

UNIVERSITE DE MONTREAL

LA GRAVURE DE POLYMERES PAR PLASMA MICRO-ONDE

par

© Boris LAMONTAGNE

DEPARTEMENT DE GENIE PHYSIQUE

ECOLE POLYTECHNIQUE

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAITRE ES SCIENCES APPLIQUEES (M.Sc.A.)

Février 1989

© Boris Lamontagne 1989

Permission has been granted to the National Library of Canada to microfilm this thesis and to lend or sell copies of the film.

The author (copyright owner) has reserved other publication rights, and neither the thesis nor extensive extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her written permission.

L'autorisation a été accordée à la Bibliothèque nationale du Canada de microfilmer cette thèse et de prêter ou de vendre des exemplaires du film.

L'auteur (titulaire du droit d'auteur) se réserve les autres droits de publication; ni la thèse ni de longs extraits de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation écrite.

ISBN 0-315-50211-8

UNIVERSITE DE MONTREAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

LA GRAVURE DE POLYMERES PAR PLASMA MICRO-ONDE

présenté par: Boris Lamontagne

en vue de l'obtention du grade de: M.Sc.A.

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. Michel Meunier, Ph.D., président

M. Edward Sacher, Ph.D.

M. Michel R. Wertheimer, D.Sc.A.

SOMMAIRE

La gravure de polymères par plasma s'effectue par l'attaque des espèces réactives du plasma à la surface du polymère provoquant ainsi sa volatilisation. Ce procédé est utilisé principalement dans l'industrie de l'électronique (circuits intégrés et imprimés) pour enlever sélectivement une couche de polymère. Les mécanismes de la réaction sont encore peu connus; on vise donc à une meilleure compréhension des phénomènes physiques et chimiques qui ont lieu lors de la gravure.

Un des buts de ce travail a été l'évaluation des caractéristiques de la gravure (uniformité, conditions expérimentales et taux de gravure optimaux) dans un nouveau réacteur du type "LMP" ("Large-volume Microwave Plasma"). L'étude de la gravure de plusieurs polymères synthétiques et naturels a été entreprise en observant l'influence de nombreux paramètres (structure du polymère, composition du gaz réactif : mélange $O_2 + CF_4$, pression, température, etc.) sur le taux de gravure et l'état de la surface. L'évaluation du taux de gravure a été réalisée gravimétriquement. Nous avons aussi observé comment varie la concentration optimale de CF_4 dans l'oxygène selon certains paramètres, dont surtout la structure (degré d'insaturation) du polymère. Cette étude s'est avérée particulièrement révélatrice, confirmant un modèle récent de Cain et al. basé sur la chimie quantique.

Le montage utilisé permet de générer le plasma à l'aide d'une source micro-onde (2.45 GHz) ou radio-fréquence (13.56 MHz) dans le même réacteur. Cette possibilité nous a permis de comparer les taux de gravure obtenues de ces deux fréquences ($G_{m-o}/G_{r-f} \approx 3$), ce qui est conforme aux prévisions de Wertheimer et Moisan basées sur la fonction de distribution en énergie des électrons. Nous avons observé l'effet des paramètres : pression, puissance et composition du gaz sur l'auto-polarisation continue dans un plasma radio-fréquentiel. La microscopie électronique a permis d'observer l'effet du bombardement ionique sur la surface du polymère : la rugosité.

Lors de la gravure de polymères par plasma de CF_4 pur, nous avons observé que la présence d'oxygène et de groupements phényles affecte la résistance de ces polymères.

Les conditions expérimentales et taux de gravure optimaux (jusqu'à $3 \mu m/min$ sous certaines conditions) que nous avons obtenus sont comparables à ceux provenant d'autres chercheurs. Ces différents résultats conjugués à des études d'autres chercheurs nous ont permis de proposer de possibles mécanismes pour la réaction de gravure de polymères par plasma O_2/CF_4 .

ABSTRACT

The plasma etching of polymers takes place via the attack of reactive species at the polymer's surface which give rise to volatile reaction products. This process is used by the electronic industry (integrated and printed circuits) to selectively remove polymer layers. The reaction mechanisms are not yet well known; an objective of this work has thus been better understanding of the physical and chemical phenomena that take place during etching.

We have approached the above objective by a systematic study of etching characteristics (uniformity, plasma parameters and optimum etch rate) in a new "LMP" (Large-volume Microwave Plasma) reactor. We have observed the influence of several parameters (polymer structure, gas composition : mixture of O_2 and CF_4 , pressure, temperature, etc.) upon the etch rate and the resulting surface condition, the etch rate being measured gravimetrically. We have also observed how the optimum concentration of CF_4 in oxygen varies as a function of the polymer's structure (degree of insaturation); this study has confirmed a recent model of Cain et al. based on quantum chemistry.

The apparatus has allowed us to use a microwave (2.45 GHz) and/or a radio-frequency (13.56 MHz) source to obtain a plasma in the very same reactor. We have thus been able to compare both kinds of plasmas and we have systematically studied the effects of pressure, power and CF_4 concentration on the self-bias in the various operating modes.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, le Dr. M.R. Wertheimer, pour m'avoir soutenu et conseillé pendant mes expérimentations et la rédaction de ce mémoire.

Je voudrais remercier le Dr. A.M. Wrobel (chercheur invité) pour son importante contribution à ce travail.

Un grand merci à Mme J. Klemberg-Sapieha pour son assistance bien appréciée au laboratoire.

Je voudrais remercier également le Dr. E. Sacher et le Dr. S. Sapieha qui ont toujours été disponibles pour discuter. Merci également au Dr. M. Meunier d'avoir accepté de juger ce mémoire et de présider le jury d'examen.

On ne peut oublier l'apport inestimable en aide technique de MM. G. Jalbert et F. Rigano ; je les en remercie.

TABLE DES MATIERES

	page
Sommaire	iv
Abstract	vi
Remerciements	vii
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xiv
Liste des symboles et abréviations	xv

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

1.1 La chimie des plasmas froids	1
1.1.1 Notions de base	1
1.1.2 Plasma micro-onde	6
1.2 La gravure par plasma	8
1.2.1 Généralités	8
1.2.2 La gravure de matériaux organiques	13
1.2.2.1 La gravure par oxygène pur	13
1.2.2.2 La gravure par O ₂ + halogénures	16
1.2.3 Applications de la gravure de polymères par plasma	22
1.3 Objectifs du présent programme	23

CHAPITRE 2 - METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

2.1 Description du montage	24
2.2 Les matériaux et leurs caractéristiques	28
2.3 Evaluation du taux de gravure	29

2.4	Mesure de l'auto-polarisation continue dans un plasma radio-fréquence	31
2.5	Etude de l'état de la surface après gravure	32

CHAPITRE 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1	Mesure d'uniformité de gravure	33
3.2	La gravure par plasma micro-onde : effet de divers paramètres	35
3.2.1	Effet de la pression	34
3.2.2	Effet des paramètres : durée d'exposition, débit de gaz, distance du substrat et puissance..	38
3.2.3	Effet de la température	41
3.2.4	Effet de la concentration de CF_4	42
3.3	La gravure de polyimide par plasma radio-fréquentiel	46
3.3.1	Les trois différents modes de gravure	46
3.3.2	Mesure de l'auto-polarisation continue	51

CHAPITRE 4 - DISCUSSION

4.1	La gravure par plasma micro-onde : effet de la température et de la concentration de CF_4	57
4.1.1	Effet de la température	57
4.1.2	Effet de la concentration de CF_4	58
4.2	Comparaison des taux de gravure par plasma radio-fréquentiel versus micro-onde	60
4.3	Variation du $[CF_4]_{opt}$ selon différents paramètres	61
4.3.1	Influence de la nature du polymère	61

4.3.2	Influence de la pression	66
4.3.3	Influence de la puissance absorbée	67
4.4	Gravure de polymères par plasma micro-onde de CF ₄ pur	69
4.5	Etudes de l'état de la surface après gravure	71
<u>CHAPITRE 5 - CONCLUSION</u>		79
Bibliographie		81
Annexe : La gravure du papier		87

Liste des figures

	page
1.1 Plasmas typiques caractérisés par l'énergie moyenne et la densité des électrons	1
1.2 Les paramètres de l'interaction plasma-surface	3
1.3 Distribution du potentiel dans un système de gravure par plasma radio-fréquence couplé capacitivement et dont l'électrode à la masse a une surface plus grande que celle de l'électrode activée	5
1.4 Fonction de distribution en énergie des électrons $f(E)$ vs énergie des électrons E pour un plasma d'argon (E constant : 3.5 eV), pour différentes valeurs de ν/ω	7
1.5 Principales étapes du procédé de gravure par plasma	8
1.6 Réacteurs de gravure par plasma : a) cylindrique, b) planaire et c) "downstream"	10
1.7 Modèle de gravure de polymères par plasma O_2/CF_4	21
2.1 Vues de la chambre en acier inoxydable du réacteur (et du porte-échantillon mobile) du système de gravure LMP.	25
2.2 Schéma du montage	26
2.3 Configuration : (a) plasma radio-fréquence et (b) micro-onde.	27
2.4 Schéma du montage de mesure de l'auto-polarisation	31
3.1 Profils de gravure sur une bande de polyimide d'une longueur de 30 cm.	34
3.2 Taux de gravure de différents polymères selon la pression (avant couplage optimal)	37
3.3 Taux de gravure du polyimide selon la pression (avec un couplage optimal)	37
3.4 Effet de la durée d'exposition sur la profondeur de gravure	39
3.5 Effet du débit de gaz sur le taux de gravure du polyimide	39
3.6 Taux de gravure du polyimide en fonction de la distance entre la surface de l'échantillon et la fenêtre	41

3.7	Taux de gravure du polyimide en fonction de la puissance m-o absorbée	41
3.8	Taux de gravure de différents polymères en fonction de l'inverse de la température absolue	42
3.9	Taux de gravure de différents polymères en fonction de la concentration de CF_4 du mélange gazeux O_2/CF_4	43
3.10	Taux de gravure du polyimide en fonction de la concentration de CF_4 pour différentes pressions	45
3.11	Les trois différents modes de gravure par plasma r-f	47
3.12	Taux de gravure du polyimide par plasma r-f en mode : "électrode à la masse" en fonction de la concentration de CF_4	48
3.13	Taux de gravure du polyimide par plasma r-f en mode : "électrode activée" en fonction de la concentration de CF_4	48
3.14	Taux de gravure du polyimide par plasma r-f en mode : "potentiel flottant" en fonction de la concentration de CF_4	49
3.15	Taux de gravure du polyimide en fonction de la pression dans un plasma d'oxygène pur en mode "électrode activée" et "électrode à la masse"	50
3.16	Tension d'auto-polarisation continue en fonction de la pression dans un plasma r-f avec une concentration de 20% de CF_4 et avec de l'oxygène pur	52
3.17	Tension d'auto-polarisation continue en fonction de la puissance absorbée	53
3.18	Tension d'auto-polarisation en fonction de la concentration de CF_4	54
4.1	Résultats de mesures réalisées par Egitto et al.[39]; a) taux de gravure du polyimide en fonction de la concentration de CF_4 ; b) intensités relatives des lignes des spectres d'émission du OI 845nm, FI 704nm, et de l'extrémité de la bande moléculaire CO 520nm, obtenues pendant la gravure du polyimide	59
4.2	Comparaison rf-mo	60
4.3	Influence du degré d'insaturation sur le $[CF_4]_{opt}$ pour deux fréquences d'excitation différentes	64
4.4	Effet de la pression sur le $[CF_4]_{opt}$ du polyimide selon trois modes de gravure différents	66

4.5	Taux de gravure du polyimide par plasma micro-onde en en fonction de la concentration de CF_4 pour trois valeurs de puissance absorbée	68
4.6	Rapport d'intensités O1/F1 et $[\text{CF}_4]_{\text{opt}}$ en fonction de la puissance absorbée	68
4.7	Photos d'échantillons de polyimide gravé par plasma r-f d'oxygène pur (mode : "électrode activée") à trois pressions différentes	72
4.8	Photos (MEB) d'une surface de polyimide gravé par plasma O_2 r-f mode : électrode activée	73
4.9	Spectres de carbone 1s d'échantillons de polyimide	76
A.1	Taux de gravure du papier "kraft" en fonction de la concentration de CF_4	87
A.2	Micrographies de papier "kraft" a) avant gravure, b) après gravure	88
A.3	Micrographies de papier "Whatman" a) avant gravure, b) après gravure	89

Liste des tableaux

	page
1.1 Exemples de réactions amorcées par collisions inélastiques avec des électrons	4
2.1 Caractéristiques des principaux polymères utilisés pour la gravure	28
3.1 Résumé de certains résultats de gravure	44
4.1 Gravure de polymères par plasma micro-onde de CF_4	70
4.2 Fluorination de la surface de polymères exposés à un plasma ayant une concentration optimale de CF_4	77

Liste des symboles et abréviations

- a : aire de la surface de polymère exposée au plasma
- A, A_2 : atome et molécule d'un gaz diatomique
- e : électron
- E_a : énergie d'activation
- $f(\epsilon)$: fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE)
- G : taux de gravure
- m : masse de l'électron
- m-o : micro-onde
- M : masse de l'échantillon
- n : densité volumique d'électrons libres
- N : densité volumique d'un gaz
- p : pression
- P : puissance
- r-f : radio-fréquence
- R : taux d'occurrence des réactions dues à des collisions électrons-neutres
- t : durée de l'exposition d'un échantillon au plasma
- T : température de l'échantillon
- T_e, T_g : température électronique et du gaz, respectivement
- V_a : tension d'auto-polarisation continue
- ϵ : énergie moyenne des électrons libres, kT_e
- ν : fréquence de collision électrons-neutres pour le transfert de la quantité de mouvement

- ρ : densité volumique du polymère
- $\sigma(\epsilon)$: section efficace de collision
- τ : temps de résidence des molécules de gaz dans le volume du plasma
- ω : fréquence angulaire du champ électromagnétique appliqué

Chapitre 1 - INTRODUCTION

1.1 - La Chimie des plasmas froids

1.1.1 Notions de base

Un plasma est défini comme un gaz partiellement ionisé ayant des densités égales d'électrons et d'ions positifs et un comportement collectif des particules. Deux des plus importantes propriétés des plasmas sont :

n : la densité d'électrons libres ou d'ions positifs [cm^{-3}]

ϵ_e : kT_e , l'énergie moyenne des électrons libres [eV].

Ces deux propriétés fondamentales nous permettent de classifier les différents plasmas qui sont soit naturels ou créés par l'homme tel qu'illustré à la figure 1.1 .

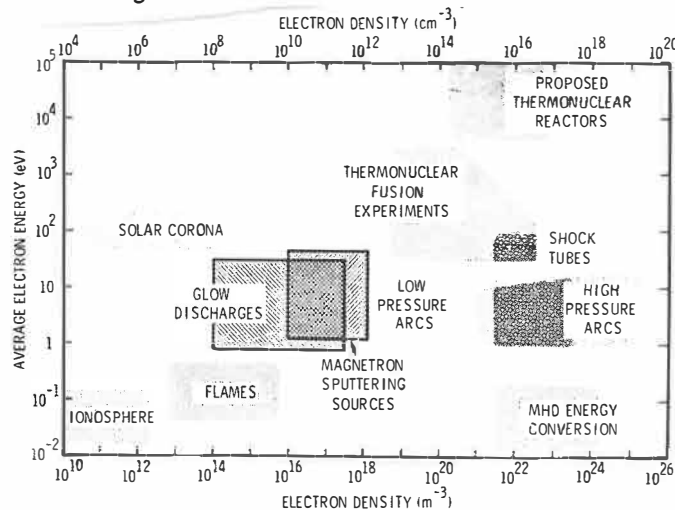


Figure 1.1 Plasmas typiques caractérisés par l'énergie moyenne et la densité des électrons [1].

Depuis une vingtaine d'années les plasmas ont trouvé un nombre croissant d'applications technologiques, surtout pour la fabrication de composants micro-électroniques (dépôt et gravure). Le type de plasma le plus souvent utilisé pour ce type d'applications est la "décharge luminescente". Celle-ci est caractérisée par

$$10^9 \leq n \leq 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

$$10^{-1} \leq \epsilon \leq 10 \text{ eV.}$$

Une des caractéristiques de ce type de plasma, créé dans une enceinte partiellement évacuée, est que l'énergie des électrons est beaucoup plus élevée que celle des ions ou des molécules à cause de la faible masse des premiers. Pour une énergie moyenne des électrons de $\epsilon = 1 \text{ eV}$ ($T_e \approx 11,600 \text{ }^\circ\text{K}$), la température du gaz (à faible pression) ne change que très peu ($T_g \leq 400^\circ\text{K}$). Puisque le gaz reste froid, ce type de plasma est souvent appelé "plasma froid".

La méthode la plus courante pour obtenir ce type de plasma est d'utiliser un générateur de hautes fréquences (par exemple 13.56 MHz) en couplant capacitivement ou inductivement cette énergie au réacteur contenant le gaz à ioniser. Cependant, l'on peut créer des plasmas froids par courant continu jusqu'aux fréquences micro-ondes.

Une troisième propriété importante des plasmas est la distribution en énergie $f(\epsilon)$ des particules. Ces trois principales propriétés microscopiques $\{n, \epsilon, f(\epsilon)\}$ ainsi que τ (temps de résidence) sont reliées aux paramètres macroscopiques du plasma contrôlés par l'expérimenta-

teur, tels qu'illustrés par la partie supérieure de la figure 1.2.

Or, le plasma est en contact avec les parois de son contenant et avec la surface à traiter; il y aura donc interaction plasma-surface. Les nombreuses espèces chimiquement actives présentes dans le plasma peuvent réagir et transformer la surface, objectif de l'utilisation technologique des plasmas froids, par exemple dans la fabrication de dispositifs semi-conducteurs.

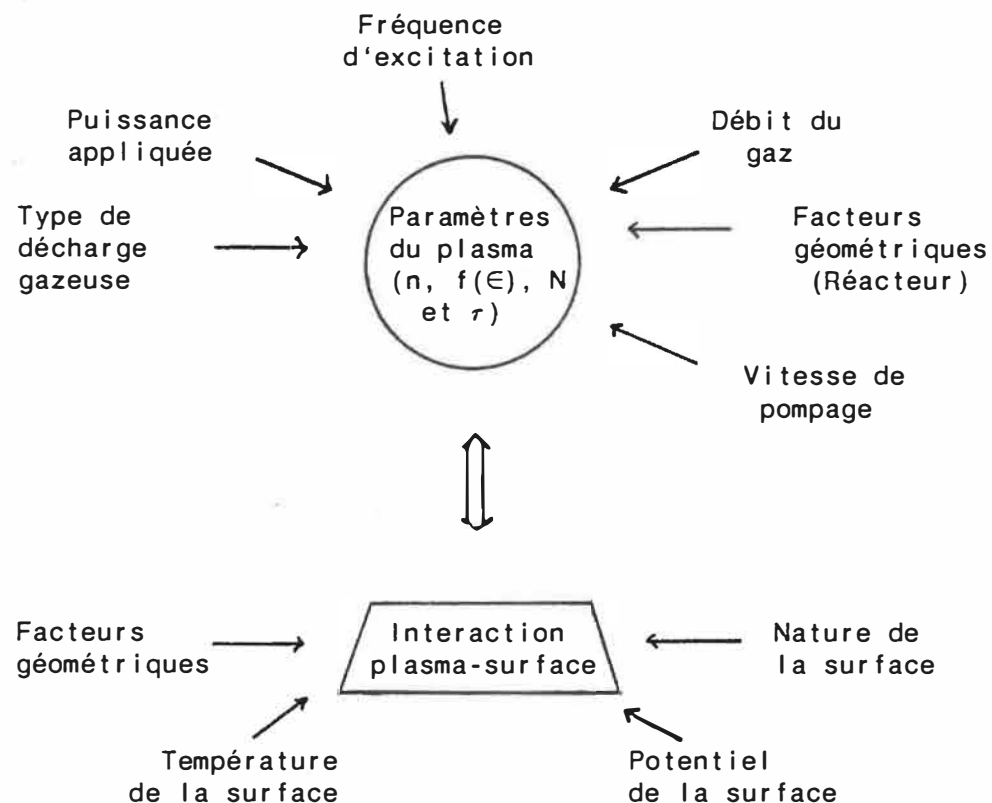


Figure 1.2 Les paramètres de l'interaction plasma-surface [2].

Les espèces et les phénomènes qui se produisent dans le plasma sont très nombreux et complexes. Les principaux types de réactions amorcées par collisions inélastiques avec les électrons "chauds" du plasma sont présentés au tableau 1.1.

Tableau 1.1 Exemples de réactions amorcées par collisions inélastiques avec des électrons[3].

- | |
|---|
| 1- Excitation (rotationnelle, vibrationnelle, électronique) |
| $e + A_2 \rightarrow A_2^* + e$ |
| 2- Ionisation |
| $e + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e$ |
| 3- Ionisation dissociative |
| $e + A_2 \rightarrow A^+ + A + 2e$ |
| 4- Dissociation |
| $e + A_2 \rightarrow 2A + e$ |
| 5- Attachement dissociatif |
| $e + A_2 \rightarrow A^- + A^+ + e$ |

Les taux d'occurrence de ces réactions dépendent de la densité et de l'énergie des électrons puisque ces réactions sont toutes dues aux collisions inélastiques d'un atome A ou molécule quelconque avec un électron.

$$R = nN \int_0^{\infty} \sqrt{\epsilon/2m} \sigma(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (1.1)$$

ϵ : énergie électronique
 $\sigma(\epsilon)$: section efficace
 $f(\epsilon)$: fonction de distribution

Le plasma est donc un mélange d'espèces neutres, d'électrons, d'ions, de radicaux libres et de photons. L'émission de photons par

des états radiatifs créés dans le plasma est à l'origine de l'appellation "décharge lumineuse".

Comme déjà mentionné, un plasma peut être créé de plusieurs façons. Lors de certaines mesures, nous avons utilisé un générateur radio-fréquence couplé capacitivement au réacteur (illustration du montage r-f, figure 2.3-b) pour créer le plasma. Ce type de plasma est caractérisé par une distribution asymétrique du potentiel, illustré à la figure 1.3, entre l'électrode activée (où le signal r-f est appliqué) et l'électrode à la masse (le reste du réacteur). Ce phénomène d'auto-polarisation continue de l'électrode activée est principalement le résultat d'une différence de mobilité entre les ions et les électrons à cause de leurs masses très disparates. Cette auto-polarisation est à l'origine d'un bombardement d'ions positifs sur l'électrode activée. Ce bombardement est un élément clé dans l'obtention de profils de gravure verticaux ("gravure anisotrope") en VLSI (voir section 1.2).

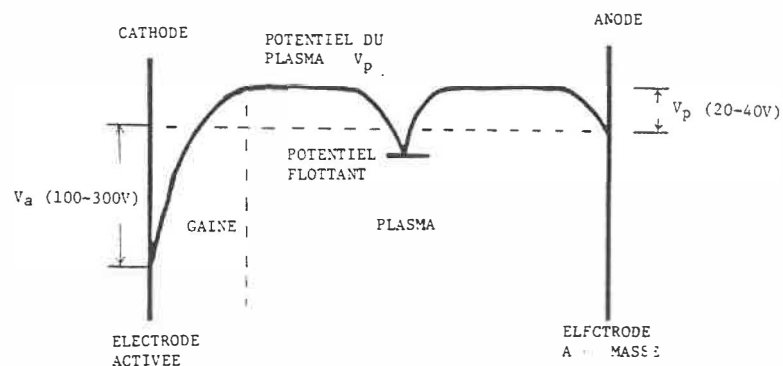


Figure 1.3 Distribution de potentiel dans un système de gravure par plasma radio-fréquence couplé capacitivement et dont l'électrode à la masse a une surface plus grande que celle de l'électrode activée. Les valeurs numériques sont tirées de nos mesures et des références[1,4,5]

1.1.2 Plasma micro-onde

Les plasmas hyperfréquentiels utilisés en grande partie dans le présent travail sont créés à l'aide d'une source d'énergie ultra haute fréquence (par exemple 2.45 GHz). Wertheimer et Moisan [7], en se basant sur les résultats théoriques de Ferreira et Loureiro [8], proposent que certains des effets reliés à la fréquence d'excitation du plasma ω soient interprétés comme étant les conséquences de différentes fonctions de distribution en énergie des électrons (FDEE) $f(\epsilon)$, puisque la forme de ces distributions dépend du rapport ν/ω pour le plasma considéré (ν étant la fréquence de collision électrons-neutres pour le transfert de la quantité de mouvement, et ω la fréquence angulaire du champ électromagnétique appliqué). Pour des pressions de gaz dans la gamme 50-500 mtorr, ceci nous amène à distinguer entre les basses fréquences ($f \leq 50$ MHz, où $\nu/\omega \geq 1$) et les plasmas "micro-ondes" ($f > 50$ MHz, où $\nu/\omega < 1$); les plasmas micro-ondes ont en comparaison une plus grande population d'électrons très énergétiques, tel que montré à la figure 1.4. Wertheimer et Moisan [7] posent que les différences dans les taux de déposition et de gravure observés entre les plasmas basses fréquences et micro-ondes sont causées principalement par des populations d'électrons énergétiques plus élevés dans la queue de la FDEE maxwellienne pour le cas micro-ondes. Car ce sont ces électrons qui sont responsables pour la formation de précurseurs réactifs en chimie des plasmas (radicaux et ions), voir tableau 1.1.

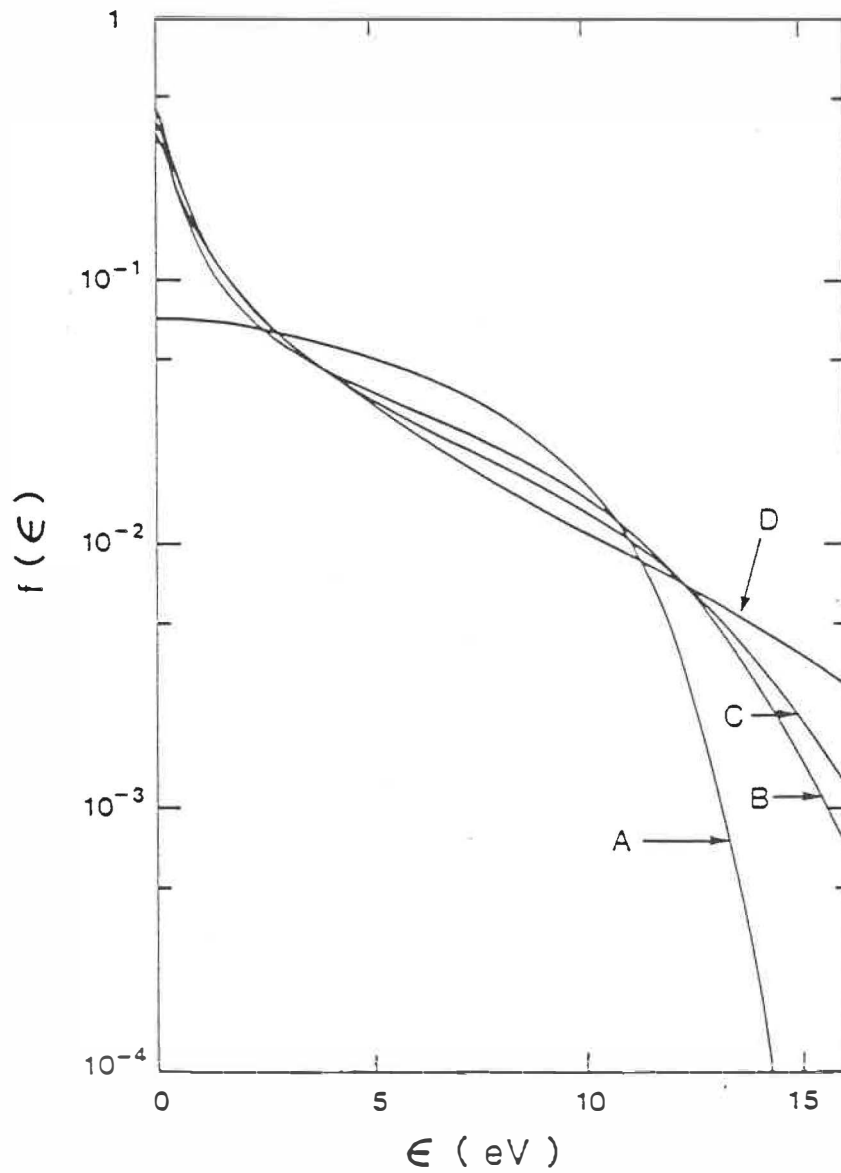


Figure 1.4 Fonction de distribution en énergie des électrons $f(\epsilon)$ vs énergie des électrons ϵ pour un plasma d'argon ($\langle \epsilon \rangle$ constant : 3.5 eV), pour différentes valeurs de ν/ω : (A) $\nu/\omega \rightarrow \infty$ (plasma basse fréquence); (B) $\nu/\omega = 2$; (C) $\nu/\omega = 1.25$; (D) $\nu/\omega \rightarrow 0$, plasma micro-onde) [7].

1.2 - Gravure par plasma

1.2.1 Généralités

La gravure par plasma est un processus physico-chimique résultant de l'interaction entre un plasma et une surface solide où les précurseurs actifs du plasma entrent en réaction chimique avec la surface. Les produits de réaction doivent être volatils, afin de pouvoir désorber de la surface et être ensuite évacués par un système de pompage. Ces différentes étapes sont représentées à la figure 1.5.

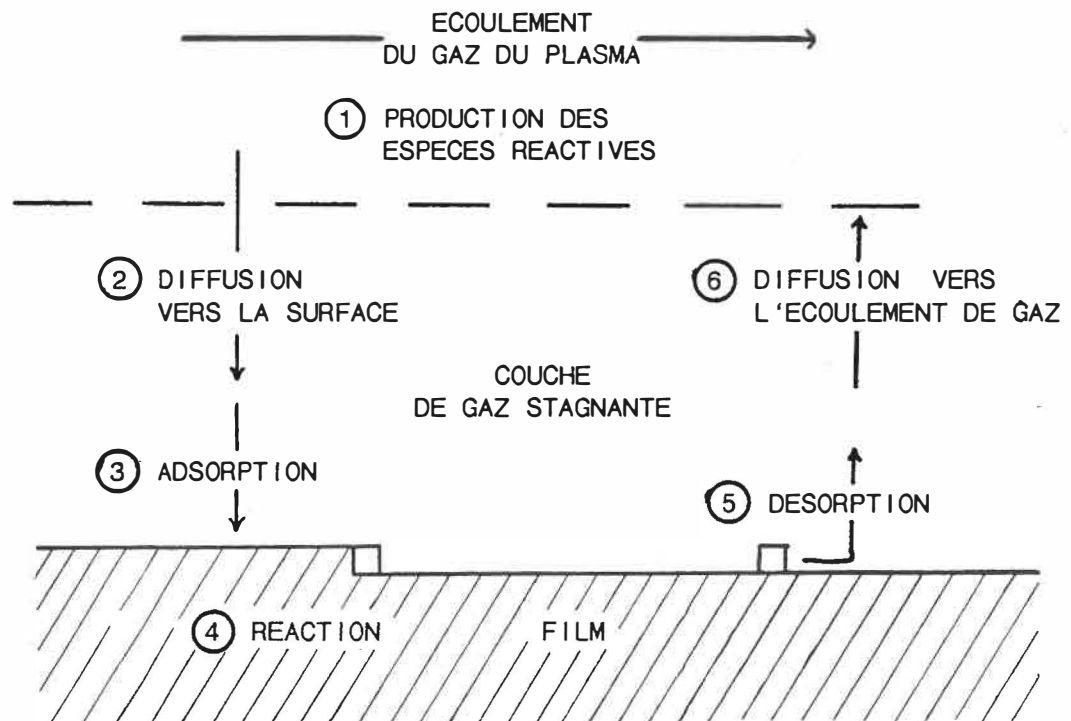


Figure 1.5 Principales étapes du procédé de gravure par plasma [9].

Les réactions chimiques dans les plasmas ont été étudiées depuis de nombreuses années [10-12] : c'est vers la fin des années 1960 qu'il a été suggéré d'utiliser un plasma d'oxygène pour enlever rapidement la résine lithographique durant la fabrication de circuits intégrés [13]. Peu après, on utilisa un gaz contenant du fluor pour graver les films de semi-conducteurs (Si, SiO₂, etc.) [14].

Auparavant, la gravure ou l'attaque chimique était réalisée exclusivement à l'aide de liquides; par conséquent, la gravure par plasma est appelée gravure "sèche". La gravure liquide permet une bonne sélectivité des produits gravés, mais ne permet pas une très grande résolution (fines lignes du motif) puisque la tension de surface du liquide empêche le réactant d'agir efficacement dans des motifs fins, et puisque la gravure liquide est isotrope. Principalement pour ces raisons, l'industrie micro-électronique se tourne de plus en plus vers la gravure sèche. Ce procédé permet d'obtenir des circuits intégrés avec des motifs très fins ($\leq 1 \mu\text{m}$).

Un système de gravure par plasma comprend plusieurs composantes de base : un réacteur sous vide partiel où le plasma est créé, un système de pompage, un système d'alimentation en gaz et une alimentation d'énergie électrique. Plusieurs types de réacteur pour gravure ont été développés pour étudier les mécanismes de la gravure et rencontrer les besoins de l'industrie. La figure 1.6 représente les principaux types de réacteur pour la gravure par plasma : cylindrique dit "baril", planaire et "downstream". Il existe aussi plusieurs autres systèmes qui

sont dérivés de ces trois principaux modèles.

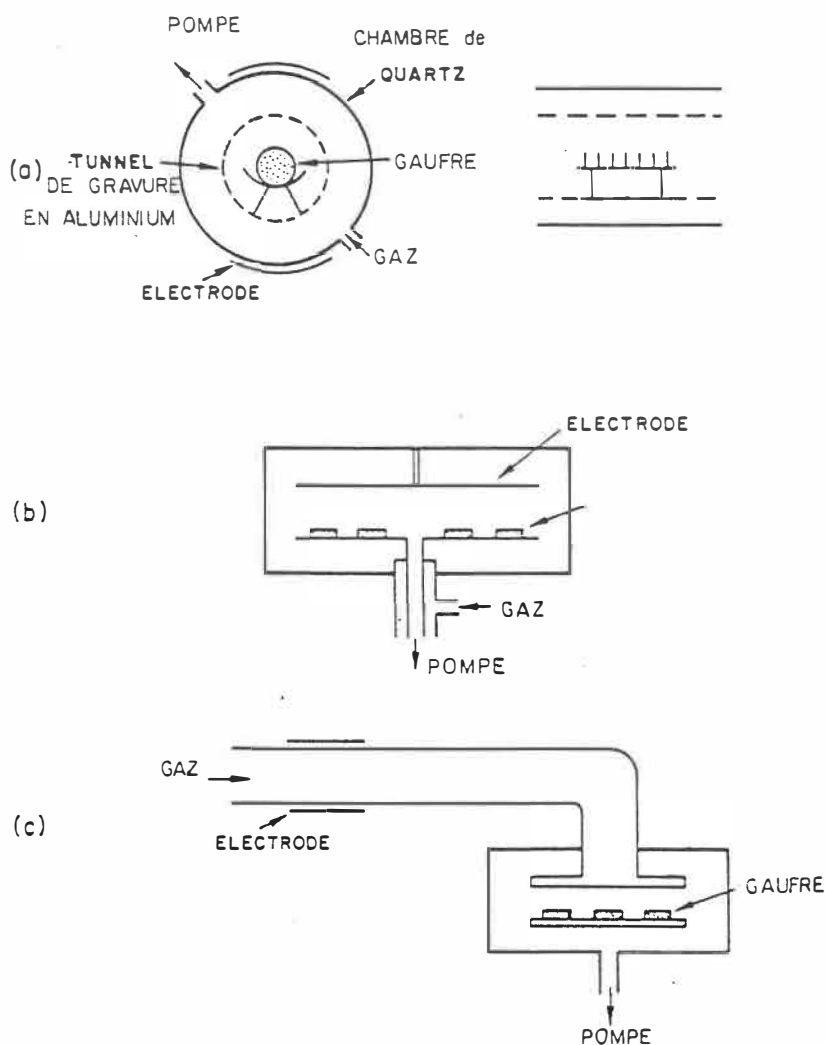


Figure 1.6 Réacteurs de gravure par plasma : a) cylindrique, b) planaire et c) "downstream" [9].

Le premier de ces systèmes a été le réacteur cylindrique. Les échantillons sont placés dans un cylindre métallique perforé qui permet le confinement du plasma et de ses ions dans une région annulaire. Dans ces conditions, la gravure est purement chimique (sans bombardement ionique) et isotrope. Ce système est particulièrement utilisé pour la gravure de résines lithographiques.

Le système planaire (b) permet d'obtenir des profils de gravure presque verticaux sous certaines conditions à cause d'un bombardement ionique (effet physique provoqué par l'effet de gaine (fig. 1.3)) qui s'ajoute à l'effet chimique déjà mentionné. Le système peut opérer selon deux modes, dépendant de la position des substrats. Si les substrats sont placés sur l'électrode "mise à la terre", l'effet de gaine est minimal et on appelle habituellement ce mode : gravure par plasma. Par contre, si les substrats sont placés sur l'électrode activée, le mode est nommé : gravure par ions réactifs ("reactive ion etching, RIE"). Ce mode est normalement opéré à une plus basse pression que la gravure par plasma :

gravure par ions réactifs	$10^{-3} \leq p \leq 10^{-1}$ torr
gravure par plasma	$10^{-1} \leq p \leq 1$ torr.

Le système "downstream" (c) permet une gravure sans dommage, (provenant du bombardement ionique ou de radiations UV); les espèces réactives sont activées généralement par une source micro-onde puis transportés dans le réacteur pour la gravure.

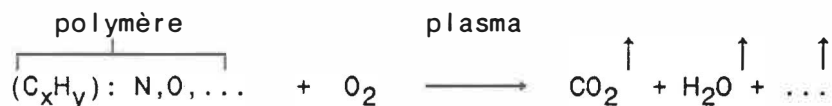
Une gravure anisotrope est souvent préférable, par exemple, lorsqu'on désire avoir une grande intégration dans un circuit intégré, donc de fines lignes rapprochées. Cependant, une gravure isotrope peut être utilisée lorsqu'un profil doux est nécessaire tels que pour les trous de contact des circuits intégrés et imprimés.

La frontière entre la gravure par plasma (isotrope) et la gravure par ions réactifs (anisotrope) n'est pas définie précisément. Dans ce travail, nous traiterons surtout de la gravure par plasma, nous étudierons aussi le domaine de la gravure par ions réactifs, mais nous utiliserons le premier terme, plus général.

La gravure sèche comprend d'autres techniques : la gravure par faisceau d'ions, par irradiation de lumière UV et par faisceau atomique et moléculaire, situations dont nous ne parlerons plus dans le présent texte.

1.2.2 Gravure des matériaux organiques

En comparaison avec les composés inorganiques à base de silicium et les métaux, les matériaux organiques sont plus facilement gravés, car leurs liaisons chimiques sont généralement plus faibles. Les matériaux organiques étudiés dans ce travail sont des polymères d'importance technologique, par exemple le polyimide, la résine d'époxy et le papier, ce dernier étant un polymère biologique. Le gaz employé pour la gravure de ces matériaux est l'oxygène, mais aussi des mélanges de ce gaz avec des halogénures tels que le CF_4 , C_2F_6 , SF_6 , etc. La raison pour ce choix, bien entendu, est que les réactions résultent en la formation de produits volatiles (oxyde de carbone, vapeur d'eau) comme le montre de façon schématique la réaction suivante :



Le rôle des halogénures sera expliqué à la section 1.2.2.2.

1.2.2.1 Gravure par oxygène pur

La gravure de polymères par plasma d'oxygène pur a été la première étudiée et utilisée industriellement [15-33]. Le plasma d'oxygène contient de nombreuses espèces tels que des molécules neutres O_2 (état fondamental et états excités), des ions O_2^+ et des atomes O . Grâce à la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE), Cook

[26] a démontré que l'espèce réactive responsable de la gravure de polymères est l'oxygène atomique $O(^3P)$. Les produits volatils de la gravure dépendent de la composition du polymère, mais généralement on observe du CO , CO_2 , H_2O [19] ainsi que du OH et CH [24]. Les ions O_2^+ peuvent aussi jouer un rôle important dans le mécanisme de gravure, particulièrement lorsqu'ils sont accélérés par une différence de potentiel électrique.

Moss [31] a proposé un modèle du procédé de gravure en 4 étapes :

- 1^e étape : bombardement de la surface par des photons, électrons, ions, atomes et molécules créant ainsi des sites réactifs;
- 2^e étape : réactions des sites réactifs sur le polymère avec l'oxygène moléculaire et atomique produisant du peroxyde, alkoxy et radicaux OH ;
- 3^e étape : rupture de la chaîne polymérique et production d'espèces volatiles;
- 4^e étape : réactions en phase gazeuse des produits volatils primaires dans le plasma.

Il indique aussi que la réaction primaire des atomes d'oxygène avec le polymère est l'arrachement d'atomes d'hydrogène.

Les polymères ont une structure en chaîne où l'unité de base (le "mer") se répète un très grand nombre de fois. Ce mer caractérise chacun des polymères et en détermine les caractéristiques physiques et chimiques, y compris sa stabilité. La stabilité d'un polymère peut

être définie comme sa capacité de résister à l'attaque par des espèces actives contenues dans le plasma.

Taylor et Wolf [25] ont étudié l'influence de la structure de 40 polymères différents sur leur stabilité dans un plasma d'O₂, ils en ont déduit que :

- la présence de fortes chaînes principales et de fortes liaisons chaîne principale-chaîne secondaire confère au polymère une bonne stabilité dans le plasma;
- de faibles liaisons non reliés directement à la chaîne principale ont peu d'effet sur la stabilité;
- le procédé de gravure peut être "catalysé" par des espèces actives tels que le F ou le Cl produites soit directement dans le plasma à partir d'un gaz dopant (voir section suivante) ou du résultat de la gravure du polymère, si celui-ci incorpore ces éléments dans sa structure;
- les groupements aromatiques ou polaires ont tendance à stabiliser le polymère.

Le fait que l'aromaticité d'un polymère le rend plus résistant a été confirmé par deux autres groupes de chercheurs [15,31]. La résistance des polymères à la gravure peut être améliorée par l'addition d'adjuvants anti-oxydants [34]. Le taux de gravure des polymères n'est pas directement relié à leur stabilité thermique [35], mais il existe une certaine corrélation avec leur susceptibilité à la scission de chaînes par radiation à haute énergie [25,35].

1.2.2.2 Gravure par O_2 + halogénures

Lorsqu'on ajoute un halogénure gazeux (par exemple CF_4 , C_2F_6 ou SF_6), le taux de gravure des polymères augmente considérablement [4,25, 26-29,34-51]. L'addition d'un tel composé au plasma d' O_2 a des effets au niveau du plasma lui-même, ainsi qu'au niveau des réactions plasma-polymère; prenons l'exemple du CF_4 , composé utilisé dans la présente recherche.

i) Effet du CF_4 sur le plasma

A l'aide de la spectroscopie d'émission optique, Egitto et al. [39] entre autres[46,52] ont montré que la concentration en oxygène atomique dans un plasma d' O_2 (13.56 MHz) augmente dramatiquement lorsque le CF_4 y est ajouté. Ce phénomène a aussi été observé par RPE [27,28]. Egitto et al. ont observé un maximum du taux de gravure du polyimide pour environ 20% de CF_4 dans l' O_2 , les autres paramètres étant constants.

Selon Walkup et al.[52], l'accroissement de la concentration d'oxygène atomique est probablement due à une augmentation du nombre d'électrons énergétiques dans le plasma. En effet, à l'aide de sondes de Langmuir placés dans un plasma O_2/CF_4 excité par micro-onde(2.45 GHz), Heidenreich et al.[4] ont observé un accroissement soudain de la densité d'ions (O_2^+) et de l'énergie des électrons ($\langle E \rangle$: 9 eV à $[CF_4] = 20\%$). Ils suggèrent que ce phénomène est relié à des change-

ments au niveau des réactions chimiques dans le plasma. Selon eux, l'ajout de CF_4 procure apparemment des procédés additionnels de basse énergie lesquels sont absents dans un plasma d' O_2 pure. Ces procédés possibles sont la dissociation de CF_4 , l'excitation électronique du CF_4 ou tout autre radical formé par l'interaction du CF_4 et de l' O_2 , et possiblement de réactions de capture d'électrons.

Cependant, lorsqu'on ajoute du CF_4 au plasma d' O_2 la croissance du taux de gravure est plus importante que la simple augmentation en concentration d'oxygène atomique, fait qui laisse supposer que les atomes de fluor participent directement dans la réaction de gravure.

ii) Effet du CF_4 sur l'interaction plasma-polymère

Le rôle des atomes halogènes dans le mécanisme de gravure de polymères par plasma O_2 /halogénure est complexe; plusieurs chercheurs ont tenté de l'expliquer. Pederson [35] indique que la réaction du fluor atomique avec les matériaux organiques résulte en une dégradation et en substitution puisque l'exothermicité (100 kcal/mole) de l'arrachement de l'hydrogène est suffisante pour casser les liaisons C-C. Hannon et Cook [28] indiquent que le CF_4 peut aussi favoriser la gravure de polymères en passivant les parois du réacteur, diminuant ainsi la recombinaison d'oxygène atomique aux parois. Ils suggèrent aussi que les atomes de fluor peuvent facilement arracher des atomes d'hydrogène ou s'additionner aux liaisons doubles pour former des complexes excités qui peuvent ensuite se dissocier.

En se basant sur des mesures par spectroscopie de masse quadripolaire, Kogoma et Turban [37] ont observé que les principaux produits volatils de la gravure de polyimide par plasma O_2/SF_6 étaient les CO , CO_2 , HF , H_2O , COF_2 et CF_4 ; ils en ont déduit les réactions suivantes (K : mer du Kapton^R) :



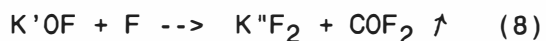
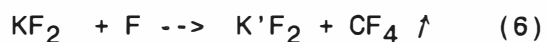
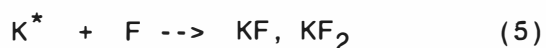
La réaction (1) représente l'arrachement de l'hydrogène par le fluor. Le site radical à la surface peut être facilement attaqué par l'oxygène atomique, comme suit



Des sites radicaux sont aussi produits, quoique moins aisément, par l'action directe des atomes d'oxygène.



et ils peuvent réagir avec le fluor comme suit :



Les réactions (5) à (8) sont plus probables lorsque la concentration de CF_4 est plus grande que $[CF_4]_{opt}$, la concentration en CF_4 du mélange correspondant au taux de gravure maximal. Au delà de cette concentration, la surface du polymère devient fluorinée ce qui inhibe son

attaque par des atomes d'O, résultant en la baisse observée du taux de gravure.

Récemment, Chou et al.[48] ont employé différentes techniques de caractérisation de surfaces (FTIR, XPS, MIRS in-situ) dans le but de mieux comprendre les mécanismes de gravure du polyimide. Ils en ont déduit que l'attaque des atomes d'oxygène sur les carbones aromatiques résulte en une ouverture des anneaux de benzène, créant ainsi des précurseurs aux produits volatils. L'addition de CF_4 au plasma d'oxygène n'accroît pas seulement la concentration d'oxygène, mais procure des atomes de fluor lesquels vont fluoriner les carbones aromatiques et promouvoir la rupture des liaisons imide et ether. La fluorination favorise l'ouverture des anneaux de benzène; cependant les atomes de fluor occupent les sites réactifs (sans former de couches de passivation de type "teflon") ce qui entrave l'attaque par des atomes d'oxygène. Le second effet semble prédominer lorsque la concentration de CF_4 est importante, ce qui inhibe les réactions de gravure.

Enfin, en se basant sur la théorie des orbitales moléculaires et sur des mesures de composition en surface d'échantillons gravés par XPS, Cain et al.[45] ont proposé une série de règles pour la gravure. Selon eux, la gravure de polymères doit passer par un intermédiaire saturé. Si le polymère est lui-même saturé avant le traitement par plasma, ils prévoient que l'arrachement d'hydrogène est la réaction dominante. Cela implique qu'il y ait peu de fluor à la surface lors des conditions optimales de gravure. Par contre, en présence d'un

polymère insaturé, les liaisons doubles $C=C$ doivent être saturées (réduites à des liaisons simples $C-C$) avant que l'attaque des atomes d'oxygène soit efficace à briser la chaîne principale du polymère. Cela est accompli par l'addition de fluor aux groupes non-saturés. Dans ce cas, ils ont observé un plus haut degré de fluorination de la surface (comparativement aux polymères saturés) lors des conditions optimales de gravure. Ils suggèrent que l'affinité de surface détermine la composition du gaz donnant le taux de gravure maximum. En utilisant la théorie des orbitales moléculaires, Cain et al. en ont déduit que le fluor a peu d'affinité pour approcher les groupes saturés, comparativement aux groupes non-saturés, donc la quantité de fluor dans le plasma nécessaire pour obtenir le taux de gravure maximum doit être plus grande dans le cas des polymères saturés que non-saturés. La figure 1.7 illustre ce modèle de gravure.

On voit, encore une fois, que la structure du polymère (ici l'aromaticité) a une influence sur la gravure plus particulièrement sur la concentration optimale de CF_4 . On verra plus en détail ce phénomène lors de la discussion des résultats.

On pourrait aussi discuter de l'influence de nombreux paramètres sur la gravure de polymères par plasma tels que la fréquence, le mode d'excitation, la pression, la température, la puissance, le débit, la surface exposée, etc. Plusieurs de ces paramètres seront analysés lors de la discussion des résultats.

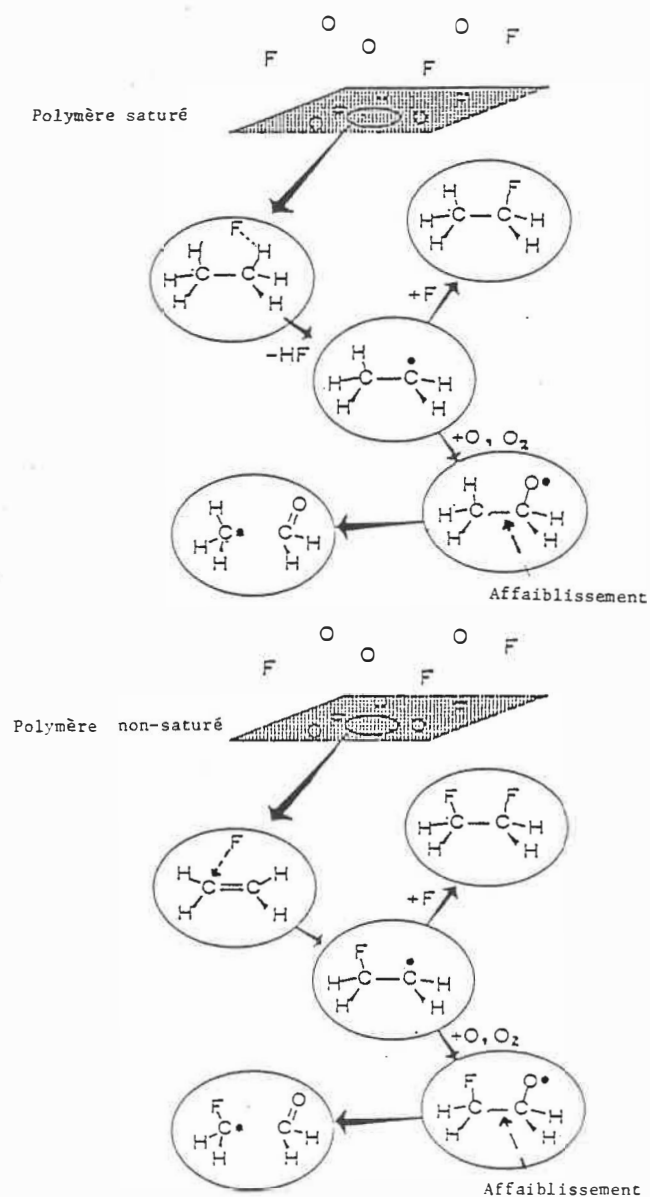


Figure 1.7 Modèle de gravure de polymères par plasma O_2/CF_4 proposé par Cain et al.[45]

1.2.3 Applications de la gravure de polymères par plasma

Il existe plusieurs types d'applications, la plupart sont reliés au domaine de l'électronique. Une des premières applications et une des plus importantes est le décapage de résines lithographiques [13-17,21,22,30]. La gravure de polymères du procédé de résines multi-couches en photo-lithographie[53-55] est une autre de ces applications. L'industrie de la micro-électronique se sert aussi des plasmas O_2/CF_4 pour nettoyer les surfaces des pastilles des contaminants organiques ou pour décaper les circuits intégrés pour l'analyse de défauts [24]. Les entreprises de fabrication des circuits imprimés utilisent la gravure par plasma pour enlever les résidus de l'isolant intercouche dans les trous de ceux-ci [56,57].

Beaucoup de recherches sont faites dans le but de mieux comprendre l'interaction plasma/polymères pour pouvoir appliquer ces connaissances dans divers domaines tels que :

- espace (aérospatiale) : obtenir des matériaux qui sont plus résistants à l'attaque de l'oxygène atomique présent dans l'atmosphère à quelques centaines de km d'altitude;
- micro-électronique : obtenir des résines qui permettraient d'augmenter l'efficacité de procédé dit tout sec;
- adhésion, impression : observer l'influence des plasmas O_2/CF_4 sur la mouillabilité et la rugosité;
- pâtes et papiers : étudier la structure du papier selon l'épaisseur c.à.d. après l'avoir gravé.

1.3 Objectifs du présent programme

L'objectif de ce programme est l'étude de la gravure de polymères par plasma O_2/CF_4 généré par micro-onde. Ce procédé est utilisé principalement dans l'industrie de l'électronique (circuits intégrés et imprimés) pour enlever sélectivement une couche de polymère. Les mécanismes de la réaction sont encore peu connus; on vise donc à une meilleure compréhension des phénomènes physiques et chimiques qui ont lieu lors de la gravure.

Un des objectifs est l'évaluation des caractéristiques de la gravure (uniformité, conditions expérimentales et taux de gravure optimaux) dans le nouveau réacteur LMP ("Large-volume Microwave Plasma"). L'étude de la gravure de plusieurs polymères (y compris le papier) a été entreprise en observant l'influence de nombreux paramètres (nature du polymère, concentration du gaz, pression, température, etc.) sur le taux de gravure et l'état de la surface.

Le montage utilisé permet de générer le plasma grâce à une source micro-onde ou radio-fréquence dans le même réacteur. Cette possibilité permettra de tenter de comparer la gravure obtenue de ces deux types de plasma. De ces résultats, nous pourrions proposer de possibles mécanismes pour la réaction de gravure de polymère par plasma.

2 - METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

2.1 Description du montage

Le montage utilisé est un système du type "Large-volume Microwave Plasma, LMP" opérant normalement à 2.45 GHz (Polyplasma, modèle LMP 83.3) [58]. Ce système a été conçu avec l'objectif d'obtenir le traitement uniforme d'une grande surface; dans ce but, un système de translation et de rotation du porte-échantillon est installé dans le réacteur. La figure 2.1 illustre deux vues de ce réacteur.

La chambre du réacteur en acier inoxydable a une dimension de 61.5 X 51 X 15 cm³, donc un volume global d'approximativement 47 litres. L'énergie micro-onde est introduite dans le réacteur par une structure d'onde lente de 30 cm [58](1) à travers une fenêtre rectangulaire de silice vitreuse (42 x 13.5 cm²)(2). A l'occasion, la largeur effective de la fenêtre était réduite grâce à des écrans métalliques de façon à minimiser le chauffage diélectrique[59]. Dans la chambre, un porte-échantillons en acier inoxydable de 32 ou 15 cm de diamètre est relié au mécanisme de rotation-translation. Un élément chauffant infrarouge(5) de chaque côté de la fenêtre permet de chauffer l'échantillon jusqu'à une température de 300°C, si l'on veut. Un thermocouple placé à la surface de l'échantillon permet de mesurer sa température.

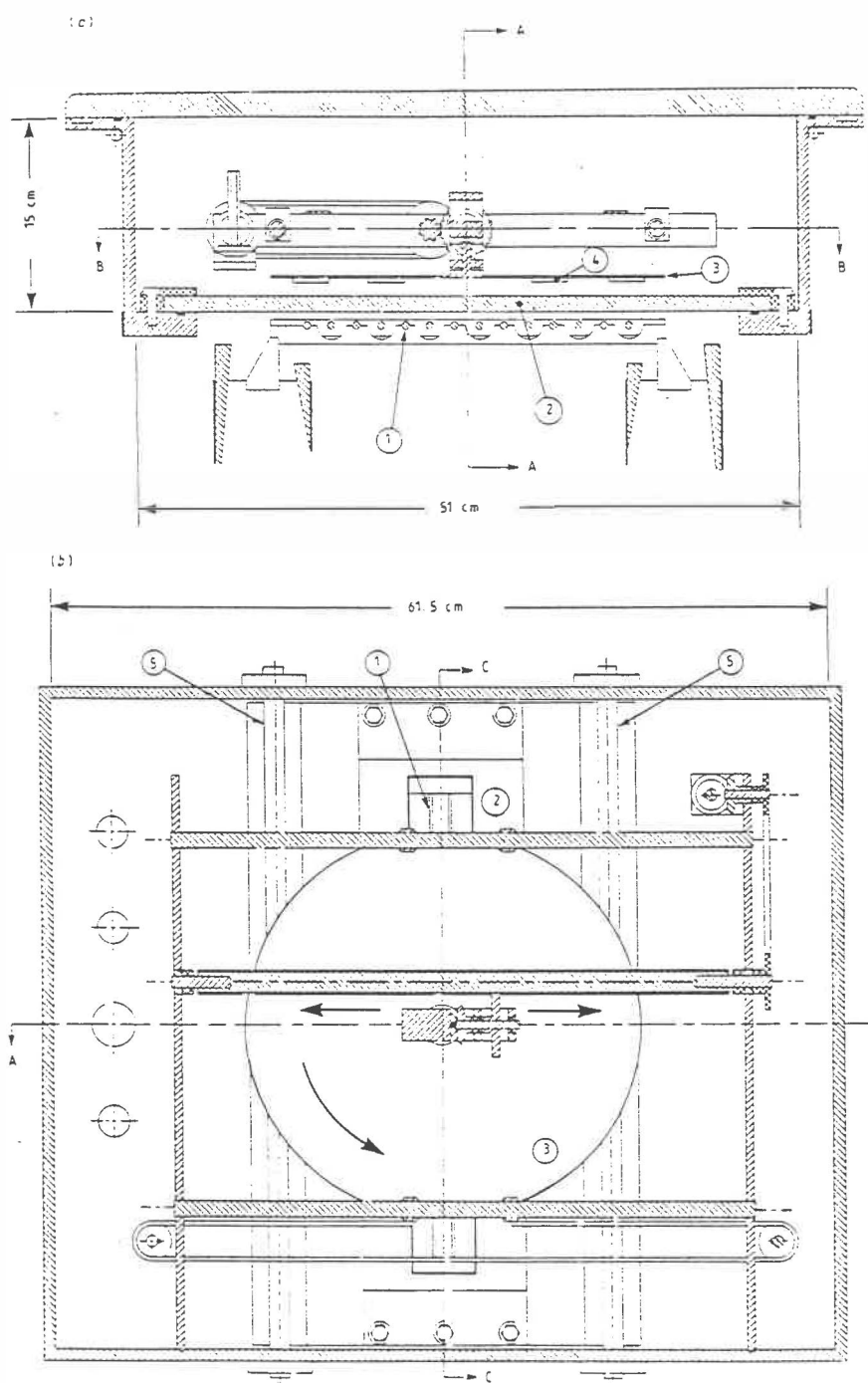


Figure 2.1 Vues de la chambre en acier inoxydable du réacteur (et du porte-échantillon mobile) du système de gravure LMP. a) vue de côté (C-C), b) vue de derrière (B-B). 1: structure d'onde lente, 2: fenêtre de silice vitreuse, 3: porte-échantillon (disque de 32 cm de diamètre), 4: échantillon, 5: élément chauffant infrarouge.

Le dessin schématique de la figure 2.2 représente l'ensemble du montage en mode micro-onde. Le générateur micro-onde fournit jusqu'à 1 kW de puissance 2.45 GHz sous forme d'impulsions. Les micro-ondes sont transmises à la structure d'onde lente à l'aide d'un guide d'onde, la puissance absorbée par le plasma étant déterminée par la différence entre la puissance incidente et la somme des puissances réfléchie et transmise. Un groupe de pompage (Roots + pompe rotative à deux étages contenant de l'huile fluorinée (Fomblin^R)) permet l'évacuation continue du réacteur jusqu'à une pression minimale de 0.1 torr (13 Pa) pour un débit de gaz réactif de 70 sccm ("Standard Cubic Centimeter per Minute"). La pression dans le réacteur est contrôlée par l'ensemble d'une jauge capacitive (MKS Baratron) et d'une vanne-papillon asservie électroniquement. Le débit des gaz O_2 et CF_4 (tétrafluorométhane) est contrôlé par des débitmètres électroniques (Vacuum General).

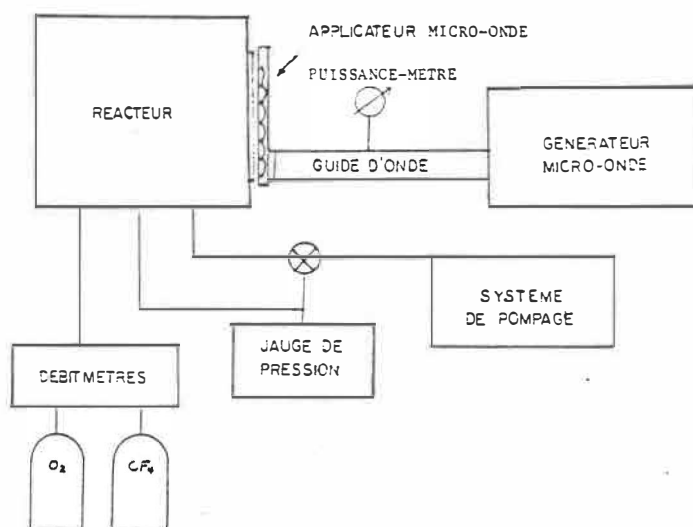


Figure 2.2 Schéma du montage.

Le réacteur peut être modifié, dans le but de comparer la gravure par plasma micro-onde (2.45 GHz) à la gravure par radio-fréquence (13.56 MHz) dans des conditions autrement nominale-ment identiques; la figure 2.3 illustre les deux configurations. Pour obtenir un plasma radio-fréquence, la fenêtre (8) est recouverte d'une plaque métallique (4) et le support (2) à échantillon (15 cm de diamètre) est isolé électrique-ment du réacteur par un disque de Teflon^R (3) de 4 mm d'épaisseur. Le support métallique (2) est connecté au générateur radio-fréquence, incluant un système automatique d'ajustement d'impédance (Plasmatherm, modèle HFS-500E), grâce à un câble coaxial et un passage à vide (5). La configuration qui en résulte correspond à un couplage capacitif dont le porte-échantillon constitue l'électrode activée et l'ensemble des parois du réacteur constituent l'électrode à la masse.

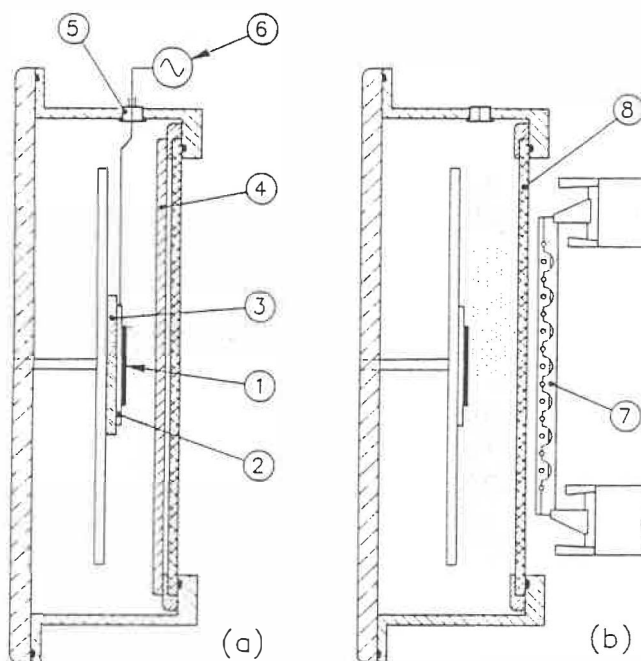
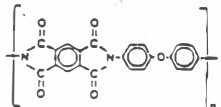
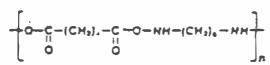
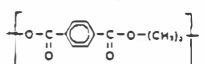
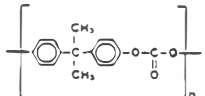
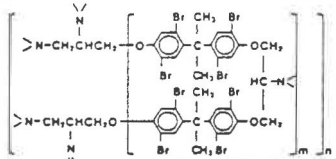


Figure 2.3 Configurations: (a) plasma radio-fréquence et (b) micro-onde. 1: échantillon, 2: support à échantillon (électrode activée), 3: disque de Teflon, 4: plaque métallique, 5: connecteur co-axial pour vide, 6: source r-f, 7: applicateur m-o (structure d'onde lente) et 8: fenêtre de silice vitreuse.

2.2 Les matériaux et leurs caractéristiques

Les principaux polymères utilisés pour cette étude sont présentés au tableau 2.1. Il s'agit, pour la plupart, de polymères commerciaux sous forme de feuilles minces. La seule exception est la résine époxy, laquelle est imprégnée dans un tissu de fibre de verre; cette résine est réticulée à 177°C avec du dicyanodiamide comme agent réticulant. D'autres polymères, dont le PMMA, le polyacétale et le polystyrène ont été mis en forme sous presse chauffante à partir de résine granulée; ces polymères ont également été l'objet de certaines études de gravure moins complètes que celles effectuées sur les matériaux du tableau 2.1.

Tableau 2.1 Caractéristiques des principaux polymères utilisés pour la gravure.

Polymère nom commercial (producteur)	Structure	densité (g/cm ³)	épaisseur initiale (μm)
Polyimide Kapton "H" (Du Pont)		1.42	50
Polyamide (Nylon 66) Dartek (Du Pont)		1.13	26
Polyéthylène téréphthalate Mylar (Du Pont)		1.40	14
Polycarbonate Lexan (General Electric)		1.20	26
Résine Epoxy DER 566-A80, FR-4 (Dow Chemical)		1.36	137

2.3 Evaluation du taux de gravure

Le taux de gravure, la vitesse à laquelle la surface du polymère est volatilisée sous l'influence du plasma, est exprimé en $\mu\text{m}/\text{min}$ et il est déterminé gravimétriquement comme décrit ci-dessous.

Les échantillons de polymère sont placés entre une plaque métallique et un cadre en acier inoxydable, ce dernier étant fixé à la plaque par des vis. Le cadre a une ouverture circulaire de 65 cm^2 . De cette façon, une seule surface de dimension précise de la feuille de polymère est exposée au plasma.

Le taux de gravure est évalué comme suit (sauf dans le cas discuté à la section 3.1) : la masse de l'échantillon M est mesurée avant et après la gravure à l'aide d'une microbalance électronique (Mettler modèle H20T avec une précision de $\pm 0.01 \text{ mg}$); connaissant la densité ρ du polymère en question, le taux de gravure G est calculé :

$$G (\mu\text{m}/\text{min}) = \frac{(M_o(\text{mg}) - M_f(\text{mg})) \times a(\mu\text{m}^2)}{\rho(\text{mg}/\mu\text{m}^3) \times t(\text{min})} \quad (2.1)$$

où "a" est l'aire de la surface exposée et t est la durée d'exposition au plasma sous des conditions fixes.

Cette méthode gravimétrique est assez précise et reproductible; elle donne une moyenne du taux de gravure sur la surface exposée. Cependant, il existe plusieurs sources d'erreurs, mentionnées plus loin, que l'on doit tenter de minimiser. Puisque G dépend sensiblement de la

température T de l'échantillon lors de la gravure, il faut s'assurer que T est reproductible lors d'autres mesures. Pour cela, on réchauffe le réacteur avant le début d'une série de mesures et l'on doit laisser une période de refroidissement entre chaque mesure. La durée d'exposition au plasma t est normalement choisie entre 10 à 20 minutes; l'échantillon ne doit pas être gravé complètement, mais suffisamment pour assurer une bonne précision de mesure de perte de masse. La plupart des polymères étudiés (par exemple le polyimide) absorbent de l'humidité atmosphérique, ce qui pourrait affecter la masse mesurée. Les feuilles de polymère sont donc séchées dans un four pendant au moins 3 heures (à $>100^{\circ}\text{C}$), avant une expérience de gravure et les pesées sont faites rapidement avant et après l'exposition au plasma.

Au début des expériences avec l'énergie micro-onde nous avons eu certaines difficultés à obtenir un bon ajustement du transfert d'énergie au plasma. Cependant, nous avons ensuite pu corriger ce problème en ajustant la position de la structure à ondes lentes vis-à-vis du réacteur (voir figure 2.1), et en réglant le coupleur "3 vis". Dans le cas des expériences en énergie radio-fréquentielle, l'ajustement d'impédance s'effectuait automatiquement, grâce au dispositif commercial ("matchbox") conçu spécialement pour cette fin. Nous ferons occasionnellement référence à l'effet du couplage de l'énergie.

2.4 Mesure de l'auto-polarisation continue dans un plasma radio-fréquence

Nous avons vu (section 1.1) que dans un plasma radio-fréquence couplé capacitivement, il se produit une auto-polarisation continue, surtout au sein de l'électrode activée. Quelques méthodes ont été décrites dans la littérature afin de mesurer cette polarisation au cours d'expériences de gravure. Le système qui s'est avéré le moins perturbateur[60] est illustré à la figure 2.4. Il s'agit de combiner une inductance assez importante (2 henrys), avec un ampèremètre et une source de tension, reliés à la sortie de l'alimentation radio-fréquence. L'inductance filtre la partie haute-fréquence du signal, mais laisse passer la composante continue. Pour déterminer son amplitude à l'électrode activée, on ajuste la source de tension jusqu'à ce que le courant soit nul. La tension fournie par la source représente alors la valeur de l'auto-polarisation continue.

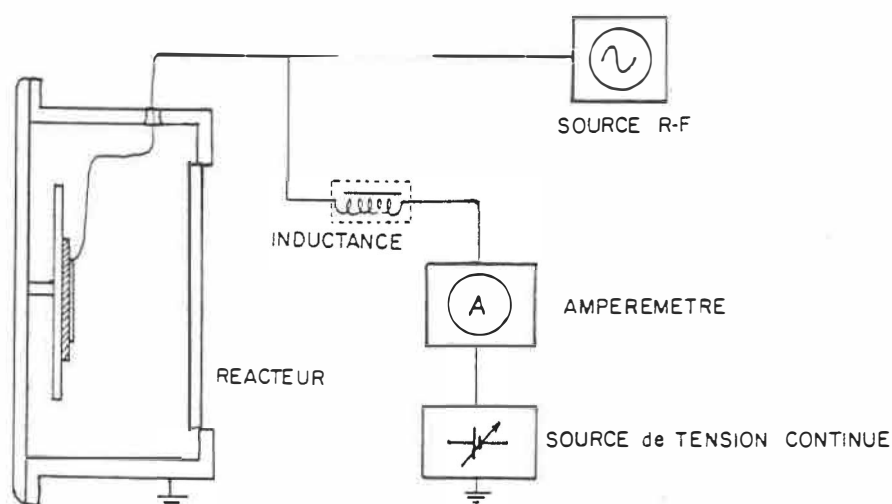


Figure 2.4 Schéma du montage de mesure de l'auto-polarisation

2.5 Etude de l'état de la surface après gravure

Des photos d'échantillons de polyimide gravés par plasma r-f en mode "électrode activée" ont été prises dans le but d'observer l'effet du bombardement d'ions sur la surface du polymère. Ce sont des photos de dimension quelque peu réduite (par contact avec un film) et des photos par microscopie électronique par balayage (MEB) (à l'Institut des pâtes et papiers).

La spectroscopie de photo-électrons R-X (XPS ou ESCA) a permis de déterminer la composition et les types de liaisons chimiques à la surface d'échantillons traités par plasma. L'appareil utilisé est un spectromètre "ESCALAB MK II" de Vacuum Generators Scientific Ltd. munie d'une source MgK_{α} de photons R-X. La composition atomique a été calculée à partir de l'aire sous les pics correspondants aux différents éléments, en utilisant les facteurs de sensibilité de Briggs et al. [61].

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1 Mesure d'uniformité de gravure

Pour le type de mesure dont l'objectif est d'évaluer l'uniformité de gravure dans l'appareil LMP 83.3, une bande de polyimide d'une longueur de 32 cm est fixé sur le support à échantillons. Le polyimide est ensuite gravé lorsqu'on fait fonctionner l'appareil dans divers modes de mouvements du substrat. Pour évaluer le taux de gravure selon la position radiale sur la bande, nous avons utilisé une jauge micrométrique électronique (Mitutoyo, modèle 543) pour mesurer l'épaisseur résiduelle. Chacun des 4 graphiques de la figure 3.1 illustre le profil de gravure (l'épaisseur selon la position) de la bande de polyimide dans un mode différent. Les figures 3.1 a) et b) représentent le cas où la bande était stationnaire et placée parallèlement et perpendiculairement par rapport à la fenêtre lors du traitement plasma. De la figure 3.1 a), on s'aperçoit que la gravure est plus importante au niveau de la partie inférieure de la structure d'onde lente. La figure 3.1 b) permet de constater que la gravure est localisée devant la fenêtre. Nous remarquons que le profil de gravure est déplacé vers la sortie des gaz sous l'influence du flux des espèces réactives. Dans le cas de la figure 3.1 c), la bande avait été soumise à une rotation autour du centre de la fenêtre. La figure 3.1 d) illustre le cas où la bande avait été soumise à un mouvement combiné de rotation et de translation (perpendiculaire à l'axe de la fenêtre). Ce

dernier mode possède la plus grande uniformité; pour un disque de rayon de 5 cm l'uniformité est de $\pm 7\%$.

On voit donc que lorsqu'un mouvement de rotation et surtout un combiné de rotation-translation est appliqué la gravure devient beaucoup plus uniforme. On peut supposer que cette uniformité dépend de la pression car le plasma tend à occuper par diffusion un plus grand volume à basse pression ce qui augmenterait l'uniformité de la gravure d'une surface. Cette influence de la pression a été observé par Paraszczak et al. [47].

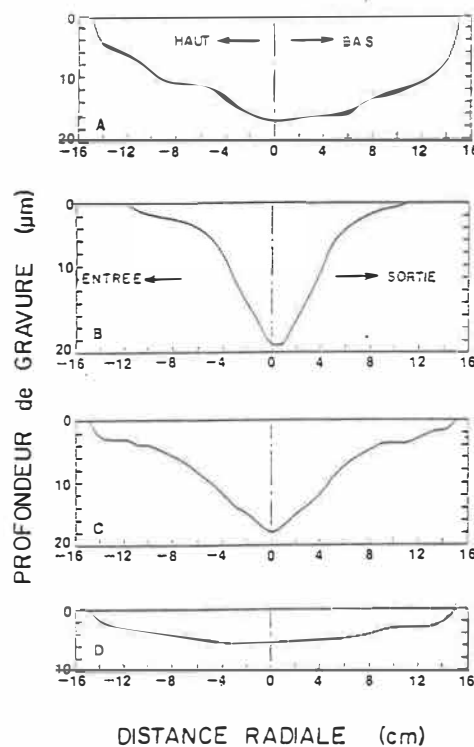


Figure 3.1 Profils de gravure sur une bande de polyimide d'une longueur de 30 cm. (a) et (b), pour une bande stationnaire placée parallèlement et perpendiculairement, respectivement, par rapport à l'applicateur micro-onde; (c) rotation du support à échantillons à 6 rpm; (d) rotation et translation simultanée du support à échantillon. Conditions de gravure : pression = 0.2 torr, débit du gaz = 70 sccm, concentration de CF_4 = 11.4 %, puissance = 575 W, durée d'exposition = 20 min.

3.2 La gravure par plasma micro-onde : effet de divers paramètres

Plusieurs paramètres du plasma, susceptibles d'influencer le taux de gravure, ont été étudiés dans le but de mieux comprendre leur influence dans les présentes conditions expérimentales. Dans ces cas, nous avons utilisé des échantillons de dimensions "normales" (voir section 2.3).

3.2.1 Effet de la pression

La figure 3.2 représente la variation du taux de gravure de 5 polymères en fonction de la pression dans le réacteur. Dans le cas du Kapton, du Nylon et du Mylar, l'ouverture de la fenêtre du réacteur était partiellement réduite, ce qui a diminué le taux de gravure. Il faut mentionner que ces mesures ont été faites au début de l'utilisation de ce nouveau montage, alors le plasma était relativement instable à cause d'une adaptation imparfaite de la structure lente. Depuis ce temps là, nous avons amélioré l'adaptation et ainsi réussi à stabiliser le plasma; à titre de comparaison la figure 3.3 représente l'influence de la pression sur le taux de gravure du polyimide dans les nouvelles conditions.

Les 5 courbes de la figure 3.2 ont des maximums étroits ce qui semblent indiquer que le couplage structure d'onde lente-plasma atteint son maximum d'efficacité pour une pression spécifique. Les pressions optimales varient de 140 à 250 mtorrs. Cette faible variation est probablement due à la position de la structure d'onde lente que l'on chan-

geait pour tenter de l'optimiser (sans vraiment réussir) pour chaque série de mesures. Dzioba et al.[24] ont utilisé la spectroscopie d'émission optique pour déterminer la quantité d'oxygène atomique dans un plasma micro-onde d'O₂ et ils ont trouvé une émission maximum pour 100 mtorrs.

Il est évident qu'il y a eu un changement majeur entre les résultats des figures 3.2 et 3.3; ce changement a été probablement causé par le déplacement de l'applicateur micro-onde (meilleur couplage de l'énergie m-o). La courbe de la figure 3.3 tend à saturer. On discutera dans la section 4.2 de ce phénomène de saturation du taux de gravure selon la pression pour des plasmas micro-ondes et radio-fréquences. L'effet de la pression est probablement relié à une augmentation de la concentration d'espèces réactives (les atomes d'oxygène, par exemple). La saturation (fig. 3.3) et la diminution (fig. 3.2) du taux de gravure sont les conséquences d'une plus faible production d'espèces réactives et d'une augmentation de leur recombinaison. Notons également, qu'une augmentation de la pression peut aussi modifier la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) de façon à diminuer la densité d'électrons énergétiques [7] ainsi que la production d'atomes d'oxygènes et de fluor.

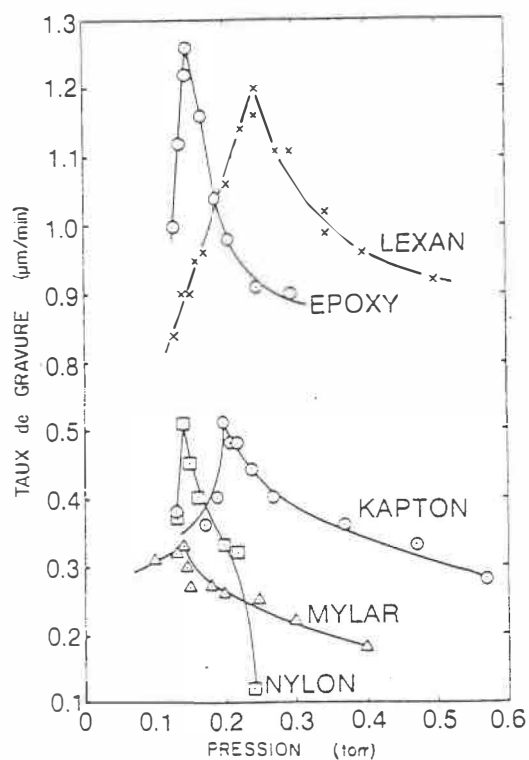


Figure 3.2 Taux de gravure de différents polymères selon la pression (avant couplage optimal de l'énergie m-o). Conditions de gravure : Kapton $[CF_4] = 11\%$, $P = 370$ W; Nylon $[CF_4] = 11\%$, $P = 210$ W; Mylar $[CF_4] = 11\%$, $P = 220$ W; Lexan $[CF_4] = 11\%$, $P = 220$ W; Epoxy $[CF_4] = 20\%$, $P = 260$ W; débit = 70 sccm pour tous.

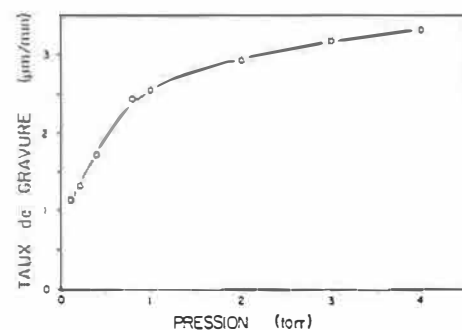


Figure 3.3 Taux de gravure du polyimide selon la pression (avec un couplage optimal). Conditions de gravure : $[CF_4] = 30\%$, $P = 360$ W.

3.2.2 Effet des paramètres : durée d'exposition, débit de gaz, distance du substrat et puissance

La figure 3.4 représente l'influence de la durée d'exposition au plasma sur l'épaisseur gravée de différents polymères. Pour ce cas particulier, les conditions expérimentales de gravure étaient les conditions optimales (p_{opt} et CF_{4opt}) obtenues précédemment pour chacun des polymères.

Le comportement parfaitement linéaire indique que le taux de gravure G est constant avec le temps d'exposition. D'autres chercheurs [22,28,49,62] ont constaté que le taux de gravure est constant. Il est important de noter que lors de nos mesures une attention particulière a été portée à toujours maintenir la température de l'échantillon rigoureusement constante. Certains chercheurs [35] semblent ne pas avoir tenu compte de cela, car ils ont observé que G augmentait avec le temps d'exposition. Les mesures de la figure 3.4 ont été réalisées dans les conditions optimales de gravure pour chaque polymère, conditions présentées au tableau 3.1. On s'aperçoit que les G_{opt} apparents sont semblables même si les structures et compositions sont très différentes (voir tableau 2.1). Ceci et l'observation de valeurs de G pouvant dépasser $3 \mu m/min$ (fig. 3.3 et [24,30,36,44]) nous amène à penser que la limitation de la gravure est l'apport des espèces réactives ou l'enlèvement des produits volatils dans le cas de ces expériences.

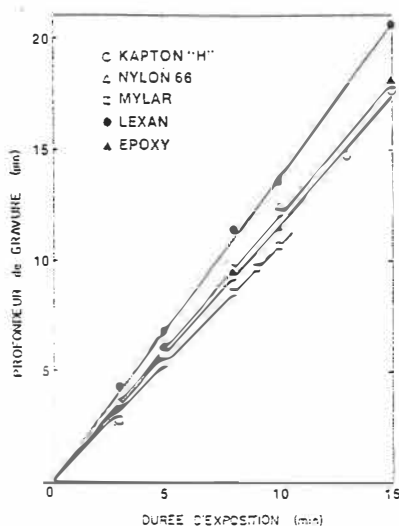


Figure 3.4 Effet de la durée d'exposition sur la profondeur de gravure. Conditions de gravure : $[CF_4]_{opt}$ et P_{opt} pour chacun des polymères (tableau 3.1).

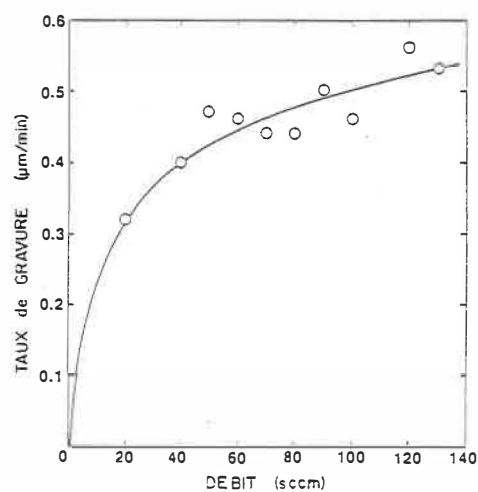


Figure 3.5 Effet du débit de gaz sur le taux de gravure du polyimide. $p = 0.2$ torr, $[CF_4] = 12\%$ et $P = 380$ W.

La figure 3.5 représente l'influence de la variation du débit total du mélange O_2/CF_4 sur le taux de gravure. Cette saturation peut être expliquée par l'obtention d'un débit optimal de gaz pour une puissance donnée ou que le temps de résidence des espèces réactives devienne insuffisant pour permettre la réaction de gravure à la surface du polymère.

Il est difficile de comparer des résultats obtenus dans des réacteurs différents (géométrie, génération du plasma). Mentionnons que les chercheurs qui ont observé l'influence de faibles débits, tels que Battey [17] et Goldstein [20] ont trouvé une relation linéaire; tandis que ceux qui ont utilisé des débits plus élevés (temps de résidence plus faible) tels que Spencer et al. [30] et Chapman et al. [63]

ont observé une saturation et même une diminution du taux de gravure aux débits élevés.

Quant à la figure 3.6, elle représente l'influence de la distance entre la surface de l'échantillon et la fenêtre sur le taux de gravure. On y voit une relation logarithmique. Lorsqu'on approche l'échantillon de l'applicateur micro-onde et de l'entrée des gaz, le taux de gravure augmente. Cet effet a aussi été observé dans des plasmas micro-ondes par Dzioba et al.[24]. Cette observation peut s'expliquer par une plus grande concentration d'espèces réactives et une plus haute température près de la fenêtre. Or, on sait que le champ électrique décroît exponentiellement avec la distance de l'applicateur [58], donc on peut supposer que la variation de la concentration d'espèces réactives est semblable.

Finalement, nous avons varié la puissance micro-onde absorbée par le plasma, et le résultat est donné à la figure 3.7 pour le cas du polyimide. Il est raisonnable de prévoir que G s'accroît avec une augmentation de la puissance appliquée. En augmentant la puissance appliquée au plasma, on augmente aussi la concentration d'espèces réactives (O , F , etc). Dzioba et al.[24] ainsi que Battey [17] ont observé une relation linéaire entre la puissance appliquée et le taux de gravure de résines lithographiques dans un plasma d' O_2 . Cependant, la figure 3.7 révèle plutôt un comportement exponentiel. En augmentant la puissance, on accroît aussi la température de la surface du polymère (par chauffage diélectrique [59]), ce qui est probablement responsable

du comportement exponentiel observé.

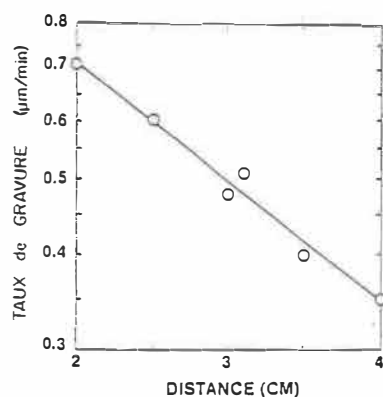


Figure 3.6 Taux de gravure du polyimide en fonction de la distance entre la surface de l'échantillon et la fenêtre. $p = 0.2$ torr, $[CF_4] = 11.4\%$, $P = 390$ W et débit = 70 sccm.

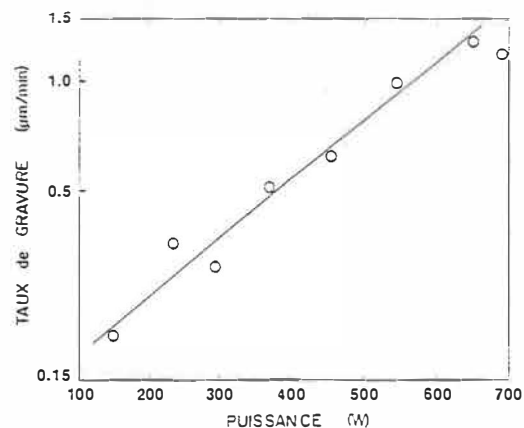


Figure 3.7 Taux de gravure du polyimide en fonction de la puissance m-o absorbée. $p = 0.2$ torr, $[CF_4] = 11.4\%$ et débit = 70 sccm.

3.2.3 Effet de la température

La gravure par plasma est un procédé physico-chimique thermiquement activé, ceci est illustré par la figure 3.8, graphique de $\ln G$ en fonction de l'inverse de la température absolue (graphique d'Arrhénius).

Donc

$$G \text{ (um/min)} = G_0 \exp (-E_a/kT) \quad (3.1)$$

où E_a est l'énergie d'activation. Le domaine de température varie selon le polymère, plus spécifiquement selon sa stabilité thermique.

En supposant que la gravure de polymères par plasma est un procédé suivant la loi d'Arrhénius, ces différentes droites permettent de calculer l'énergie d'activation E_a associé à la gravure par plasma pour chaque polymère. Les différentes énergies d'activation E_a calculées par la méthode des moindres carrées sont présentées au tableau 3.1.

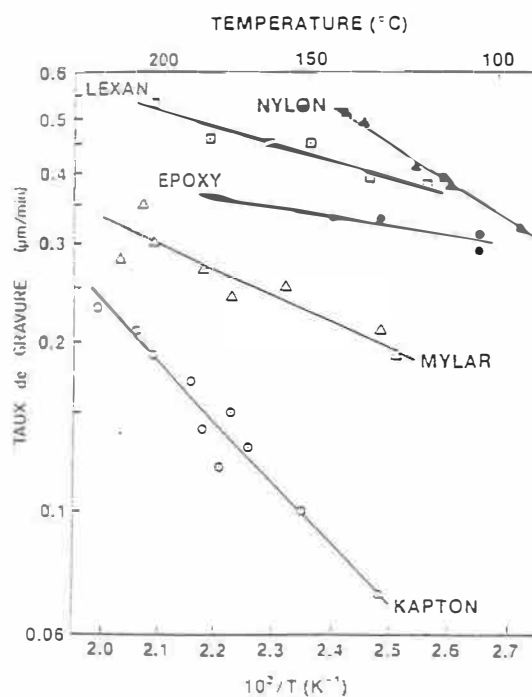


Figure 3.8 Taux de gravure de différents polymères en fonction de l'inverse de la température absolue. Conditions de gravure : p_{opt} $[CF_4]_{opt}$ selon le tableau 3.1; Kapton P = 170 W; Nylon P=160 W; Mylar P = 210 W; Lexan P = 160 W; Epoxy P = 170 W.

3.2.4 Effet de la concentration de CF_4

Comme discuté plus tôt, le fait d'ajouter du CF_4 à un plasma d' O_2 augmente considérablement les valeurs de G mesurées. La figure 3.9 montre la variation de G pour les 5 polymères, en fonction de la

concentration de CF_4 dans le mélange. Comme précédemment, la fenêtre était partiellement écrantée dans le cas du Kapton, du Nylon et du Mylar. Le tableau 3.1 regroupe les différentes observations pour chacun des polymères : la pression optimale, la concentration de CF_4 optimale, le taux de gravure dans ces conditions et l'énergie d'activation; rappelons que le terme "optimal" désigne les conditions où G a sa valeur maximale. La différence de $[\text{CF}_4]_{\text{opt}}$ selon le polymère sera discuté à la section 4.3.

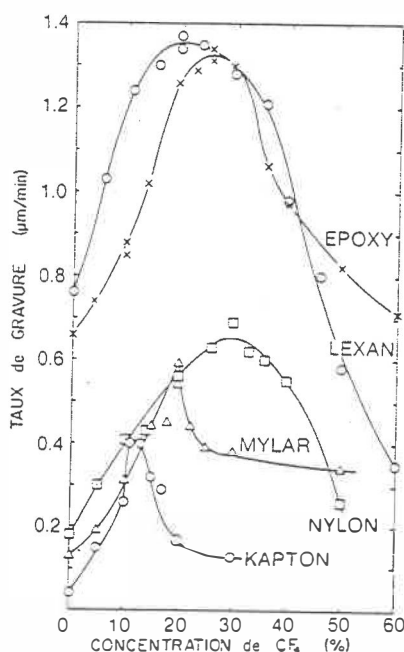


Figure 3.9 Taux de gravure de différents polymères selon la concentration de CF_4 du mélange gazeux O_2/CF_4 . Kapton $p = 0.27$ torr, $P = 400$ W; Nylon $p = 0.14$ torr, $P = 240$ W; Mylar $p = 0.14$ torr, $P = 210$ W; Lexan $p = 0.25$ torr, $P = 230$ W; Epoxy $p = 0.15$ torr, $P = 260$ W; débit = 70 sccm dans tous les cas.

Tableau 3.1 Résumé de certains résultats de gravure.

Polymère	P_{opt} (torr)	$[CF_4]_{opt}$ (%)	G_{opt}^* ($\mu m/min$)	E_a (eV)
Kapton	0.20	12 (20)	1.19 ± 0.03	0.21 ± 0.02
Nylon	0.14	30	1.21 ± 0.02	0.14 ± 0.01
Mylar	0.14	20	1.09 ± 0.01	0.08 ± 0.01
Lexan	0.25	20	1.37 ± 0.02	0.06 ± 0.01
Epoxy	0.15	26	1.21 ± 0.03	0.04 ± 0.01

(*) $P = 230$ W, débit = 70 sccm.

Quant à la figure 3.10, elle représente le taux de gravure du polyimide par plasma micro-onde selon la concentration de CF_4 pour différentes pressions (100 à 2000 mtorrs), après l'important ajustement de la structure d'onde lente pour stabiliser le plasma. L'effet de cette stabilisation est le changement du $[CF_4]_{opt}$ de 12% à 20%. Il semble donc que l'ajustement de l'impédance dans ce type de réacteur micro-onde a une influence sur la production et la proportion des espèces réactives O et F. Ces différentes courbes s'accordent bien avec les mesures spectroscopiques d'émission optique de la gravure par plasma m-o [46] et r-f [47] de quelques polymères tels que le polyimide et l'époxy [4]; lesquelles révèlent que l'intensité d'émission de l'oxygène atomique s'accroît dramatiquement avec l'addition de CF_4 , ce que le taux de gravure maximum est obtenu à une valeur optimale du rapport d'intensité d'émission $[O]/[F]$ [4,47]. Notons également l'augmentation de G_{max} en fonction de p croissant, la plus haute valeur

observée étant presque $3 \mu\text{m}/\text{min}$ ($500 \text{ \AA}/\text{s}$).

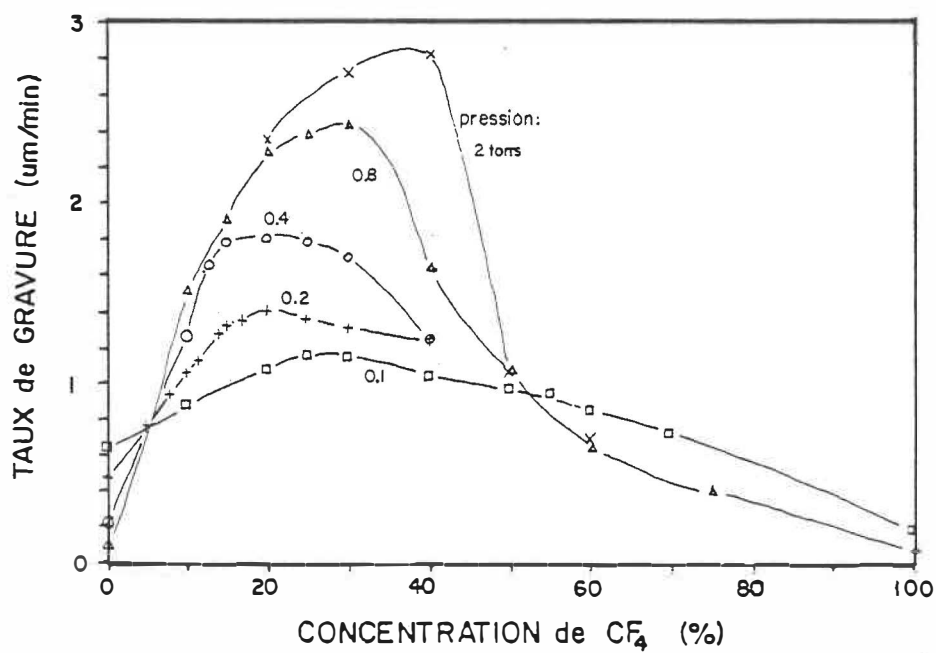


Figure 3.10 Taux de gravure du polyimide en fonction de la concentration de CF_4 pour différentes pressions. Puissance = 350 W.

3.3 Gravure du polyimide par plasma radio-fréquentiel

3.3.1 Les trois différents modes de gravure par plasma R-F

Nous avons effectué des mesures du taux de gravure selon trois modes différents, distingués par la position du porte-échantillon. Pour le mode (a)("électrode activée"), l'échantillon est placé sur l'électrode à laquelle est appliqué le signal radio-fréquentiel. Dans le cas du mode (b)("électrode à la masse"), le porte-échantillon est fixé sur la paroi du réacteur, c'est-à-dire au potentiel de la terre, en face de l'électrode activée. Le troisième mode est appelé mode (c)("potentiel flottant"); il s'agit de placer le porte-échantillon entre l'électrode activée et l'électrode à la masse, et ceci sans contact électrique. Deux méthodes ont été utilisées pour obtenir le mode (c): dans la première, le porte-échantillon est placé sur une plaque de verre qu'on fixe sur l'électrode à la masse. Dans la deuxième, on suspend le porte-échantillon (par 2 fils isolés) entre les deux électrodes. Ces trois différents modes sont schématisés à la figure 3.11.

Ces différents modes se distinguent par la position du porte-échantillon; mais leur distinction primordiale est la différence de potentiel entre le plasma et le porte-échantillon (selon sa position); telle qu'illustrée à la figure 1.3.

Cette différence de potentiel accélère les ions positifs (tels qu' O_2^+) vers le porte-échantillon et l'échantillon. Les ions acquièrent

une énergie cinétique de façon à bombarder la surface du polymère et faciliter la gravure.

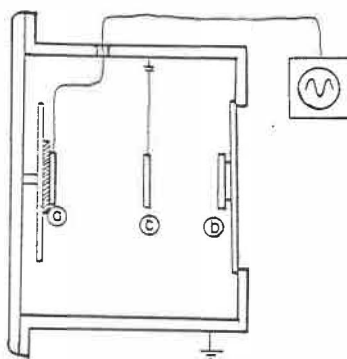


Figure 3.11 Les trois différents modes de gravure par plasma r-f. a: électrode activée, b : électrode à la masse et c: potentiel flottant

La figure 3.12 montre G pour le polyimide en mode (b) [électrode à la masse], en fonction de la concentration de CF_4 pour différentes pressions. Le mode (a)[électrode activée] est représenté par la figure 3.13. Enfin, la gravure en mode (c)[potentiel flottant] à une pression constante (300 mtorrs) est représentée à la figure 3.14 par deux courbes : la courbe discontinue (plaque de verre), et la courbe pleine (montage suspendu). Notons que toutes ces expériences ont été réalisées avec une puissance absorbée de 100 W et un débit total de 70 sccm (sauf si mentionné autrement).

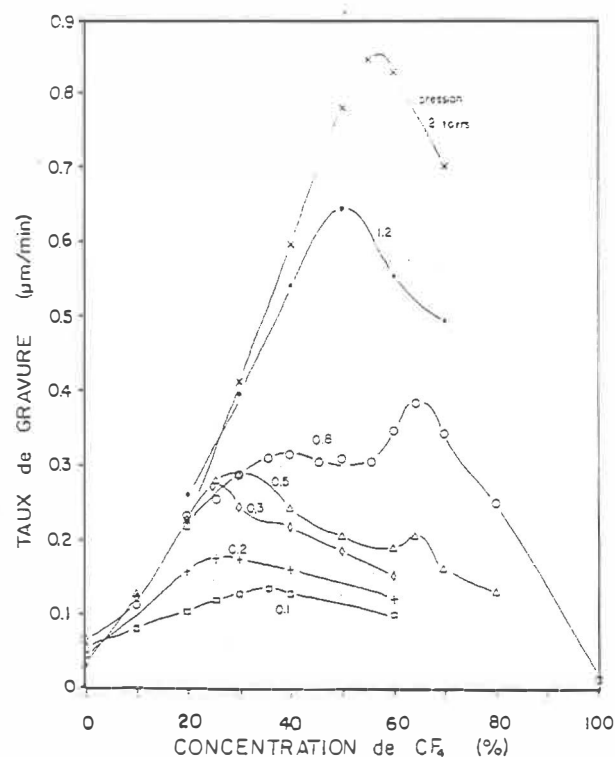


Figure 3.12 Taux de gravure du polyimide par plasma r-f en mode : "électrode à la masse" en fonction de la concentration de CF_4 .

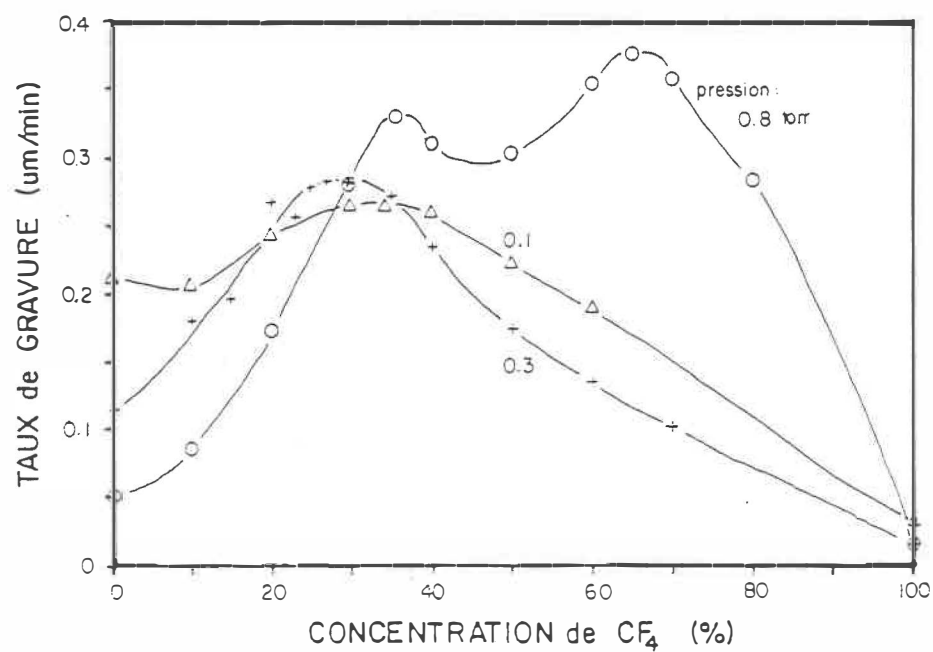


Figure 3.13 Taux de gravure du polyimide par plasma r-f en mode : "électrode activée" en fonction de la concentration de CF_4 .

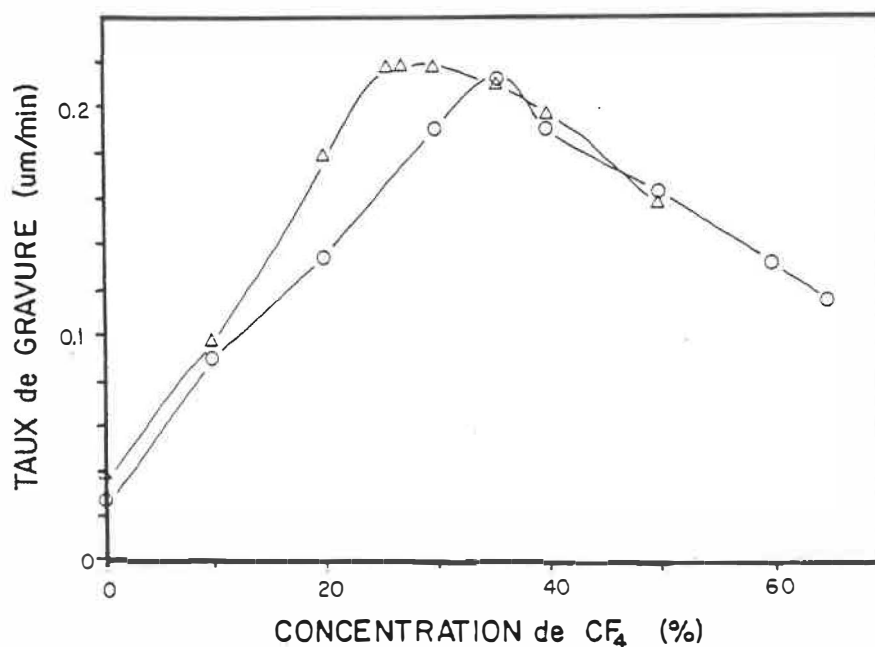


Figure 3.14 Taux de gravure du polyimide par plasma r-f en mode : "potentiel flottant" en fonction de la concentration de CF_4 . Méthodes (O) : plaque de verre, (Δ) : échantillon suspendu.

Un fait intéressant qui apparaît de ces courbes (fig. 3.12 et 3.13) est la présence d'un second $[CF_4]_{opt}$ près de 65%. L'importance de ce second pic dépend beaucoup de la pression; il est très présent pour une pression voisine de 800 mtorrs, tandis qu'il disparaît à une pression plus grande que 1.2 torr et plus faible que 300 mtorrs.

L'équipe de chercheurs de Turban et al.[36,37] ont observé un second pic ou concentration optimale pour 60% de SF_6 d'un mélange O_2/SF_6 . Le fait que ce second pic est très sensible à la pression et n'est pas observé dans un plasma micro-onde nous laisse supposer que

Le mécanisme responsable est efficace pour un rapport ν/ω spécifique.

Dans le cas de la figure 3.14 (potentiel flottant), on note que la méthode utilisant une base isolante de verre pour le porte-échantillon introduit un nouveau matériau en contact avec le plasma. La surface de verre exposée au plasma est de même grandeur que celle du polyimide. Le verre nécessite une grande concentration de CF_4 pour être gravé, la gravure du verre consommera donc beaucoup d'atomes de fluor, ce qui aura comme effet de déplacer le $[\text{CF}_4]_{\text{opt}}$ du polyimide vers des valeurs plus élevées. Les résultats expérimentaux de la figure 3.14 sont en accord avec cela. Egitto et al.[39] a observé ce phénomène en ajoutant des pastilles de silicium près des échantillons de polyimide.

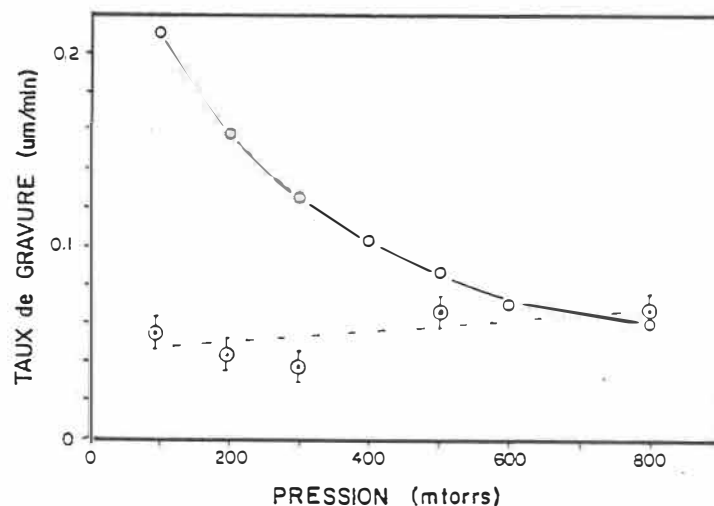


Figure 3.15 Taux de gravure du polyimide en fonction de la pression dans un plasma d'oxygène pur en mode "électrode active"(O) et "électrode à la masse" (tiré de fig. 3.12) (O).

La figure 3.15 représente G pour le polyimide en fonction de la pression dans un plasma d' O_2 pur en mode "électrode activée" et "électrode à la masse". Dans ce dernier cas, les valeurs proviennent de séries de mesures différentes, ce qui rend leur comparaison plus incertaine, il en ressort néanmoins une augmentation lente de G avec p croissant. Dans le mode "électrode activée", le phénomène d'auto-polarisation continue induit un bombardement d'ions à la surface du polymère ce qui favorise la gravure. Aux figures 3.13 et 3.15, on voit que pour ce mode, une pression faible (grande énergie cinétique des ions) implique un haut taux de gravure. On note un comportement semblable pour la tension d'auto-polarisation (fig. 3.16). L'influence du bombardement des ions O_2^+ a été observé par Heidenreich et al.[4].

3.3.2 Mesure d'auto-polarisation continue

Nous avons mesuré l'auto-polarisation continue V_a dans un plasma r-f selon la méthode décrite (section 2.4), afin de déterminer l'influence de la pression, de la puissance et de la concentration de CF_4 sur cette tension. Notons que nous discuterons de V_a en valeur absolue (V_a définie négative).

La figure 3.16 présente V_a en fonction de la pression pour un plasma avec 20 % de CF_4 et un second composé d'oxygène pur. On voit que V_a est approximativement inversement proportionnelle à la racine carrée de la pression. La courbe continue illustre la fonction :

$$\text{Auto-polarisation } V_a \text{ (V)} = \frac{3500}{\sqrt{\text{pression } p \text{ (mtorrs)}}} \quad (3.1)$$

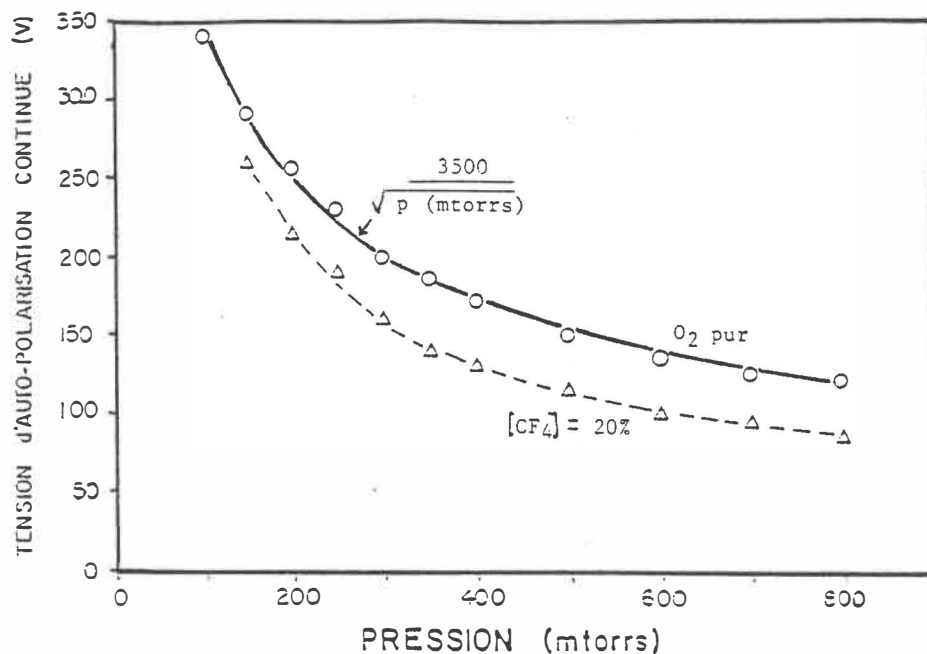


Figure 3.16 Tension d'auto-polarisation continue en fonction de la pression dans un plasma r-f avec une concentration de 20% de CF₄ et avec de l'oxygène pur. (P = 100 W).

Dans un réacteur contenant un plasma r-f couplé capacitivement, à cause d'une capacité externe, le courant d'ions positifs et d'électrons doit s'annuler. Ce qui a comme conséquence, que le potentiel du plasma doit devenir élevé par rapport au potentiel des électrodes car les ions ont une mobilité plus faible que celle des électrons. Autrement dit, une auto-polarisation continue négative (p-r au potentiel du plasma) se développe sur toute surface couplée au plasma. Puisque l'électrode activée (support à échantillon) a une surface beaucoup plus petite que l'électrode à la masse (le reste du réacteur), le potentiel

de l'électrode activée est beaucoup plus négatif que celui de l'électrode à la masse. On peut supposer que lorsque la pression augmente, la recombinaison des électrons et des ions est favorisée, ce qui diminue la différence de courant produit par ceux-ci, lequel est la cause du phénomène d'auto-polarisation.

A partir des équations de courant dans un plasma r-f, Catherine et Couderc [64] ont obtenu la relation suivante :

$$V_a \approx \sqrt{\text{Puissance/pression}} \quad (3.2)$$

et ils notent également que V_a devrait augmenter pour un accroissement de la conductivité électronique du plasma. Enfin, les résultats de la figure 3.16 s'accordent bien avec cette relation.

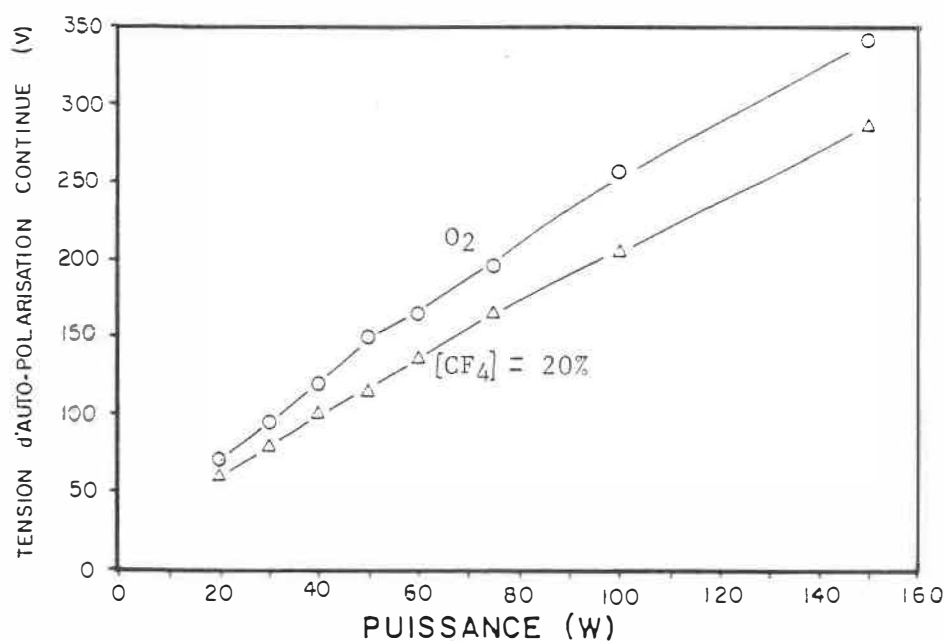


Figure 3.17 Tension d'auto-polarisation continue en fonction de la puissance absorbée. ($p = 200$ mtorrs).

L'influence de la puissance sur V_a est montrée à la figure 3.17. Lors de cette expérimentation, la puissance absorbée par le plasma (pression de 200 mtorrs) a varié de 20 à 150 Watts. On déduit que l'auto-polarisation est proportionnelle à la puissance; cela ne concorde pas avec la relation 3.2.

En augmentant la puissance, on augmente la concentration d'espèces réactives (électrons libres entre autres) ce qui produira un courant électronique plus élevé et la tension d'auto-polarisation variera dans le même sens.

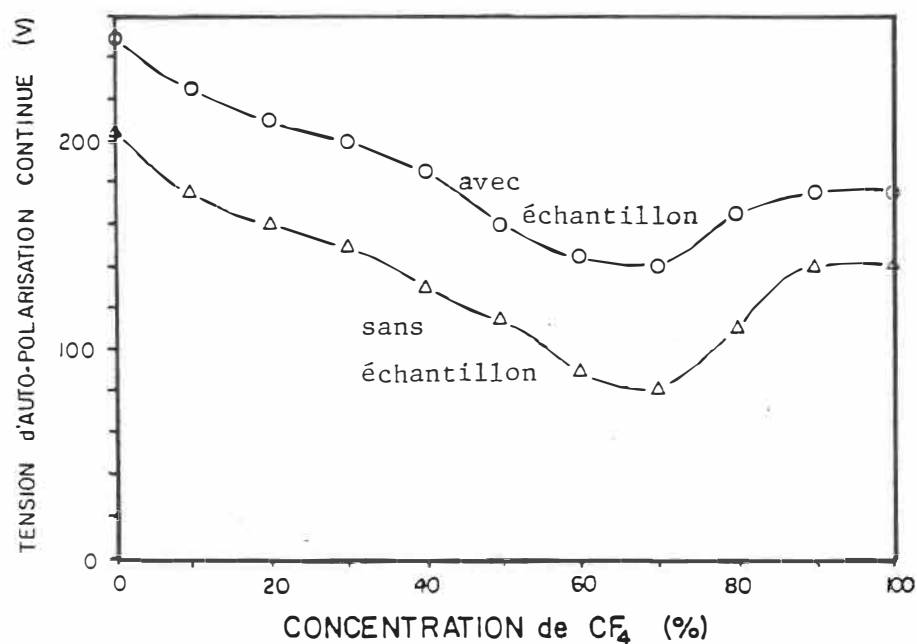


Figure 3.18 Tension d'auto-polarisation V_a en fonction de la concentration de CF_4 . ($P = 100$ W, $p = 200$ mtorrs).

Lorsque la concentration de CF_4 change, l'auto-polarisation varie comme montré à la figure 3.18. Avec ou sans échantillons de polyimide,

la variation de l'auto-polarisation est comparable. La différence entre les deux courbes n'est pas relié au phénomène de gravure, elle est due à la différence d'aire, de surface métallique exposée de l'électrode activée. Dans les deux cas, on observe un minimum de l'auto-polarisation pour 70% de CF_4 .

L'ajout de CF_4 à un plasma d' O_2 affecte la production d'atomes d'oxygène et d'ions, ainsi que la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) [65]. Walkup et al.[52] ont aussi observé que l'ajout de CF_4 abaissait la tension d'auto-polarisation. Egitto et al. [39] ont observé une courbe d'allure similaire pour la tension pic-à-pic appliquée à l'électrode activée en fonction de la concentration de CF_4 . Ils obtiennent un minimum pour 70% de CF_4 . Ils suggèrent que cette diminution de tension est la conséquence d'une augmentation de la densité d'électrons libres dans le plasma. Cependant, selon les observations de Kushner [65], la densité d'électrons augmente aussi dans le régime riche en CF_4 ; alors que la tension d'auto-polarisation et la tension pic-à-pic appliquée à l'électrode augmentent aussi. Il est probable que la diminution de la tension d'auto-polarisation soit le résultat d'une augmentation importante de la concentration d'ions O_2^+ lorsqu'on ajoute du CF_4 , ce qui augmente la conductivité du plasma.

En sachant que l'énergie d'ionisation par impact électronique pour le CF_4 et l' O_2 est 15.4 et 12.2 eV [66] (il est plus facile d'ioniser de l'oxygène que du CF_4); on peut en déduire que la conductivité du plasma d' O_2 est supérieure à celui du CF_4 , ce qui permet de prévoir

selon Catherine[64] que $V_a\text{CF}_4 < V_a\text{O}_2$. Les résultats de la figure 3.8 s'accordent avec ce raisonnement. Le comportement observé pour V_a en fonction de $[\text{CF}_4]$ est probablement lié à l'influence de plusieurs facteurs interreliés telles que la densité des ions, l'énergie et la densité des électrons lesquelles varient selon la nature du mélange gazeux.

Chapitre 4 - DISCUSSION

4.1 La gravure par plasma micro-onde : effet de la température et de la concentration de CF_4

4.1.1 Effet de la température

Dans le cas du polyimide (Kapton "H"), par exemple, l'énergie d'activation de 0.21 eV s'accorde avec les résultats de Paraszczak et al.[46], lesquels ont trouvé que l'énergie d'activation augmentait de 0.05 eV pour un plasma d' O_2 pur à 0.27 eV pour un plasma d' O_2/CF_4 avec 20 % de CF_4 . Pour une gravure "downstream" du même polymère dans un plasma ($\text{O}_2/\text{Ar}/\text{CF}_4$) ($[\text{CF}_4]$: 20%) généré par micro-onde, Vukanovic et al. [42] ont trouvé une énergie d'activation de 0.14 eV.

Etant donné que l'énergie d'activation E_a varie selon la composition du gaz, il est difficile de comparer les énergies d'activation du tableau 3.1, lesquelles sont évaluées dans différentes conditions optimales de gravure. Néanmoins, en assumant ces polymères comme linéaire, il est possible de discerner une corrélation grossière entre les valeurs d'énergie d'activation et le type d'atomes présents dans la chaîne du polymère : les polymères contenant des atomes d'azote (Kapton, Nylon) ont des énergies d'activation plus élevées que ceux contenant seulement de l'oxygène (bien sûr, en plus du carbone et de l'hydrogène) (Mylar, Lexan).

De plus, il semble exister une corrélation entre un taux de gravure élevé et une faible énergie d'activation pour le cas du Lexan. Sa susceptibilité particulière à la gravure par plasma est possiblement due à la présence de groupes carbonyles lesquels peuvent aisément réagir avec l'oxygène atomique de façon à briser la chaîne. Finalement, l'exceptionnelle faible énergie d'activation E_a de l'époxy peut provenir de la présence de brome Br dans le polymère (tableau 2.1), lequel lorsqu'il se volatilise peut jouer un rôle de catalyseur similaire à celui du fluor dans le procédé de gravure. Ce rôle catalytique a été suggéré par Taylor et Wolf [25] dans les polymères contenant des halogènes particulièrement pour le F et le Cl.

4.1.2 Effet de la concentration de CF_4 sur le taux de gravure

Nos courbes G vs $[CF_4]$ ont toutes une allure semblable. Le taux de gravure avec oxygène pur est relativement faible comparé à G_{opt} . Lors de l'ajout du CF_4 , le taux de gravure augmente abruptement dû à une augmentation de l'oxygène atomique et au rôle joué par les atomes de fluor dans le mécanisme de gravure (arrachement de H, addition aux groupes phényles). A une certaine valeur de concentration de CF_4 , $[CF_4]_{opt}$, le taux de gravure commence à décroître car la surface devient fluorinée et les atomes de fluor occupent les sites réactifs à la surface du polymère, empêchant ainsi l'attaque des atomes d'oxygène.

Ces résultats s'accordent bien à ceux d'Egitto et al.[47], ils ont observé l'augmentation de la concentration des atomes d'oxygène et de fluor ainsi qu'une $[CF_4]_{opt}$ à 22%, tels qu'illustrés aux figures 4.1 a) et b).

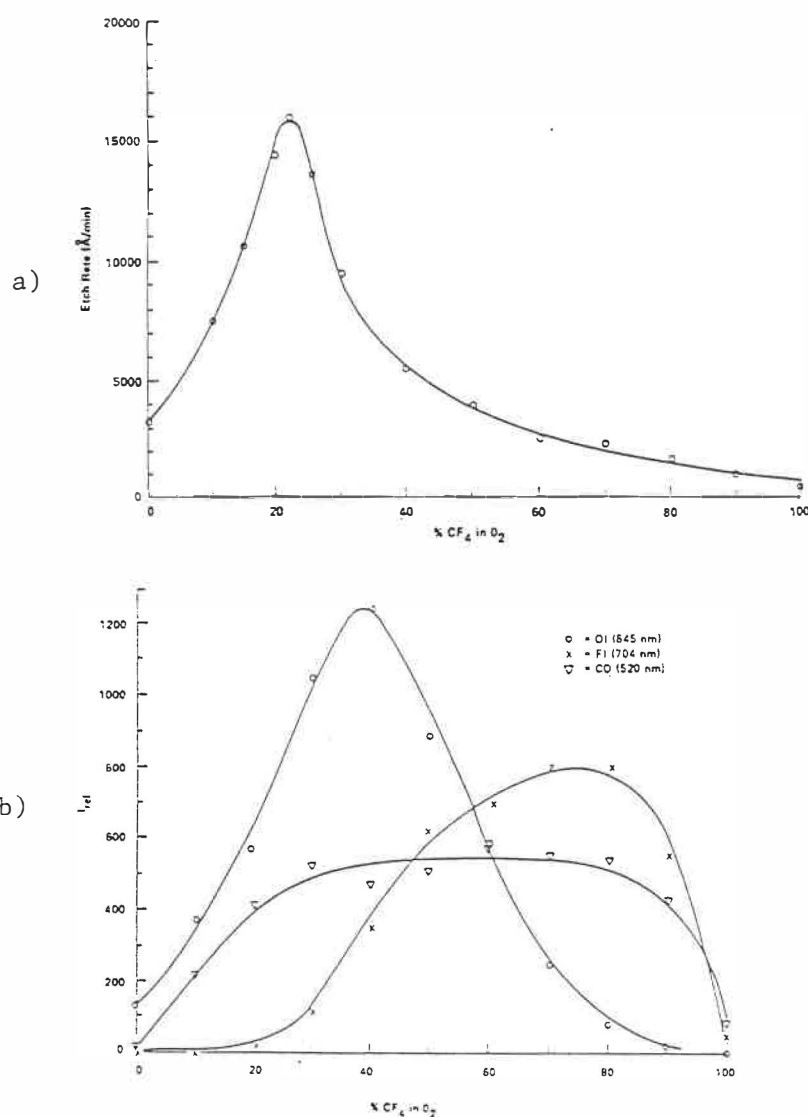


Figure 4.1 Résultats de mesure réalisées par Egitto et al.[47]; a) taux de gravure du polyimide en fonction de la concentration de CF_4 b) Intensités relatives des lignes des spectres d'émission du OI 845nm, FI 704nm et l'extrémité de la bande moléculaire CO 520nm, pendant la gravure du polyimide. Conditions de gravure : plasma r-f, $p = 350$ mtorrs, débit = 70 sccm.

4.2 Comparaison des taux de gravure par plasma radio-fréquentiel versus micro-onde

La figure 4.2 représente G pour le polyimide dans un plasma radio-fréquence (Δ) (mode "électrode à la masse") (tiré de fig. 3.12) et micro-onde (+) en fonction de la pression. Afin de pouvoir comparer ces deux cas, les autres paramètres sont constants et nominalement les mêmes : débit (70sccm), concentration de CF_4 : $[CF_4]_{opt}$ r-f, puissance absorbée : 100 Watts. Une autre courbe (O) correspondant à un plasma micro-onde de 350 W ($[CF_4]_{opt}$) y a été ajoutée.

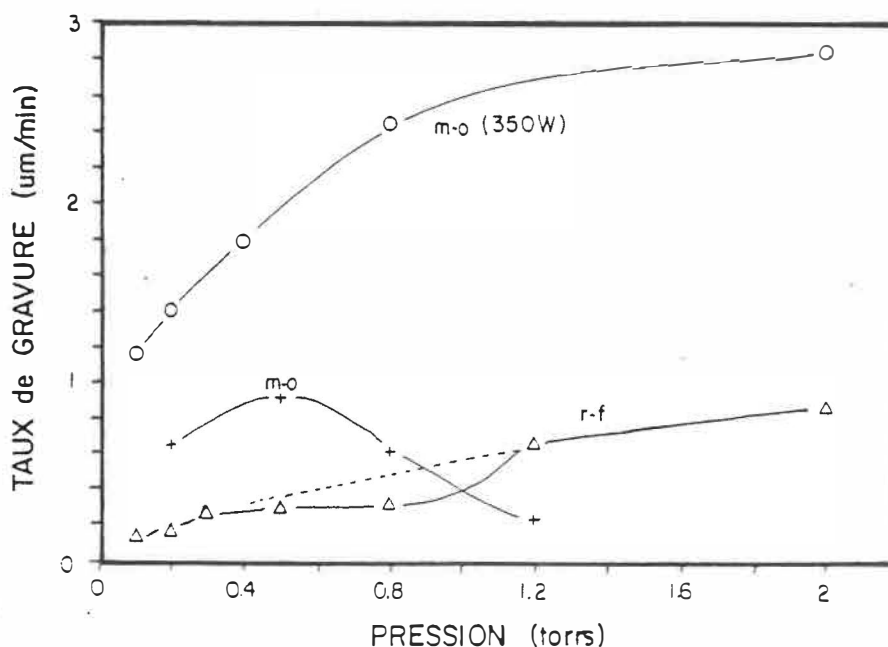


Figure 4.2 comparaison rf-mo

Le plasma généré par radio-fréquence et le plasma généré par micro-onde comportent plusieurs différences. Le plasma radio-fréquence est couplé capacitivement au réacteur, tandis que l'énergie micro-onde est transmise au réacteur grâce à une structure d'onde lente. La position du plasma (émission dans le visible) dans le réacteur et le volume qu'il occupe (densité de puissance) dépendent du type de plasma.

Néanmoins, nous avons tenté de comparer sommairement le taux de gravure optimale du polyimide dans un plasma radio-fréquence (mode : "électrode à la masse") par rapport à un plasma micro-onde. La courbe correspondant au plasma r-f est assez linéaire sauf dans la bande de pressions de 400-1000 mtorrs où l'on peut voir un affaissement (sous la ligne tiretée). Celui-ci peut être attribué à la présence d'un second maximum (figure 3.12) lequel diminue le taux de gravure optimale. Pour le cas du plasma micro-onde (100 W), on observe un maximum pour une pression de 500 mtorrs.

Lorsque l'on veut comparer les deux types de plasma, on doit tenir compte de la position du plasma par rapport à l'échantillon de polyimide et du volume qu'occupe le plasma dans le réacteur. A basse pression (100-500 mtorrs), les deux types de plasma diffusent et occupent à peu près la même position et le même volume (même densité de puissance). Lorsque la pression est plus élevée (800 mtorrs et plus), les deux types de plasma se distribuent différemment. Le plasma micro-onde se concentre devant l'applicateur micro-onde sans "contact" avec l'échantillon, tandis que le plasma radio-fréquence se confine cylin-

driquement entre l'électrode activée et l'électrode à la masse en "contact" avec l'échantillon. Cette distribution différente est probablement la cause de la diminution du taux de gravure par plasma micro-onde à haute pression puisque les espèces réactives produites par le plasma peuvent moins facilement rejoindre la surface du polymère.

Dans la région la plus propice à une comparaison, celle des pressions de 100 mtorrs à 500 mtorrs, on observe un rapport du taux de gravure optimale par plasma micro-onde sur celui du plasma r-f :

$$\frac{G_{\text{opt m-o}}}{G_{\text{opt r-f}}} \approx 3.$$

Dans le haut de la figure 4.2, on voit une courbe du taux de gravure du polyimide par plasma micro-onde de 350 W ($[\text{CF}_4]_{\text{opt}}$) qui semble tout au moins saturer à haute pression. On peut donc déduire qu'une puissance micro-onde élevée retarde la saturation ou la diminution du taux de gravure lorsque la pression augmente. Car, à haute pression, un plasma micro-onde de puissance élevée occupe un volume plus grand et une position plus proche de l'échantillon qu'un plasma de faible puissance.

Le rapport des taux de gravure est conforme aux prévisions de Wertheimer et Moisan [7] (section 1.1.2) basées sur les FDEE. Ils prévoient qu'un plasma micro-onde est caractérisé par une plus grande densité d'électrons énergétiques qu'un plasma radio-fréquence, et ce sont principalement ces électrons qui sont responsables des phénomènes (tels que la dissociation) liés à la production des espèces réactives.

4.3 Variation du $[CF_4]_{opt}$ selon différents paramètres

4.3.1 Influence de la nature du polymère

Nous avons pu constater que G varie considérablement avec la concentration de CF_4 dans le plasma O_2/CF_4 . A la section 3.2, nous avons vu qu'il existe une concentration de CF_4 "optimale" (un taux de gravure maximum) désignée $[CF_4]_{opt}$, dont la valeur dépend du polymère particulier sous étude.

La figure 4.3 illustre l'influence du degré d'insaturation du polymère gravé (exprimée en termes du nombre de liaisons $C=C$ divisé par la masse du mer) sur la valeur de $[CF_4]_{opt}$. Ce graphique est le résultat d'un grand nombre de mesures effectuées sur neuf polymères différents. Les symboles carrés et ronds se rapportent respectivement à la gravure par plasma radio-fréquence et micro-onde. Les symboles pleins correspondent à nos propres mesures, tandis que les symboles vides proviennent d'autres laboratoires [4,39,45,47]. Les neuf polymères en question sont le (1) polyimide, (2) polycarbonate, (3) polyéthylène téréphthalate, (4) époxy, (5) polyamide, (6) polyisoprène, (7) polyméthacrylate de méthyle, (8) polyéthylène et (9) polystyrène. Rappelons le résultat (section 3.2.4) $[CF_4]_{opt} \simeq 20 \%$ pour le polyimide en plasma micro-onde; ceci aura l'effet d'amener les symboles ronds pleins désignés "1" et "2" en quasi-coïncidence.

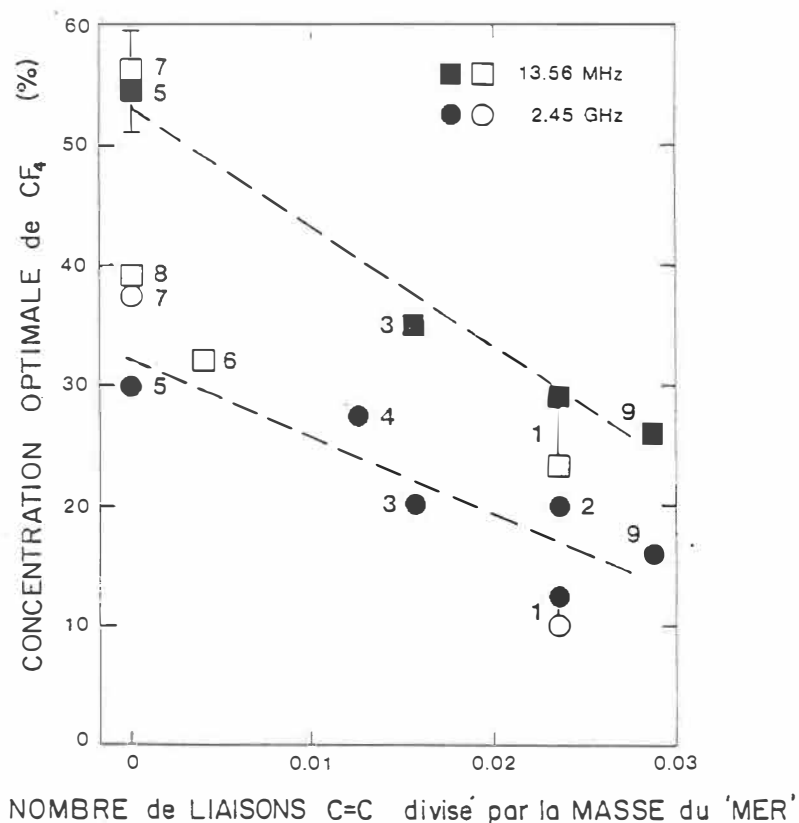


Figure 4.3 Influence du degré d'insaturation sur le $[CF_4]_{opt}$ pour deux fréquences d'excitation différentes .

La figure 4.3 permet de constater que le nombre de liaisons C=C du polymère influence la concentration optimale de CF_4 . Les différences entre les courbes provenant de la gravure par micro-onde (●) et par radio-fréquence (■) peuvent être attribuées à des différences au niveau de la FDEE, ou bien à la différence de puissance absorbée, comme on le verra plus tard.

Cette corrélation entre le $[CF_4]_{opt}$ et la concentration de liens C=C est grossière, nous n'avons pas fait de distinctions entre les doubles liaisons isolées de carbone et l'aromaticité de la structure. Un

modèle représentant mieux le degré d'insaturation serait plus adéquat.

Cain et al.[45] ont récemment proposé un modèle basé sur la théorie des orbitales moléculaires expliquant pourquoi le $[\text{CF}_4]_{\text{opt}}$ varie selon la structure du polymère. Ce modèle prédit une diminution du $[\text{CF}_4]_{\text{opt}}$ pour une augmentation du degré d'insaturation de la structure du polymère. En s'appuyant à cette théorie, les polymères saturés ont une large bande d'énergie interdite entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée et l'orbitale moléculaire inoccupée la moins élevée; et cette bande d'énergie interdite diminue avec une augmentation du degré d'insaturation.

Cette bande d'énergie interdite influence fortement l'affinité de surface du polymère, c-à-d la probabilité de trouver certaines espèces actives telles que les atomes de fluor dans une "région active" : quelques angstroms de la surface du polymère. Quand la bande d'énergie interdite est large (polymères saturés), les atomes de fluor ont moins de facilité à approcher la surface. Comme conséquence, le fluor atomique doit être présent en forte concentration dans le gaz du plasma de façon à pénétrer suffisamment la région active. Dans le cas des polymères insaturés, la bande d'énergie interdite est plus petite et moins d'atomes de fluor sont requis.

Les résultats expérimentaux de la figure 4.3 s'accordent bien avec ce modèle.

4.3.2 Influence de la pression

La figure 4.4 ci-dessous est basée sur les résultats dans les figures 3.10, 3.12 et 3.13 précédentes; elle démontre l'influence de la pression sur $[CF_4]_{opt}$ pour le cas du polyimide. Le symbole (O) se rapporte à la gravure par micro-onde alors que les symboles (Δ) et (+) désignent respectivement les modes "électrode à la masse" et "électrode activée" de la gravure r-f.

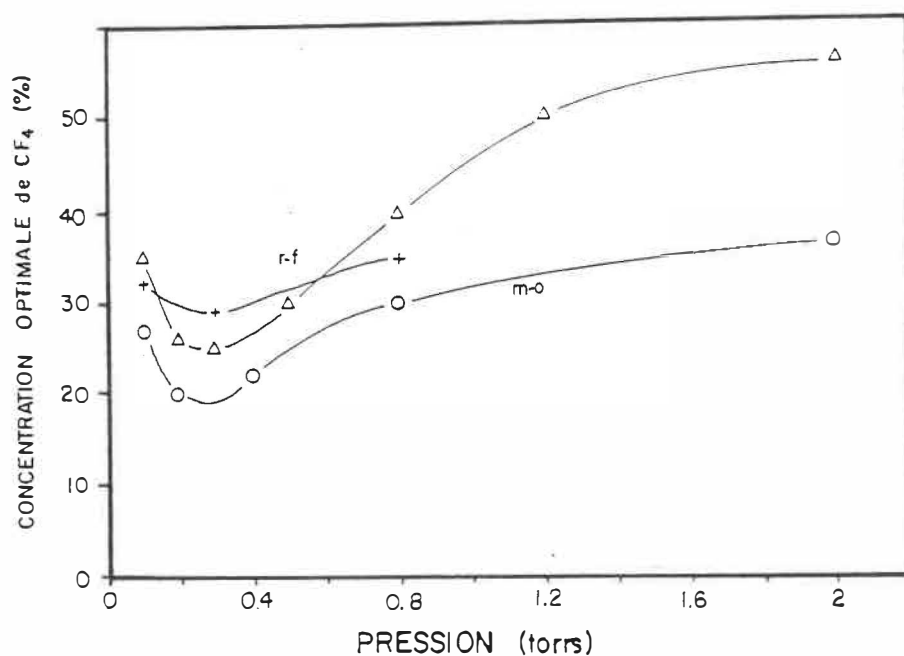


Figure 4.4 Effet de la pression sur $[CF_4]_{opt}$ du polyimide selon trois modes de gravure différents : (O) m-o, (Δ) r-f mode "électrode à la masse" et (+) r-f mode "électrode activée".

Dans tous les cas on note un minimum en $[CF_4]_{opt}$ pour une pression d'environ 300 mtorrs, suivie d'une nette remontée avec pression croissante.

Le fait que les trois types de gravure ont le même minimum semble indiquer que la variation du $[CF_4]_{opt}$ selon la pression soit relié au mécanisme de gravure ou à la chimie dans le plasma. On peut supposer que le rapport des concentrations (ce qui sous-tend les phénomènes de production et de recombinaison) des atomes d'oxygène sur les atomes de fluor ($[O]/[F]$) est plus faible pour une pression de 300 mtorrs. Un changement de la fonction de distribution en énergie des électrons dû à la pression peut en être une cause. On peut aussi imaginer que le temps de résidence des atomes de fluor est optimisé pour la gravure du polyimide dans le cas d'un débit de 70 sccm avec une pression de 300 mtorrs.

4.3.3 Influence de la puissance absorbée

$[CF_4]_{opt}$ semble aussi être fonction de la puissance absorbée, tel qu'illustré à la figure 4.5, pour le cas de trois puissances micro-ondes. Cependant, cette relation semble être assez complexe.

Egitto et al.[40] ont montré que pour un polymère spécifique correspond un rapport $[O]/[F]$ spécifique pour lequel le taux de gravure est maximal. Ils ont aussi observé que dans un plasma radio-fréquence, le rapport d'intensité d'émission de l'oxygène sur le fluor dépendait de la puissance absorbée par le plasma, tel que présenté à la figure 4.6. A cette figure provenant de l'article d'Egitto et al.[40], nous avons superposé des valeurs de $[CF_4]_{opt}$ selon la puissance absorbée par

un plasma micro-onde provenant de la figure 4.5.

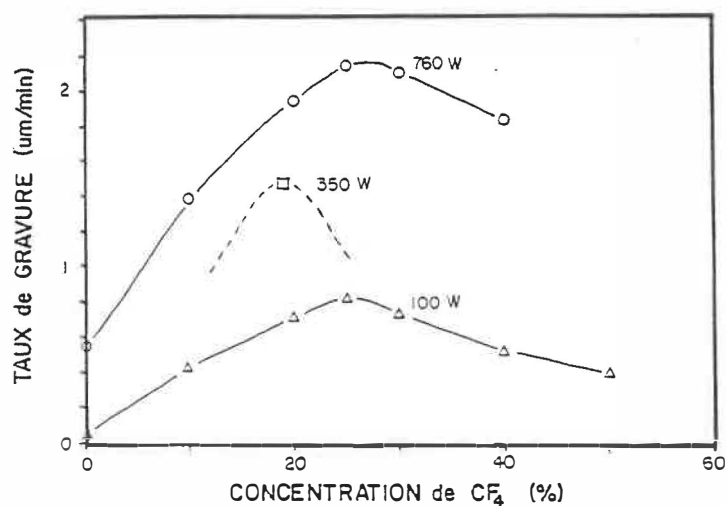


Figure 4.5 Taux de gravure du polyimide par plasma micro-onde en fonction de la concentration de CF_4 pour trois valeurs de puissance absorbée. La courbe pour 350 W est approximée à partir de la figure 3.10. pression = 300 mtorrs.

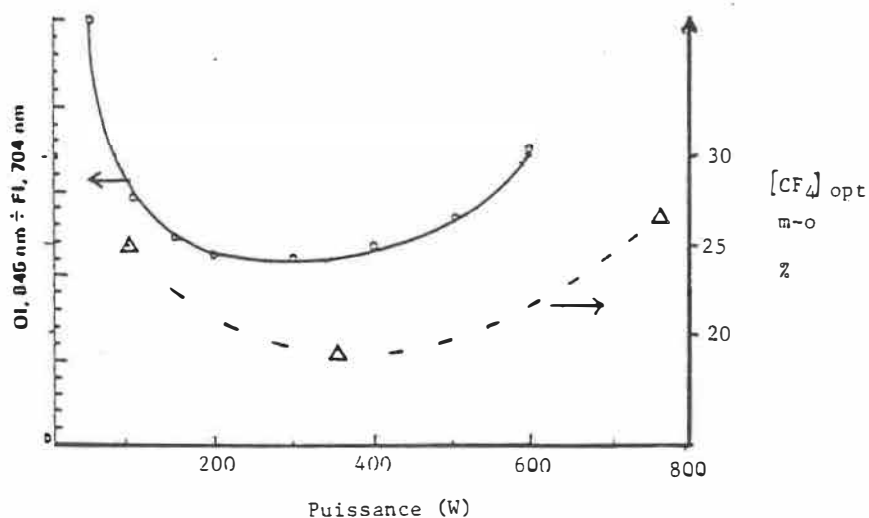


Figure 4.6 Rapport des intensités des lignes des spectres d'émission (OI/FI) en fonction de la puissance r-f [40]; concentration optimale de CF_4 en fonction de la puissance m-o.

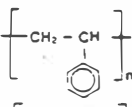
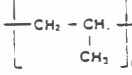
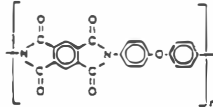
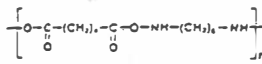
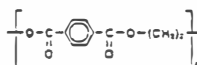
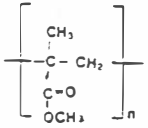
Nos résultats sont en accord qualitatif avec leurs observations, même s'il ne s'agit pas de la même fréquence d'excitation. Cette influence de la puissance peut être liée à un changement de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE).

Cette variation de $[CF_4]_{opt}$ selon la puissance nous permet d'expliquer la différence de $[CF_4]_{opt}$ observé à la figure 4.3 et 4.4 entre une gravure par plasma micro-onde et une gravure par plasma radio-fréquence. Car la gravure par plasma micro-onde était normalement réalisée avec une puissance absorbée de 350 W approximativement tandis que la gravure par plasma radio-fréquence était avec 100 W.

4.4 Gravure de polymères par plasma micro-onde de CF_4 pur

Dans le but d'éclaircir le rôle de l'oxygène et celui des groupes phényles (aromaticité) contenus dans le polymère, nous avons gravé sept différents polymères dans un plasma micro-onde de CF_4 pur (conditions $P = 220$ W, $p = 300$ mtorrs). Le tableau 4.1 regroupe les noms des polymères, leur structure, la vitesse de gravure obtenue ainsi que le nombre d'atomes d'oxygène dans le polymère divisé par la masse du mer.

Tableau 4.1 Gravure de polymères par plasma micro-onde de CF₄

POLYMERE	STRUCTURE	Nb. d'atomes oxygène masse du mer	G (μm/min)
Polystyrène		0	0.024
Polypropylène		0	0.085
Polyimide		0.0128	0.10
Nylon		0.0155	0.120
Mylar		0.0220	0.145
PMMA		0.020	0.215
Polyacétale		0.033	1.35

De ce tableau, il apparaît deux facteurs influençant la stabilité : la présence d'oxygène et la présence de groupements phényles (anneaux de benzène) dans la structure du polymère. Les polymères contenant des atomes d'oxygène dans leur structure sont plus facilement gravés que ceux n'en contenant pas. On peut supposer que l'oxygène après avoir été arraché au polymère, prenne part au mécanisme de gravure. C'est en quelque sorte, la contrepartie de l'effet catalytique (suggéré par Taylor et Wolf [25]) du fluor contenu dans le polymère lorsque celui-ci est exposé à un plasma d'oxygène.

Les polymères aromatiques sont reconnus pour être difficile à graver dans un plasma d'oxygène. C'est le cas aussi dans un plasma de CF_4 , la comparaison du taux de gravure du polystyrène et du polypropylène en est un bon exemple.

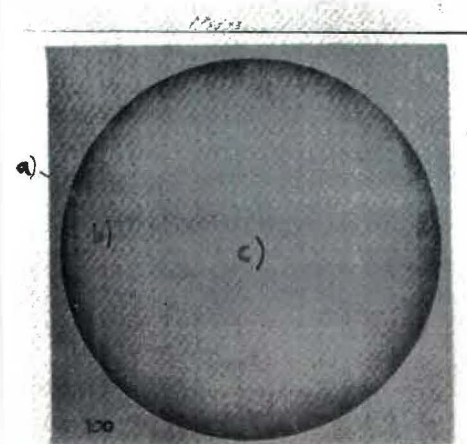
Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Pederson [35] sur cinq polymères dans un plasma radio-fréquence de CF_4 . Cependant, il n'avait pas mis en évidence ces deux facteurs influençant la stabilité.

4.5 Etude de l'état de la surface après gravure

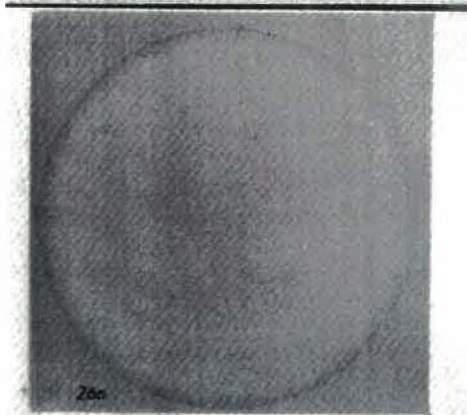
La figure 4.7 montre des images photographiques en lumière transmise de 3 échantillons de polyimide gravé par plasma radio-fréquentiel d'oxygène pur (mode : "électrode activée") à trois pressions différentes (100, 200 et 300 mtorrs). La dimension de ces photos est réduite, le diamètre réel du cercle de gravure étant 9.1 cm. L'opacité apparente près du bord du cercle de gravure (observée surtout à basse pression) est due à une diffusion accrue de la lumière dans cette région.

Les figures 4.8 a), b) et c) montrent certaines parties de l'échantillon gravé à 100 mtorrs (fig. 4.7 a)); images réalisées par microscopie électronique par balayage (MEB). Les parties correspondantes sont indiquées sur la figure 4.7 a).

pression =
100 mtorrs



pression =
200 mtorrs



pression =
300 mtorrs

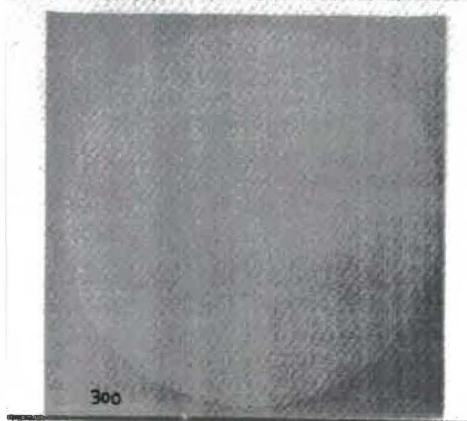


Figure 4.7 Photos de la surface de trois échantillons (dimension quelque peu réduite) de polyimide gravé par plasma r-f d'oxygène pur (mode : "électrode activée") à trois pressions différentes.

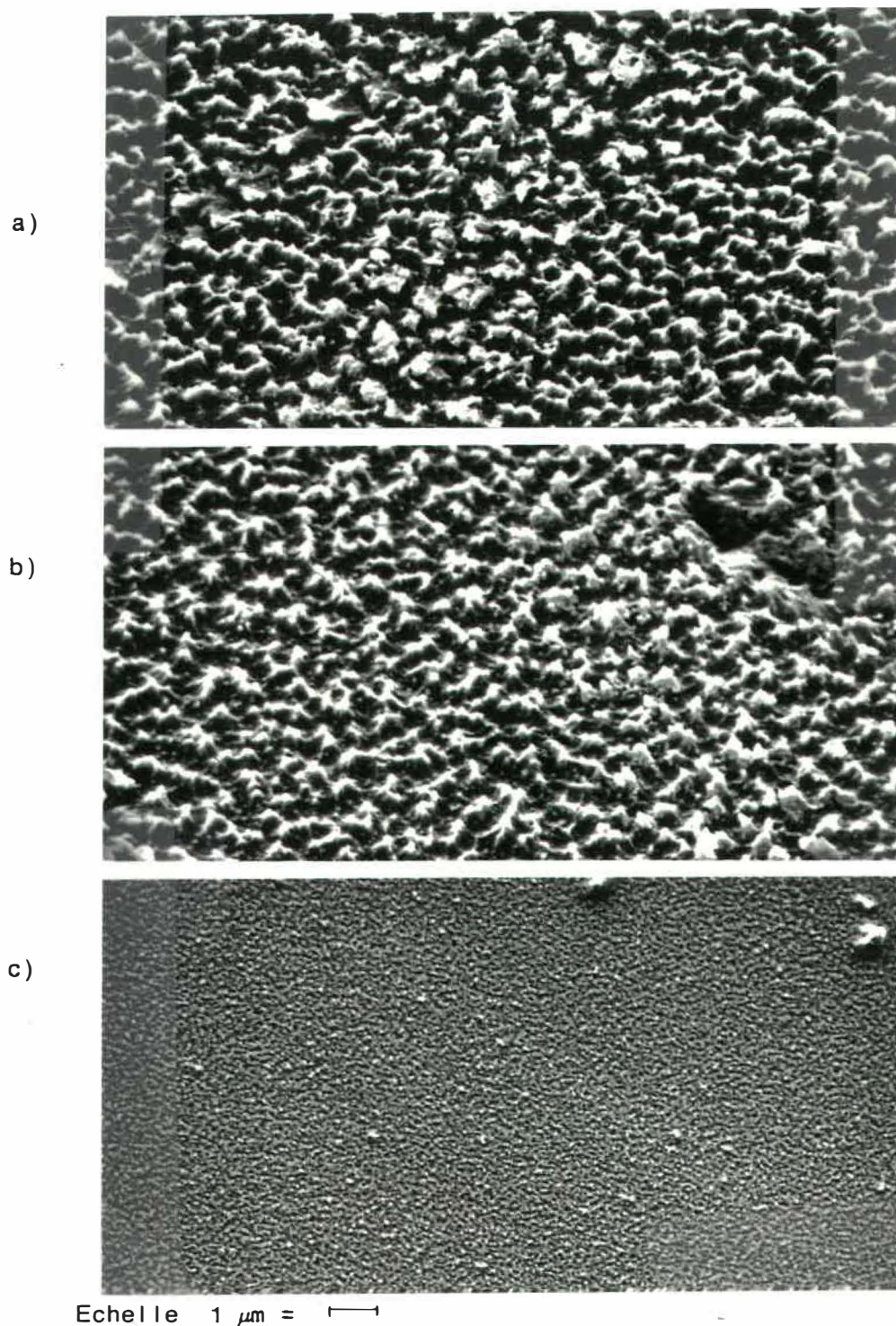


Figure 4.8 Photos (MEB) d'une surface de polyimide gravé par plasma O_2 r-f mode : électrode activée. $p = 100$ mtorrs, a) près du bord, b) à 1 cm du bord et c) au centre du cercle de gravure.

L'opacité que l'on observe à la figure 4.7 est attribuée à une rugosité de la surface (fig. 4.8) expliquée plus bas. Le cercle de gravure correspond à l'ouverture du cadre (9.1 cm de diamètre). On voit que la surface exposée est plus claire que la surface non-exposée au plasma, en raison de sa plus faible épaisseur.

Les photos (MEB) de la figure 4.8 confirment cette rugosité de la surface sur l'échantillon 4.7 a). Les photos 4.8 a), b) et c) représentent la surface gravée de polyimide a) près du bord du cercle de gravure b) à 1 cm du bord et c) au centre de la surface exposée. L'opacité et la rugosité près du bord est probablement liée au champ électrique plus intense près du cadre métallique. Ce champ électrique (provenant de l'auto-polarisation continue) est responsable du bombardement ionique et par conséquent, de la rugosité de la surface gravée. La distance pic-vallée de la photo 4.8a) est plus grande que celle de la photo b).

Par observation visuelle des échantillons traités, on déduit que la rugosité de la surface gravée est peu importante pour les cas de la gravure par plasma micro-onde et r-f mode : électrode à la masse par rapport à la gravure r-f mode : électrode activée. Lorsqu'on grave dans ce mode, une pression faible de gaz favorise le phénomène d'auto-polarisation (et le bombardement ionique) et l'on observe une surface plus rugueuse qu'avec une pression élevée.

Ces résultats sont en accord avec ceux récemment obtenus par Whang et al.[67]. Ils ont observé le même type de rugosité à la surface de polyéthylène téréphtalate soumis à un bombardement d'ions d'oxygène. Ils n'ont pas observé de rugosité dans le cas d'un bombardement d'ions d'argon (gaz non réactif). Ceci laisse supposer que la rugosité que nous avons observée est le résultat d'une addition d'un phénomène physique (bombardement des ions O_2^+) et d'un phénomène chimique (attaque des atomes d'oxygène).

La figure 4.9 illustre trois spectres XPS (au niveau de l'énergie de liaison de l'orbitale électronique 1s du carbone) d'échantillons de polyimide, dont les conditions de traitement de la surface sont énumérées au bas de la figure. Le tableau 4.2 représente le résultat de calcul de composition atomique à la surface de polyimide, de nylon et de polystyrène. On y trouve le pourcentage de fluor à la surface de chacun de ces polymères après avoir été exposés à un plasma ayant une concentration en CF_4 correspondant à $[CF_4]_{opt}$.

Les mesures XPS, que nous avons réalisées, ne sont pas exhaustives. Les spectres de la figure 4.9 illustrent les différentes liaisons chimiques avec le carbone présent à la surface du polyimide. Une échelle placée sous ces spectres montre la position approximative des différents types de liaisons susceptibles de se trouver sur le polyimide. On estime qu'il existe un déplacement d'environ 3 eV de l'énergie de liaison dû à l'effet de charge induit par les photo-électrons.

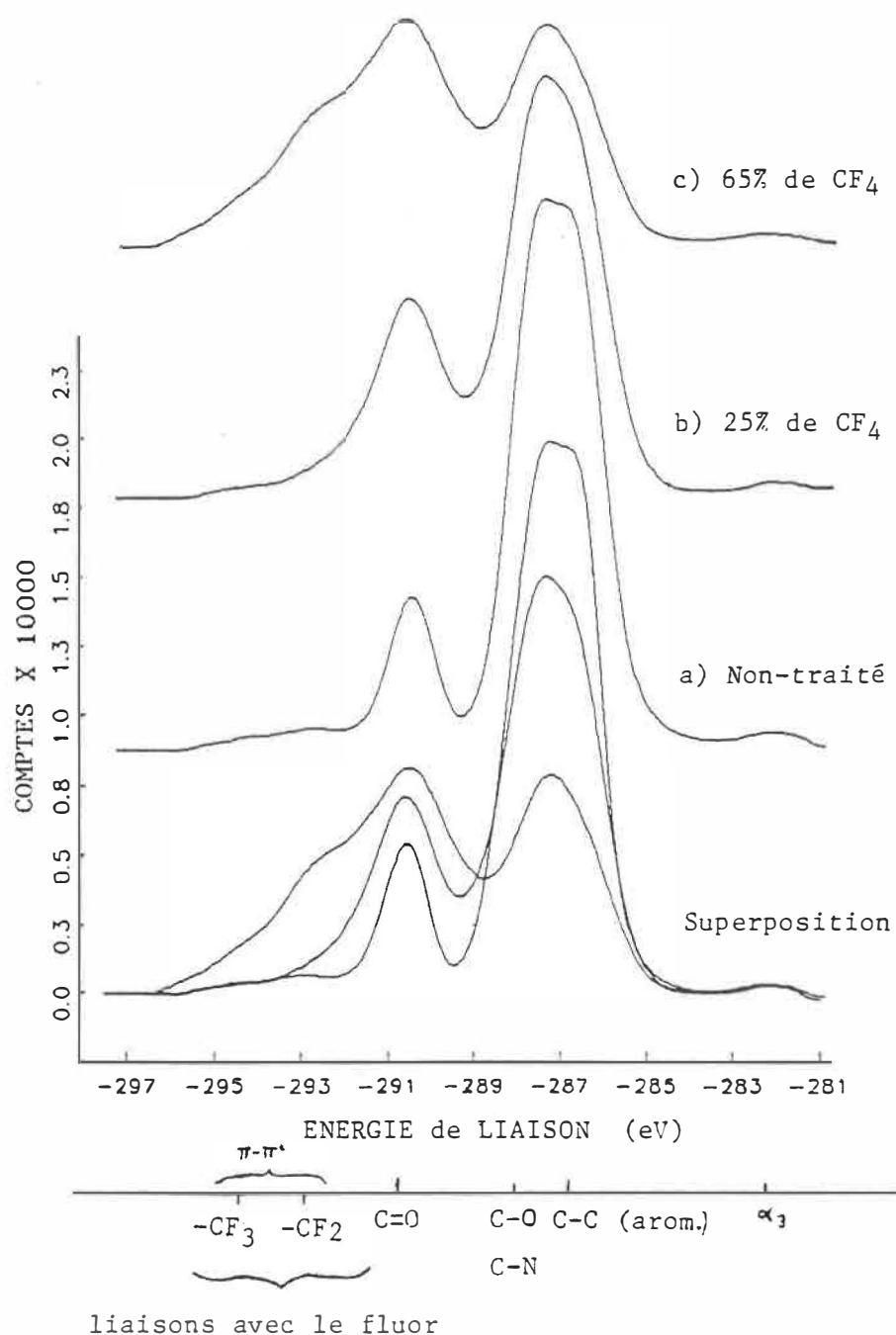


Figure 4.9 Spectres de carbone 1s de polyimide. a) non-traité, b) exposé à un plasma r-f, O_2/CF_4 (25% CF_4), 300 mtorrs, 10 min., c) même qu'en b) sauf 65% CF_4 .

Tableau 4.2 Fluorination de la surface de polymères exposés à un plasma ayant une concentration optimale de CF_4 .

Polymère	degré d'insaturation	$[\text{CF}_4]_{\text{opt}}$	Fluorination (%)
Nylon	0	54%	0.9
Polyimide	0.024	30%	2.7
Polystyrène	0.029	26%	3.6

Conditions du traitement : plasma r-f, mode "électrode activée",
 $P = 100 \text{ W}$, $p = 300 \text{ mtorrs}$, 10 min.

Nous n'avons pas déconvolué les différents spectres. Néanmoins, en connaissant la structure du polyimide et la position en énergie de certaines liaisons chimiques, il nous est possible de déduire les modifications induites en surface par un plasma O_2/CF_4 .

Le polyimide non-traité présente un spectre correspondant aux principales positions qu'occupe les atomes de carbone (caractérisées par certaines liaisons chimiques C-C (aromatique), C-O, C-N et C=O). Sur ce spectre, on remarque une certaine "bosse" à haute énergie de liaison qu'on attribue à un pic satellite "shake-up $\pi-\pi^*$ " provenant du caractère aromatique du polyimide. Sur ces trois spectres, on note également un pic satellite α_3 (à 8 eV du pic associé) à faible énergie, caractéristique de la source MgK_α .

L'exposition du polyimide à un plasma comprenant 25% de CF_4 permet d'observer une augmentation du rapport des intensités des pics C=O/C-C et l'apparition de carbones liés avec le fluor. L'échantillon soumis à

un plasma de 65% comprend moins de liaisons C-C (aromatique) et plus de liaisons de type CF_2 et CF_3 . On assiste donc à une fluorination de la surface. Des observations semblables ont été publiées par certains groupes de chercheurs [37,39,48].

Lors de la gravure de polyimide, nous avons placé une feuille d'aluminium près du support à échantillons. Des mesures XPS de la surface de cette feuille ont permis d'observer un dépôt ayant une composition atomique de $\text{C}_{11\%}$ $\text{N}_{3\%}$ $\text{O}_{17\%}$ $\text{F}_{69\%}$ H_y . Ce qui veut dire qu'en gravant, nous observons aussi la déposition d'un composé hautement fluoriné. Kogoma et Turban [37] ont observé un dépôt ayant une composition semblable lors de la gravure de polyimide; ils suggèrent que ce dépôt provient de la pulvérisation de fragments non-saturés du polyimide.

Cain et al.[45] ont proposé un modèle concernant l'influence du degré d'insaturation du polymère sur le rôle du fluor lors de la gravure. Ce modèle prédit qu'avec un plasma ayant une concentration optimale de CF_4 , le polymère ayant un haut degré d'insaturation aura plus de fluor à sa surface. Les résultats présentés au tableau 4.2 s'accordent bien avec ce modèle. Ces résultats suggèrent que la gravure des polymères aromatiques implique une réaction d'addition des atomes de fluor aux anneaux de benzène, pour les affaiblir et faciliter l'attaque subséquente d'atomes d'oxygène. Pour les polymères saturés (sans double liaison $\text{C}=\text{C}$ nécessitant une cassure par addition de F) tel que le nylon, leur surface est presque exempte de fluor.

CHAPITRE 5 - CONCLUSION

Le but de ce travail était d'étudier la gravure de polymères par plasma d' O_2/CF_4 . Dans ce but, nous avons réalisé plusieurs types de mesure.

Nous avons observé que le mécanisme de rotation-translation du support à échantillon était très efficace pour augmenter l'uniformité de la gravure. Par expérimentation, nous avons confirmé que le taux de gravure varie selon la température et la concentration de CF_4 du mélange O_2/CF_4 . Les conditions expérimentales et taux de gravure optimaux ($\approx 3 \mu m/min$) que nous avons obtenus sont comparables à ceux provenant d'autres chercheurs [24,37,38-44,46].

La gravure par plasma radio-fréquentiel comprend plusieurs modes, nous les avons étudiés et comparés. A partir de ce type de plasma, nous avons observé le phénomène d'auto-polarisation continue ainsi qu'une de ses conséquences : le bombardement ionique. Dans une certaine bande de pression, nous avons mis en évidence la présence inusitée d'un $[CF_4]_{opt}$ à 65%. Grâce à des mesures réalisées dans des conditions comparables, nous avons déduit que le taux de gravure par plasma micro-onde est environ 3 fois plus grand que celui obtenu par radio-fréquence; ce qui est conforme aux prévisions de Wertheimer et Moisan [7] basées sur la fonction de distribution en énergie des élec-

trons.

Nous avons observé que la concentration optimale de CF_4 varie selon le degré d'insaturation du polymère, ce qui confirme un modèle développé, par la suite, par Cain et al.[45]. Nos expérimentations ont démontré un minimum pour le $[\text{CF}_4]_{\text{opt}}$ avec une pression de 300 mtorrs.

Nous avons aussi gravé des polymères dans un plasma de CF_4 ; pour s'apercevoir que la présence d'oxygène et la présence de groupements phényles dans la structure du polymère affecte la stabilité de celui-ci face au plasma de CF_4 .

La microscopie électronique a permis de voir l'effet du bombardement ionique sur la surface du polymère : la rugosité. Les mesures XPS ont démontré la présence d'un dépôt fluoriné et une fluorination de la surface du polymère. En utilisant des polymères ayant des degrés d'insaturation différents; nous avons corroboré l'hypothèse qui stipule que la gravure de polymères insaturés implique l'addition d'atomes de fluor aux groupements phényles afin de les affaiblir et de faciliter l'attaque subséquente des atomes d'oxygène, tel que suggéré par Cain et al.[45].

Bibliographie

- [1] THORNTON, J.A., "Diagnostic Methods for sputtering plasmas", J. Vac. Sci. Technol., 15, 188-192 (1978).
- [2] KAY, E.; COBURN, J. et DILKS, A., "Plasma Chemistry of Fluorocarbons as Related to Plasma Etching and Plasma Polymerization" dans "Topics in Current Chemistry", 94, Springer-Verlag, New York (1980).
- [3] BELL, A.T., "An Introduction to Plasma Processing", Solid State Technol., 21, 89-94 (1978).
- [4] HEIDENREICH, J.E.; PARASZCZAK, J.R.; MOISAN, M. et SAUVE, G., "Electrostatic Probe Analysis of Microwave Plasmas used for Polymer Etching", à paraître.
- [5] COBURN, J.W. et KAY, E., "Positive-ion Bombardment of Substrates in rf Diode Glow Discharge Sputtering", J. Appl. Phys., 43, 4965-4971 (1972).
- [6] VOSSEN, J.L., "Glow Discharge Phenomena in Plasma Etching and Plasma Deposition", 126, 319-324 (1979).
- [7] WERTHEIMER, M.R. et MOISAN, M., "A Comparison of Microwave and Lower Frequency Plasmas for Thin Film Deposition and Etching", J. Vac. Sci. Technol., A3, 2643-2649 (1985).
- [8] FERREIRA, C.M. et LOUREIRO, J., "Characteristics of High-Frequency and Direct-Current Argon Discharges at Low Pressures: a Comparative Analysis", J. Phys. D: Appl. Phys., 17, 1175-1188 (1984).
- [9] MUCHA, J.A. et HESS, D.W., "Plasma Etching" dans THOMPSON, L.F., WILLSON, C.G. et BOWDEN, M.J., Eds.; "Introduction to Microlithography", ACS Symposium Series, Washington (1983).
- [10] BADDOUR, R.F. et TIMMINS, R.S., Eds.; "The Application of Plasmas to Chemical Processing", MIT Press, Cambridge, MA. (1967).
- [11] HOLLOHAN, J.R. et BELL, A.T., Eds.; "Techniques and Application of Plasma Chemistry", Wiley: New York, (1974).
- [12] VENUGOPALAN, M. Ed.; "Reactions Under Plasma Conditions", Wiley Interscience, New York (1971).
- [13] IRVING, S.M., "A Dry Photoresist Stripping Method" dans "Kodak Photoresist Seminar Proceedings", 2, 26-29 (1968).
- [14] IRVING, S.M.; LEMONS, K.E. et BOBOS, G.E., U.S. Pat. No. 3615956, (1971).

- [15]HANSEN, R.H.; PASCALE, J.V.; DE BENEDICTS, T. et RENTZEPIS, P.M., "Effect of Atomic Oxygen on Polymers", J. Polym. Sci. : A, 3, 2205-2214 (1965).
- [16]BERSIN, R.L., "Automatic Plasma Machines for Stripping Photoresist", Solid State Technol., 13, 39-45 (1970).
- [17]BATTEY, J.F., "Design Criteria for Uniform Reaction Rates in an Oxygen Plasma", IEEE Trans. Electron Devices, ED-24, 140-146 (1977).
- [18]DEGENKOLB, E.O.; MOGAB, C.J.; GOLDRICK, M.R. et GRIFFITHS, J.E., "Spectroscopic Study of Radiofrequency Oxygen Plasma Stripping of Negative Photoresists. I. Ultraviolet Spectrum", Appl. Spectroscopy, 30, 520-527 (1976).
- [19]REICHELDERFER, R.F.; WELTY, J.M. et BATTEY, J.F., "The Ultimate By-Products in an Oxygen Plasma", J. Electrochem. Soc., 124, 1926-1927 (1977).
- [20]GOLDSTEIN, I.S. et KALK, F.; "Oxygen Plasma Etching of Thick Polymer Layers", J. Vac. Sci. Technol., 19, 743-747 (1981).
- [21]SZEKERES, A.; KIROV, K. et ALEXANDROVA S., "Plasma Photoresist Stripping in a Planar Reactor", Phys. stat. sol., 63, 371-374, (1981).
- [22]GOKAN, H.; ESHO, S. et OHNISHI, Y., "Dry Etch Resistance of Organic Materials", J. Electrochem. Soc., 130, 143-146 (1983).
- [23]GOKAN, H.; TANIGAKI, K. et OHNISHI, Y., "Dry Etch Resistance of Metal-free and Halogen-Substituted Resist Materials", Solid State Technol., 163-167 (1985).
- [24]DZIOBA, S.; ESTE, G. et NAGUIB, H.M.; "Decapsulation and Photoresist Stripping in Oxygen Microwave Plasmas", J. Electrochem. Soc., 129, 2537-2541 (1982).
- [25]TAYLOR, G.N. et WOLF, T.M., "Oxygen Plasma Removal of Thin Polymer Films", Polym. Eng. and Sci., 20, 1087-1092 (1980).
- [26]COOK, J.M. et BENSON, B.W., "Application of EPR Spectroscopy to Oxidation Removal of Organic Materials", J. Electrochem. Soc., 130, 2459-2464 (1983).
- [27]COOK, J.M.; HANNON, J.J. et BENSON, B.W., "EPR Studies of the Effects of Impurity Gases on the Oxidation of Organics", Proc. Sixth Int. Symp. Plasma Chem., (BOULOS, M.I. et MUNZ, R.J., eds.), 3, 616-620 (1983).

- [28] HANNON, J.J. et COOK, J.M., "Oxidative Removal of Photoresist by Oxygen/Freon 116 Discharge Products", J. Electrochem. Soc., 131, 1164-1169 (1984).
- [29] COOK, J.M. et HANNON, J.J., "Gaseous Cleaning Beneath Surface Mounted Components : Evaluation Using a Beam Lead Test Chip", IEEE Trans. Comp. Hyb. Manufac. Technol., CHMT-7, 328-335 (1984).
- [30] SPENCER, J.E.; BOREL, R.A. et HOFF, A., " High Rate Stripping in an Oxygen Afterglow", J. Electrochem. Soc., 133, 1922-1925 (1986).
- [31] MOSS, S.J.; JOLLY, A.M. et TIGHE, B.J., "Plasma Oxidation of Polymers", J. Plasma Chem. Plasma Process., 6, 401-416 (1986).
- [32] STEINBRUCHEL, C.; CURTIS, B.J.; LEHMANN, H.W. et WIDMER, R., "Diagnostics of Low-Pressure Oxygen RF Plasmas and the Mechanism for Polymer Etching : A Comparison of Reactive Sputter Etching and Magnetron Sputter Etching", IEEE Trans. on Plasma Sci., PS-14, 137-144 (1986).
- [33] HEIDENREICH, J.E.; PARASZCZAK, J.R.; MOISAN, M. et SAUVE, G., "Ion Energy and Anisotropy in Microwave Plasma Etching of Polymers", Microelectronic Engineering, 5, 363-374 (1986).
- [34] HARADA, K., "Plasma Etching Durability of Poly(Methyl Methacrylate)", J. Appl. Polym. Sci., 26, 1961-1973 (1981).
- [35] PEDERSON, L.A., "Structural Composition of Polymers Relative to their Plasma Etch Characteristics", J. Electrochem. Soc., 129, 205-208 (1982).
- [36] TURBAN, G. et RAPEAUX, M., "Dry etching of Polyimide in O₂-CF₄ and O₂-SF₆ Plasmas", J. Electrochem. Soc., 130, 2231-2236 (1983).
- [37] KOGOMA, M. et TURBAN, G., "Mechanism of Etching and of Surface Modification of Polyimide in RF and LF SF₆-O₂ Discharges", Plasma Chem. Plasma Process., 6, 349-380 (1986).
- [38] EMMI, F.; EGITTO, F.; HORWATH, R. et VUKANOVIC, V., "XPS Analysis of O₂-CF₄ and O₂-SF₆ Plasma Etched Polyimide Surfaces" dans Proceedings of the Fifth Symposium on Plasma Processing, 85-1, The Electrochemical Society, Pennington, 193-205 (1984).
- [39] EGITTO, F.D.; EMMI, F.; HORWATH, R.S. et VUKANOVIC, V., "Plasma Etching of Organic Materials.I. Polyimide in O₂-CF₄", J. Vac. Sci. Technol., B3, 893-904 (1985).
- [40] EGITTO, F.D.; VUKANOVIC, V.; HORWATH, R. et EMMI, F., "Significance of the O to F Atomic Concentration Ratio in RF Plasmas for Etching Organic Materials" dans Proceedings of the 7th International Symposium on Plasma Chemistry, 983-988 (1985).

- [41]VUKANOVIC, V.; TAKACS, G.; MATUSZAK, E.; EGITTO, F.; EMMI, F. et HORWATH, R., "Polyimide Etching and Passivation Downstream of an O_2 - CF_4 -Ar Microwave Plasma" dans Proceedings of the 32nd National American Vacuum Soc. Symposium, 1985.
- [42]VUKANOVIC, V.; TAKACS, G.A.; MATUSZAK, E.A.; EGITTO, F.D.; EMMI, F. et HORWATH, R.S., " Summary Abstract: Polyimide Etching and Passivation Downstream of an O_2 - CF_4 -Ar microwave plasma", J. Vac. Sci. Technol., A4, 698-699 (1986).
- [43]VUKANOVIC, V.; EGITTO, F.D.; EMMI, F.; MATIENZO, L.J.; MATUSZAK, E. et TAKACS, G.A., "Fluorination and Removal of Fluorination of Polyimide Downstream of a CF_4 - O_2 -Ar Microwave Plasma" dans Proceedings of the 8th Symp. on Plasma Chem., 933-938 (1987).
- [44]VUKANOVIC, V.; TAKACS, G.A.; MATUSZAK, E.A.; EGITTO, F.D.; EMMI, F. et HORWATH, R.S., "Plasma Etching of Organic Materials.II. Polyimide Etching and Passivation Downstream of an O_2 - CF_4 -Ar Microwave Plasma", J. Vac. Sci. Technol., B6, 66-71 (1988).
- [45]CAIN, S.R.; EGITTO, F.D. et EMMI, F., "Relation of Polymer Structure to Plasma Etching Behavior: Role of Atomic Fluorine", J. Vac. Sci. Technol., A5, 1578-1584 (1987).
- [46]PARASZCZAK, J.; HATZAKIS, M.; BABICH, E.; SHAW, J.; ARTHUR, E.; GRENON, B. et DEPAUL, M., "Plasma Etching of Polymers for Multilayer Lithography", Microelectronic Eng., 2, 517 (1984).
- [47]PARASZCZAK, J.; HEIDENREICH, J.; HATZAKIS, M. et MOISAN, M., "Methods of Creation and Effect of Microwave Plasmas upon the Etching of Polymers and Silicon", Microelectronic Eng., 3, 397-410 (1985).
- [48]CHOU, N.J.; PARASZCZAK, J.; BABICH, E.; CHAUG, Y.S. et GOLDBLATT, R., "Mechanism of Microwave Plasma Etching of Polyimides in O_2 and CF_4 Gas Mixtures", Microelectronic Eng., 5, 375-386 (1986).
- [49]BABU, S.V.; SCOTT, P.M.; PARTCH, R.E. et MATIENZO, L.J., "Kinetic Aspects of Plasma Etching of Polyimide in CF_4/O_2 Discharges", soumis au J. Vac. Sci. Technol.
- [50]SCOTT, P.M.; BABU, S.V.; PARTCH, R.E. et MATIENZO, L.J., "Etching and Surface Modification of Polymers in CF_4/O_2 Plasma Discharges", dans MRS Proceedings , 108, (1988).
- [51]DESCHLER, M. et BALK, P., "Optimization of Via Hole Plasma Etching in Polyimide for Overlay Interconnections", Microelectronic Eng., 4, 207-219 (1986).

- [52] WALKUP, R.E.; SAENGER, K.L. et SELWYN, G.S., "Studies of Atomic Oxygen in O_2+CF_4 rf Discharges by Two-Photon Laser-Induced Fluorescence and Optical Emission Spectroscopy", J. Chem. Phys., 84, 2668-2674 (1986).
- [53] MORAN, J.M., "Reactive Ion Etching Techniques High Resolution Resist Patterning Using", Solid State Technol., 195-198 (1981).
- [54] NAMATSU, H.; OZAKI, Y. et HIRATA, K., "High Resolution Trilevel Resist", J. Vac. Sci. Technol., 21, 672-676 (1982).
- [55] SOLLER, B.R.; SNIDER, C.R. et SHUMAN, R.F., "A Flexible Multilayer Resist System Using Low Temperature Plasma-Deposited Silicon Nitride", J. Electrochem. Soc., 131, 868-872 (1984).
- [56] RUST, R.D.; RHODES, R.J. et PARKER, A.A., "Uniform Plasma Etching of Printed Circuit Boards", Solid State Technol., 270-275 (1984).
- [57] NIEBAUER, D.A., "Plasma Etching of Rigid/Flexible PC Boards", Electronic Packaging and Production, 153-158 (1980).
- [58] BOSISIO, R.G.; WERTHEIMER, M.R. et WEISSFLOCH, C.F., "Generation of Large Volume Microwave Plasmas", J. Phys. E: Sci. Instrum., 6, 628-630 (1973).
- [59] SACHER, E.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.E.; SCHREIBER, H.P. et WERTHEIMER, M.R., "Moisture Barrier Properties of Plasma-polymerized Hexamethyl-disiloxane", J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp., 38, 163-171 (1984).
- [60] GILL, M.D., "Sustaining Mechanisms in rf Plasmas", Vacuum, 34, 357-364 (1984).
- [61] BRIGGS, D. et SEAH, M.R., Eds; "Practical Surface Analysis", John Wiley, New York (1983) (Appendice 5).
- [62] WYDEVEN, T.; GOLUB, M.A. et LERNER, N.R., "Reaction of Atomic Oxygen [$O(^3P)$] with Plasma-polymerized Tetrafluoroethylene and Polytetrafluoroethylene", dans Proceedings of the 8th Int. Symp. Plasma Chem., 1368-1373 (1987).
- [63] CHAPMAN, B.N.; HANSEN, T.A. et MINKIEWICZ, V.J., "The Implication of Flow-Rate Dependencies in Plasma Etching", J. Appl. Phys., 51, 3608-3613 (1980).
- [64] CATHERINE, Y. et COUDERC, P., "Electrical Characteristics and Growth Kinetics in Discharges used for Plasma Deposition of Amorphous Carbon", Thin Solid Films, 144, 265-280 (1986).

- [65] KUSHNER, M.J., "A Kinetic Study of the Plasma-Etching Process. II. Probe Measurements of Electron Properties in an RF Plasma-Etching Reactor", J. Appl. Phys., 53, 2939-2946 (1982).
- [66] FIELD, F.H. et FRANKLIN, J.L., "Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions", Academic Press, New York (1957).
- [67] WHANG, K.H.; LEE, S.H. et LEE, J.H., "The Effect of Self-Bias on the Etching of PET Film by O₂ Plasma" dans Proceedings of the 8th Int. Symp. on Plasma Chem., 1050-1054 (1987).
- [68] SAPIEHA, S.; WROBEL, A.M. et WERTHEIMER, M.R., "Plasma-Assisted Etching of Paper", Plasma Chem. Plasma Process., 8, 331-346 (1988).

ANNEXE : La gravure du papier par plasma

Lors de notre étude de la gravure de polymères par plasma, nous avons aussi gravé du papier, lequel constitue un polymère biologique. Dans cette annexe, nous présenterons certains des résultats[68] obtenus avec ce polymère.

La figure A.1 représente le taux de gravure (perte d'épaisseur et de densité surfacique de masse) du papier "kraft" en fonction de la concentration de CF_4 . On observe un maximum à 20% de CF_4 ; la courbe a une forme semblable aux courbes obtenues avec d'autres polymères. Des mesures du taux de gravure en fonction de la température ont permis de trouver une énergie d'activation E_a de 0.15 eV, comparable à celles d'autres polymères (tableau 3.1).

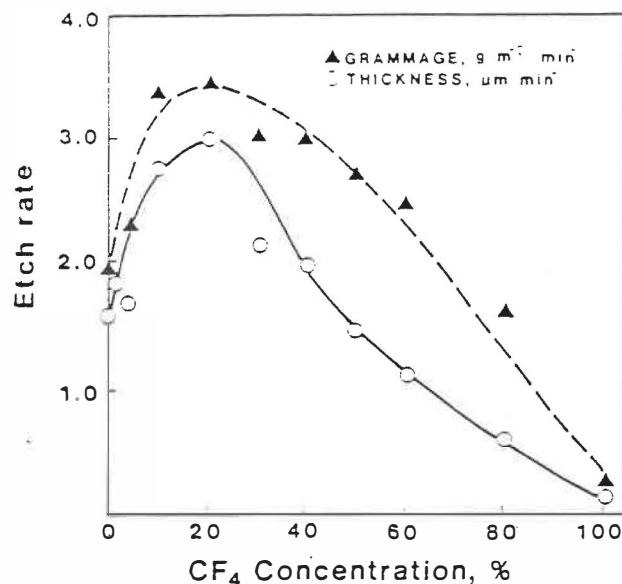


Figure A.1 Taux de gravure du papier "kraft" en fonction de la concentration de CF_4 dans un mélange O_2/CF_4 . $p = 250$ mtorrs.

Des micrographies par microscopie électronique par balayage d'échantillons non-gravés et gravés par plasma, de papier "kraft" et "Whatman #42" sont présentées aux figures A.2 et A.3, respectivement. La figure A.3 montre que le plasma grave préférentiellement les microfibrilles ainsi que les petits morceaux de cellulose. Les micrographies suggèrent que les espèces réactives responsables de la gravure pénètrent jusqu'à une profondeur d'au moins deux épaisseurs de fibre. La structure morphologique complexe du papier, caractérisée par sa porosité et sa distribution non-uniforme de densité selon l'épaisseur, affecte la distribution du plasma et ainsi la gravure.

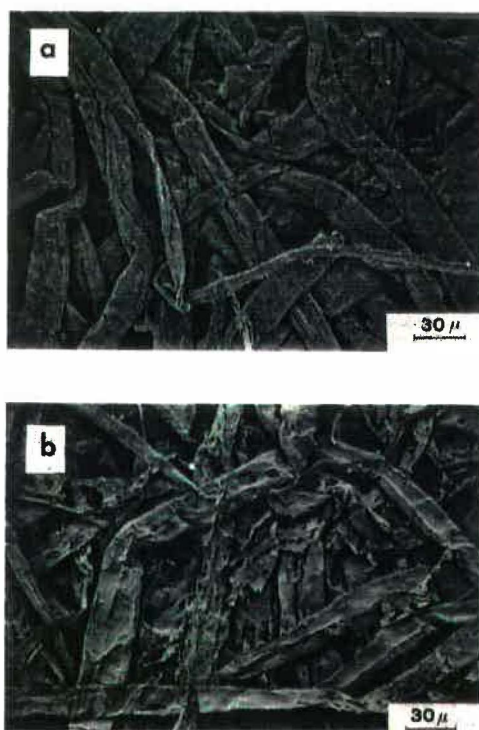


Figure A.2 Micrographies MEB de papier "kraft" a) avant gravure, b) après gravure. Puissance = 40 W, pression = 230 mtorrs, durée d'exposition = 20 min.

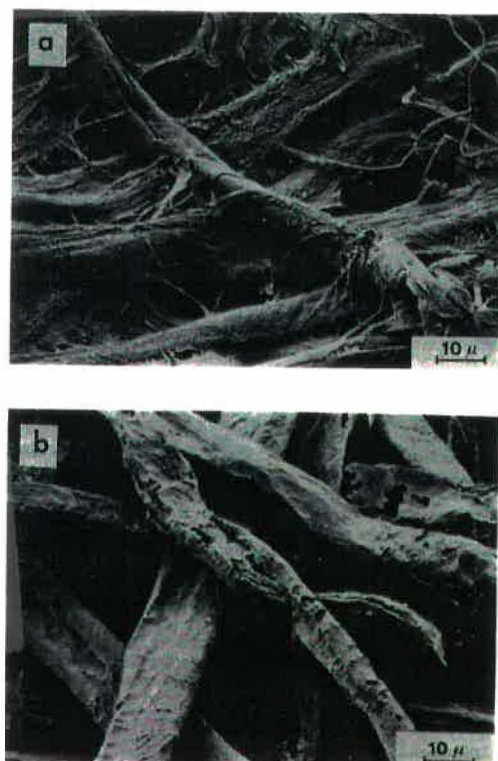


Figure A.3 Micrographies MEB de papier "Whatman" a) avant gravure, b) après gravure. Même conditions de gravure que celles de la fig. A.2.

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL



3 9334 00278434 4