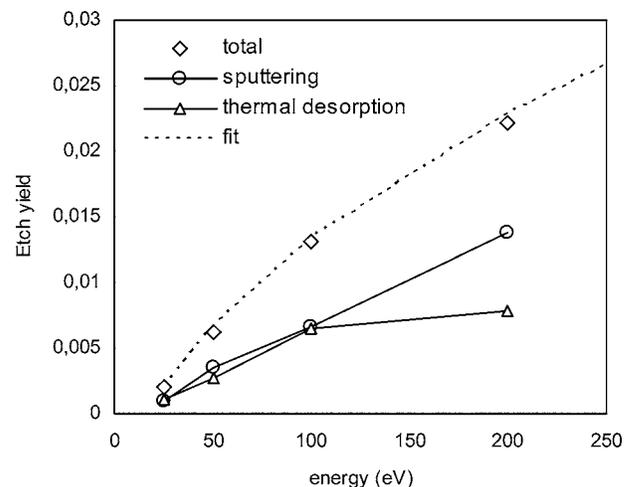


FIG. 7. Etch yield  $Y$  vs  $Ar^+$  ion energy depending on the etch mechanism. The dotted curve is a best fit of  $Y = a(E_i^{0.5} - E_{th}^{0.5})$  with  $E_{th} = 17$  eV.

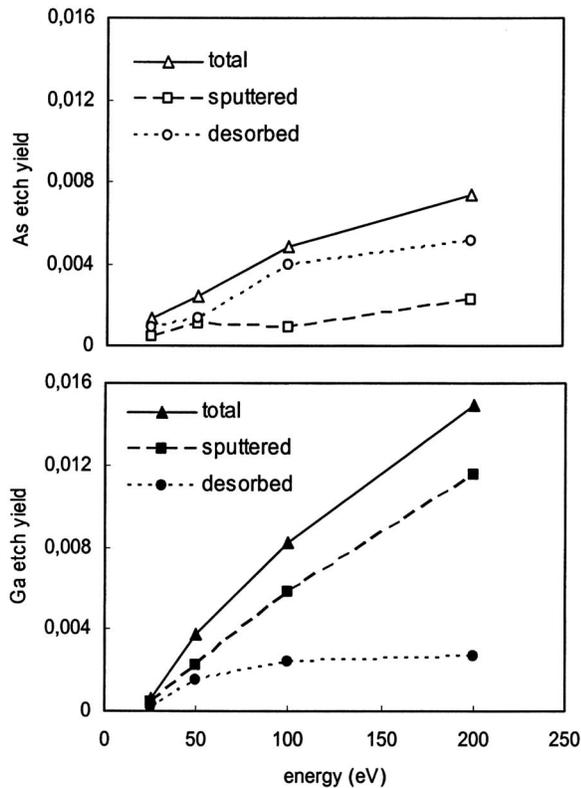


Fig. 8. Yield of atomic species vs energy depending on physical sputtering and thermal desorption mechanisms.

sents the fraction of total yield resulting from each mechanism. As expected, the higher the energy, the more important the physical sputtering.

Finally Fig. 8 illustrates the relative dependence of Ga and As atomic yields on energy resulting from each mechanism: physical sputtering and desorption. We first observe that Ga yield is larger than As yield at high energy; however, this is only due to the initial etch period since after  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> fluence, the system reaches steady state and both yields tend to be equal. Physical sputtering appears to be the main mechanism for Ga etching while thermal desorption governs the etching of As. However, we note that for both plots the desorption curve starts to saturate at 200 eV while the physical sputtering due to the energetic ion bombardment becomes more important.

#### IV. CONCLUSIONS

We have investigated the effects of low-energy argon ion bombardment on an initially crystalline GaAs surface. The study of the sputtered products shows that more than 97% of sputtered species are single atoms, in good agreement with experimental mass spectrometry studies. It was also observed that a significant fraction of physically sputtered species leave the surface with energies high enough ( $E_r > 10\%$  of  $E_i$ ) to have an influence on passivation layers and profile evolution simulations.

The concentration depth profiles show a surface enrichment of As, a subsurface depletion of As, and then a return to

stoichiometry deeper in the solid. Ion beam experiments revealed the same kind of depth composition with ARXPS and AES analyses of GaAs altered surfaces under higher bombardment energies, typically between 0.5 and 5 keV. A discrepancy in the literature data concerns the depth variation of the As depletion and Ga enrichment. Many results strongly point to a Gibbsian surface segregation which drives As atoms to the outermost layers of GaAs, enhanced by sputter-assisted diffusion in the near-surface region. Gibbsian segregation, i.e., concentration changes in the surface with respect to the bulk to minimize surface free energy, is usually a thermally activated process. However, during sputtering, the creation of ion-induced point defects and “hot atoms” allows diffusion, and segregation often occurs at room temperature. Despite the technological interest in III-V semiconductors, only very few experimental data are available for low-energy bombardment, which are typical of etching processes in ICP discharges. However, ion beam experiments in the 0.5–5 keV energy range have shown that the depletion in As becomes more severe and extends to larger depth at increasing energy, which could explain why a less pronounced Ga enrichment is observed in our low-energy simulations.

Finally, both physical sputtering and thermal desorption were necessary to achieve steady state sputtering, which requires that the rate of As loss is equal to the rate of Ga loss because of stoichiometry, and to obtain results in qualitative agreement with experiments. The results of the pure physical sputtering simulations presented in Sec. III A indicate that As species left initially in a weakly bound state at the end of the collision cascade were not sputtered at a higher rate during subsequent ion impacts. This observation may indicate that the momentum transfer caused by a subsequent ion impact induced surface diffusion and reattachment of these weakly bound species due to the strong binding energy of the As–As and As–Ga dimer molecules. To evaluate the importance of long time scale events occurring between two consecutive impacts, we added a simple thermal desorption model which showed that weakly bound As atoms desorbed mainly thermally. We recognize that thermal desorption is not the only mechanism involved; atoms could also, for instance, diffuse along the surface to another location and react to form a stronger bond. Since dynamics on a millisecond interval is not directly tractable with MD, relatively long time scale events occurring between impacts cannot be simulated. Adding a simple thermal model allowed a reconciliation between simulations and experiments, e.g., on surface composition and yields. However, desorption, relaxation, or reattachment mechanisms on longer time scales need to be more rigorously investigated in future studies.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge discussions with Joe Végh. They are also indebted to C. F. Abrams for his version of a preexisting MD code. This work was financially supported by Thales Group.

- <sup>1</sup>J. W. Mayer and S. S. Lau, *Electronic Materials Science for Integrated Circuits in Si and GaAs* (MacMillan, New York, 1990).
- <sup>2</sup>J. Lu, X. Meng, A. J. Spring Thorpe, F. R. Shepherd, and M. Poirier, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1058 (2004).
- <sup>3</sup>Y. Matsukura, H. Tanaka, and J. Wada, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 864 (2000).
- <sup>4</sup>H. A. Hoff and N. Q. Lam, *Surf. Sci.* **204**, 233 (1988).
- <sup>5</sup>K. Albe, K. Nordlund, J. Nord, and A. Kuronen, *Phys. Rev. B* **66**, 035205 (2002).
- <sup>6</sup>M. E. Barone and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **78**, 6604 (1995).
- <sup>7</sup>C. F. Abrams and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **86**, 5938 (1999).
- <sup>8</sup>J. F. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Matter* (Pergamon, New York, 1985).
- <sup>9</sup>W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
- <sup>10</sup>D. E. Harrison, N. S. Levy, J. P. Johnson, Jr., and H. M. Effron, *J. Appl. Phys.* **39**, 3742 (1968).
- <sup>11</sup>B. A. Helmer, Ph.D. thesis, University of California, 1998.
- <sup>12</sup>H. D. Hagstrum, *Phys. Rev.* **122**, 83 (1960).
- <sup>13</sup>H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- <sup>14</sup>P. Sigmund, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 396 (1980).
- <sup>15</sup>J. Comas and C. B. Cooper, *J. Appl. Phys.* **38**, 2956 (1967).
- <sup>16</sup>H. Winters and J. Coburn, *Surf. Sci. Rep.* **14**, 164 (1992).
- <sup>17</sup>T. Matsutani, K. Iwamoto, T. Nagatomi, Y. Kimura, and Y. Takai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **40**, L481–L483 (2001).
- <sup>18</sup>N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, and H. Tawara, *At. Data Nucl. Data Tables* **31** (1984).
- <sup>19</sup>S. Valeri and M. Lolli, *Surf. Interface Anal.* **16**, 59 (1990).
- <sup>20</sup>J. L. Sullivan, W. Yu, and S. O. Saied, *Appl. Surf. Sci.* **90**, 309 (1995).
- <sup>21</sup>P. H. Holloway, *Appl. Surf. Sci.* **26**, 550 (1986).
- <sup>22</sup>C. Steinbrüchel, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1960 (1989).

# Velocity distribution function of sputtered gallium atoms during inductively coupled argon plasma treatment of a GaAs surface

Emilie Despiau-Pujo<sup>a)</sup> and Pascal Chabert

Laboratoire de Physique des Plasmas, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

Raphaël Ramos, Gilles Cunge, and Nader Sadeghi

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, CNRS, 38054 Grenoble, France

(Received 2 December 2008; accepted 20 January 2009; published 27 February 2009)

A GaN laser diode at 403.3 nm is used to measure the velocity distribution function (vdf) of Ga atoms sputtered from a radio-frequency biased GaAs substrate in a low pressure inductively coupled plasma (ICP) argon discharge. To investigate both perpendicular ( $V_z$  normal to wafer) and longitudinal ( $V_x$  parallel to wafer) velocity components, laser induced fluorescence (LIF) measurements are performed in the  $z$  direction and atomic absorption spectroscopy (AAS) in the  $x$  direction. The longitudinal vdf of Ga sputtered atoms is very close to a Lorentzian function with  $V_x$  comprised between 0 and 7500 m s<sup>-1</sup>, while the perpendicular velocities  $V_z$  can reach 10 000 m s<sup>-1</sup>. Experimental results are compared to molecular dynamics (MD) simulations of Ar<sup>+</sup> ion sputtering of GaAs under 200 eV bombardment. MD predictions and experiments are in fairly good agreement, which confirms the existence of products sputtered from the surface with kinetic energies larger than 10 eV. In etching processes dominated by physical bombardment, these energetic atoms could alter passivation layers on sidewalls and be responsible for defects observed in nanodevices. The best fit of the Doppler-broadened LIF and AAS profiles with the vdfs predicted by sputtering theory allows one to estimate the surface binding energy of Ga atoms in GaAs,  $E_b$ , to be around 3 eV. © 2009 American Vacuum Society. [DOI: 10.1116/1.3081967]

## I. INTRODUCTION

Plasma sputtering is widely used to modify surfaces in thin film device manufacturing industries for deposition, etching, and analytical techniques. III-V compounds such as GaAs or GaN-based materials are increasingly important for their use in optoelectronic applications, especially in the telecommunications and light detection industries. Photonic devices including lasers, photodetectors, or light-emitting diodes require reliable dry etching processes characterized by high etch rate, good profile control, and low damage. Recently, inductively coupled plasma-reactive ion etching (ICP-RIE) has been used to etch GaAs and its alloys.<sup>1,2</sup> Due to its high plasma density, ICP-RIE generally results in a high ion flux with moderate ion energies. However, low energy ion bombardment during the etching process can damage the material and lead to amorphization at high doses. Molecular dynamics (MD) simulations of GaAs sputtering under low energy Ar ion bombardment were recently developed by Despiau-Pujo *et al.*<sup>3</sup> This study showed that a significant fraction of Ga sputtered products leaves the surface with more than 10% of the incident ion energy, mainly within angles between 30° and 70° (see Ref. 3 Fig. 6).

The goal of the present study is to verify the MD simulation predictions by measuring the velocity distribution function (vdf) of Ga atoms sputtered from a GaAs surface by laser spectroscopy. GaN-based laser diodes emitting in the blue or near-ultraviolet region have now become commercially available and the laser spectroscopy of many atoms

absorbing in this wavelength region can be accessed without the use of complicated frequency-doubling systems.<sup>4</sup> This laser technique has recently been used with success by Ramos *et al.* to study the vdf of Al products, sputtered from aluminium wafers in low pressure Ar plasma.<sup>5</sup>

In this paper, we use a GaN laser diode at 403.3 nm to detect the sputtered Ga atoms. We first describe the experimental setup and the laser spectroscopy diagnostics based on atomic absorption spectroscopy (AAS) and laser induced fluorescence (LIF) measurements. We then present the relevant properties of the gallium atom from a spectroscopic viewpoint and confront the spectra obtained experimentally with the theory of sputtering. We finally compare the MD simulation predictions to the experimental results.

## II. DESCRIPTION OF THE EXPERIMENT

### A. Setup and diagnostics

A schematic of the experimental setup is shown in Fig. 1. In this paper, only a short description of the experiment is given but more details can be found elsewhere.<sup>5</sup> In order to investigate both perpendicular ( $V_z$  normal to wafer) and longitudinal ( $V_x$  parallel to wafer) velocity components, LIF measurements are performed in the  $z$  direction, while AAS is done in the  $x$  direction. Both techniques are used to determine the velocities of sputtered Ga atoms along their beam propagation axis by measuring the Doppler shift of the transition. Ga atoms are sputtered from a radio-frequency biased GaAs substrate by energetic Ar<sup>+</sup> ions produced in the buffer gas of an industrial ICP etch reactor LAM 9400.<sup>6</sup> The plasma conditions are 0.3 mTorr argon pressure, 450 W rf inductive

<sup>a)</sup>Electronic mail: emilie.despiau@lpp.polytechnique.fr

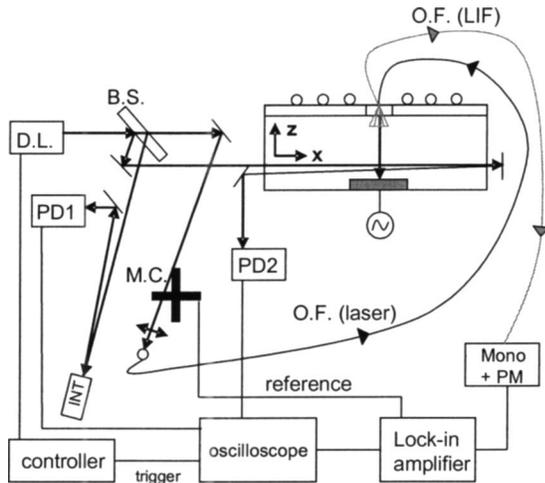


FIG. 1. Experimental setup for LIF and AAS of sputtered Ga atoms.

power, and 150 W rf bias power, which result in  $\sim 200$  V time-averaged sheath voltage. If one ignores transit-time effects leading to bimodal IEDF, this results in  $\sim 200$  eV  $\text{Ar}^+$  bombardment of the wafer. The vdf of sputtered atoms along the laser beam is recorded by periodically scanning (at 5 Hz) the wavelength of a diode laser (Toptica DL100) around the  $4p^2P_{1/2}-5s^2S_{1/2}$  resonance line of Ga at  $\lambda_0=403.3$  nm. The light from the diode laser is split with beam splitter plates. The frequency calibration of the scan is obtained by using the interference signal produced by superimposed beams reflected from the optically polished end surfaces of a 10 cm long BK7 glass cylinder. The free spectral range of this interferometer (INT) is 0.98 GHz. The signal is then detected by a photodiode (PD1) and recorded on a digital oscilloscope. Mode-hop-free frequency scanning of the DL can be achieved over 30 GHz. For non-relativistic velocities, the frequency shift ( $\Delta\nu$ ) can be converted into velocity  $V$  along the laser beam using the relation

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{V}{c}. \quad (1)$$

The longitudinal vdf ( $F\nu_z$ ) is measured by absorption spectroscopy during the sputtering of a  $10 \times 3$  cm<sup>2</sup> GaAs strip parallel to the laser direction and stuck on a carbon-coated silicon wafer. This is done to minimize the drift in the transmittance of the sapphire window by Ga or Si deposition, the sputtering yield of carbon being very low.<sup>7</sup> The laser absorption beam crosses twice the diameter of the reactor 1 mm above the wafer, before being detected with a photodiode (PD2) whose signal is recorded on the digital oscilloscope. The absorption profiles are obtained by processing signals with and without discharge via a four-step procedure<sup>6</sup> to eliminate plasma emission and background noise. According to the Beer-Lambert law, the shape of  $\ln[I_T(\nu)/I_0(\nu)]$  provides the longitudinal vdf of sputtered Ga atoms.<sup>5,8</sup>

The perpendicular vdf ( $F\nu_z$ ) is determined by LIF spectroscopy during the sputtering of a  $2 \times 2$  cm<sup>2</sup> GaAs sample stuck at the center of a carbon-coated silicon wafer. The second laser beam is directed to the top of the reactor

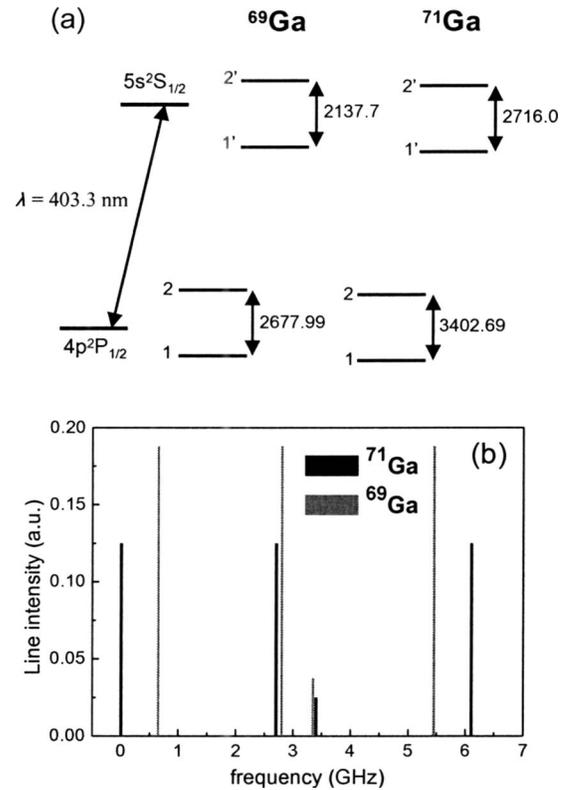


FIG. 2. (a) Grotrian diagram of the investigated Ga atom transition with details of the HF splittings (in MHz) for the two stable isotopes. (b) Structure of the Ga resonance lines with the relative line strengths of the HF components.

through a UV-grade optical fiber (OF). When exiting the fiber, the light is collimated by a 3.8 cm focal length lens and enters the reactor perpendicularly to the wafer through the viewport window used for endpoint detection by reflectometry. The fluorescence radiation emitted at 417 nm by Ga atoms<sup>9</sup> excited by the laser beam (or its reflection on the substrate) is detected by a collection of six optical fibers surrounding the OF used for the laser injection. The signal is recorded using a monochromator equipped with a 1200 grooves mm<sup>-1</sup> grating and a photomultiplier (PM) tube. Note that the plasma emission is eliminated by modulating the laser intensity with a mechanical light chopper (MC) at 20 kHz and by processing the PM signal with a lock-in amplifier. Again the LIF profile is obtained by processing signals with plasma on [ $I_{\text{on}}(\nu)$ ] and off [ $I_{\text{off}}(\nu)$ ], the latter being proportional to the laser intensity when the DL wavelength is scanned (since it mainly comes from the remaining laser light with the monochromator set at 417 nm). The perpendicular vdf of Ga atoms is thus deduced from  $(I_{\text{on}} - I_{\text{off}}) / \sqrt{I_{\text{off}}}$ .<sup>5</sup>

## B. The gallium atom spectroscopy

Gallium has two main isotopes, <sup>69</sup>Ga (60.1%) and <sup>71</sup>Ga (39.9%), both with nuclear spin  $I=3/2$ .<sup>9</sup> Its electronic configuration is  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$ , which leads to a ground state  $4p^2P_{1/2}$ . Figure 2(a) presents a gross diagram where we have

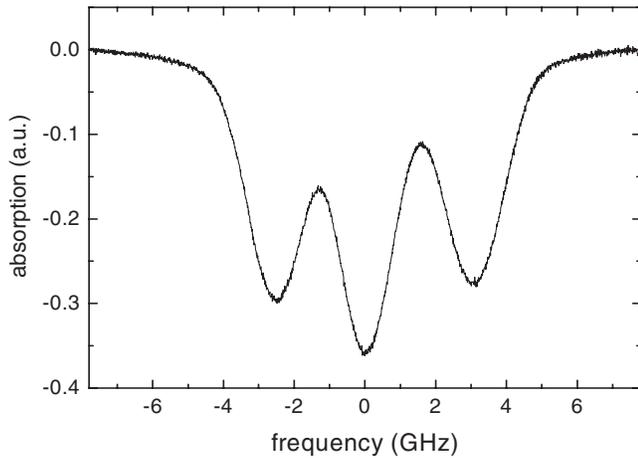


FIG. 3. Absorption spectrum of thermalized Ga atoms around 403.3 nm, measured in 70 mTorr Ar plasma.

outlined the Ga atom transition in the violet region at 403.3 nm. The hyperfine (HF) splittings of the  $P$  state of both isotopes are precisely known from atomic beam magnetic resonance measurements.<sup>10,11</sup> The isotope shifts, as well as the  $S$ -state splittings, have been measured by Neijzen and Donszelmann using dye laser excitation.<sup>12</sup> Figure 2(b) displays the structure of the gallium resonance lines at 403.3 nm, the ratio between the HF lines being determined by the isotope composition, and the relative HF line strength. We observe that this transition has a complex structure with eight components, whose extremes are separated by more than 6 GHz. The AAS and LIF spectra measured experimentally are the sum of these eight components resulting from the HF structures of the two isotopes of Ga.

### C. Thermalization of sputtered atoms

When the mass ratio between the perturber and the active atom (Ga and Ar in our case) is not too large, only a few collisions in the gas phase can lead to the thermalization of atomic velocity distributions. In such a situation, the line profiles are Doppler broadened and the Ga spectrum around 403.3 nm is a sum of eight Gaussian functions whose width varies with the buffer gas temperature.<sup>8</sup> Figure 3 shows the absorption spectrum of Ga atoms recorded during the sputtering of GaAs in 70 mTorr Ar plasma. Each component of the HF structure is a Gaussian function with a full width at half maximum (FWHM) of about 1.65 GHz, which corresponds to a gas temperature of about 650 K.

Because in this study we are interested in vdfs of sputtered Ga atoms, we must avoid thermalization (or collisions) and, thus, we perform the experiment at very low pressure (0.3 mTorr). However, due to the spreading of the components of the Ga HF structure and the large characteristic width of each component ( $\sim 5$  GHz), the AAS and LIF spectra are obtained using a two-step procedure. Indeed, since mod-hop-free frequency scanning of the DL cannot be achieved over more than 30 GHz, each overall spectrum is obtained from two measurements (each of 30 GHz width)

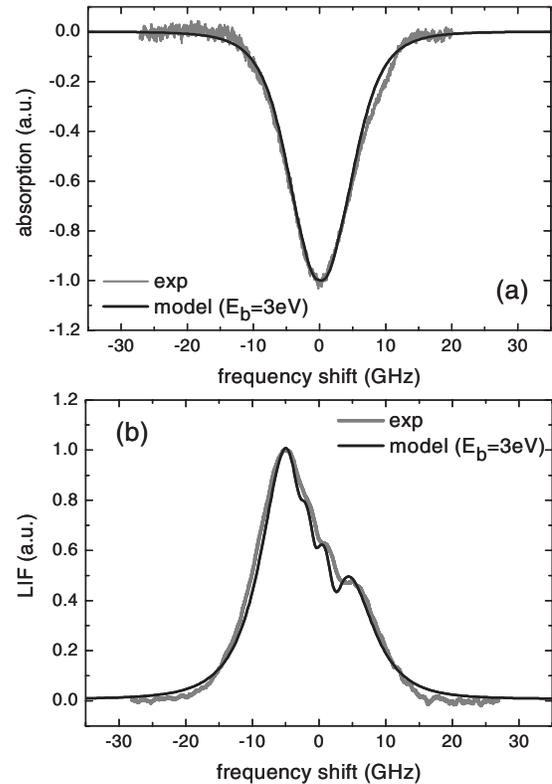


FIG. 4. Absorption (a) and LIF (b) spectra at 403.3 nm in the collisionless regime. Gray lines represent the experimental profiles and black lines their best fit by Thompson sputtering theory for heart-shaped angular distribution.

with the laser line centered at two different wavelengths. The two parts of the profiles are then rigorously matched by means of spectra recorded at higher Ar gas pressure, which exhibit much narrower width (such as the one shown in Fig. 3).

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Comparison of experimental results with sputtering theory

Figure 4 displays the Doppler-broadened AAS and LIF spectra at 403.3 nm obtained experimentally in the collisionless regime. In principle, it would be possible to infer the vdfs from these raw data by deconvoluting numerically the different components of the transition using a Laplace/Fourier transform. However, due to the experimental noise and the complex structure of the gallium resonance lines at 403.3 nm, this approach was not successful. Instead, we chose to compare our results with the vdfs predicted by sputtering theory to determine  $Fv_x$  and  $Fv_z$ . Moreover, the fit of the experimental spectra with the theoretical vdfs allows one to estimate the surface binding energy  $E_b$  of Ga atoms in the GaAs compound.

In Sigmund–Thompson theory,<sup>13,14</sup> sputtering results from atomic collision cascades generated by the ion bombardment in the solid, assuming that only atoms with energy greater than the surface binding energy are ejected. The infinitesimal flux of atoms emerging from the surface with energy  $E(+dE)$

and traveling through the solid element  $d\Omega$  in the direction  $\theta$  (angle between the normal to the surface and the direction of ejection) is

$$f(E, \theta)d\Omega dE = P \cos \theta \frac{E}{(E + E_b)^3} \left( 1 - \sqrt{\frac{E_b + E}{\Lambda E_1}} \right) d\Omega dE, \quad (2)$$

where  $E_b$  is the surface binding energy of Ga atoms,  $E_1$  the energy of incident Ar ions, and  $\Lambda E_1$  is the maximum recoil energy. Thompson formula provides a *flux density energy* distribution, which can be converted in a *flux density velocity* distribution  $\Phi(v)$  [ $\# \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} (\text{unit velocity})^{-1} (\text{unit solid angle})^{-1}$ ] using the relation  $E = 1/2 mv^2$ ,

$$\Phi(v, \theta)d\Omega dv = P' \cos \theta \frac{v^3}{(v^2 + v_b^2)^3} \left( 1 - \sqrt{\frac{v_b^2 + v^2}{\Lambda v_1^2}} \right) d\Omega dv. \quad (3)$$

It is necessary at this point to express the flux density velocity distribution in terms of a *number density velocity* distribution  $n(v)$  [ $\# \text{ m}^{-3} (\text{unit velocity})^{-1} (\text{unit solid angle})^{-1}$ ], which is the quantity actually measured with the LIF and AAS diagnostics. This can be done with the simple relationship,

$$n(v, \theta)d\Omega dv = \frac{1}{v} \Phi(v, \theta)d\Omega dv. \quad (4)$$

Formula (4) normally provides the number density velocity distribution of sputtered atoms from one point on the surface. However, numerous simulations and experiments have reported that the angular dependence of the sputtering yield at low energy bombardment was not a round-shaped  $\cos \theta$  distribution but rather a flattened ( $\cos^n \theta$ ) or even heart-shaped distribution.<sup>15–17</sup> Since  $E_1$  is low in our study ( $\sim 200$  eV), we injected in Eq. (2) the heart-shaped angular distribution computed by Yamamura and Ishida with a Monte Carlo technique for low energy ion bombardment [Fig. 6(a) in Ref. 15]. This allowed us to obtain a much better agreement with our measurements than with the  $\cos \theta$  distribution.<sup>5</sup>

In order to compare the theoretical  $Fv_x$  with our measured AAS profile, Eq. (4) was projected onto the  $x$ -axis. Computationally, the GaAs strip was treated as a series of finite elements and contributions of every point of the sample to the laser illuminated volume were added. Figure 5(a) displays the superposition of eight spectra predicted by theory for  $Fv_x$ . Each spectrum corresponds to one of the eight resonance lines resulting from the HF structure of the observed transition. The sum of these eight individual spectra should correspond to the profile observed experimentally in absorption measurements. Since the quality of the experimental spectrum was not optimal around the pedestal, we varied the key parameter  $E_b$  to fit the distribution FWHM. The theoretical values for the surface binding energy of Ga and As in their pure elements are 2.82 eV and 1.25 eV,<sup>18</sup> respectively, but no values were found in literature for Ga in the GaAs compound. Consequently, we varied the free parameter  $E_b$

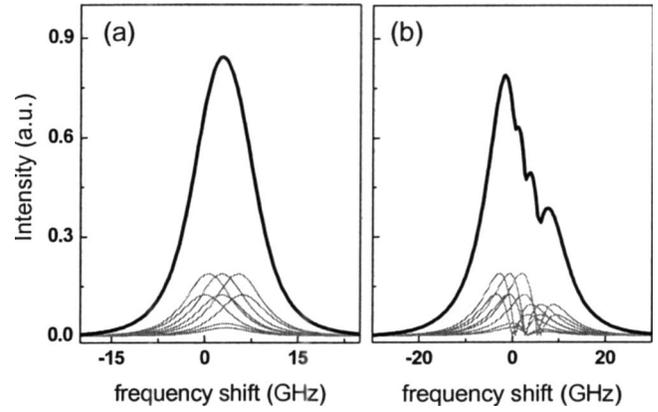


FIG. 5. Spectra predicted by Thompson theory for longitudinal (a) and perpendicular (b) vdfs. Black lines correspond to the superposition of individual spectra (gray lines) resulting from the HF structure of the two gallium isotopes.

around these values and the best fit to the distribution was obtained for  $E_b = 3$  eV, as shown in Fig. 4(a).

In the LIF experiment, we measure the perpendicular vdf  $Fv_z$  of atoms crossing the laser beam. Since the laser beam travels both ways in the reactor, it excites Ga atoms not only when going downward but also when going upward after reflection on the wafer. The gray curve in Fig. 4(b) shows the resulting recorded LIF profile. The asymmetry of our measurement is consistent with the reflection coefficient of gallium around 400 nm, i.e.  $\sim 50\%$ . In order to compare the theoretical  $Fv_z$  with our measured LIF profile, Eq. (4) was projected onto the  $z$ -axis and contributions of every point of the  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  GaAs sample to the laser illuminated volume were added. Figure 5(b) displays the superposition of the spectra predicted by theory for  $Fv_z$ . Here we calculate two series of eight spectra (each series corresponding to the eight resonance lines of the transition): one for downward excitation and the other for upward excitation with 50% less intensity. The sum of these 16 individual spectra should correspond to the profile observed experimentally in LIF measurements. We varied  $E_b$  to fit the experimental distribution and as shown in Fig. 4(b), the best fit was again obtained for  $E_b = 3$  eV, giving confidence in this value.

At this stage, the fit of the experimental spectra with Thompson theory allows one to deduce the individual profile of a single Ga line for longitudinal and perpendicular excitations. Figure 6 displays  $Fv_x$  and  $Fv_z$  predicted by theory after the model has been fitted in the experiment. We find that  $Fv_x$  is very close to a Lorentzian function with longitudinal velocities  $V_x$  comprised between 0 and  $7500 \text{ m s}^{-1}$ , while the perpendicular velocities  $V_z$  of sputtered atoms can reach  $10\,000 \text{ m s}^{-1}$ .

## B. Comparison to MD simulations

Molecular dynamics simulations of GaAs sputtering under low energy Ar ion bombardment showed that a significant fraction of Ga sputtered products leave the surface with more than 10% of the incident energy, mainly within angles

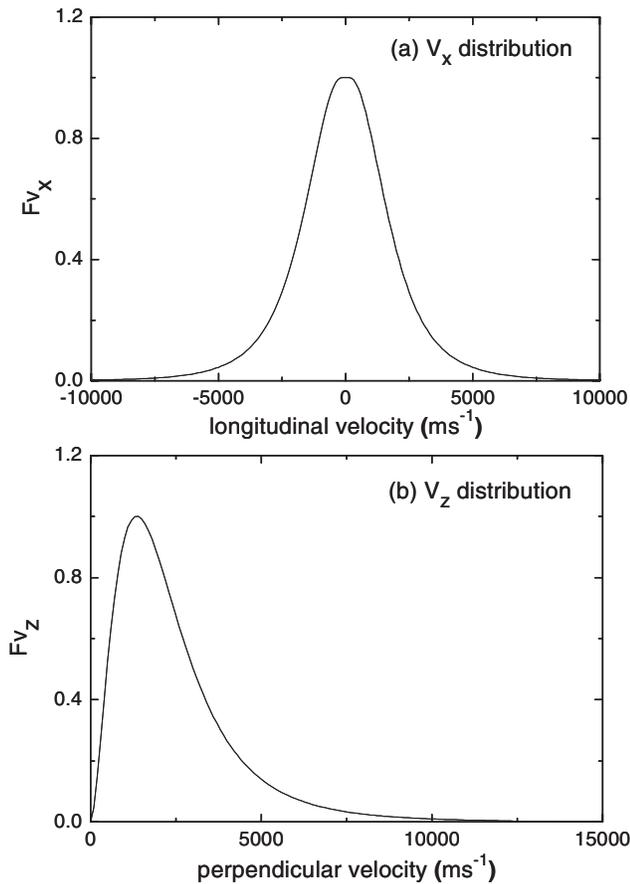


FIG. 6. Longitudinal (a) and perpendicular (b) vdfs predicted by Thompson theory for Ga sputtered atoms after the model has been fitted on the experiment ( $E_b=3$  eV).

between  $30^\circ$  and  $70^\circ$ .<sup>3</sup> The objective of the experimental study was to test the simulation predictions and verify if sputtered products could really reach 10–20 eV under low energy  $\text{Ar}^+$  bombardment. Figure 7 compares MD simulations to experimental results, for both longitudinal (a) and perpendicular (b) kinetic energy distribution functions (edfs) of sputtered Ga atoms under 200 eV bombardment. Note that the dispersion in the MD histograms is due to a relatively poor statistics in the simulation. We observe a fairly good agreement between MD predictions and experiment even if simulations tend to predict larger perpendicular energies  $E_z$  of sputtered atoms. In any case, these results confirm the existence of products sputtered from the surface with significant kinetic energies. In etching processes dominated by physical bombardment, these atoms could alter passivation layers on sidewalls and be responsible for defects observed in nanodevices.

#### IV. CONCLUSIONS

In this paper, we described the operation of a GaN laser diode at 403.3 nm for the spectroscopy of sputtered gallium atoms in an ICP argon discharge. MD simulations of GaAs sputtering under 100–200 eV  $\text{Ar}^+$  ion bombardment showed that a significant fraction of Ga products leaves the surface

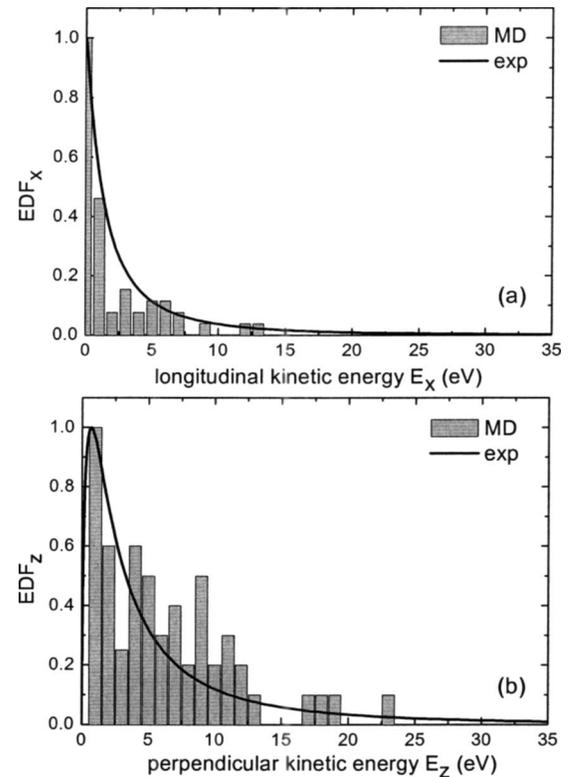


FIG. 7. Comparison between MD simulations and experimental results for longitudinal (a) and perpendicular (b) kinetic edfs of sputtered Ga atoms, under 200 eV bombardment.

with high kinetic energies, mainly within angles between  $30^\circ$  and  $70^\circ$ . The goal of this work was to test the simulation predictions and experimentally verify that sputtered atom energies could indeed reach 10–20 eV under low energy  $\text{Ar}^+$  bombardment.

In order to investigate both perpendicular (normal to wafer) and longitudinal (parallel to wafer) velocity components, LIF measurements were performed in the  $z$  direction, while AAS was done in the  $x$  direction. Both techniques were used to determine the velocity distribution functions  $Fv_x$  and  $Fv_z$  of sputtered Ga atoms along their beam propagation axis by measuring the Doppler profile of the transition.

The Doppler-broadened LIF and AAS spectra were compared to the vdfs predicted by Thompson theory of sputtering. The best agreement was obtained for a surface binding energy of  $E_b=3$  eV and a heart-shaped angular distribution, as expected for low energy bombardment. The fit of the experimental spectra with Thompson model allowed one to deduce the individual profile of single Ga line for longitudinal and perpendicular excitations. The results show that  $Fv_x$  of Ga sputtered atoms is very close to a Lorentzian function with longitudinal velocities  $V_x$  comprised between 0 and  $7500 \text{ m s}^{-1}$ , while their perpendicular velocities  $V_z$  can reach  $10\,000 \text{ m s}^{-1}$ . We finally compared MD simulations to experimental results for both longitudinal and perpendicular kinetic energy distributions of sputtered Ga atoms under 200 eV bombardment. We observed a fairly good agreement between MD predictions and experiment, which confirms the

existence of products sputtered from the surface with energies larger than 10 eV for such ion impact energies. In etching processes dominated by physical bombardment, these energetic atoms could alter passivation layers on sidewalls and be responsible for defects observed in nanodevices.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the *Réseau Plasmas Froids* of CNRS/MRCT (France) for providing the diode laser used in this work. This work was financially supported by Thales Group.

<sup>1</sup>J. Lu, X. Meng, A. Spring Thorpe, F. Shepherd, and M. Poirier, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1058 (2004).

<sup>2</sup>Y. Matsukura, H. Tanaka, and J. Wada, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 864 (2000).

<sup>3</sup>E. Despiau-Pujo, P. Chabert, and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 274 (2008).

<sup>4</sup>S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer-Verlag, Berlin, 2000).

<sup>5</sup>R. Ramos, G. Cunge, M. Touzeau, and N. Sadeghi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 152003 (2008).

<sup>6</sup>M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi, *J. Phys. D* **37**, 1954 (2004).

<sup>7</sup>Y. Yamamura and H. Tawara, *At. Data Nucl. Data Tables* **62**, 149 (1996).

<sup>8</sup>N. Sadeghi, *J. Plasma Fusion Res.* **80**, 767 (2004).

<sup>9</sup>O. Marago, B. Fazio, P. Gucciardi, and E. Arimondo, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **77**, 809 (2003).

<sup>10</sup>A. Lurio and A. Prodell, *Phys. Rev.* **101**, 79 (1956).

<sup>11</sup>R. Daly and J. Holloway, *Phys. Rev.* **96**, 539 (1954).

<sup>12</sup>J. H. M. Neijzen and A. Donszelmann, *Physica B & C* **98**, 235 (1980).

<sup>13</sup>P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969).

<sup>14</sup>M. W. Thompson, *Philos. Mag.* **18**, 377 (1968).

<sup>15</sup>Y. Yamamura and M. Ishida, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 101 (1995).

<sup>16</sup>A. Goehlich, D. Gillman, and H. F. Dobebe, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **179**, 351 (2001).

<sup>17</sup>Y. Yamamura, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **194**, 515 (1982).

<sup>18</sup>A. Moses, *The Practicing Scientists handbook* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1978), Chap. 2.

# Comparison between fluid simulations and experiments in inductively coupled argon/chlorine plasmas

C S Corr<sup>1</sup>, E Despiau-Pujo<sup>2</sup>, P Chabert<sup>2</sup>, W G Graham<sup>3</sup>, F G Marro<sup>3</sup>  
and D B Graves<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Space Plasma, Power and Propulsion Group, The Australian National University, Canberra 0200, Australia

<sup>2</sup> Laboratoire de Physique et Technologie des Plasmas, Ecole Polytechnique, 91128, Palaiseau Cedex, France

<sup>3</sup> School of Mathematics and Physics, The Queen's University Belfast, Belfast BT7 1NN, Northern Ireland

<sup>4</sup> Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley, CA 94720, USA

E-mail: [despiau@lptp.polytechnique.fr](mailto:despiau@lptp.polytechnique.fr)

Received 24 June 2008, in final form 27 July 2008

Published 28 August 2008

Online at [stacks.iop.org/JPhysD/41/185202](http://stacks.iop.org/JPhysD/41/185202)

## Abstract

Comparisons of 2D fluid simulations with experimental measurements of Ar/Cl<sub>2</sub> plasmas in a low-pressure inductively coupled reactor are reported. Simulations show that the wall recombination coefficient of Cl atom ( $\gamma$ ) is a crucial parameter of the model and that neutral densities are very sensitive to its variations. The best agreement between model and experiment is obtained for  $\gamma = 0.02$ , which is much lower than the value predicted for stainless steel walls ( $\gamma = 0.6$ ). This is consistent with reactor wall contaminations classically observed in such discharges. The electron density, negative ion fraction and Cl atom density have been investigated under various conditions of chlorine and argon concentrations, gas pressure and applied rf input power. The plasma electronegativity decreases with rf power and increases with chlorine concentration. At high pressure, the power absorption and distribution of charged particles become more localized below the quartz window. Although the experimental trends are well reproduced by the simulations, the calculated charged particle densities are systematically overestimated by a factor of 3–5. The reasons for this discrepancy are discussed in the paper.

## 1. Introduction

Plasma processing is widely used to modify surfaces in thin film device manufacturing industries. III–V compounds such as GaAs, InP or GaN-based materials are increasingly important for their use in optoelectronic applications, especially in the telecommunications and light detection industries. Photonic devices, including lasers, photodetectors or light emitting diodes, require reliable etching processes characterized by high etch rate, profile control and low damage. Although many problems remain to be understood, inductively coupled discharges seem to be very promising to etch such materials, using Cl<sub>2</sub>/Ar, Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas chemistries [1, 2]. In the microelectronics industry, low-pressure chlorine-based plasmas are also used

in sub-micrometre device fabrication involving silicon and polycrystalline silicon (poly-Si) [3, 4]. Inductively coupled plasma (ICP) sources meet most of the requirements for efficient plasma processing such as high etch rates, high ion densities and low controllable ion energies [5]. However, the use of gas mixtures incorporating both electropositive and electronegative gases complicates the plasma kinetics significantly. In particular, the presence of a negative ion population in the plasma alters the positive ion flux, reduces the electron density, changes the electron temperature, modifies the spatial structure of the discharge and can cause unstable operation [6–15].

Several experimental studies and numerical simulation results have been published on inductively coupled Cl<sub>2</sub>/Ar

plasmas [16–19], but relatively few systematic comparisons of models' predictions and experimental data have been reported in given reactor geometries, under a wide range of operating conditions. Validation of numerical predictions is essential for chemically complex plasma processing and there is a need to benchmark the models with as many measurements as possible. Consequently, in this paper, we investigate a Cl<sub>2</sub>/Ar inductively coupled discharge and confront experimental measurements with 2D fluid model predictions of various plasma parameters and neutral quantities.

The paper is organized as follows. Section 2 describes the experimental setup and the different plasma diagnostics, based on Langmuir probe measurements, laser induced fluorescence (LIF) and photodetachment techniques. Section 3 presents the characteristics of the 2D fluid simulation of the ICP discharge, the numerical tools and the model chemistry. The effects of power, pressure and Ar/Cl<sub>2</sub> ratio on the chlorine atom density, the negative ion fraction and the electron density are presented and discussed in sections 2 and 3. Our conclusions are given in section 4.

## 2. Experimental arrangement and diagnostics

### 2.1. The ICP system

The experimental measurements were carried out in an ICP operating with argon and chlorine as the feed gases. The reactor has been described elsewhere [15, 20]. Briefly, the upper antenna is a planar 6-turn water-cooled coil made from a 6 mm diameter copper tube that couples power to the plasma through a 21 mm thick quartz window (200 mm diameter). The lower, 200 mm diameter, stainless steel electrode and the stainless steel vacuum vessel were grounded. The gap between the quartz window and the bottom stainless steel electrode is 85 mm. The central connection of the antenna is powered by a 13.56 MHz rf power supply through a close coupled L-type matching network. The outer connection of the coil is grounded. For all the measurements reported here the matching capacitors were adjusted to minimize the reflected power. The reported input power is the difference between the forward and averaged reflected power as read from the power supply meter. The plasma chamber was evacuated by a turbo molecular pump, which routinely achieved base pressures of  $2 \times 10^{-6}$  Torr. During plasma operation, the pressure was monitored by a 0–100 mTorr capacitance manometer. A four-channel MKS flow controller varied the flows of argon and chlorine into the chamber. This allowed for different gas ratios to be obtained. The total gas flow was kept constant at 10 sccm for all measurements. The pumping was throttled to maintain the desired gas pressures. All the present measurements were with gas pressures and input powers in the range from 1 to 50 mTorr and up to 400 W, respectively.

### 2.2. Plasma diagnostics

**2.2.1. Langmuir probe.** A passively compensated Langmuir probe [21, 22] was used to determine the plasma parameters from measurements of the probe  $I(V)$  characteristics described previously. The electron energy probability

functions (EETF) were determined from the second derivative of the  $I(V)$  characteristics [23]. The electron density and electron temperature were determined from the EETF and the positive ion density was calculated from both the ion saturation current [24] and from the quasineutrality relation  $n_+ = n_e + n_-$ , where  $n_-$  was determined from the photodetachment method described below. Good agreement was found between both methods. The compensated Langmuir probe design is similar to that described previously [14, 22]. The probe tip was made from 0.125 or 0.08 mm diameter platinum wire with 10 mm extended beyond the surrounding alumina insulator. The compensated probe system consisted of the measurement probe and a separate floating reference probe to correct for fluctuations in the direct current value of the plasma potential caused by the different potentials applied to the measurement probe. Due to contamination of the probe tip when operating with discharges containing chlorine gas, the probes were cleaned after every single measurement by switching to a pure argon discharge and drawing an electron current sufficient to have the tip glow bright red. A set of benchmark time-averaged plasma parameters measurements at specific plasma operating conditions were used to determine reproducibility and to check for any longer term drifts in the plasma or measurement techniques. The plasma density could vary by a factor of 3 depending on the prior operating history of the discharge. Prior to all experimental runs, a pure argon discharge was run for about 1 h so that the chamber surfaces reached a steady-state temperature before measurements were made. The error bars presented in this paper were determined from the reproducibility of the experimental measurements when operating with the discharge at different times under the same conditions (input power, pressure and gas flow).

**2.2.2. Probe-based laser photodetachment.** A probe-based laser photodetachment technique, as described in [14], was used to measure the negative ion density. Briefly, the negative ion density was determined from measurements of the dc electron current ( $I_{dc}^-$ ) in the absence of the laser pulse and the increase in the current ( $\Delta I^-$ ) immediately after the pulse using the relationship [25, 26]:

$$\frac{\Delta I^-}{I_{dc}^-} = \frac{\Delta n_e}{n_e} = \frac{n_-}{n_e} = \alpha, \quad (1)$$

where  $n_e$  and  $n_-$  are the electron and negative ion densities, respectively. The electron density is determined by the Langmuir probe measurement as discussed earlier.

For negative ion detection, the experimental arrangement consisted of a 5 mm diameter cylindrical beam, from a frequency quadrupled Nd:YAG laser (266 nm), aligned to be co-linear with an uncompensated 0.5 mm diameter platinum wire probe biased positively to detect the electrons photodetached from the negative ions. The necessary conditions for probe voltage and laser beam power conditions were determined to ensure that the negative ion fraction was measured correctly. The laser photon energy (4.65 eV) was sufficient to photodetach Cl<sup>-</sup>, which is the dominant negative ion and has an electron affinity of 3.6 eV [27, 28]. The negative

ion species  $\text{Cl}_2^-$  will also be photodetached as the energy required is 2.5 eV. The laser beam energy dependence of the probe signal indicated that, as previously found in an inductively coupled chlorine discharge [29],  $\text{Cl}^-$  was the dominant negative ion. This measurement also indicated that at the full energy output of the laser only 75% of the negative ions in the laser beam volume were being detached. The laser energy was therefore monitored closely and the signal corrected using the calculated dependence based on the known photodetachment cross section.

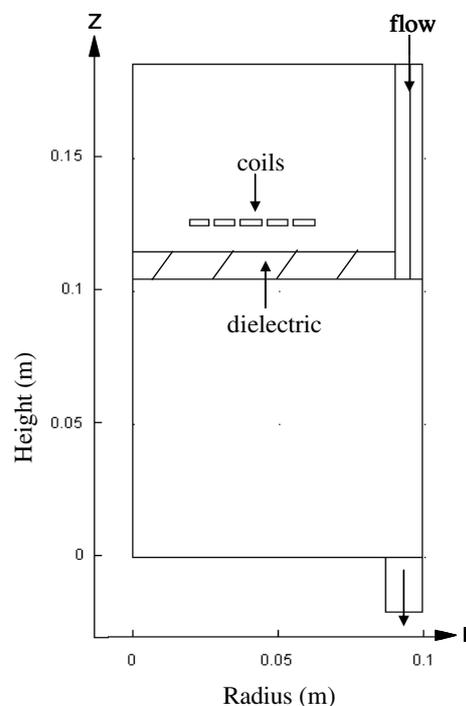
**2.2.3. Laser induced fluorescence (LIF).** The LIF scheme used here to measure the absolute atomic chlorine density has been described elsewhere [20]. Two photons at 233.3 nm were generated using a frequency-doubled Nd:YAG laser pumped dye laser system. The dye laser was frequency doubled to produce a 597 nm beam and then frequency mixed with the remaining Nd:YAG fundamental to generate  $\approx 3$  mJ per 10 ns pulse of the desired 233.3 nm output. The laser output was focused using a 50 cm focal length quartz lens through a quartz window into the plasma centre region and 2–3 cm above the stainless steel bottom electrode. An Andor ISTAR intensified CCD camera was used to detect the LIF signal. An Oriel interference filter (central wavelength 726.92 nm, bandwidth 7.59 nm) was used to discriminate plasma emission at wavelengths other than the fluorescence signal. To obtain the absolute density, the LIF measurements were calibrated by detecting the signal from a known number of chlorine atoms. Here, the plasma chamber was filled to a known pressure with  $\text{CCl}_4$  and identical measurements were made to those in the plasma discharges. A known density of chlorine atoms is produced by the photo-dissociation of  $\text{CCl}_4$  [30]. This molecule also has a quantum yield of almost unity for  $\text{CCl}_3$  production at wavelengths greater than 230 nm, indicating that the photolysis of the molecule into  $\text{CCl}_3$  and a Cl radical is the dominant photo-dissociation process.

### 3. Model of the ICP discharge

In this work, a 2D fluid model, initially developed by Hsu *et al* [31], is used to investigate  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  chemistries and study the influence of various operating conditions on both plasma and neutrals characteristics. This model is able to calculate plasma parameters within the reactor volume, along with neutral radical densities and profiles for purely inductive discharges. In this paper, only a brief description of the model is given but more details on the computational procedures and the equation set can be found elsewhere [31].

#### 3.1. Model formulation

This model couples plasma electrodynamics to neutral chemistry and transport. Electrons, ions and neutrals are treated as three continuum fluids with exchange of mass, momentum and energy through appropriate source and loss terms. The plasma is assumed to be ambipolar and quasineutral. The drift–diffusion approximation is applied for ions and electron fluxes. Ions are assumed to be



**Figure 1.** The model geometry of the ICP reactor.

isothermal with  $T_i = 0.05$  eV and ion inertia is neglected. A key assumption of the model is the Maxwell–Boltzmann electron energy distribution function (EEDF). Assuming quasineutrality, the electron density ( $n_e$ ) is set equal to the sum of positive ion densities minus negative ion densities. Since Poisson’s equation is not solved, the model does not include the sheath dynamics. The neutral species are assumed to be in local thermal equilibrium characterized by a single temperature, therefore we solve a single energy balance equation for the neutral gas. Power deposited into electrons comes from inductive coupling from an external coil. The current version of the model is intended to obtain steady-state solutions.

The model geometry and the set of equations are set up and solved using the coupled COMSOL–MATLAB platforms. The potential advantages of using these commercial packages include improved standardization, portability and transparency, as well as the possibility to easily modify the geometry. In this paper, the model reactor was designed to match the geometry and the dimensions of the experimental ICP setup, as shown in figure 1. The system is predominantly cylindrical and perfectly axially symmetric, with a 20 cm diameter and 10 cm long plasma chamber. Interior walls are assumed to be grounded (stainless steel) and the top surface dielectric (quartz window). The wall temperature floats in practice but is generally  $\approx 40^\circ\text{C}$  and is assumed to be room temperature in the model. The gas flow arrives from the top annular region and is removed through the radial annular edges at the bottom. Simulations are generally run between 5–100 mTorr, 0–100 sccm and 50–1000 W.

Eight different species are included in the model, as listed in table 1. Ar, Cl and  $\text{Cl}_2$  electronic excitations to metastable or resonant states are included in the electron energy loss channel, but only ground electronic state densities are

**Table 1.** Species included in the model.

e, Ar, Ar<sup>+</sup>, Cl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl, Cl<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>

**Table 2.** Volume reactions included in the model.

Label	Process	References
<i>Electron impact</i>		
1	e + Ar → Ar <sup>+</sup> + 2e	[32]
2	e + Ar → Ar <sup>m</sup> + e	[32]
3	e + Ar → Ar <sup>*</sup> + e	[32]
4	e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2e	[33]
5	e + Cl <sub>2</sub> → 2Cl + e	[33]
6	e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> + e	[33]
7	e + Cl <sub>2</sub> → Cl + Cl <sup>-</sup>	[33]
8	e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sup>+</sup> + Cl + 2e	[33]
9	e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> (b <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> ) + e	[33]
10	e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> ) + e	[33]
11	e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> ) + e	[33]
12	e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> ) + e	[33]
13	e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> (Ryd) + e	[34]
14	e + Cl → Cl <sup>+</sup> + 2e	[33]
15	e + Cl → Cl( <sup>3</sup> D) + e	[33]
16	e + Cl → Cl( <sup>4</sup> D) + e	[33]
17	e + Cl → Cl( <sup>4</sup> P) + e	[33]
18	e + Cl → Cl( <sup>4</sup> S) + e	[33]
19	e + Cl → Cl( <sup>3</sup> D) + e	[33]
20	e + Cl → Cl( <sup>3</sup> P) + e	[33]
21	e + Cl <sup>-</sup> → Cl + 2e	[33]
<i>Charge exchange</i>		
22	Cl <sub>2</sub> + Ar <sup>+</sup> → Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Ar	<sup>a</sup>
23	Cl + Ar <sup>+</sup> → Cl <sup>+</sup> + Ar	<sup>b</sup>
<i>Neutralization</i>		
24	Cl <sup>-</sup> + Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> → Cl + Cl <sub>2</sub>	[35]
25	Cl <sup>-</sup> + Cl <sup>+</sup> → 2Cl	[35]

<sup>a</sup> Estimated to be the same as the Ar<sup>+</sup>/O<sub>2</sub> reaction from [33].

<sup>b</sup> Estimated to be the same as the Ar<sup>+</sup>/O<sub>2</sub> reaction from [33].

followed. The inelastic electron impact reactions as well as the charge exchange and neutralization reactions are listed in table 2. For each species, the net neutral flux at the walls is the sum of the fluxes for radical recombination and ion neutralization. Wall chemistry is described in a relatively simple way, employing overall reaction coefficients rather than a site balance model.

### 3.2. Remarks and improvements

The expression for the electron energy flux at the walls into the electron energy equation was modified, in order to take into account the potential drop within the sheath between the plasma and the floating walls. In the presence of the sheath, the electron flux at the walls is [5]:

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n_s \bar{v}_e \exp\left(\frac{\Phi_w}{kT_e}\right), \quad (2)$$

where  $v_e$  is the mean electron speed and  $\Phi_w$  is the potential of the wall with respect to the sheath–presheath edge. And the electron energy flux at the walls is

$$Q_e = 2kT_e \Gamma_e \left(1 + \frac{e\Phi_w}{2kT_e}\right). \quad (3)$$

So if the space charge sheath is considered, the kinetic energy loss at the walls increases. By assuming  $\Phi_w \approx 5kT_e$ , we obtain  $Q_e = 7kT_e \Gamma_e$ . Using this expression instead of  $2kT_e \Gamma_e$  makes  $n_e$  decrease by  $\approx 25\%$ .

The expression of the ion flux at the walls was also modified. Initially, the radial centreline had zero flux and at the walls, the ion flux was set equal to the Bohm flux:

$$\Gamma_{j^+} = n_{j^+} * \sqrt{\frac{eT_e}{M_j}}, \quad (4)$$

where  $n_{j^+}$  is the density of positive ion  $j$  at the wall, and  $\sqrt{eT_e/M_j}$  the Bohm velocity. However, when the electronegativity is large (typically larger than 2), this boundary expression must be modified with the following velocity condition [5]:

$$u_s \geq \left[ \frac{eT_e(1 + \alpha_s)}{M(1 + \alpha_s \gamma)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

where  $M$  is the positive ion mass,  $\gamma \equiv T_e/T_-$  and  $\alpha_s$  is the electronegativity at the sheath edge. When  $\alpha_s$  is large, the expression becomes

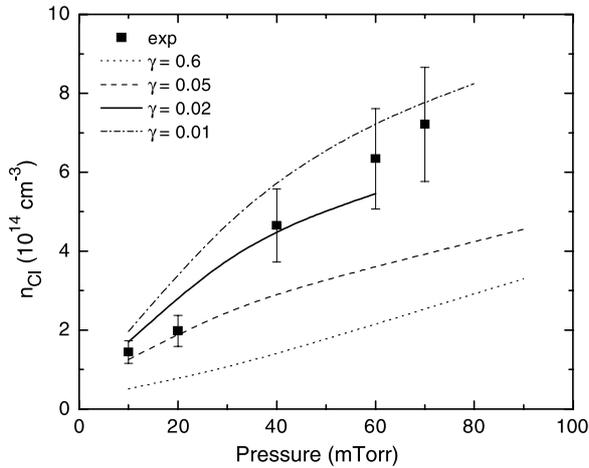
$$u_s \geq \left[ \frac{eT_-}{M} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

At low electronegativity, the plasma tends to stratify into an electronegative core and an electropositive edge, and the Bohm criterion is not modified. Note that this stratification occurs because the ambipolar field required to confine the mobile electrons pushes the negative ions into the discharge centre. In the high electronegative regime, the electron density becomes uniform, the negative ions fill the entire discharge volume and the Bohm velocity is modified [5]. For the discharge conditions simulated in this paper, the negative ion fraction rarely exceeds 2.5, and therefore, the electropositive expression of the Bohm velocity was often a good approximation. However, the effect of the modified Bohm velocity proved very important in other regimes explored but not presented in this paper.

Another important parameter in the model is the assumed fraction of the ICP power deposited into electrons. The net power into the plasma was estimated experimentally by measuring power losses into the external circuit and matching network with the plasma off. It was observed that transmission efficiency is much better in inductive operation and varies with gas chemistry. For instance, this efficiency was estimated to be around 20–40% in capacitive mode and 70–80% in inductive mode, depending on the pressure and gas mixture. We used these results to scale the power in the model such that the value used in the simulations is actually a fraction of the total delivered power.

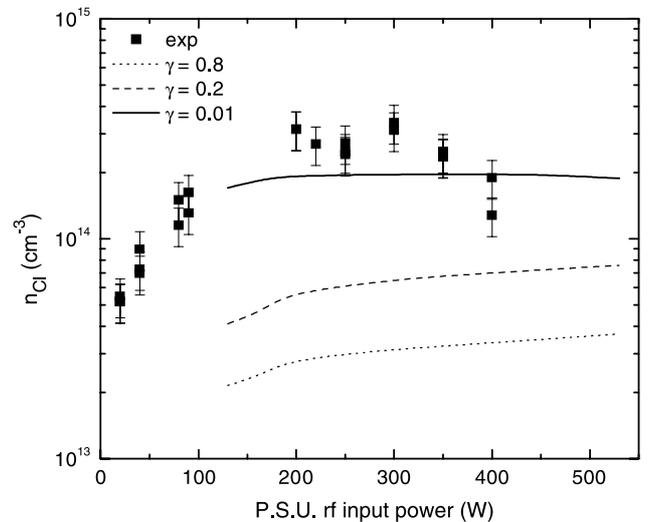
Finally, the recombination probability of the Cl radical on the reactor walls was also modified. In the model, the neutral flux of Cl<sub>2</sub> at the walls due to recombination is given by

$$\Gamma_{\text{Rec,Cl}_2} = \frac{1}{4} \left( \frac{\gamma}{1 - \gamma/2} \right) * w_{\text{Cl}} * \rho * \bar{v}_{\text{Cl}}, \quad (7)$$



**Figure 2.** The atomic chlorine dependence on pressure for a pure chlorine plasma at 400 W. The dots represent experimental data while lines represent modelling results, for various wall recombination coefficients of Cl atom.

where  $\gamma$ ,  $w$ ,  $\rho$  and  $\bar{v}$  are, respectively, the surface recombination coefficient, mass fraction, mass density and thermal velocity of the Cl radical. The initial recombination coefficient was taken from Kota *et al* [36], assuming  $\gamma = 0.6$  for stainless steel walls and  $\gamma = 0.05$  for the quartz window. However, it was noted that varying  $\gamma$  had a big influence on expression (7) and greatly modified the neutral densities. Figure 2 shows the measured pressure dependence of the chlorine atom density at 400 W as well as the model predictions for different values of the recombination coefficient. In inductive mode, we observe that the atomic chlorine density increases with increasing pressure, reaching  $7.21 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  at 70 mTorr. The model predictions show that  $\gamma$  must be between 0.05 and 0.01 to quantitatively fit the experimental data, which is much lower than 0.6. However, since there was no plasma cleaning of the chamber walls during the experimental campaign, we believe that deposition of films on stainless steel surfaces could modify the recombination probability of Cl radicals. Contaminants on the wall were not analysed, however, Cunge *et al* showed that chlorine plasmas operated in reactors of different wall coatings, under otherwise identical plasma conditions, have completely different Cl mole fractions because the recombination probability of Cl atoms is strongly surface dependent [37]. For instance, they showed that the recombination coefficient of Cl atoms can be 0.005 on SiOCl film while it is about 0.3 on AlF, CCl or TiOCl coated reactors. Also, the recombination coefficients were measured to be fairly strong functions of surface temperature and to drop pretty rapidly above 300 K [36]. Figure 3 displays the chlorine atom density as a function of input power at 10 mTorr for a pure chlorine plasma, for both experiment and model. The experimentally measured chlorine atom density displays a maximum of  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  at 200 W, remains constant up to 300 W and then decreases at higher powers probably because of gas heating [20]. Here the trends predicted by the model agree well with the experiment for  $\gamma = 0.01$ , even if we do not observe a pronounced decay of Cl density at high powers. In any case, these figures show that  $n_{\text{Cl}}$  is strongly dependent



**Figure 3.** The atomic chlorine dependence on power for a pure chlorine plasma at 10 mTorr. The dots represent experimental data while lines represent modelling results, for various wall recombination coefficients of Cl atom.

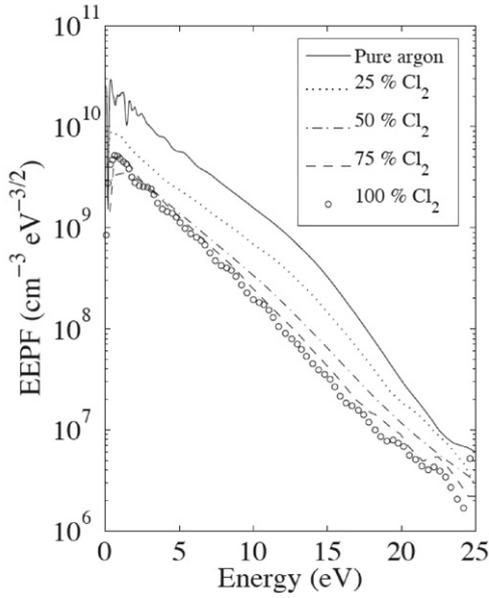
on the recombination coefficient and that the best agreement between model and experiment is obtained for low values of  $\gamma$ , therefore, we decided to take  $\gamma = 0.02$  for all our simulations.

## 4. Results and discussion

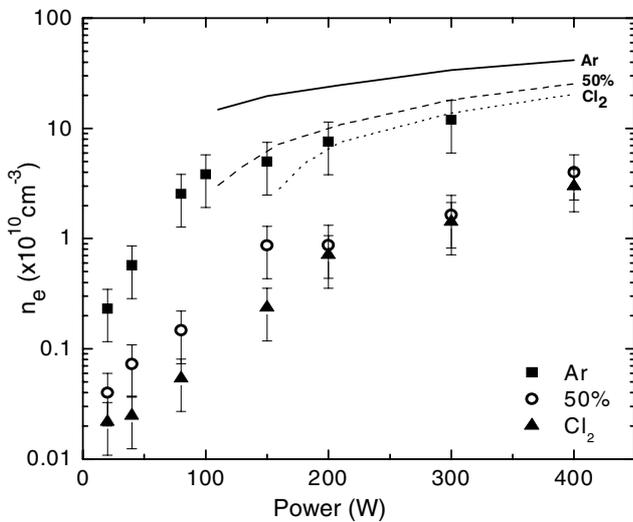
We start our discussion by examining the EEPF, which plays a very important role in the plasma since it governs all the inelastic electron impact processes. The EEPFs for various argon–chlorine plasmas at 10 mTorr and 200 W are shown in figure 4. In the experimental system, the EEPF changes from a truncated Maxwellian in a pure argon plasma to a single Maxwellian in a pure chlorine plasma. This phenomenon is due to the increase in inelastic collisions with higher threshold energies in argon, in comparison with chlorine, which depletes the EEPF. As the chlorine flow increases, these processes are removed, resulting in the single Maxwellian profile. For 50% chlorine concentration, the EEPF becomes Maxwellian for input powers greater than 150 W. In pure chlorine, it occurs at higher power ( $\geq 200$  W). Consequently, as observed experimentally, the assumption of a Maxwellian EEPF in our model treatment of electrons is a good approximation for Ar/Cl<sub>2</sub> mixtures in inductive mode.

### 4.1. Power dependence

Figure 5 displays the electron density dependence on power at 10 mTorr, for both the experiment and the model. Contrary to the GEC inductively coupled reactor [14], this particular system does not show a sudden transition from the E to the H mode with increasing power, usually characterized by a pronounced increase in density and light intensity. However, the switch from the capacitive to the more efficient inductive mode can be observed at defined input powers, being  $\approx 80$  W in pure argon and moving to higher values with increasing chlorine concentration. The model does not include any

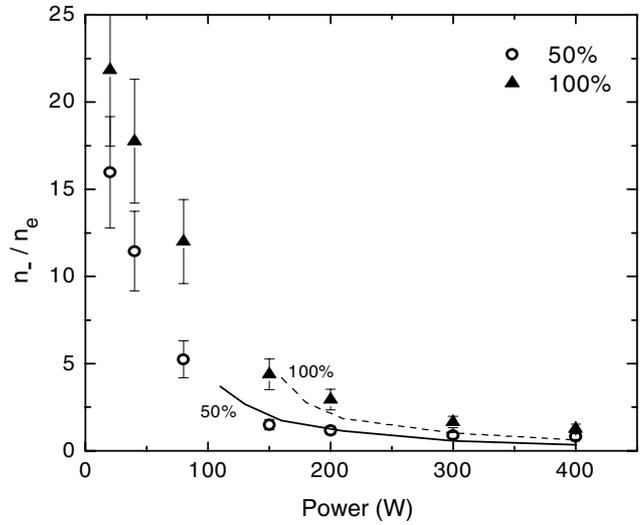


**Figure 4.** EEPF for various concentrations of argon and chlorine at 10 mTorr and 200 W.



**Figure 5.** The electron density dependence on power at 10 mTorr, for various chlorine concentrations. Dots represent experimental data while lines represent modelling results.

capacitive coupling, therefore no simulations can be run under 100 W and mode transitions will not be observed. For input powers higher than 100 W, the model agrees qualitatively well with the experimental results; however, it predicts densities that are nearly 5 times higher for chlorine mixtures. The agreement is better for pure Ar discharge, where  $n_e$  is overestimated by a factor 3. This overestimation may have several origins. Firstly, the chemistry database for mixtures of  $\text{Cl}_2$  and Ar may require additional work in terms of reaction cross sections and rate constants. The current set of inelastic processes included in the model may underestimate the energy loss for electrons. Secondly, we believe that the drift–diffusion approximation is not well adapted to the pressure range studied in this paper. At high pressure ( $\geq 100$  mTorr), the ion drift velocity  $u_i$  is small compared with the ion thermal velocity  $v_{thi}$ , and therefore the



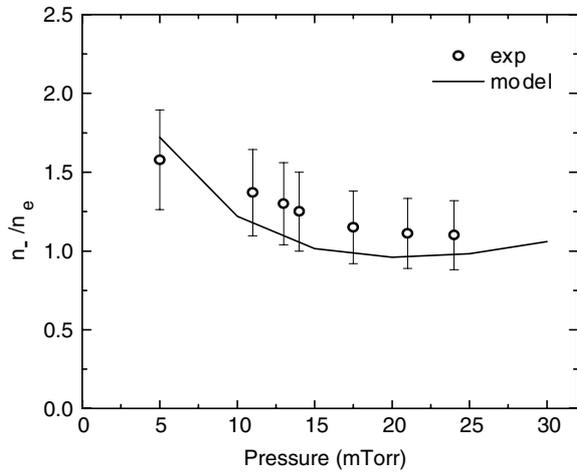
**Figure 6.** The negative fraction dependence on power at 10 mTorr, for various chlorine concentrations. The dots represent experimental data while lines represent modelling results.

ion neutral collision frequency  $\nu_i$  is constant. However, for intermediate pressure ranges (1–100 mTorr), a different model is required since the ion mean free path  $\lambda_i$  can approach the characteristic length of the system. Consequently,  $u_i \geq v_{thi}$  over most of the discharge region and so the ion neutral collision frequency and mobility vary with  $u_i$ , introducing a nonlinearity into the ion transport equation [38]. The density profiles are flatter in the middle and steeper at the edge, compared with the cosine profile of the high pressure model. This induces larger positive ion wall losses and could reduce the central ion densities. Thirdly, the measured power transfer efficiency may be overestimated. We should also mention the difficulty of making and interpreting the probe measurements, in particular with a reactive molecular gas like chlorine. Indeed, one must consider that Langmuir probes are an intrusive diagnostic technique which can affect the measured plasma parameters.

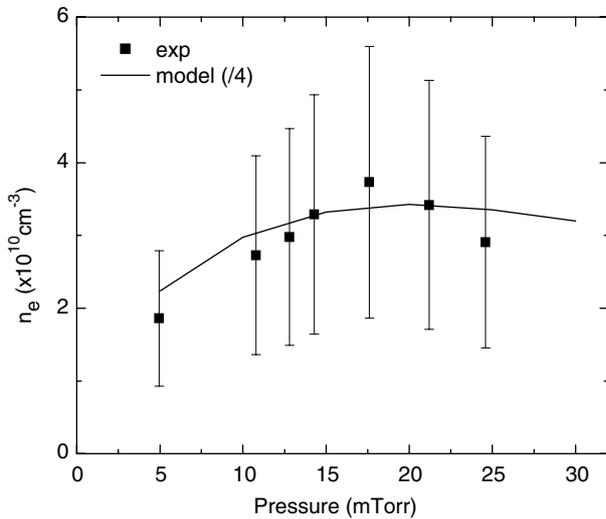
The dependence of the negative ion fraction  $[n_-]/[n_e]$  with input power for various chlorine concentrations at 10 mTorr is shown in figure 6. At low input powers, the discharge is more electronegative for all mixtures. The electronegativity decreases with increasing input power, which demonstrates, as already reported in oxygen [14], that the inductive mode is less electronegative than the capacitive mode [39]. This is likely due to the increased dissociation of molecular chlorine at high input powers, which are a precursor for negative ion formation. At fixed power, the electronegativity increases with chlorine content, as shown in figures 6 and 11. There is a very good qualitative and quantitative agreement between the experiment and the simulation. However, one should remember that the quantitative agreement rests on the fact that both  $n_e$  and  $n_-$  are overestimated by a factor 5, as discussed previously.

#### 4.2. Pressure dependence

This section discusses the pressure dependence of the electron density and negative ion fraction. Referring to figure 7,

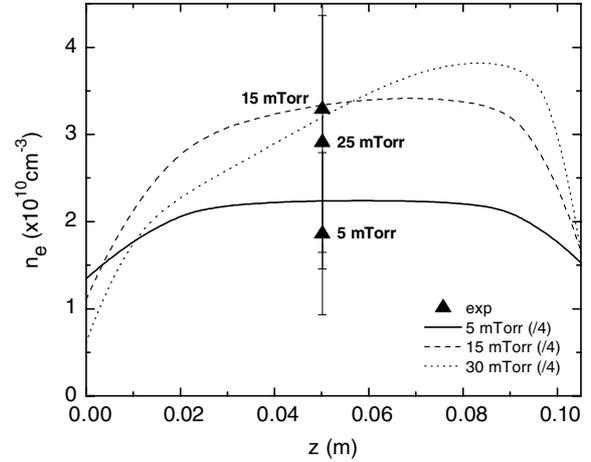


**Figure 7.** The negative fraction dependence on pressure at 200 W, for a 1 : 1 argon–chlorine plasma. The dots represent experimental data while the line represents modelling results.

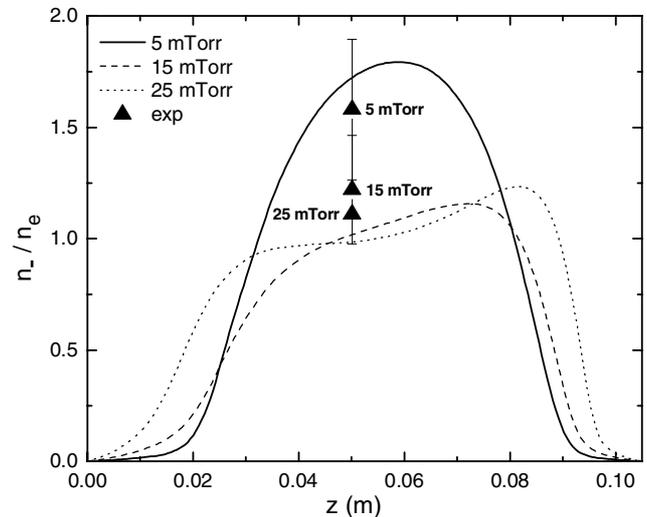


**Figure 8.** The electron density dependence on pressure at 200 W, for a 1 : 1 argon–chlorine plasma. The dots represent experimental data while the line represents modelling results.

the measured negative ion fraction decreases with increased pressure from 1.6 at 5 mTorr to 1.1 at 25 mTorr. These measurements were taken for a 1 : 1 argon–chlorine plasma operating at 200 W input power. The negative ion fraction predicted by the model is in good agreement with the experiment, both qualitatively and quantitatively. The pressure dependence of the electron density is shown in figure 8. The measured density displays a maximum near 17 mTorr at  $3.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . A similar dependence was observed by Khater and Overzet [40] when operating with a pure chlorine discharge. They observed that this dependence on pressure varies at different axial positions. Close to the power deposition region (i.e. near the quartz window), the electron and ion densities increase with increasing pressure and then saturate or even decrease, while close to the lower electrode (i.e. near the wafer), the densities decrease monotonically with increasing pressure. The model clearly displays this dependence on axial position. Figures 9 and 10 show how the spatial distribution of electrons and negative



**Figure 9.** The electron density dependence on axial position  $z$  at 200 W, for a 1 : 1 argon–chlorine plasma. The dots represent experimental data while lines represent modelling results, for different values of pressure. Note that in this plot, the densities predicted by the model (lines) have been reduced by a factor of 4.

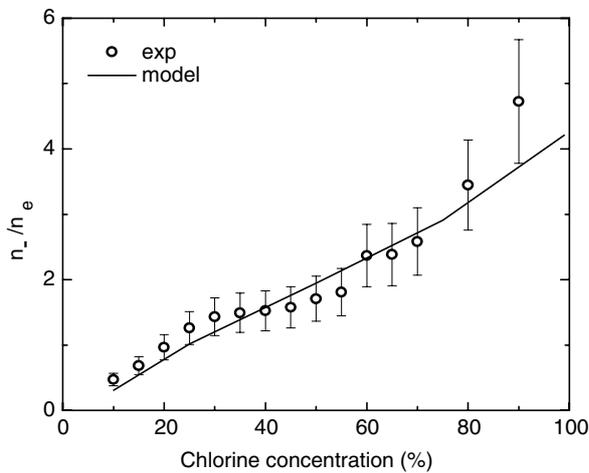


**Figure 10.** The negative ion fraction dependence on axial position  $z$  at 200 W, for a 1 : 1 argon–chlorine plasma. The dots represent experimental data while lines represent modelling results, for different values of pressure.

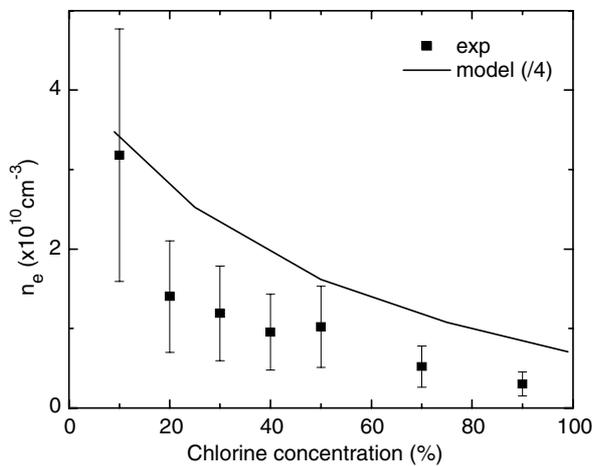
ions changes with pressure. With increasing pressure, we observe that power absorption and distribution of electrons become more localized below the quartz window, as previously reported [40]. It should also be noted that several other processes might occur when changing the pressure. For instance, the transition from the capacitive to the inductive mode may occur at different input powers for specified pressures. Hence by remaining at a fixed power and by varying the pressure (as we have performed in the experiment), the discharge may switch between capacitive and inductive modes.

#### 4.3. Ar/Cl<sub>2</sub> ratio

The dependence of the negative ion fraction on argon–chlorine mixtures is shown in figure 11. The measurements were



**Figure 11.** The negative fraction dependence on chlorine concentration at 200 W and 10 mTorr. The dots represent experimental data while the line represents modelling results.



**Figure 12.** The electron density dependence on chlorine concentration at 200 W and 10 mTorr. The dots represent experimental data while the line represents modelling results. Note that in this plot, the density predicted by the model (line) has been reduced by a factor of 4.

taken with no systematic order in order to avoid any long time-scale effects (e.g. measurements were made with 10% of Cl<sub>2</sub>, then 70%, then 35%, etc). The negative ion fraction increases from 0.3 with 10% of Cl<sub>2</sub> to nearly 5 with 90% of Cl<sub>2</sub>, but not linearly. This increase is most rapid with increasing chlorine concentration up to 30% and then slows down. Between chlorine concentrations of 30% and 55%, the plasma appears to be depleted of negative ions as the negative ion fraction remains fairly uniform with a value around 1.5. Again there is good qualitative agreement between the experiment and the model (line). However, the model does not display any ‘concentration window’ where the negative ion fraction remains fairly uniform.

The dependence of the electron density on chlorine concentration is shown in figure 12. As expected, the measured electron density decreases with increasing chlorine content due to energy loss in molecular gases. The electron density decreased rapidly from  $7.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  in pure argon to  $1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  with 20% chlorine. For chlorine concentrations

greater than 20%, the decrease in the electron density is more gradual. In figure 12, the density predicted by the model (line) has been reduced by a factor of 4 but the trend agrees well with the experiment.

## 5. Conclusion

In this paper, we describe results from experiment and simulations of Ar/Cl<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub> plasmas in a low-pressure inductively coupled reactor. The major goal of this work was to make a systematic and detailed comparison between experimental data and model predictions under a wide range of operating conditions, which is essential for plasma processing and validation of models.

Simulations show that the wall recombination coefficient of Cl atom is a crucial parameter of the model and that plasma densities, especially neutral densities, are very sensitive to its variations. By modifying the recombination coefficient, not only do we quantitatively change the densities but we also obtain different evolution trends with pressure or chlorine content. The best agreement between the model and the experiment is obtained for  $\gamma = 0.02$ , a much lower value than predicted by theory for stainless steel walls (0.6).

In Cl<sub>2</sub>-rich conditions and above 150 W, the EEPF appears to be nearly Maxwellian, therefore our Maxwell–Boltzmann treatment of electrons in the model is a good approximation for Ar/Cl<sub>2</sub> mixtures in inductive mode. By increasing power, the discharge switches from the capacitive to the inductive mode and the plasma electronegativity decreases strongly. At high pressure, the power absorption and the distribution of charged particles become more localized below the quartz window, as previously reported.

In general, changes in trends and profiles obtained in the simulation are in close agreement with the experiments. However, the calculated charged particle densities are systematically overestimated by a factor of 3–5. This overestimation may have several origins. Firstly, the chemistry database for mixtures of Cl<sub>2</sub> and Ar may require additional work in terms of reaction cross sections and rate constants. Indeed, the current set of inelastic processes included in the model may underestimate the energy loss for electrons. We also believe that the drift–diffusion approximation is not well adapted to the pressure range studied in this paper. Indeed, for our intermediate pressure range (1–50 mTorr), a different model is required since the ion mobility varies with the ion drift velocity, introducing a nonlinearity into the ion transport equation. This induces larger densities at the edges and consequently larger positive ion wall losses, which could reduce the central ion densities. Also, the measured power transfer efficiency may be overestimated. Finally, one must consider that Langmuir probes are an intrusive diagnostic technique which can affect the measured plasma parameters. A non-intrusive measurement of the plasma density by Thomson scattering or microwave interferometry would serve as a useful comparison to verify the present experimental data.

## Acknowledgment

This work was financially supported by the Thales Group.

## References

- [1] Guilet S, Bouchoule S, Jany C, Corr C S and Chabert P 2006 *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 2381
- [2] Hsueh K, Hsu H, Wang C, Huang S and Hsin Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 252107
- [3] Shul R J, McClellan G B, Broggs R D, Rieger D J, Pearton S J, Abernathy C R, Lee J W, Constantine C and Barratt C 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 633
- [4] Hahn Y B, Hays D C, Donovan S M, Abernathy C R, Han J, Shul R J, Cho H, Jung K B and Pearton S J 1999 *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 768
- [5] Lieberman M A and Lichtenberg A J 1994 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (New York: Wiley)
- [6] Tuszewski M 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 8967
- [7] Lieberman M A, Lichtenberg A J and Marakhtanov A M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3617
- [8] Chabert P, Lichtenberg A J, Lieberman M A and Marakhtanov A M 2001 *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 478
- [9] Chabert P, Lichtenberg A J, Lieberman M A and Marakhtanov A M 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 831
- [10] Chabert P, Abada H, Booth J P and Lieberman M A 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 76
- [11] Tuszewski M, White R R and Wurden G A 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 396
- [12] Tuszewski M and White R R 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2858
- [13] Goodman D L and Benjamin N 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** 2845
- [14] Corr C S, Steen P G and Graham W G 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 265
- [15] Corr C S, Steen P G and Graham W G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 141503
- [16] Tinch S, Boullart W and Bogaerts A 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 065207
- [17] Efremov A M, Dong-Pyo K and Chang-II K 2005 *Thin Solid Films* **471** 328
- [18] Efremov A M, Dong-Pyo K and Chang-II K 2004 *Plasma Sci. IEEE Trans.* **32** 1344
- [19] Efremov A M, Dong-Pyo K and Chang-II K 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 1568
- [20] Marro F G and Graham W G 2008 *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 015007
- [21] Cantin A and Gagne R R 1977 *Appl. Phys. Lett.* **30** 316
- [22] Mahony C M O, McFarland J, Steen P G and Graham W G 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 331
- [23] Druyvesteyn M J 1930 *Z. Phys.* **64** 781
- [24] Hopkins M B and Graham W G 1986 *Rev. Sci. Instrum.* **57** 2210
- [25] Bacal M, Hamilton G W, Bruneteau A M and Doucet J 1979 *Rev. Sci. Instrum.* **50** 719
- [26] Bacal M and Hamilton G W 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1538
- [27] Rosenstock H M, Draxl K, Steiner B W and Herron J T 1977 *Energetics of Gaseous Ions J. Phys. Chem. Ref. Data* **6** (Suppl. 1)
- [28] Gottscho R A and Gaebe C E 1986 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **PS-14** 92
- [29] Fleddermann C B and Hebner G A 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1955
- [30] Ono K, Oomori T, Tuda M and Namba K 1992 *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 1071
- [31] Hsu C C, Nierode M A, Coburn J W and Graves D B 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 3272
- [32] Bukwski J D, Graves D B and Vitello P 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 2614
- [33] Lee C and Lieberman M A 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 368
- [34] Christophorou L G and Olthoff J K 1999 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28** 131
- [35] Rogoff G L, Kramer J M and Piejak R B 1986 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **14** 103
- [36] Kota G P, Coburn J W and Graves D B 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 270
- [37] Cunge G, Sadeghi N and Ramos R 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 093304
- [38] Godyak V A 1986 *Soviet Radiofrequency Discharge Research* (Fall Church, VA: Delphic Associates)
- [39] Malyshev M V and Donnelly V M 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1130
- [40] Khater M H and Overzet L J 2004 *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** 466

# Global model of instabilities in low-pressure inductive chlorine discharges

E Despiau-Pujo and P Chabert

Laboratoire de Physique des Plasmas, Ecole Polytechnique, 91128, Palaiseau Cedex, France

E-mail: [emilie.despiau@lpp.polytechnique.fr](mailto:emilie.despiau@lpp.polytechnique.fr)

Received 5 May 2009, in final form 26 August 2009

Published 6 October 2009

Online at [stacks.iop.org/PSST/18/045028](http://stacks.iop.org/PSST/18/045028)

## Abstract

Experimental studies have shown that low-pressure inductive discharges with attaching gases are subject to instabilities near the transition between capacitive (E) and inductive (H) modes. A global model, consisting of two particle and one energy balance equations, has been previously proposed to describe the instability mechanism. This model, which agrees qualitatively well with experimental observations, leaves significant quantitative differences. In this paper, the model is revisited with Cl<sub>2</sub> as the feedstock gas. A novel treatment of inductive power deposition is evaluated and chlorine chemistry is included. Old and new models are systematically compared. It is found that the alternative inductive coupling description slightly modifies the results. The effect of gas chemistry is even more pronounced. The instability window is smaller in pressure and larger in absorbed power, the frequency is higher and the amplitudes of oscillations are reduced. The feedstock gas is weakly dissociated ( $\approx 16\%$ ) and Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> is the dominant positive ion, which is consistent with the moderate electron density during the instability cycle.

## 1. Introduction

Low-pressure inductively coupled discharges have been increasingly used for plasma-assisted microfabrication technology. Although these high-density discharges are assumed to be stable for a wide range of powers, recent publications report the presence of plasma instabilities in electronegative gas mixtures operating under certain conditions [1–6]. Two classes of instabilities have been observed in these discharges. The first type is spatially localized and occurs at some downstream location when the inductive source sits on top of an expanding chamber [1, 2]. This transport instability was first identified by Tuszewski *et al* [7] in cylindrical discharges operating at 0.46 MHz in O<sub>2</sub> and Ar/SF<sub>6</sub> gas mixtures. Self-excited modulations in the ion current of a cylindrical Langmuir probe were observed with frequencies from 1 to 40 kHz. Later, Plihon *et al* showed that the transport instability may be associated with the periodic formation and propagation of double layers [2].

Another type of instability is associated with the power coupling modes transition characterizing ICP discharges. In

most inductive sources, the discharge is created by the application of a rf power to a non-resonant inductive coil, the plasma being sustained by the induced rf electric field. Since there is a substantial voltage across the exciting coil, a fraction of the discharge power is also deposited capacitively, driving capacitive current into the plasma. The discharge can therefore exist in two different modes: a low density capacitive mode (E) and a high density inductive mode (H) [8, 9]. As the power is increased, E–H transitions are observed, in some cases exhibiting hysteresis [10]. In electronegative discharges, the transition between E and H modes can be unstable, causing relaxation oscillations of charged particle densities, electron temperature and plasma potential. This source instability was investigated experimentally in planar ICP discharges operating in SF<sub>6</sub> and Ar/SF<sub>6</sub> at 13.56 MHz, with instability frequencies in the range 1 Hz–900 kHz [3, 4, 11]. More recently, Corr *et al* have observed similar instabilities with frequencies from 3 to 21 kHz in O<sub>2</sub> [5] and 50 to 1000 Hz in Cl<sub>2</sub>/Ar [6].

A spatially averaged model, consisting of two particle equations and one energy balance equation, has been

developed by Lieberman *et al* to describe the source instability in SF<sub>6</sub> and Ar/SF<sub>6</sub> [3]. This global model was further improved by Chabert *et al* [4] to consider the matchbox effect on the energy equation, and subsequently modified to be adapted to O<sub>2</sub> [5] and CF<sub>4</sub> [12] discharges. In all studies, the model agrees qualitatively well with experimental observations but leaves significant quantitative differences. It predicts smaller power and pressure windows for the instability, lower electron density and lower oscillation frequencies [4, 5, 13, 14]. The discrepancies between theory and experiment may have several origins.

In this paper, the global model is revisited with Cl<sub>2</sub> as the feedstock gas. An alternative treatment of the inductive coupling is proposed to improve the description of the inductive power deposition. To evaluate the influence of multiple ions and dissociated neutral species, chlorine chemistry is also considered. Indeed, in contrast to SF<sub>6</sub> which is characterized by a complex set of reactions, Cl<sub>2</sub> exhibits a relatively reliable chemistry database, as shown by the numerous numerical studies previously reported on Cl<sub>2</sub> or Cl<sub>2</sub>/Ar ICP discharges [15–21]. However, since no measurements of charged particle or neutral densities were reported during the E–H instability in pure chlorine, the model will not be compared with experiments in this paper.

The paper is organized as follows. Section 2 proposes an alternative method, derived from electromagnetic calculations, to describe the power deposition in the inductive branch. Section 3 describes the set of reactions and equations resulting from the consideration of chlorine chemistry. Old and new models are systematically compared. Our conclusions are given in section 4.

## 2. Influence of the inductive coupling description

The global model initially developed by Lieberman *et al* for SF<sub>6</sub> plasmas assumes a low-pressure discharge with a substantial amount of negative ions [3]. The discharge is taken to be a cylinder of radius  $R$  and length  $l$ , with positive and negative ions filling the entire discharge volume except the sheaths, which are small compared with the plasma dimensions. All densities are taken to be uniform within the bulk plasma. Electrons and negative ions are assumed to be in the Boltzmann equilibrium and the ion temperatures are constant, with positive ions at room temperature and negative ions at  $T_- = 0.3$  eV. The positive and negative ion temperatures were chosen according to previous publications in the area [7, 4, 14]. The relatively high negative ion temperature (0.3 eV) compared with the positive ion temperature (0.05 eV) may come from two main mechanisms. Firstly, the negative ions are confined in the plasma bulk because they are trapped in the ambipolar potential. Consequently, unlike positive ions, they have a larger probability to redistribute their energy gain by collisions. However, in the case of a highly electronegative plasma, this may not be the main mechanism because the ambipolar potential remains weak. Secondly, the negative ions are created by electron dissociative attachment, a process which can result in the creation of energetic fragments (2–3 eV). Assuming

negative ions generated with 1–2 eV from electron dissociative attachment in oxygen, Tuszewski *et al* [7] estimated a value of  $T_- \simeq 0.25$  eV for 300 W and 1 mTorr. This mechanism is likely to be dominant in chlorine and justifies the choice of a higher negative ion temperature. Note that although it has not been investigated in this paper, Chabert and co-workers found that the value of  $T_-$  has a moderate influence on the instability process. During the instability, electron and ion densities as well as electron temperature  $T_e$  (in volts) are time-varying quantities. Neutral and excited neutral gas densities are assumed to be constant. The basic global model is based on three first order differential equations, two particle balance and one electron energy balance:

$$\frac{dn_e}{dt} = n_e n_g K_{iz} - n_e n_g K_{att} - \Gamma_e \frac{A}{V}, \quad (1)$$

$$\frac{dn_-}{dt} = n_e n_g K_{att} - n_- n_+ K_{rec} \Gamma_- \frac{A}{V}, \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{3}{2} n_e T_e \right) = P_{abs}(n_e) - P_{loss}(n_e), \quad (3)$$

where  $V$  is the plasma volume,  $A$  the surface area,  $n_e$ ,  $n_+$  and  $n_-$  the electron, positive ion and negative ion densities,  $n_g$  the total gas density,  $K_{iz}$ ,  $K_{att}$  and  $K_{rec}$  the ionization, attachment and ion recombination rate constants.  $P_{loss}$  represents the energy loss per unit volume and is given by

$$P_{loss} = n_e n_g (K_{iz} E_{iz} + K_{att} E_{att} + K_{ex} E_{ex}) + [\Gamma_e (\Phi + 2T_e) + \Gamma_- \Phi] \frac{A}{V}. \quad (4)$$

The electron and negative ion fluxes  $\Gamma_e$  and  $\Gamma_-$  to the walls are functions of the plasma potential  $\Phi$  through the Boltzmann relations:

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n_e \bar{v}_e \exp\left(-\frac{\Phi}{T_e}\right), \quad \Gamma_- = \frac{1}{4} n_- \bar{v}_- \exp\left(-\frac{\Phi}{T_i}\right), \quad (5)$$

where  $\bar{v}_e = \sqrt{(8eT_e/\pi m)}$  and  $\bar{v}_- = \sqrt{(8eT_i/\pi m_-)}$  are the electron and negative ion mean speeds and  $\Phi$  the plasma potential (with respect to the walls). Charge neutrality in the bulk and flux equality at the walls require  $n_+ = n_e + n_-$  and  $\Gamma_+ = \Gamma_e + \Gamma_-$ . However, in most cases,  $\Phi$  is large enough so that  $\Gamma_-$  can be neglected, and therefore, we can assume  $\Gamma_+ \approx \Gamma_e$  with the positive ion flux obtained from [22] as

$$\Gamma_+ = h_l n_+ u_B(T_-), \quad (6)$$

where, for high electronegativity, the ratio  $h_l \approx n_-/n_+$  is approximated as [4]

$$h_l \approx \frac{3}{2} \left[ 1 + \frac{l}{\sqrt{2\pi} \lambda_i} \right] \quad (7)$$

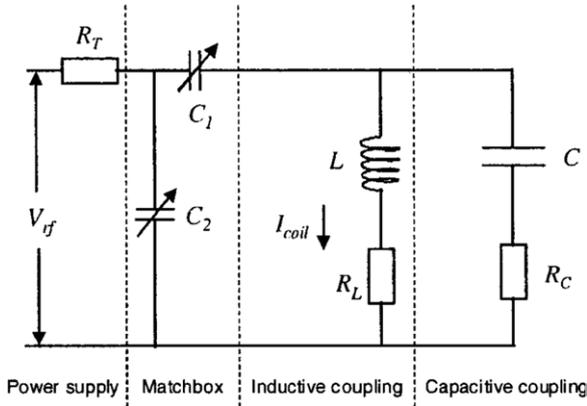
with

$$u_B(T_-) = \sqrt{\frac{eT_-}{m_+}} \quad (8)$$

the ion Bohm velocity at the edge of a strongly electronegative plasma and  $\lambda_i$  the ion mean free path.

**Table 1.** Rate coefficients and threshold energies used in the model.

Type	Rate constant ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )	$E$ (eV)	Ref
Ionization	$K_{iz} = 9.2 \times 10^{-14} \times \exp(-12.9/T_e)$	11.48	[8]
Attachment	$K_{att} = 3.69 \times 10^{-16} \times \exp(-1.68/T_e + 1.457/T_e^2 - 0.44/T_e^3 + 0.0572/T_e^4 - 0.0026/T_e^5)$		[8]
Recombination	$K_{rec} = 5.00 \times 10^{-14}$		[8]
Excitation	$K_{ex} = 9.2 \times 10^{-14} \times \exp(-6.9/T_e)$	8.6	[15]


**Figure 1.** Equivalent circuit model.

Several changes are needed to adapt this model to the chlorine discharge. First, the ion masses are different ( $m_+ = 70$  and  $m_- = 35$ ) and second, the kinetics of  $\text{Cl}_2$  has to replace the ones of  $\text{SF}_6$  and  $\text{Ar/SF}_6$ . The ionization, attachment, recombination and excitation coefficients were calculated from cross sections given by Christophorou and Olthoff [23]. All rate coefficients, fitted with an Arrhenius function for calculation purposes, are summarized in table 1.

In equation (3), the electron power absorbed per unit volume,  $P_{\text{abs}}$ , is modelled by considering both capacitive and inductive coupling. Chabert *et al* [13] used a lumped element circuit which can include a matching network, as shown in figure 1. If the matching network is not included, the essential dynamics can be captured and the power absorbed in the two branches is approximated by

$$P_{\text{abs}} = \frac{1}{2V} I_{\text{coil}}^2 [(\omega^2 LC)^2 R_C(n_e) + R_L(n_e)]. \quad (9)$$

The capacitive rf power transferred from the coil to the plasma is absorbed by the electrons due to their collisions with neutrals (ohmic heating) and their collisionless interaction with the electric field of the oscillating sheath (stochastic heating). The power resistance in the capacitive regime is then [13]

$$R_C(n_e) = R_{\text{ohm}} + R_{\text{stoc}}, \quad (10)$$

where the ohmic and stochastic heating resistances are given by

$$R_{\text{ohm}} = \frac{m_e \nu_m l_{\text{ohm}}}{n_e e^2 A_{\text{cap}}}, \quad R_{\text{stoc}} = \left( \frac{V_{\text{dc}}}{T_e} \right)^{1/2} \frac{m_e \bar{v}_e}{n_e e^2 A_{\text{cap}}} \quad (11)$$

with  $\nu_m = n_g \sigma_m \bar{v}_e$  the electron–neutral collision frequency,  $\sigma_m = 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  [23] the electron–neutral collision cross-section,  $A_{\text{cap}} = 0.14 \text{ m}^2$  the effective high-voltage sheath area,  $l_{\text{ohm}} = 0.2 \text{ m}$  the effective bulk plasma length and  $V_{\text{dc}} \approx 0.83 |V_{\text{rf}}|$  the averaged dc sheath potential. All the other circuit and plasma parameters used in the model are listed in table 2.

**Table 2.** Circuit and plasma parameters used in the models.

	Value/expression	Unit
<i>Circuit parameters</i>		
$R$	0.15	Reactor radius (m)
$l$	0.2	Reactor height (m)
$A$	$2\pi R(R+l)$	Surface reactor area ( $\text{m}^2$ )
$V$	$\pi R^2 l$	Volume reactor ( $\text{m}^3$ )
$f$	$13.56 \times 10^6$	RF frequency (Hz)
$\omega$	$2\pi f$	RF radian frequency (rad/s)
$k_0$	$\omega/c$	Wave number ( $\text{m}^{-1}$ )
$L$	$0.35 \times 10^{-6}$	Inductance (H)
$C$	$25 \times 10^{-12}$	Capacitance (F)
<i>Plasma parameters</i>		
$T_i$	0.05	Ion temperature (eV)
$T_-$	0.3	Negative ion temperature (eV)
$u_B$	$\sqrt{eT_-/m_i}$	Bohm velocity ( $\text{m s}^{-1}$ )
$w_{pe}$	$\sqrt{n_e e^2 / m_e \epsilon_0}$	Electron plasma frequency (rad/s)
$\nu$	$n_{\text{Cl}_2} \sigma_m \bar{v}_e$	e/neutral collision frequency ( $\text{s}^{-1}$ )
$\epsilon_p$	$1 - \frac{w_{pe}^2}{w(w - i\nu)}$	Plasma dielectric constant
$K_{mi}$	$1.3 \times 10^{-15} \sqrt{T_i}$	e/ion collision rate constant ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )
$\lambda_i$	$V_{\text{thi}} / (n_{\text{Cl}_2} K_{mi})$	Ion mean free path (m)
$h_l$	$\frac{3}{2} \left[ 1 + \frac{l}{\sqrt{2\pi} \lambda_i} \right]$	Ion flux prefactor
$Q_{\text{Cl}_2}$	$2.25 \times 10^{19}$	Gas flow rate ( $\text{s}^{-1}$ )

### 2.1. Model A: heuristic description of the inductive resistance

The power transfer to the plasma through the inductive coupling may be found using a transformer model as described in [8]. To describe the plasma resistance in the inductive regime, Lieberman *et al* [3–5, 12, 13] chose  $R_L$  in the following form:

$$R_L(n_e) = R_{\text{ind}} \frac{n_e n_0}{n_e^2 + n_0^2}, \quad (12)$$

where  $R_{\text{ind}}$  is a fixed parameter which varies with pressure and  $n_0$  is the electron density for maximum  $R_L$ . Although  $R_{\text{ind}}$  and  $n_0$  have been estimated from measurements at low pressures [24], their values and trends with increasing pressure remain somewhat uncertain. In the previous studies, Lieberman *et al* chose  $R_{\text{ind}}$  to be proportional to pressure and  $n_0$  to be constant. Moreover, such an heuristic description of  $R_L$  predicts that the power absorbed by the inductive branch is proportional to  $n_e$  at low densities, in agreement with the more sophisticated models, but decays as  $1/n_e$  at high densities instead of the

theoretical form  $1/\sqrt{n_e}$  [8, pp 461–70]. Since the shape of the power absorbed versus  $n_e$  greatly affects the instability process, it may be important to improve the inductive coupling treatment by using a more realistic form to describe the plasma resistance in the inductive regime, as discussed in the next section.

## 2.2. Model B: alternative description of the inductive resistance

In this section, we propose an alternative form to describe the power absorbed in the inductive branch. Although many systems are operated with planar coils, finite geometry effects make these configurations difficult to analyse. In a long cylindrical discharge configuration ( $l \gg R$ ), one-dimensional exact solutions can be given over the entire range of densities [8, p 476]. The coil, which is assumed to have  $N$  turns at radius  $b > R$ , generates an inductive field having a magnetic component  $\tilde{H}_z$  as well as an induced azimuthal electric field  $\tilde{E}_\theta$ . For a sufficiently high electron density, the penetration of the rf fields into the discharge is governed by the skin depth  $\delta$  and the space charge sheath is negligible. By combining Maxwell's equations for the  $\tilde{E}_\theta$  and  $\tilde{H}_z$  field components, one can obtain [8]

$$\tilde{H}_z = H_{z0} \frac{J_0(k_0 \sqrt{\epsilon_p} r)}{J_0(k_0 \sqrt{\epsilon_p} R)}, \quad (13)$$

$$\tilde{E}_\theta = -j \frac{H_{z0} k_0}{\omega \epsilon_0 \sqrt{\epsilon_p}} \frac{J_1(k_0 \sqrt{\epsilon_p} r)}{J_0(k_0 \sqrt{\epsilon_p} R)}, \quad (14)$$

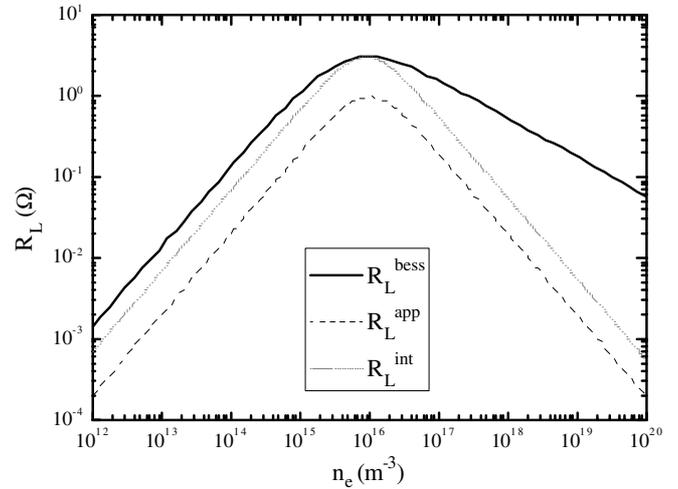
where  $k_0 = \omega/c$  is the wave number,  $\epsilon_p = 1 - (\omega_{pe}/\omega(\omega - j\nu_m))$  is the relative plasma dielectric constant,  $\omega_{pe}$  is the plasma frequency and  $H_{z0} = \tilde{H}_z(R)$ . Since the plasma dielectric constant is negative, one should note that the Bessel functions have complex argument. The time-averaged power flowing into the plasma is determined by the complex Poynting theorem:

$$\begin{aligned} P_{\text{abs}} &= -\text{Re} \left[ \frac{1}{2} \tilde{E}_\theta \tilde{H}_{z0} \right] 2\pi R l \\ &= -\frac{\tilde{H}_{z0}^2 k_0}{\omega \epsilon_0} \text{Re} \left[ \frac{j J_1(k_0 \sqrt{\epsilon_p} R)}{\sqrt{\epsilon_p} J_0(k_0 \sqrt{\epsilon_p} R)} \right] \pi R l. \end{aligned} \quad (15)$$

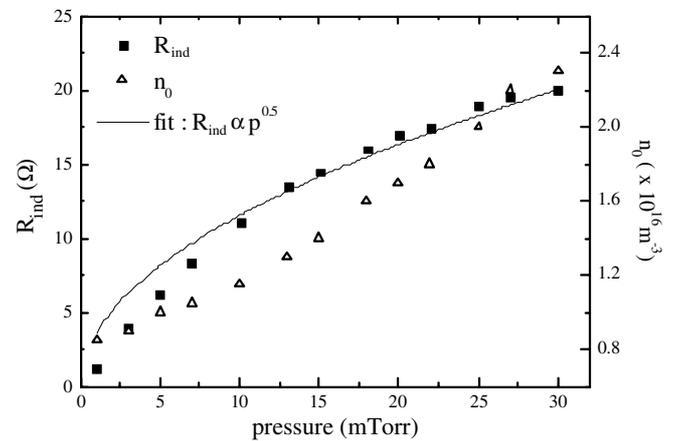
By noting that the plasma current  $I_p = \tilde{H}_{z0} l$ , we can define from expression (15) an equivalent resistance for the inductive heating:

$$R_L = \frac{2P_{\text{abs}}}{I_p^2} = \frac{2\pi R \mu_0 c}{l} \text{Re} \left[ \frac{j J_1(k_0 \sqrt{\epsilon_p} R)}{\sqrt{\epsilon_p} J_0(k_0 \sqrt{\epsilon_p} R)} \right]. \quad (16)$$

Figure 2 compares the plasma resistance derived from the Bessel expression (16),  $R_L^{\text{bess}}$ , with the heuristic plasma resistance,  $R_L^{\text{app}}$ , used previously [3–5, 12, 13] and given in (12). For calculations of the approximate resistance at 5 mTorr, the parameters  $R_{\text{ind}} = 2\Omega$  and  $n_0 = 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  were chosen in agreement with the values estimated from measurements by Gudmundsson and Lieberman [24]. We observe that  $R_L^{\text{bess}}$  increases linearly with  $n_e$  at low densities, reaches a maximum,



**Figure 2.** Plasma resistance in the inductive regime derived from electromagnetic calculations (solid line) in comparison with the approximate (dashed line) and intermediate (grey dotted line) models at 5 mTorr.

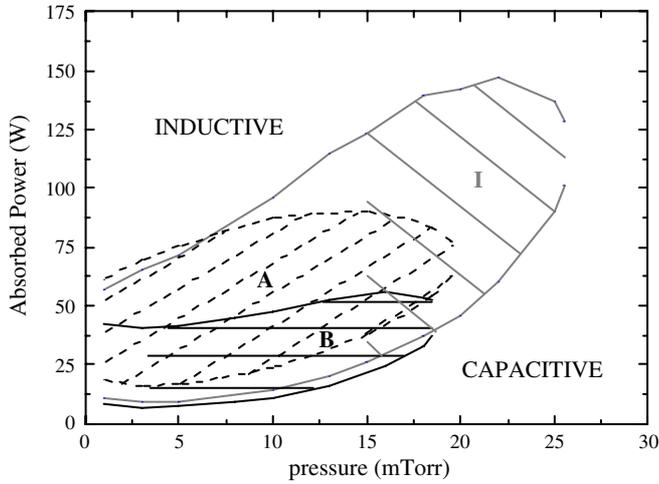


**Figure 3.** Variation of equivalent parameters  $R_{\text{ind}}$  (solid squares) and  $n_0$  (open triangles) with pressure, as predicted by the Bessel form of the inductive resistance.

and then decreases as  $\sqrt{n_e}$  at high densities. Moreover, since  $\epsilon_p$  is a function of  $\nu_m$ , the trend of  $R_L^{\text{bess}}$  with pressure is included self-consistently in (16). In contrast, in the heuristic model,  $R_{\text{ind}}$  was somewhat arbitrarily taken to be proportional to pressure and  $n_0$  was kept constant [4]. By matching the maxima of  $R_L^{\text{bess}}$  and  $R_L^{\text{app}}$  for pressures between 1 and 30 mTorr, we obtain the trends that  $R_{\text{ind}}$  and  $n_0$  should actually follow with increasing pressure. As shown in figure 3, the theory predicts that  $R_{\text{ind}}$  scales as  $\sqrt{p}$  (solid line) instead of  $p$ , and that  $n_0$  is not a constant.

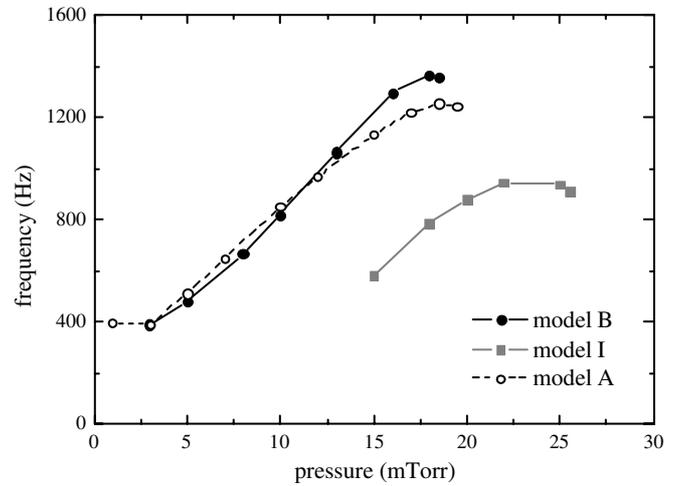
## 2.3. Comparison of the models

In order to compare the different treatments of the inductive coupling, we investigated for both models the power and pressure windows of instability, as well as the variation of the instability frequency with pressure. Model A is based on the approximate description of the inductive resistance with  $R_{\text{ind}} \propto p$  and  $n_0 = 1 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ , while model B is based on the Bessel derivation of the inductive resistance. Since



**Figure 4.** Instability windows in pure chlorine predicted by the approximate model A, the Bessel model B and the intermediate model I.

the two models differ not only by their trends with pressure, but also by the different slopes of the inductive resistance at high densities ( $\propto n_e$  in model A,  $\propto \sqrt{n_e}$  in model B), we decided to study an intermediate case in order to separate the two effects. In the intermediate model I, the free parameters  $R_{\text{ind}}$  and  $n_0$  of model A are chosen such that the maxima of the two resistances  $R_L^{\text{bess}}$  and  $R_L^{\text{app}}$  are matched. Therefore, models I and B differ essentially by the slope of the inductive resistance at high densities. Figure 4 displays the power windows of instability as a function of pressure for models A, B and I. The y-axis represents the electron absorbed power and the x-axis the gas pressure. For intermediate absorbed powers, instabilities occur in the region of the capacitive (E) to inductive (H) mode transition. The lower and higher borders, represented by solid or dotted lines, correspond to the limits of the stable E and H modes, respectively. The windows of instability are represented by the patterned regions. We observe that the unstable regions cover different parameter ranges of pressure and power depending on the model which is considered. If instabilities are observed in similar pressure ranges for model A (1–20 mTorr) and B (3–18 mTorr), their respective ranges of absorbed power are somewhat shifted. Indeed at a fixed pressure, as the coil current is increased, model B predicts that the discharge enters the instability region while model A indicates that it still operates in capacitive mode. If the coil current is increased again, model B predicts that the discharge exits the instability region to operate in inductive mode while model A indicates that it is still unstable. Model I shows instabilities for a higher range of absorbed powers and does not predict any unstable region for pressures lower than 15 mTorr. Instead, when the coil current  $I_{\text{rf}}$  is increased at a fixed pressure, it predicts that the discharge suddenly jumps from capacitive to inductive mode, without going through any zone of instability. This indicates that the discharge cannot operate in a certain range of absorbed power, limited by the E and H modes boundaries. We also observe some hysteresis effect around the transition, as will be discussed in the next section.



**Figure 5.** Frequency instability as a function of pressure for the approximate model A (open circles), the Bessel model B (solid circles) and the intermediate model I (solid squares).

Figure 5 displays the dependence of the instability frequency on pressure, as predicted by models A, B and I. We note that the frequency of oscillations increases continuously with pressure. Models A and B predict similar frequencies, which lie within the range 330–1370 Hz as the gas pressure increases from 3 to 20 mTorr. As observed for the power-pressure instability windows, model I predictions differ from the others, with frequencies almost twice lower (580–945 Hz) in the 15–20 mTorr range. For all models, we observe a slight decrease in the instability frequency when the upper limit of the unstable region is reached.

#### 2.4. Phase plane representation

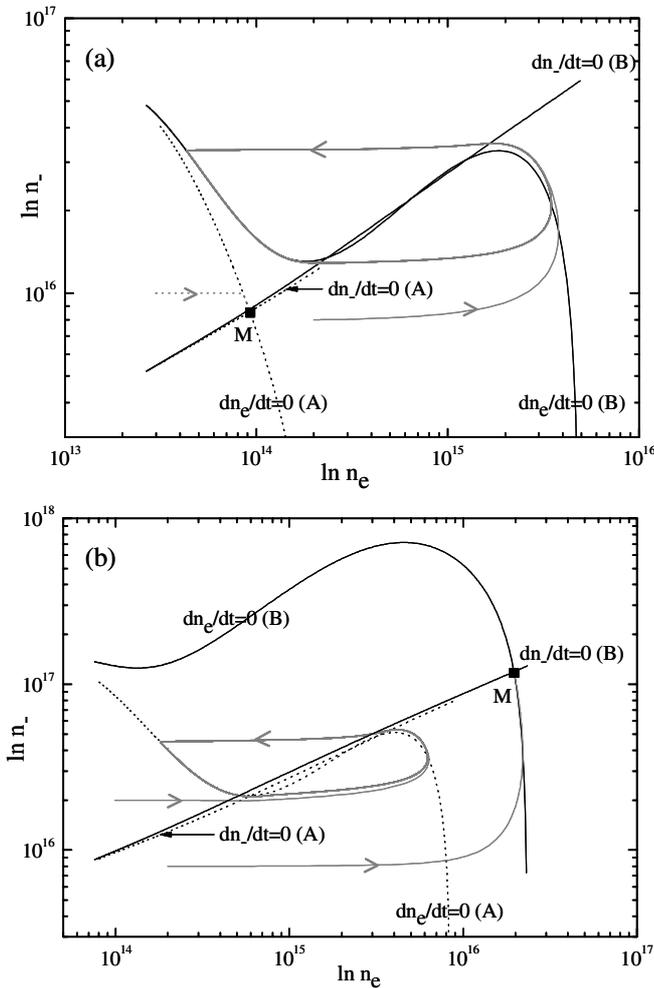
The differences between the models can be explained by the form of the electron absorbed power  $P_{\text{abs}}$ . To understand the physics, Chabert *et al* [13] used a reduced set of equations by noting that, typically, there are three time scales in the problem. The fastest time scale is for changes in power (3), the next fastest is for changes in electron density (1) and the slowest is for changes in negative ion density (2). By using this ordering and setting  $d[\frac{3}{2}n_e T_e]/dt = 0$  to eliminate the highly temperature-sensitive term  $K_{iz}$  in (3), one obtains

$$n_e n_g E_{iz} (K_{iz} - K_{\text{att}}) = P_{\text{abs}} - n_e n_g [K_{\text{att}} (E_{iz} + E_{\text{att}}) + K_{\text{ex}} E_{\text{ex}}] - \Gamma_e (\Phi + 2T_e) \frac{A}{V}. \quad (17)$$

Substituting (17) into (1), we find

$$\epsilon_{iz} \frac{dn_e}{dt} = P_{\text{abs}} - n_e n_g [K_{\text{att}} (E_{iz} + E_{\text{att}}) + K_{\text{ex}} E_{\text{ex}}] - \Gamma_e (\Phi + 2T_e + E_{iz}) \frac{A}{V}. \quad (18)$$

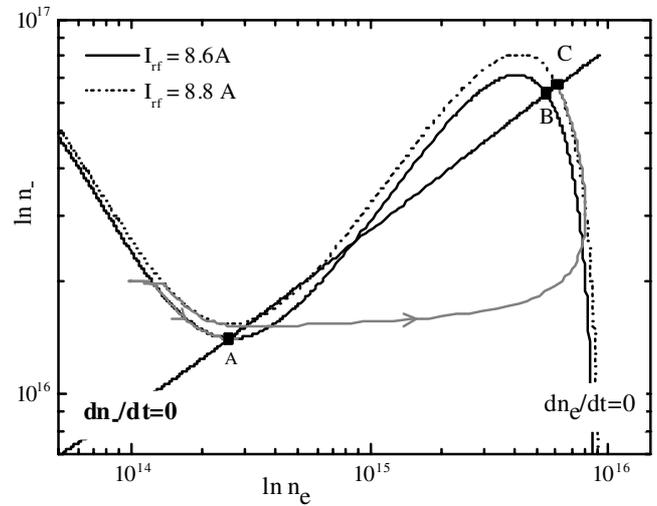
Setting  $dn_e/dt = 0$  in (18) yields an equation for  $n_-(n_e)$ , where  $T_e$  and  $\Phi$  are obtained from (17) and flux conservation, using (5) and (6). Figures 6(a) and (b) display the phase space representation of  $dn_e/dt = 0$  and  $dn_-/dt = 0$  in the  $n_-$  versus  $n_e$  plane as predicted by models A and B, for two different values of the driving current  $I_{\text{rf}}$  at 5 mTorr. For



**Figure 6.** Global model  $n_-$  versus  $n_e$  phase plane at 5 mTorr, as predicted by models A (dotted lines) and B (solid lines), for two different values of the driving current (a)  $I_{rf} = 6.7$  A and (b)  $I_{rf} = 14.8$  A. For each model, the  $dn_e/dt = 0$  and  $dn_-/dt = 0$  curves are represented, as well as the actual trajectories derived from numerical integration of the equations of motion (grey curves). The arrows indicate the direction of motion.

each model, the crossing of the two  $n_-(n_e)$  curves gives the equilibrium. Chabert *et al* showed that in this configuration, the equilibrium is unstable only if both slopes are positive at the crossing, with the slope from  $dn_-/dt = 0$  steeper than the one from  $dn_e/dt = 0$  [13]. Superimposed on figures 6(a) and (b) are the actual trajectories in the phase plane (grey curves), for which the complete time-dependent equations are solved with no ordering. The arrows indicate the direction of motion. For  $I_{rf} = 6.7$  A (figure 6(a)), model A predicts that the motion converges to point M—i.e. that the discharge is at equilibrium in the low density capacitive mode—while model B indicates that the plasma is unstable since there is no stable equilibrium point for the discharge. As the coil current is increased to  $I_{rf} = 14.8$  A (figure 6(b)), the points of equilibrium are modified such that intersection M predicts an inductive equilibrium for model B while model A shows an unstable operation due to the absence of stable equilibrium, in agreement with the observations made in figure 4.

The phase plane analysis used above to understand the instability windows for models A and B may also explain why



**Figure 7.** Global model  $n_-$  versus  $n_e$  phase plane at 5 mTorr, as predicted by model I. The black curves (solid and dotted) represent  $dn_e/dt = 0$  for two different values of the driving current  $I_{rf}$  and the straight black line  $dn_-/dt = 0$ . The grey curves give the actual trajectories derived from numerical integration of the equations of motion.

the discharge in model I jumps from the E mode to the H mode without going through instabilities, for pressures lower than 15 mTorr. Figure 7 displays the phase space representation of  $dn_e/dt = 0$  (black curves) and  $dn_-/dt = 0$  (straight black line) in the  $n_-$  versus  $n_e$  plane for two different values of the driving current  $I_{rf}$  at 5 mTorr, as predicted by model I. For  $I_{rf} = 8.6$  A, the motion (grey curve) converges to point A, showing that the discharge is at equilibrium in the low density capacitive mode. As the coil current is slightly increased ( $I_{rf} = 8.8$  A), we observe that the trajectory converges to the single stable equilibrium remaining, point C, which is in the high density inductive mode. This phenomenon illustrates the sudden E–H transition marked by a large increase in the discharge power that was observed in figure 4. By looking carefully at figure 7, one should be convinced that the transition from E to H, and the reverse from H to E, does not occur at a single well-defined current. At  $I_{rf} = 8.6$  A, we note the existence of two points of stable equilibrium (A and B), which indicates that depending on the history of the system, the discharge could operate either in E or H mode. By changing the initial conditions of the discharge, the model predicts that the E–H transition occurs at a larger coil current than the H–E one. This hysteresis effect is in agreement with observations reported in other experimental and theoretical studies [5, 10].

To conclude, the dependence of  $R_L^{app}$  and  $R_L^{bess}$  on electron density (cf figure 2 at 5 mTorr) and their sensitivity to pressure are significantly different in models A and B. The alternative model B predicts an unstable operation for a similar pressure range but a smaller range of absorbed power. Nevertheless, both models predict similar oscillation frequencies. However, matching the maxima of the two resistances leads to a surprising difference in the predictions of models I and B. The disparity between these models is not due to the slope of the inductive resistance  $R_L$  at high electron densities because, during the instability cycle,  $n_e$  remains always smaller than  $n_0$ .

**Table 3.** Electronic collisional processes and reaction rates considered in model C.

Reactions	Rate constant (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	E (eV)	Ref
<b>Ionization</b>			
e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2e	$k_{i_1} = 9.2 \times 10^{-14} \times \exp(-12.9/T_e)$	11.48	[15]
e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sup>+</sup> + Cl + 2e	$k_{i_2} = 3.88 \times 10^{-15} \times \exp(-15.5/T_e)$	15.5	[15]
e + Cl → Cl <sup>+</sup> + 2e	$k_{i_3} = 10^{-6} \times (T_e/12.96)^{0.5} \times \exp(-12.96/T_e)[1.419 \times 10^{-7} - 1.864 \times 10^{-8} \log(T_e/12.96) - 5.439 \times 10^{-8} \{\log(T_e/12.96)\}^2 + 3.306 \times 10^{-8} \{\log(T_e/12.96)\}^3 - 3.54 \times 10^{-9} \{\log(T_e/12.96)\}^4 - 2.915 \times 10^{-8} \{\log(T_e/12.96)\}^5]$	12.96	[15]
<b>Attachment</b>			
e + Cl <sub>2</sub> → Cl + Cl <sup>-</sup>	$k_a = 3.69 \times 10^{-16} \times \exp(-1.68/T_e + 1.457/T_e^2 - 0.44/T_e^3 + 0.0572/T_e^4 - 0.0026/T_e^5)$		[15]
<b>Recombination</b>			
Cl <sup>-</sup> + Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> → Cl + Cl <sub>2</sub>	$k_{rec_1} = 5 \times 10^{-14}$		[25]
Cl <sup>-</sup> + Cl <sup>+</sup> → 2Cl	$k_{rec_2} = 5 \times 10^{-14}$		[25]
<b>Dissociation</b>			
e + Cl <sub>2</sub> → 2Cl + e	$k_{dis} = 3.8 \times 10^{-14} \times \exp(-3.824/T_e)$	4.00	[15]
<b>Ion pair formation</b>			
e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> + e	$k_{pair} = 8.55 \times 10^{-16} \times \exp(-12.65/T_e)$	12.65	[15]
<b>Detachment</b>			
e + Cl <sup>-</sup> → Cl + 2e	$k_{det} = 2.63 \times 10^{-14} \times \exp(-5.37/T_e)$	3.61	[15]
<b>Excitation</b>			
e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> (b <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> ) + e	$k_{ex_1} = -6.13 \times 10^{-16} \times \exp(2.74/T_e - 6.85/T_e^2 + 3.69/T_e^3 + 0.856/T_e^4 + 0.0711/T_e^5)$	3.36	[15]
e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> ) + e	$k_{ex_2} = 3.8 \times 10^{-14} \times \exp(-3.824/T_e)$	4.43	[15]
e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> ) + e	$k_{ex_3} = 9.74 \times 10^{-15} \times \exp(-10.71/T_e)$	6.4	[15]
e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> ) + e	$k_{ex_4} = 2.12 \times 10^{-15} \times \exp(-11.16/T_e)$	7	[15]
e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> (Ryd) + e	$k_{ex_5} = 4.3 \times 10^{-14} \times \exp(-12.67/T_e)$	9.50	[23]
e + Cl → Cl( <sup>3</sup> D) + e	$k_{ex_6} = 1.99 \times 10^{-14} \times \exp(-10.06/T_e)$	11.65	[15]
e + Cl → Cl( <sup>4</sup> D) + e	$k_{ex_7} = 9.24 \times 10^{-15} \times \exp(-11.15/T_e)$	12.45	[15]
e + Cl → Cl( <sup>4</sup> P) + e	$k_{ex_8} = 1.6 \times 10^{-14} \times \exp(-10.29/T_e)$	10.85	[15]
e + Cl → Cl( <sup>4</sup> S) + e	$k_{ex_9} = 1.27 \times 10^{-14} \times \exp(-10.97/T_e)$	9.55	[15]
e + Cl → Cl( <sup>2</sup> D) + e	$k_{ex_{10}} = 5.22 \times 10^{-15} \times \exp(-11.12/T_e)$	12.75	[15]
e + Cl → Cl( <sup>2</sup> P) + e	$k_{ex_{11}} = 2.79 \times 10^{-15} \times \exp(-11.06/T_e)$	12.15	[15]

Instead, as displayed in figure 2, matching the maxima of  $R_L^{\text{int}}$  and  $R_L^{\text{bess}}$  makes a steeper slope for  $R_L^{\text{int}}$  for  $n_e \leq n_0$ , which in turn leads to a hysteresis effect. Since  $R_L^{\text{bess}}$  is determined self-consistently, it allows one to avoid assumptions about the pressure dependence of the plasma inductive resistance. In section 3, we will use model B to describe the inductive power deposition.

### 3. Influence of the Cl<sub>2</sub> chemistry consideration

In this section, we develop a more realistic model that couples plasma characteristics to neutral chemistry. The discharge has the same characteristics as in section 2, but here we introduce multiple ions and consider neutral density variations with time.

#### 3.1. Chemical model equations (model C)

Model C is based on a set of six ordinary differential equations, consisting of five particle balance equations and one energy balance equation for electrons. The densities of electrons, Cl atoms, Cl<sub>2</sub> molecules, Cl<sup>+</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> and electron temperature  $T_e$  are considered as independent time-varying variables. The assumption of quasi-neutrality [ $n_{\text{Cl}^+} + n_{\text{Cl}_2^+} = n_e + n_-$ ] is used to replace the particle balance equation for Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>. Ashida and Lieberman investigated the behaviour of Cl<sub>2</sub> plasmas driven by time-modulated power in high density plasma reactors using a spatially averaged model [16]. More recently,

Corr *et al* investigated Cl<sub>2</sub>/Ar ICP discharges by comparing experimental measurements with 2D fluid model simulations [20]. The chlorine reaction set given in [16, 20] is used to describe the chlorine chemistry in this section. Neutral species ionized in the plasma are either neutralized via gas phase ion-ion recombination or are re-formed by electron-ion recombination at the walls. Radicals created by electron impact dissociation react in the gas phase and at surfaces. Cl and Cl<sub>2</sub> electronic excitations to metastable or resonant states are included in the electron energy loss channel, however, only ground electronic state densities are followed during the simulation. All electronic collisional processes considered in the model are listed in table 3 along with their reaction rate formulae. One should note that attachment is the dominant process for negative ion formation since ion pair formation has a much smaller rate constant in the temperature range 1–10 eV. Wall chemistry is described in a relatively simple way, employing overall reaction coefficients. For each species, the net neutral flux at the walls is the sum of fluxes for radical recombination and ion neutralization. The positive ion flux to the walls, derived from an appropriate one-dimensional low-pressure diffusion model, is given by the following expression:

$$\Gamma_{j^+} = h_j n_{j^+} u_{Bj^+}, \quad (19)$$

where  $u_{Bj^+}$  is the Bohm velocity of the positive ion  $j$  as defined in (8). Using Chantry's formula [26], the neutral flux of Cl<sub>2</sub> at

the walls due to recombination of Cl radicals is given by

$$\Gamma_{\text{rec,Cl}_2} = \frac{1}{4} \left( \frac{\gamma}{1 - \gamma/2} \right) \bar{v}_{\text{Cl}} \times n_{\text{Cl}}, \quad (20)$$

where  $\gamma$ ,  $n$  and  $\bar{v}$  are, respectively, the surface recombination coefficient, density and thermal velocity of the Cl radical. One should note that the main unknown here is the wall recombination coefficient  $\gamma$ . The recombination coefficients of Cl lying in the range from 0.8 to 0.01 have been reported, and have been shown to be strongly dependent on both the reactor walls state and the plasma mixture. However, recent publications using a combination of experiments and modelling have reported  $\gamma$  values around 0.01–0.04 for stainless steel vacuum chambers [20, 27, 28]. As in Corr *et al* [20], we chose  $\gamma = 0.02$  in our global model.

The particle balance equations for Cl radicals and Cl<sub>2</sub> molecules are

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{Cl}}}{dt} = & +[n_e n_{\text{Cl}_2} (k_{i_2} + k_a + 2k_{\text{dis}}) + 2n_- n_{\text{Cl}^+} k_{\text{rec}_2} \\ & + n_- n_{\text{Cl}_2^+} k_{\text{rec}_1}] + \left[ n_e n_- k_{\text{det}} + \Gamma_{\text{Cl}^+} \frac{A}{V} \right] \\ & - [n_e n_{\text{Cl}} k_{i_3} + n_{\text{Cl}} (k_{\text{pump}} + k_{\text{wall}})], \quad (21) \\ \frac{dn_{\text{Cl}_2}}{dt} = & + \left[ n_- n_{\text{Cl}_2^+} k_{\text{rec}_1} + \frac{Q_{\text{Cl}_2}}{V} + \frac{1}{2} n_{\text{Cl}} k_{\text{wall}} + \Gamma_{\text{Cl}_2^+} \frac{A}{V} \right] \\ & - [n_e n_{\text{Cl}_2} (k_{i_1} + k_{i_2} + k_a + k_{\text{dis}} + k_{\text{pair}}) + n_{\text{Cl}_2} k_{\text{pump}}], \quad (22) \end{aligned}$$

where  $Q_{\text{Cl}_2}$  is the gas flow rate in units of s<sup>-1</sup> and  $k_{\text{pump}}$  the pumping rate of Cl<sub>2</sub> molecules. In the calculation, we assume a flow rate of 50 sccm and the pumping rate of atomic chlorine Cl is considered to be the same as the that of Cl<sub>2</sub> molecules. As mentioned in (20), the diffusion at low pressure is fast such that the loss rate due to surface recombination can be estimated from

$$k_{\text{wall}} = \frac{1}{4} \left( \frac{\gamma}{1 - \gamma/2} \right) \bar{v}_{\text{Cl}} \frac{A}{V}, \quad (23)$$

where  $\gamma$ ,  $\bar{v}$  and  $A$ , are respectively the recombination coefficient, thermal velocity of Cl and surface loss area. The particle balance equation for the atomic Cl<sup>+</sup> ion is

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{Cl}^+}}{dt} = & +[n_e n_{\text{Cl}_2} (k_{i_2} + k_{\text{pair}}) + n_e n_{\text{Cl}} k_{i_3}] \\ & - \left[ n_- n_{\text{Cl}^+} k_{\text{rec}_2} + \Gamma_{\text{Cl}^+} \frac{A}{V} \right], \quad (24) \end{aligned}$$

where  $\Gamma_{\text{Cl}^+}$  is the positive ion flux to the walls as derived in (19). The pumping of ions, which is small compared with the loss of positive ions by recombination at the walls, is neglected. The particle balance equation for the single negative species Cl<sup>-</sup> is written as

$$\begin{aligned} \frac{dn_-}{dt} = & +[n_e n_{\text{Cl}_2} (k_a + k_{\text{pair}})] \\ & - [n_- n_{\text{Cl}_2^+} k_{\text{rec}_1} + n_- n_{\text{Cl}^+} k_{\text{rec}_2} + n_e n_- k_{\text{det}}]. \quad (25) \end{aligned}$$

Negative ions are created by attachment on ground-state neutrals and by polar dissociation. They are destroyed in the plasma volume by either recombination with positive ions or by

detachment due to impact on excited neutrals. At low-pressure equilibrium with normal electron densities, the recombination should dominate over all detachment processes. The particle balance equation for electrons is given by

$$\begin{aligned} \frac{dn_e}{dt} = & +[n_e n_{\text{Cl}_2} (k_{i_1} + k_{i_2}) + n_e n_{\text{Cl}} k_{i_3} + n_e n_- k_{\text{det}}] \\ & - \left[ n_e n_{\text{Cl}_2} k_a + \Gamma_e \frac{A}{V} \right], \quad (26) \end{aligned}$$

where  $\Gamma_e$  is the electron flux to the walls defined by the relation

$$\Gamma_e = \Gamma_+ = h_l [n_{\text{Cl}^+} u_{\text{B,Cl}^+} n_{\text{Cl}_2^+} u_{\text{B,Cl}_2^+}] \quad (27)$$

and where  $h_l$  is given in (7) and the Bohm velocities are defined in (8). The electron energy balance equation is

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{3}{2} n_e T_e \right) = P_{\text{abs}} - P_{\text{loss}}, \quad (28)$$

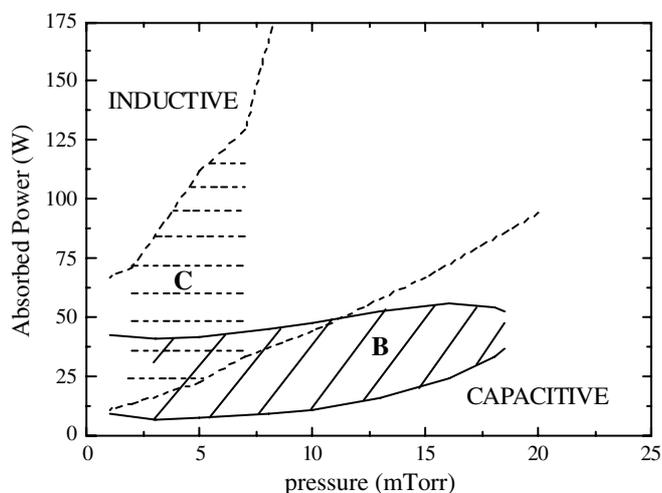
where

$$\begin{aligned} P_{\text{loss}} = & +n_e n_{\text{Cl}_2} \left[ k_{i_1} E_{i_1} + k_{i_2} E_{i_2} + k_a E_a + k_{\text{dis}} E_{\text{dis}} \right. \\ & \left. + k_{\text{pair}} E_{\text{pair}} + \sum_{1 \leq j \leq 5} k_{\text{ex}_j} E_{\text{ex}_j} \right] \\ & + n_e n_{\text{Cl}} \left[ k_{i_3} E_{i_3} + \sum_{6 \leq j \leq 11} k_{\text{ex}_j} E_{\text{ex}_j} \right] + n_e n_- k_{\text{det}} E_{\text{det}} \\ & + \Gamma_e \frac{A}{V} (\Phi + 2T_e) \quad (29) \end{aligned}$$

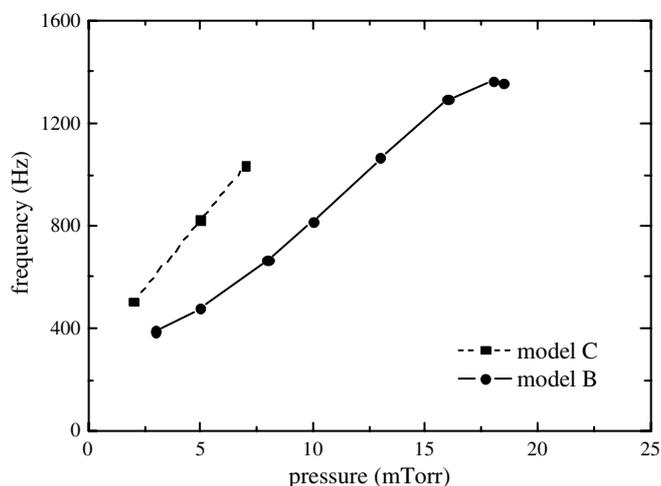
is the electron energy loss per unit volume. The terms proportional to  $n_e n_{\text{Cl}_2}$  and  $n_e n_{\text{Cl}}$  represent the energy losses for electron–neutral collisions. The term proportional to  $\Phi$  gives the energy loss for positive ions accelerating across the sheath potential, and the one proportional to  $2T_e$  the kinetic energy carried to the walls by electrons. In (28), the electron power absorbed per unit volume,  $P_{\text{abs}}$ , is defined as in section 2.2 and based on the Bessel derivation of the inductive resistance. The numerical results are obtained by solving the set of differential equations including particle balance equations (21), (22), (24), (25) and (26), and the power balance equation (28), simultaneously.

### 3.2. Influence of the chemistry on the model predictions

In order to understand the influence of the chemistry on the instability process, model B (section 2.2) and model C (section 3.1) are compared. For both models, we investigate the power and pressure windows of instability, as well as the variation of the instability frequency with pressure. Figure 8 displays the power windows of instability as a function of the pressure for models B and C. We observe that, when considering chemistry, the unstable region covers a smaller range of pressure (2–7 mTorr) and a larger range of absorbed power (13–125 W). The frequency of instability is plotted in figure 9 for models B and C. Again we observe that the frequency of oscillations increases continuously with pressure.

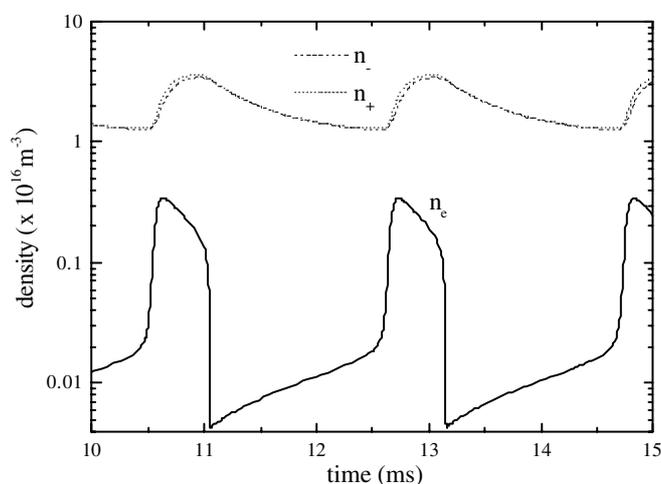


**Figure 8.** Instability windows in pure chlorine predicted by the Bessel model B and the chemical model C.

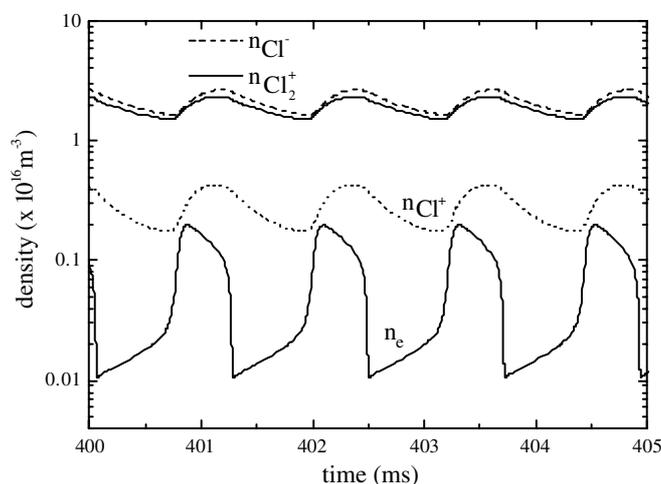


**Figure 9.** Frequency instability as a function of pressure predicted by the Bessel model B (solid circles) and the chemical model C (solid squares).

However, for the same 3–7 mTorr range of pressure, model C predicts larger frequencies (612–1034 Hz) than model B (387–818 Hz). In order to compare the amplitude of oscillations in each model, we investigated the time dependences of the charged particle densities in model B and model C. As displayed in figures 10 and 11, the dynamical behaviour of the system is similar for both models. In the capacitive quasi-equilibrium, the electron density builds up rapidly, reaching a quasi-equilibrium in the inductive mode, before the negative ion density fully builds up. Once in the quasi-inductive mode,  $n_-$  continues to grow at a slower rate until the inductive mode is no longer sustainable, causing electrons to decay rapidly and the plasma to switch back to a capacitive quasi-equilibrium. Back in the quasi-capacitive mode,  $n_-$  decays slowly to a sufficiently low value that the capacitive quasi-equilibrium is lost and the cycle repeats. For both models, the discharge spends more of its time in the transitional capacitive mode. The rapidity of the electrons decay increases as the electronegativity increases, during which the ionization and the absorbed power are essentially turned off.

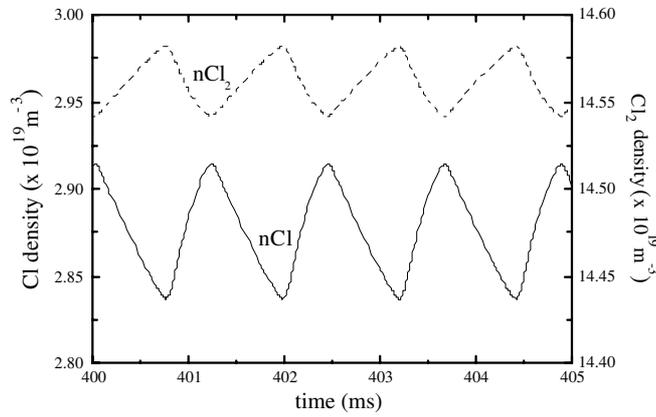


**Figure 10.** Global model time variation of charged particle densities as predicted by model B at 5 mTorr.

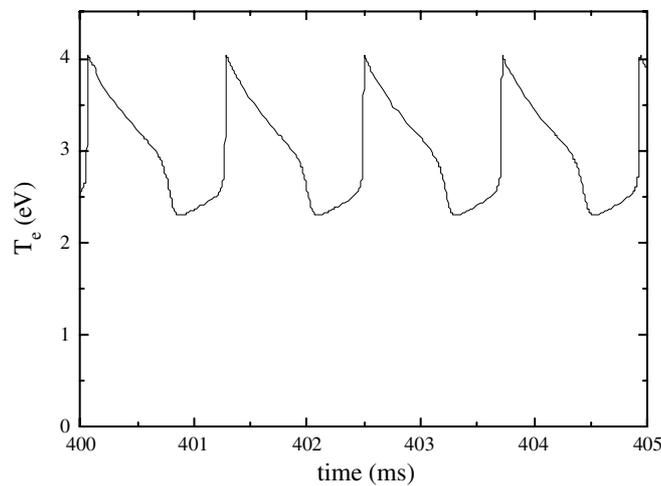


**Figure 11.** Global model time variation of charged particle densities as predicted by model C at 5 mTorr.

By comparing figures 10 and 11, we observe that the values of the charged particle densities, as well as the amplitude of oscillations, are slightly different. In model B (figure 10), the positive and negative ion densities have about equal values during the instability cycle, oscillating between  $1.27 \times 10^{10}$  and  $3.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . The electron density changes by a factor of 80, oscillating between  $4.3 \times 10^7$  and  $3.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . The chemistry tends to reduce the amplitudes of the oscillations. As observed in figure 11, the electron density oscillates between  $1.1 \times 10^8$  and  $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ , while  $\text{Cl}_2^+$  and  $\text{Cl}^-$  densities are almost equal and oscillate between  $1.5 \times 10^{10}$  and  $2.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . We note that  $\text{Cl}_2^+$  and  $\text{Cl}^-$  densities decay at the same rate, which suggests that these ions are lost mainly by mutual recombination, once the electron density is low. Model C also shows that the minority positive ion is  $\text{Cl}^+$ , with a density about 5 times smaller than the  $\text{Cl}_2^+$  density. From figure 11, we observe that all ionic species are in phase: they increase in the transitional inductive mode and decrease in the transitional capacitive mode. To understand the dynamics of the chemical species, we plotted in figures 12 and 13 the time variation of the neutrals densities and the electron temperature, as predicted by



**Figure 12.** Global model time variation of neutrals densities as predicted by model C at 5 mTorr.



**Figure 13.** Global model time variation of electron temperature as predicted by model C at 5 mTorr.

model C at 5 mTorr. The chlorine dissociation fraction (defined as the ratio of the Cl atom density to the total neutral density) is about 16.3–16.7%, indicating that on average the chlorine feedstock is weakly dissociated during the instability. The fact that the dissociation fraction barely oscillates indicates that the typical chemistry time scale is longer than the instability period. The modest average dissociation may be explained by the low values of the electron density during the E–H instability. Absolute densities of positive ions in inductively coupled chlorine plasmas were measured by Malyshev *et al* over a wide range of pressure and rf power [29, 30]. For all pressures,  $\text{Cl}_2^+$  was found to be the dominant ion in the capacitive regime (for input powers below 100 W), while  $\text{Cl}^+$  was found to be the dominant ion in the strongly dissociated inductive regime ( $\geq 300$  W). The low values of the absorbed power and the fraction dissociation during the instability, as well as the preponderance of the  $\text{Cl}_2^+$  ion, are all consistent with the trends observed by Malyshev *et al*. Moreover, as previously reported [31], model C shows that the dissociation fraction increases with the absorbed power, reaching 66% at 190 W and 82% at 270 W, when the discharge operates in inductive mode. As displayed in figure 12,  $\text{Cl}_2$  and Cl are out of phase, which is expected since Cl is created mainly by dissociation

from  $\text{Cl}_2$ . By comparing figures 11 and 12, we also observe that all ions and Cl densities grow in phase at high  $n_e$ , in the transitional inductive mode. During the entire cycle, figure 13 shows that  $T_e$  never exceeds 4 eV which implies that, given the energy thresholds of the reactions,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Cl}^+$  are created mainly by dissociative attachment and ionization, rather than by ion pair formation.

Since no measurements of charged particle densities were performed during unstable operation in pure chlorine, it is difficult to evaluate the accuracy of the values predicted in the model. Corr reports electron and negative ion densities in the range  $(2.5\text{--}3.5)\times 10^9\text{ cm}^{-3}$  and  $(0.8\text{--}1.1)\times 10^{10}\text{ cm}^{-3}$ , respectively, in a 50 : 50 argon chlorine plasma at 11.5 mTorr [32]. However, these values were measured at higher pressure, for smaller reactor dimensions and lower chlorine content. Therefore, further experimental work is required to test the quantitative predictions of model C.

#### 4. Conclusions and further discussions

Experimental studies have shown that low-pressure inductive discharges with attaching gases are subject to instabilities near the transition region between capacitive and inductive operation. A spatially averaged model, consisting of two particle and one energy balance equations, was developed by Lieberman *et al* to describe the instability process [3]. This model, which agrees qualitatively with experimental observations, leaves significant quantitative differences. To explore the possible reasons for these discrepancies, a more realistic model of the inductive heating is developed to describe the instability and the effect of gas chemistry is considered with  $\text{Cl}_2$  as the feedstock gas.

The expression initially used to describe the inductive resistance of the plasma,  $R_L^{\text{app}}$ , is an heuristic form chosen to approximate the electron density dependence of the power absorbed in the inductive branch. However,  $R_L^{\text{app}}$  decays as  $1/n_e$  at high densities instead of the theoretical form  $1/\sqrt{n_e}$ , and its pressure dependence remains somewhat uncertain. To improve the description of the inductive coupling, we proposed a form derived from electromagnetic calculations to model the inductive resistance of the plasma. This alternative resistance,  $R_L^{\text{bess}}$ , decays as  $1/\sqrt{n_e}$  at high densities and is self-determined with pressure, so that no assumption has to be made in the model. The comparison between the two models shows that the instability windows cover slightly different parameter ranges of pressure and power. If instabilities are observed in similar pressure ranges (1–20 mTorr), the range of absorbed powers are somewhat shifted. Both models predict that the frequency of oscillations increases continuously with pressure and lies within the range 330–1370 Hz as the gas pressure increases from 3 to 20 mTorr. The alternative inductive coupling description slightly modifies the results and avoids assumptions about the pressure dependence of the plasma inductive resistance.

To evaluate the influence of the discharge chemistry on the instability mechanism, a model that couples plasma characteristics to neutral chemistry is developed. In this model, which is based on five particle and one electron

energy balance equations, densities of electrons, Cl atoms, Cl<sub>2</sub> molecules, Cl<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> and electron temperature  $T_e$  are considered as independent time-varying variables. The effect of gas chemistry is significant. The instability window is smaller in pressure and larger in absorbed power, the frequency is higher and the amplitudes of oscillations are reduced. The feedstock gas is on average weakly dissociated ( $\simeq 16\%$ ) and Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> is the dominant positive ion, which is consistent with the low values of the absorbed power (22–112 W) during the E–H instability cycle. This study improves our understanding of the discharge chemistry during the instability and shows how the chemical composition changes in time.

Since no measurements of charged particles or neutral densities were reported during the E–H instability in chlorine, further experimental work is required to test the quantitative predictions of the model. Various effects that could modify the instability remain to be explored. Among them, spatial variations of densities during the instability have not been considered and would require the development of a non-global model. The model could also include a particle balance equation for excited states, since the density of excited neutrals may play a role during the instability, for instance in the detachment of negative ions.

## Acknowledgment

This work was financially supported by Thales Research and Technology (Palaiseau, France).

## References

- [1] Tuszewski M, White R R and Wurden G A 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 396
- [2] Plihon N, Corr C S, Chabert P and Raimbault J L 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 023306
- [3] Lieberman M A, Lichtenberg A J and Marakhtanov A M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3617
- [4] Chabert P, Lichtenberg A J, Lieberman M A and Marakhtanov A M 2001 *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 478
- [5] Corr C S, Steen P G and Graham W G 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 265
- [6] Corr C S, Steen P G and Graham W G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 141503
- [7] Tuszewski M 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 8967
- [8] Lieberman M A and Lichtenberg A J 1994 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (New York: Wiley)
- [9] El-Fayoumi I M, Jones I R and Turner M M 1998 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 3082
- [10] Turner M M and Lieberman M A 1999 *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** 437
- [11] Kim T W and Aydil E S 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 148
- [12] Chabert P, Abada H, Booth J P and Lieberman M A 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 76
- [13] Chabert P, Lichtenberg A J, Lieberman M A and Marakhtanov A M 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 831
- [14] Marakhtanov A M, Tuszewski M, Lieberman M A, Lichtenberg A J and Chabert P 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 1849
- [15] Lee C and Lieberman M A 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 368
- [16] Ashida S and Lieberman M A 1997 *Japan. J. Appl. Phys.* **36** 854
- [17] Wise S, Lymberopoulos D P and Economou D J 1995 *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** 317
- [18] Malyshev V and Donnelly V M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1642
- [19] Efremov A M, Dong-Pyo K and Chang-II K 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 1568
- [20] Corr C S, Despiau-Pujo E, Chabert P, Graham W G, Marro F G and Graves D B 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 185202
- [21] Tinch S, Boullart W and Bogaerts A 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 065207
- [22] Lichtenberg A J, Kouznetsov I G, Lee Y T, Lieberman M A, Kaganovich I D and Tsandin L D 1997 *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** 313
- [23] Christophorou L G and Olthoff J K 1999 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28** 131
- [24] Gudmundsson J T and Lieberman M A 1998 *Plasma Sources Sci. Technol.* **7** 1
- [25] Rogoff G L, Kramer J M and Piejak R B 1986 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **14** 103
- [26] Chantry P J 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 1141
- [27] Stafford L, Margot J, Vidal F, Chaker M, Giroux K, Poirier J S, Quintal-Leonard A and Saussac J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 063301
- [28] Agarwal A and Kushner M J 2008 *J. Vac. Sci. Technol. A* **26** 498
- [29] Malyshev M V, Fuller N C M, Bogart K H A, Donnelly V M and Herman I P 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1666
- [30] Malyshev M V, Fuller N C M, Bogart K H A, Donnelly V M and Herman I P 1999 *J. Appl. Phys.* **88** 2246
- [31] Malyshev M V and Donnelly V M 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1130
- [32] Corr C S 2003 A study of instabilities in electronegative rf-driven discharges *PhD Thesis* Queen's University of Belfast