



HAL
open science

Etude des interactions plasma–surface pendant la gravure du silicium dans des plasmas HBr/Cl₂/O₂

Martin Kogelschatz

► **To cite this version:**

Martin Kogelschatz. Etude des interactions plasma–surface pendant la gravure du silicium dans des plasmas HBr/Cl₂/O₂. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT: . tel-00009005

HAL Id: tel-00009005

<https://theses.hal.science/tel-00009005>

Submitted on 13 Apr 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée par

Martin KOGELSCHATZ

pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1

Spécialité: Physique

Etude des interactions plasma–surface pendant la gravure du silicium dans des
plasmas HBr/Cl₂/O₂

Soutenue le 6 décembre 2004 devant le jury composé de

Rapporteurs

M. Jean-Paul Booth

M. Christoph Hollenstein

Examineurs

M. Jacques Derouard (Président)

M. Nader Sadeghi (Directeur de thèse)

M. Richard A. Gottscho

M. Gilles Cunge

Thèse réalisée en collaboration entre le Laboratoire de Spectrométrie Physique, UJF Grenoble
B.P. 87 – 38402 St. Martin d'Hères, France

et le

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, CNRS, 17 Rue des Martyrs (CEA-
LETI), 38054 Grenoble Cedex 9, France

THESE

Présentée par

Martin KOGELSCHATZ

pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1

Spécialité: Physique

Etude des interactions plasma–surface pendant la gravure du silicium dans des
plasmas HBr/Cl₂/O₂

Soutenue le 6 décembre 2004 devant le jury composé de

Rapporteurs

M. Jean-Paul Booth

M. Christoph Hollenstein

Examineurs

M. Jacques Derouard (Président)

M. Nader Sadeghi (Directeur de thèse)

M. Richard A. Gottscho

M. Gilles Cunge

Thèse réalisée en collaboration entre le Laboratoire de Spectrométrie Physique, UJF Grenoble
B.P. 87 – 38402 St. Martin d'Hères, France

et le

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, CNRS, 17 Rue des Martyrs (CEA-
LETI), 38054 Grenoble Cedex 9, France

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université Joseph Fourier en collaboration avec le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers M. Nader Sadeghi, mon directeur de thèse, qui non seulement m'a apporté aide et encouragements tout au long de ces trois années mais encore et surtout pour le sujet intéressant qu'il m'a proposé et pour sa grande disponibilité.

Je tiens également à remercier M. Olivier Joubert pour m'avoir accueilli au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique et pour ses maintes discussions fructueuses.

M. Gilles CUNGE a co-encadré cette thèse le long de ces trois années. Je le remercie de l'attention de chaque jour qu'il a témoigné pour mon travail. Il a toujours su me conseiller, me soutenir et créer une ambiance de travail agréable. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.

Je remercie Jacques Derouard qui a présidé le jury ainsi que Messieurs Christoph Hollenstein et Jean-Paul Booth qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Merci aussi à M. Richard Gottscho pour avoir accepté d'être membre du jury.

Messieurs R. Herino et B. Boulanger ont assumé la direction du Laboratoire de Spectrométrie Physique pendant ma thèse. Je les remercie tout aussi chaleureusement de leur accueil.

J'adresse ma reconnaissance à M. Laurent Vallier pour son aide sur la résolution de problèmes que nous avons rencontrés avec la machine et la réalisation du montage expérimental ainsi que pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues.

Je tiens aussi à remercier M. René-Louis Inglebert pour nous avoir aidé avec le spectromètre de masse et pour nous avoir prêté son ordinateur portable sur de longues périodes.

Je remercie encore M. Masahito Mori, qui a collaboré avec moi pendant ma dernière année de thèse.

Je suis reconnaissant à M. Samir Kassi pour son aide avec le logiciel Labview. Un grand merci également à M. Sylvain Rochat pour la réalisation des circuits électroniques.

Je souligne également l'aide efficace de l'équipe de maintenance du CEA-LETI (Gilles, Patrick, Paul, Mélanie et Anne) lorsque le réacteur tombait en panne ainsi que l'aide du service mécanique (Didier Scoperto, Serge Girod et André Poinard). Merci encore à l'équipe du service mécanique du Laboratoire de Spectrométrie Physique.

Enfin, j'aimerais remercier ceux, qui ont fait de sorte que le travail au LTM puisse se dérouler dans une ambiance très conviviale.

Commençons par Christophe Durand, qui a partagé avec moi le bureau pendant ces trois années et Mike Gordon qui nous a rejoint en troisième année. Merci à eux pour leur bonne humeur quotidienne et les moments de détente près de la machine à café.

Merci enfin à David (Dave d'or), Cécile Gourgon, Thierry Luciani, David Peyrade, Thierry Chevolleau, Michaël Helot, Corinne Perret, Xavier Detter, Johann Foucher, Jessica Thery, Nicolas Possémé, Erwine Pargon, Vincent Farys, Maxime Besacier, Sébastien Décossas, Fred Sidor, Fred Lazzarino, Patrick Schiavone, Gilbert Vincent, Bernard Pelissier, Thierry Baron, Marceline Bonvalot, Christophe Vallée, Anne Le Gouil, Thibaut David, Anne-Laure Charley, Céline Ternon, Carole Maurice, Mickaël Derivaz, Maurice Kahn, Jamal Tamal, Philippe Velha, Kevin Berton, Kofi Edee, Maxime Darnon et Pauline Voisin.

Merci à Agnès Henry, Marielle Clot, Nathalie Leardini et Jessie Sitbon pour leur aide sur les tâches administratives.

Index des symboles les plus utilisés.....	5
Index des abréviations et sigles utilisés.....	6
Chapitre 1 Introduction.....	7
1.1 Introduction générale.....	7
1.1.1 Les plasmas	7
1.1.2 Application étudiée: le traitement de surfaces	8
1.2 Définition et propriétés générales des plasmas.....	12
1.2.1 Les collisions électroniques	13
1.2.2 Les gaines de charge d'espace.....	16
1.2.2.1 La gaine RF: l'effet d'autopolarisation	18
1.3 Couplage de la puissance RF au plasma dans les ICP	19
1.4 Modélisation simplifiée des sources inductives.....	20
1.4.1 Calcul de la température et de la densité électronique	22
1.4.2 Influence des paramètres de contrôle	24
1.5 Physico-chimie des plasmas et interactions plasma-surface	26
1.5.1 Les mécanismes en phase gazeuse	26
1.5.2 Le transport vers les surfaces	27
1.5.3 Les réactions sur les parois.....	29
1.5.3.1 Mécanismes de réaction des neutres	29
1.5.3.2 Mécanismes de réaction des ions	30
1.5.4 Conclusion.....	31
1.6 Problématique et contexte international du présent travail: le problème de la stabilité des procédés.....	31
1.6.1 Introduction	31
1.6.2 Etat de l'art sur la nature des couches déposées sur les surfaces	34
1.6.2.1 La couche de passivation sur les flancs.....	34
1.6.2.2 La couche déposée sur les parois	35
1.6.3 Etat de l'art sur l'influence des parois du réacteur sur le plasma.....	38
1.6.4 Etat de l'art sur l'étude des produits de gravure.....	39
1.6.5 Etudes effectuées dans le cadre du présent travail	41

1.6.6	Conclusion.....	42
Chapitre 2	Dispositif expérimental et techniques de diagnostic.....	43
2.1	La plate-forme de gravure LAM 9400	43
2.1.1	Le réacteur.....	44
2.1.2	La création du plasma	44
2.1.3	Le porte substrat à clamping électrostatique.....	45
2.1.4	Les groupes de pompage	45
2.1.5	Les lignes de gaz	45
2.1.6	La boîte d'accord.....	45
2.1.7	Caractéristiques du plasma.....	46
2.2	Techniques expérimentales.....	47
2.2.1	La spectrométrie de masse	47
2.2.2	L'actinométrie	49
2.2.3	Mesure de concentrations absolues d'espèces réactives par absorption UV ...	52
2.2.3.1	Introduction	52
2.2.3.2	Influence de la résolution spectrale du spectromètre	57
2.2.3.3	Le calcul des concentrations	58
2.2.4	Mesure de la température du gaz par spectroscopie d'absorption laser.....	62
2.2.5	Mesure de la vitesse de gravure par interférométrie optique	65
Chapitre 3	Analyse de la couche déposée sur les parois du réacteur.....	69
3.1	Méthodes expérimentales	69
3.2	Taux de dépôt et de gravure de la couche SiO_xCl_y.....	74
3.3	Gravure chimique assistée par ions de la couche SiO_xCl_y dans un plasma Ar/SF₆.....	78
3.3.1	Contribution de différentes parties des parois du réacteur au signal observé ..	78
3.3.2	Mécanismes de gravure de la couche SiO_xCl_y	80
3.3.3	Estimation de la teneur en Cl de la couche	83
3.3.4	Autres espèces détectées pendant la gravure de la couche SiO_xCl_y	85
3.4	Oxydation de la couche SiO_xCl_y par un plasma Ar/O₂.....	87
3.5	Exposition de la couche à un plasma d'argon pur	89

3.6	Exposition de la couche SiO_xCl_y à un plasma Ar/Cl_2	90
3.7	Conclusion sur l'analyse de la couche formée sur les parois du réacteur.....	94
Chapitre 4	Identification des spectres d'absorption dans l'UV	95
4.1	Le silicium	96
4.2	Le radical SiCl	99
4.3	Le radical SiCl_2	101
4.4	Le radical SiBr	103
4.5	Le radical SiF	104
4.6	Le radical SiF_2	107
4.7	Le radical SiClF	108
4.8	Le radical SiO	109
4.9	L'aluminium	111
4.10	Le radical AlCl	112
4.11	Conclusion.....	114
Chapitre 5	Influence des paramètres du plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ sur les concentrations absolues des produits de gravure du silicium	115
5.1	Influence du mélange injecté sur les concentrations des produits de gravure	116
5.1.1	Influence du rapport HBr/Cl_2	116
5.1.2	Influence de l'ajout de CF_4	118
5.1.3	Influence du flux d'oxygène	121
5.1.3.1	Modèle cinétique	122
5.1.3.2	Conclusion.....	131
5.2	Influence de la puissance source sur les concentrations de SiCl_x	132
5.2.1	Calcul des flux de SiCl_x^+ à partir des concentrations mesurées de SiCl_x	135
5.2.2	Calcul des concentrations de SiCl_{x-1} à partir des concentrations de SiCl_x ($x \leq 2$) mesurées	138
5.2.3	La concentration de SiCl_2	144

5.2.4	Influence de la puissance RF d'autopolarisation appliquée au substrat sur les concentrations de SiCl_x	148
5.3	Conclusion	150
Chapitre 6	Conclusion générale	151
Chapitre 7	Annexes	153
7.1	Annexe A: La validité de la technique d'absorption.....	153
Bibliographie	155

Index des symboles les plus utilisés

γ	probabilité de perte d'un radical sur une surface
λ	longueur d'onde, libre parcours moyen
Λ	longueur caractéristique de diffusion
ν	fréquence de collisions
σ	section efficace
τ	durée de vie
Φ	Flux de particules
A	surface, A_{eff} surface effective du réacteur, coefficient d'Einstein
d_{eff}	longueur caractéristique du réacteur
D	coefficient de diffusion
e	charge d'un électron ($1,6 \times 10^{-19}$ C)
E	énergie
E_r	vitesse de gravure
h	rapport de densité ionique entre le centre et le bord
f	fonction de distribution, force d'oscillateur
g	désigne un gaz, poids statistique
G	fonction instrumentale
I	intensité d'émission
k	constante de Boltzmann: $1,38 \times 10^{-23}$ J/K; taux de réaction
L	longueur d'un cylindre
m_e	masse d'un électron
M	masse d'un ion ou neutre
n	densité de particules; n_e , densité électronique; n_i , densité des ions; n_g , densité du gaz; n_s densité des électrons et des ions à la lisière de la gaine
N	densité d'un radical moyenné sur le chemin d'absorption
p	pression
P	taux de production, puissance, P_s puissance source, P_b puissance d'autopolarisation (bias)
q	facteur de Franck-Condon
R	rayon
s	désigne un solide, une surface

u_B	vitesse de Bohm
v	vitesse, \bar{v} vitesse moyenne
V	potentiel électrique; V_p potentiel du plasma; V_{parois} potentiel des parois, Volume
T	température de particules; T_e température électronique; T_i température des ions; T_g température du gaz
W	taux d'absorption intégré

Index des abréviations et sigles utilisés

amu	unité de masse atomique ($1,67 \times 10^{-27}$ kg)
DC	Direct current
FIL	fluorescence induite par laser
ICP	plasma à couplage inductif
IR	infrarouge
MEB	microscopie électronique à balayage
MOS	Métal Oxyde Semi-Conducteur
MTIR-FTIR	spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier à réflexions totales internes multiples
OES	spectroscopie d'émission optique
PDA	barrette de photodiodes
RF	Radio-Fréquence
scm	standard cubic centimetre per minute
UV	ultraviolet
XPS	spectroscopie de photoélectrons X

Chapitre 1

Introduction

1.1 Introduction générale

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans un domaine de recherche très actif: la gravure par plasma pour la microélectronique.

L'application concrète est la gravure des grilles en silicium polycristallin par un plasma haute densité à basse pression dans une source à couplage inductif.

1.1.1 Les plasmas

Les plasmas sont des gaz partiellement ionisés. Par conséquent, ils contiennent des électrons énergétiques pouvant exciter des atomes et des molécules qui se désexcitent ensuite en émettant des photons; le plasma émet donc de la lumière.

Sur l'échelle des températures, les plasmas font suite aux trois états de la matière classiques (solide, liquide et gazeux).

L'univers est essentiellement à l'état plasma puisque les étoiles ainsi que la plus grande partie de la matière interstellaire sont constituées de plasmas. Il existe de grandes différences entre les plasmas se trouvant au centre des étoiles qui sont très chauds et denses et la matière interstellaire qui elle est froide et diluée. Les plasmas sont ainsi classifiés en deux grandes familles appelées respectivement « plasmas chauds » et « plasmas froids ».

Une application des plasmas chauds est la fusion thermonucléaire contrôlée, qui permettra peut-être dans quelques dizaines d'années de produire de l'énergie. Actuellement, elle se trouve au stade de la recherche.

Les applications des plasmas froids sont multiples. La plus connue est probablement la production de lumière (lampes fluorescentes, panneaux à plasma...). Les plasmas offrent aussi la possibilité de déclencher des réactions chimiques en dissociant les molécules du gaz

par impact électronique (production de radicaux réactifs). L'avantage majeur de cette méthode est qu'elle permet de maintenir le gaz à une température pratiquement ambiante alors qu'une dissociation thermique nécessiterait une température nettement plus élevée. Cela permet de traiter la surface d'un matériau (gravure, dépôt, stérilisation...) qui ne supporterait pas cette température élevée.

Les plasmas industriels sont confinés dans une enceinte et entretenus par application de champs électromagnétiques extérieurs. Ils sont d'une importance capitale dans les technologies récentes et en particulier dans la fabrication de circuits intégrés en microélectronique.

1.1.2 Application étudiée: le traitement de surfaces

Les plasmas sont utilisés pour le traitement des surfaces car ils permettent de transformer l'énergie électrique en énergie chimique en dissociant les molécules. Ils contiennent ainsi non seulement des radicaux et des atomes réactifs mais aussi des ions qui peuvent être accélérés par un champ électrique appliqué pour bombarder les surfaces.

Ce genre de procédés est utilisé dans des domaines industriels comme le biomédical, l'alimentaire, le textile, l'automobile, la microélectronique, pour ne citer que ceux-ci.

Dans le secteur biomédical, les plasmas servent à stériliser les instruments¹ ou à modifier les propriétés de surface des prothèses², pour les rendre biocompatibles et limiter ainsi le risque de rejet par le corps humain.

Les plasmas sont aussi utilisés pour le dépôt de couches protectrices sur la surface d'outils.³ L'industrie du textile utilise les plasmas pour modifier la mouillabilité des vêtements.⁴ Même l'industrie alimentaire traite les bouteilles en plastique par plasma pour limiter la perte de CO₂.⁵

Dans l'industrie microélectronique, les plasmas servent principalement pour le transfert de motifs à travers un masque (gravure de grilles de transistors ou de trous de contact par exemple) ou à déposer des couches minces ayant des propriétés spécifiques.⁶ Ces plasmas permettent par exemple de graver ou de déposer des matériaux isolants (comme le SiO₂), conducteurs (Al) ou semi conducteurs (Si polycristallin).

De nombreuses étapes de dépôt et de gravure sont nécessaires pour la fabrication d'un circuit intégré. Toutes ces étapes sont réalisées dans différents types de réacteurs utilisant des mélanges de gaz variés.

Dans les années 1980, la gravure plasma a remplacé définitivement la gravure humide (bain chimique) car elle permet d'assurer une anisotropie de gravure compatible avec les exigences de la miniaturisation des circuits intégrés. La gravure humide avait l'inconvénient de mener à des profils de gravure isotropes car les espèces attaquant la surface n'avaient pas de direction d'attaque préférentielle ce qui mène à des profils de gravure isotropes.

La gravure par plasma repose sur le fait que l'attaque de la surface avec un gaz réactif peut former des produits de gravure volatils qui sont ensuite éliminés de la chambre de réaction par pompage. La gravure plasma présente l'avantage de pouvoir former des profils rigoureusement verticaux grâce à un bombardement ionique directionnel de la surface et à la formation d'une couche de passivation sur les flancs des motifs qui empêche la gravure latérale sous le masque. Cette gravure anisotrope permet de transférer parfaitement les motifs (et les dimensions) du masque dans la couche active du dispositif.

Il est aussi important que la gravure soit sélective, c'est à dire que la vitesse de gravure du matériau à enlever soit beaucoup plus élevée que celle du matériau de la sous-couche, qui doit rester intacte après l'étape de gravure. Avec la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde (actuellement de 1,2 nm environ) des transistors MOS il devient de plus en plus important de développer des procédés de gravure très sélectifs. Pour concilier anisotropie et sélectivité, il est en général nécessaire d'avoir recours à des procédés se faisant en plusieurs étapes.⁷

Ce problème est illustré dans la Fig. 1-1. La gravure (a) anisotrope transfère bien le motif du masque. De plus, la gravure est sélective car la couche d'oxyde est restée intacte. Par contre, la gravure (b) reproduit mal le motif du masque. Elle s'est faite de façon latérale, et de plus, elle n'est pas sélective car la couche d'oxyde a été attaquée.

Comme la densité d'intégration des circuits électroniques augmente pendant que la dimension caractéristique des motifs diminue, la gravure anisotrope est devenue indispensable pour l'élaboration de structures de dimension submicronique.

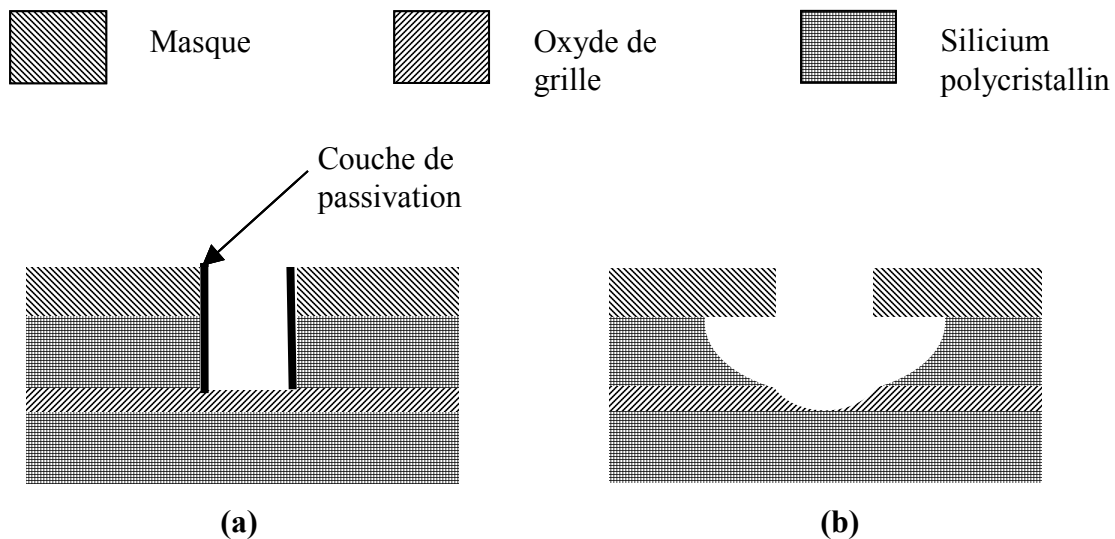


Fig. 1-1: Exemple d'un profil de gravure anisotrope (a) et isotrope (b).

Actuellement, la largeur des grilles gravées par des procédés industriels est de 40-50 nm.⁸ Dans quelques années cette dimension sera ramenée à 10 nm. La tolérance du procédé en terme de contrôle dimensionnel est de 10% de la taille finale visée; elle va donc être réduite de 5 nm (tolérance actuelle) à 1 nm dans quelques années. Cela ne pourra être obtenu que grâce au développement de procédés parfaitement anisotropes. De plus, les substrats sur lesquels se trouvent les puces à graver passent de 200 mm à 300 mm de diamètre. Cela implique que le procédé doit être de plus en plus précis, reproductible et uniforme sur toute la surface du substrat gravé. De telles performances ne sont pas encore réalisables aujourd'hui, d'où l'intérêt d'effectuer des travaux de recherche sur ces procédés.

La fiabilité des procédés de fabrication est primordiale pour que le coût reste faible, il faut donc limiter le nombre de circuits défectueux. De ce fait, le rendement est l'un des problèmes majeurs des industriels. La grille est la partie active du transistor, et de ses dimensions dépendent directement les caractéristiques électriques de celui-ci (caractéristiques courant-tension, courant de fuite...).

Les procédés de fabrication ont un grand impact sur ses dimensions et donc sur ses caractéristiques électriques. La largeur de la grille ainsi que la verticalité de ses flancs doivent être bien contrôlées. Les transistors situés sur le bord d'une plaque ne devraient pas avoir des caractéristiques différentes de ceux du centre, ce qui peut se produire du fait de la non uniformité radiale du plasma. Le moindre défaut peut rendre le transistor (et donc la puce) inutilisable; l'un des problèmes importants rencontré actuellement est lié aux caractéristiques des procédés qui évoluent en fonction du temps de fonctionnement du réacteur. En effet, un

plasma utilisé pour la gravure est toujours confiné dans une enceinte et est en général très affecté par les interactions avec les parois. Dans un plasma de gaz réactifs, les parois sont en évolution permanente à cause de la formation de dépôts, ce qui a des conséquences sur la composition chimique du plasma et donc sur le procédé. De plus, dans un procédé de gravure, chaque étape est courte (inférieure à la minute), et en général les parois n'atteignent pas un état stable.

Les modifications des états de surface du réacteur agissent donc sur les propriétés du plasma et les procédés de gravure peuvent dériver dans le temps à court terme (d'un substrat à l'autre) comme à long terme.

Avec la diminution de la taille des motifs gravés, il devient de plus en plus important de comprendre certains mécanismes fondamentaux ayant lieu pendant le procédé de gravure pour pouvoir mieux le contrôler et pour pouvoir développer de nouveaux procédés de gravure plus rapidement.

En utilisant des diagnostics dans les plasmas, les mécanismes réactionnels entre le plasma et les surfaces du réacteur peuvent être mieux analysés. L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les mécanismes fondamentaux d'interaction plasma-parois qui sont à l'origine des dérives des procédés.

Dans un premier temps (Chapitre 3), nous avons analysé la composition chimique du dépôt qui se forme sur les parois du réacteur pendant la gravure du silicium par un plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$. Cette analyse est effectuée en gravant ce dépôt par plasma et en détectant ses produits de gravure par spectrométrie de masse et spectroscopie d'émission optique (OES).

Dans un deuxième temps (Chapitre 4 et Chapitre 5) nous avons étudié le plasma utilisé pour la gravure des grilles menant à la formation de ce dépôt en utilisant l'absorption large bande dans l'UV. La concentration absolue des produits de gravure qui sont à l'origine du dépôt sur les parois a été mesurée. Nous avons analysé l'influence des paramètres extérieurs (puissance RF, composition du gaz...) sur les différentes concentrations et à partir de ces observations, nous avons établi un modèle reproduisant l'interaction des espèces présentes dans le plasma avec les parois du réacteur. Ensuite, ces résultats ont été mis en parallèle avec les informations obtenues précédemment sur la nature chimique de la couche déposée.

Cela permet de mieux comprendre les mécanismes de formation de ce dépôt, et son influence sur la chimie du plasma.

1.2 Définition et propriétés générales des plasmas

Dans la vie quotidienne, les gaz sont connus pour être des isolants électriques. Cela vient du fait qu'ils ne contiennent que des espèces neutres (des molécules et des atomes). Par contre, en présence d'un champ électrique assez intense, ils peuvent devenir conducteurs.

Un événement extérieur, par exemple le rayonnement cosmique, peut créer des électrons qui sont accélérés par le champ électrique appliqué et qui peuvent alors ioniser les molécules du gaz par impact. Cette création de charges électriques fait passer le gaz à l'état conducteur. Il en résulte donc la création d'un gaz partiellement ionisé contenant n_g neutres, n_i ions positifs et n_e électrons par unité de volume (dans un gaz électropositif). A l'échelle macroscopique le gaz est quasiment neutre car les densités d'ions et d'électrons sont pratiquement identiques ($n_e \approx n_i$). Cette quasi-neutralité est maintenue par des forces électrostatiques qui apparaissent dès que $n_e \neq n_i$ et qui font revenir le gaz à l'état neutre.

Le degré d'ionisation α d'un plasma est défini par:

$$\text{Eq. 1-1} \quad \alpha = \frac{n_i}{n_i + n_g}$$

Il peut presque atteindre une valeur de 1 pour des plasmas fortement ionisés ou être très inférieur à 1 pour des plasmas faiblement ionisés.

Les plasmas étudiés dans le présent travail sont des plasmas faiblement ionisés ($\alpha \approx 10^{-3}$) à basse pression (quelques mTorr).

Contrairement aux ions, le transfert d'énergie cinétique des électrons aux neutres lors des collisions n'est pas très efficace à cause de la grande différence de masse entre ces deux espèces. Par conséquent, dans ces plasmas la température des électrons, T_e , est très supérieure à celle des ions, T_i , et des neutres, T_g . C'est pourquoi ces plasmas sont appelés « plasmas hors équilibre thermodynamique ».

Par abus de langage, l'énergie d'une espèce est souvent exprimée par une température en eV. Une température électronique de $T_e = 3$ eV signifie que $kT_e = 3$ eV, ce qui sous-entend que la fonction de distribution en énergie des électrons est de type Maxwellienne.

La température d'une espèce avec une distribution en énergie $f(E)$ quelconque est donnée par:

$$\text{Eq. 1-2} \quad \frac{3}{2}kT_e = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m_e v_e^2 f(E) dE$$

Dans les plasmas basse pression utilisés pour la fabrication de circuits intégrés, la température des électrons, T_e , est de l'ordre de $T_e \approx 1-10$ eV ($\approx 10000-100000$ K), alors que la température des ions, T_i , et celle des neutres, T_g , sont de l'ordre de 300 à 1000 K.

L'état stationnaire d'un plasma peut être caractérisé par les paramètres α , n_e , T_e , T_i et T_g avec $T_e \gg T_i, T_g$.

1.2.1 Les collisions électroniques

Les collisions entre particules dans un plasma sont soit élastiques, soit inélastiques. Une collision est appelée « élastique » si la somme des énergies cinétiques des particules reste conservée. Si une partie de cette énergie est transférée à la molécule sous forme d'énergie interne (électronique, vibrationnelle, rotationnelle ou ionisation), il s'agit d'une collision inélastique.

Le plasma est entretenu par des électrons qui ont assez d'énergie pour ioniser les molécules mère.

Le taux de ces processus collisionnels dépend de la section efficace de collision $\sigma(E)$ (en cm^2) qui est fonction de l'énergie E de l'électron.⁶ Pour la définir, considérons le cas simple illustré dans la Fig. 1-2 dans lequel un flux $\Phi = n_e v$ d'électrons de densité n_e et de vitesse v fixe subit des collisions avec des atomes d'argon immobiles de densité n_g qui se trouvent dans le demi-espace défini par $x > 0$.

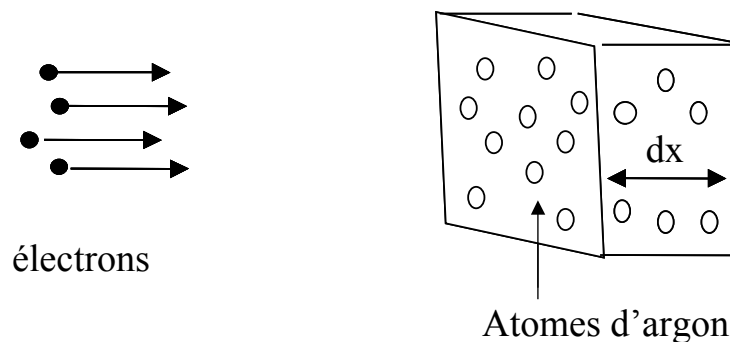


Fig. 1-2: Flux d'électrons qui subit des collisions avec des atomes d'argon.

Soit dn le nombre d'électrons incidents par unité de volume à x qui subissent une collision sur la distance dx :

Eq. 1-3
$$dn = \sigma n_e n_g dx$$

où σ est la constante de proportionnalité que nous venons de définir.

De la même façon, le flux d'électrons qui subit une collision sur la distance dx peut être calculé par:

$$\text{Eq. 1-4} \quad d\Phi = -\sigma\Phi n_g dx$$

La solution pour cette équation différentielle est donnée par:

$$\text{Eq. 1-5} \quad \Phi(x) = \Phi_0 e^{-n_g \sigma x} = \Phi_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}$$

où la grandeur

$$\text{Eq. 1-6} \quad \lambda = \frac{1}{n_g \sigma}$$

est le libre parcours moyen d'un électron c'est à dire la distance sur laquelle le flux d'électrons a diminué de $e \approx 2,7$ par rapport à sa valeur initiale à $x=0$.

Le temps moyen entre deux collisions est donné par:

$$\text{Eq. 1-7} \quad \tau = \lambda / v,$$

et son inverse est la fréquence de collision:

$$\text{Eq. 1-8} \quad \nu = n_g \sigma v$$

(nombre de collisions par seconde d'un électron avec les atomes d'argon).

Le taux de collisions k_x est la fréquence de collisions par unité de densité des électrons avec les atomes d'argon:

$$\text{Eq. 1-9} \quad k_x = \sigma v$$

d'où

$$\text{Eq. 1-10} \quad \nu = k_x n_g$$

Le nombre de collisions d'un atome Ar avec des électrons incidents est donné par:

$$\text{Eq. 1-11} \quad \nu = k_x n_e$$

Jusqu'ici, nous avons considéré le cas simplifié d'électrons monoénergétiques. Dans un plasma réel, la situation est plus complexe car σ dépend de l'énergie des électrons E , qui eux ne sont pas monoénergétiques. Il est souvent pratique de considérer de façon approximative que la distribution d'énergie des électrons $f(E)$ est maxwellienne, même si ceci n'est pas toujours le cas. Cela permet une modélisation simplifiée des plasmas qui reflète assez bien les observations expérimentales. Dans ce cas, $f(E)$ est donnée par:⁶

$$\text{Eq. 1-12} \quad f(E) = n_e \frac{2}{\sqrt{\pi}} T_e^{-3/2} \sqrt{E} \exp\left(\frac{-E}{kT_e}\right)$$

La vitesse moyenne des électrons correspondant à cette distribution est donnée par:

$$\text{Eq. 1-13} \quad \bar{v}_e = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}$$

où m_e est la masse de l'électron.

Pour calculer le taux de collisions, il faut donc prendre en considération la distribution de vitesse (ou d'énergie E) des électrons, $f(E)$, et la dépendance en énergie de σ , c'est à dire de calculer la valeur moyenne $\langle \sigma v \rangle$:⁶

$$\text{Eq. 1-14} \quad \langle \sigma v \rangle = k_x = \int_{\epsilon_{seuil}}^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E) \sigma(E) dE$$

Où ϵ_{seuil} est l'énergie seuil de la réaction.

La Fig. 1-3 montre la fonction de distribution en énergie des électrons (Maxwellienne avec $T_e = 3 \text{ eV}$) et la section efficace d'ionisation σ de l'argon. Elle met en évidence le fait que ***seuls les électrons ayant une énergie supérieure à l'énergie seuil de la réaction peuvent participer à l'ionisation.***

Nous pouvons alors en déduire une conclusion importante: seule une partie mineure de la population électronique sert à entretenir la décharge par ionisation. Cela signifie que k_x dépend fortement de la forme de $f(E)$ dans sa partie énergétique.

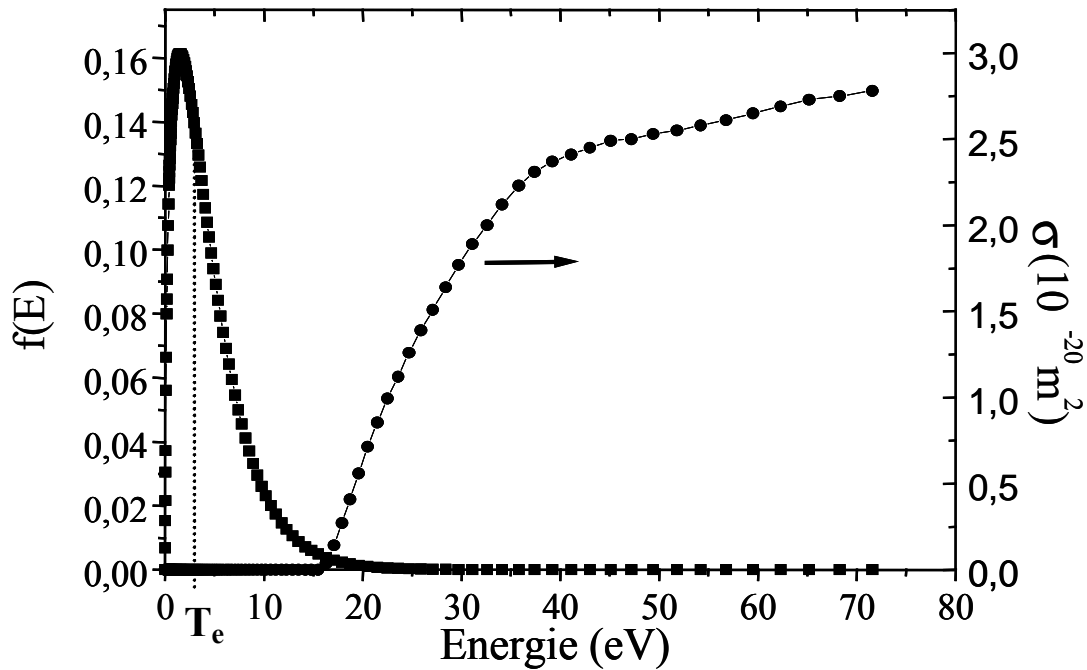


Fig. 1-3: Fonction de distribution de l'énergie des électrons (maxwellienne avec $T_e=3$ eV) et section efficace d'ionisation de l'argon par impact électronique.⁶

1.2.2 Les gaines de charge d'espace

Dans un plasma, due à leur masse plus faible, le flux d'électrons perdu sur les parois du réacteur a tendance à être plus élevé que le flux des ions. Cette situation n'est pas compatible avec la conservation de la quasi-neutralité du plasma et le plasma se charge donc toujours à un potentiel V_p supérieur à celui des parois du réacteur afin de confiner les électrons. Cette différence de potentiel freine les électrons et accélère les ions vers les parois de façon à ce qu'à l'état stationnaire, les flux d'électrons et d'ions perdus sur les parois soient identiques. Le potentiel chute principalement dans une fine région de charge d'espace positive à proximité des parois. Cette région est appelée « la gaine ».⁶ Cette barrière de potentiel peut être franchie seulement par les électrons les plus énergétiques de $f(E)$. L'accélération des ions par le champ électrique de la gaine entraîne un bombardement directionnel et énergétique sur les parois. De plus, les ions doivent être accélérés dans une zone de faible charge d'espace appelée « pré-gaine » avant de pénétrer dans la gaine. Le rôle de la pré-gaine consiste à donner aux ions une composante de vitesse dirigée vers la gaine.⁹ En d'autres termes, avant d'entrer dans la gaine, les ions doivent avoir acquis une énergie cinétique $kT_e/2$ dans le plasma, ce qui correspond à la chute de potentiel V dans la région de la pré-gaine.⁶ Les densités électroniques

et ioniques diminuent en première approximation de la même façon dans la pré-gaine comme illustre la Fig. 1-4.

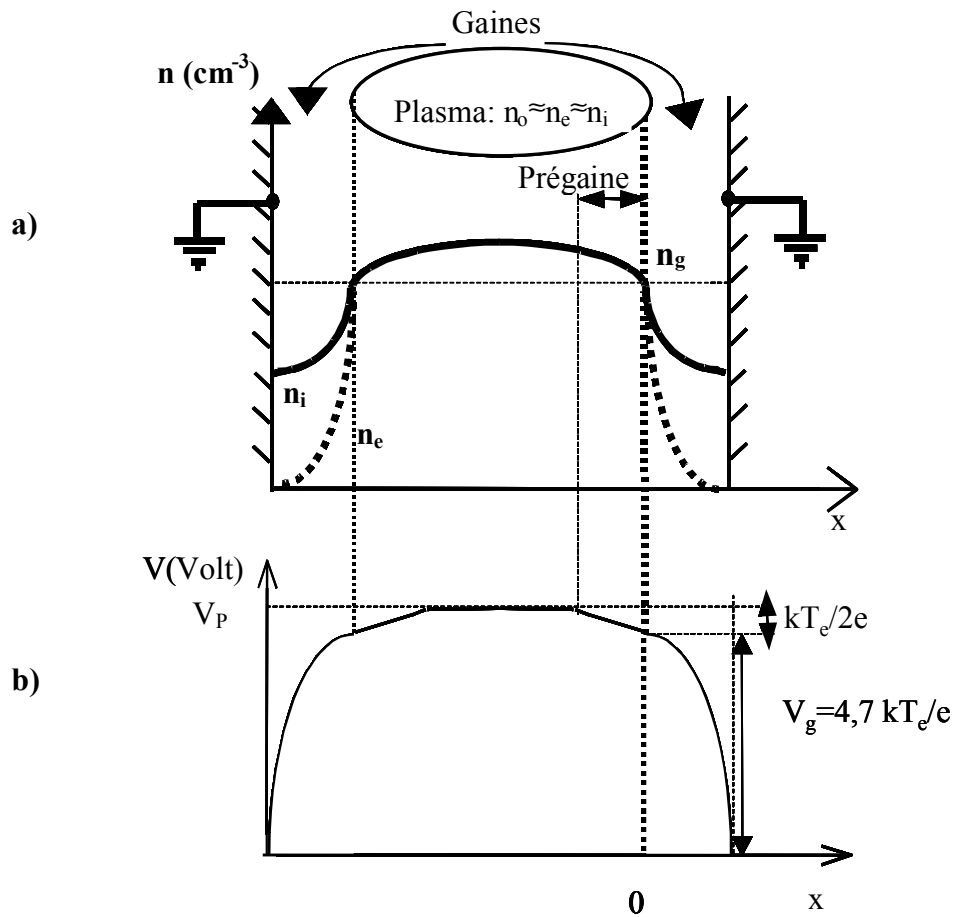


Fig. 1-4: Evolution qualitative de la densité électronique et ionique (a) et du potentiel (b) entre le centre du plasma et les parois du réacteur.

Bohm a montré en 1949¹⁰ que la vitesse v_g des ions (de masse M_i) à la lisière d'une gaine doit être supérieure à la vitesse de Bohm u_B :

Eq. 1-15
$$v_g \geq u_B = \sqrt{kT_e / M_i}$$

Ce raisonnement simplifié fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de collisions dans la gaine, que la densité des ions négatifs est négligeable et que les électrons ont une distribution en énergie de type maxwellienne.

Le flux d'un ion x^+ bombardant les parois est alors donné par:⁶

Eq. 1-16
$$\Phi_{B,x^+} = n_{s,x^+} u_{B,x^+}$$

où n_{s,x^+} représente la densité de l'ion x^+ à la lisière de la gaine.

La différence de potentiel qui accélère les ions entre le cœur du plasma et les parois est donnée par:⁶

Eq. 1-17
$$V_p - V_{parois} = \frac{kT_e}{2e} + \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{M_i}{2\pi m_e}\right) = \Delta V_f$$

V_{parois} étant le potentiel des parois.

Pour le cas d'un plasma d'argon avec parois à la masse ($V=0$), le potentiel plasma est donné par: $V_p \approx 5,2 kT_e/e$.

Pour une température électronique typique de $T_e = 3$ eV dans un plasma de procédé, le potentiel plasma V_p sera donc d'environ 15 V.⁶

1.2.2.1 La gaine RF: l'effet d'autopolarisation

L'Eq. 1-17 est bien adaptée pour décrire les décharges où ΔV_f est indépendant du temps.

De plus, nous n'avons considéré pour l'instant que le cas des gaines entourant des parois flottantes pour lesquelles la différence de potentiel est définie par ΔV_f et est donc en général de quelques dizaines de volts. Celle-ci ne suffit pas pour donner assez d'énergie aux ions pour graver le silicium polycristallin de façon rapide. Pour résoudre ce problème, le substrat à graver est placé sur une électrode alimentée par un générateur de puissance radiofréquence (RF).

Cela augmente la chute de potentiel DC entre le plasma et la surface du substrat de façon à ce que le potentiel du substrat moyenné dans le temps soit quelques centaines de volts en dessous du potentiel plasma. En effet, une propriété intéressante des gaines est de pouvoir rectifier les potentiels RF en potentiels DC de manière à maintenir la quasi-neutralité du plasma.

Pour une tension fournie par le générateur

Eq. 1-18
$$V_{rf}(t) = V_g' \cos(2\pi f_{RF} t)$$

la chute de potentiel DC à travers la gaine devant l'électrode sur laquelle est placé le substrat (et à laquelle nous appliquons $V_{rf}(t)$) est alors donnée par:⁶

Eq. 1-19
$$\bar{V}_g \approx V_g' + \frac{kT_e}{2e} \left(\ln \frac{M_i}{2\pi m_e} - \ln \frac{2e\pi V_g'}{T_e} \right)$$

Il est donc possible de contrôler l'énergie des ions bombardant le substrat puisque la chute de potentiel DC qui les accélère vers ce dernier est en première approximation proportionnelle à la tension RF appliquée au substrat. L'intérêt d'une excitation RF est que le substrat à graver peut être isolant puisqu'il n'y a pas de circulation de courant continu nécessaire: il est donc possible de traiter (de polariser négativement) un substrat isolant (ce qui est très important en microélectronique).

1.3 Couplage de la puissance RF au plasma dans les ICP

Notre travail expérimental a été réalisé dans un réacteur à couplage inductif (ICP). Un réacteur de ce type est schématisé sur la Fig. 1-5. Le principe de fonctionnement de ce type de source est simple: une antenne (séparée du plasma par une paroi diélectrique) est alimentée en puissance RF via une boîte d'accord en impédance. Le courant RF circulant dans l'antenne, i_{RF} , induit un champ électromagnétique B dans le plasma.

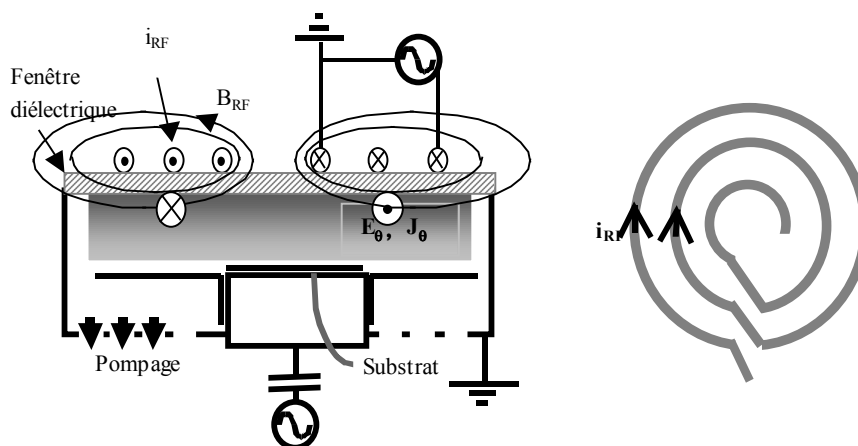


Fig. 1-5: Réacteur ICP: le courant i_{RF} circulant dans une antenne induit un champ électromagnétique E (et une densité de courant J) azimutal dans le plasma. A droite, le schéma de l'antenne vue de dessus.

Les oscillations RF de ce flux magnétique induisent alors un champ électrique oscillant E , et par conséquent une densité de courant RF J , dans le plasma, conformément aux équations de Maxwell. Pour la géométrie cylindrique représentée, il apparaît en effet que le champ électrique induit (typiquement 1 à 2V.cm⁻¹) et la densité de courant sont azimutaux, ce qui confère un intérêt immédiat à ces sources ICP. Les électrons sont donc accélérés par E dans une direction parallèle aux parois du réacteur. Ils parcourent donc une distance importante avant d'être perdus sur une des parois, ce qui permet d'entretenir le plasma à très basse pression (1 mTorr).

Un point particulièrement important à considérer dans les sources « haute densité » est que dans ces dernières, la création du plasma ne nécessite pas d'avoir une électrode alimentée en RF directement immergée dans le plasma. Le couplage entre l'antenne et le plasma se fait à travers un toit diélectrique ayant une épaisseur supérieure à 1 cm. Ce couplage comporte donc une composante capacitive très faible, et est en principe purement inductif.

Dans ces sources, la puissance fournie au plasma est ainsi majoritairement absorbée par les électrons, ce qui permet d'augmenter considérablement le taux d'ionisation. Cette particularité permet de modéliser ces sources de façon simple, en considérant l'équilibre entre la puissance absorbée et la puissance dissipée, ainsi qu'entre le taux d'ionisation et le taux de perte des paires électron-ion sur les parois.⁶ Les sources ICP offrent aussi la possibilité d'un contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions qui bombardent le substrat.

1.4 Modélisation simplifiée des sources inductives

Considérons un cas simple: un plasma d'argon dans lequel les seules espèces chargées sont les électrons et les ions Ar⁺. Les sections efficaces pour les collisions entre les électrons et les atomes d'argon sont connues.

Au premier ordre, toute la puissance RF injectée dans le plasma est absorbée par les électrons qui vont ensuite transférer une partie de leur énergie dans des collisions avec des neutres qui peuvent être ionisés, excités ou recevoir tout simplement de l'énergie cinétique.

Une autre partie de l'énergie cinétique acquise par les électrons est convertie en énergie potentielle pour charger les gaines dans lesquelles les ions sont accélérés. Toutes ces espèces vont ensuite dissiper leurs énergies en chauffant les parois du réacteur.

A l'état stationnaire, la puissance absorbée par le plasma (c'est à dire la puissance RF injectée) doit être égale à la puissance dissipée pour l'échauffement des parois, conséquent au bombardement des ions et des électrons: $P_{abs} = P_{diss}$.

L'énergie totale ϵ_T dissipée par une paire électron/ion créée dans le plasma et perdue du système sur la surface est donnée par:

$$\text{Eq. 1-20} \quad \epsilon_T = \epsilon_c + 2kT_e + \epsilon_i$$

où $\epsilon_c(T_e)$ est l'énergie totale dépensée par un électron avant de créer une paire électron/ion en volume (énergie d'ionisation, collisions élastiques et d'excitation), $2kT_e$ est l'énergie cinétique moyenne perdue par les électrons (maxwelliens) sur les parois et ϵ_i représente l'énergie cinétique moyenne (issue de l'accélération dans la gaine et la pré-gaine) perdue par les ions. La Fig. 1-6 montre l'évolution de ϵ_c en fonction de la température électronique, T_e , dans un plasma d'argon.⁶

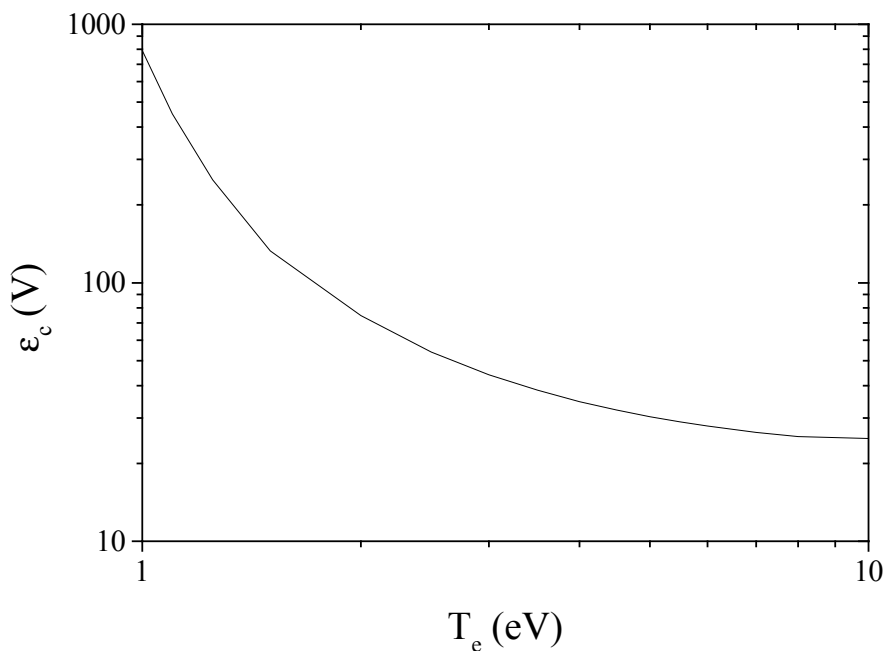


Fig. 1-6: Energie perdue par une paire électron-ion créée, ϵ_c , en fonction de T_e dans un plasma d'argon.⁶

Sachant que le flux total d'électrons ou d'ions sur les surfaces est le flux de Bohm, nous obtenons alors:⁶

$$\text{Eq. 1-21} \quad P_{abs} = n_s u_B A \epsilon_T$$

où n_s est la densité des ions à la lisière de la gaine et A la surface de perte pour les particules.

Dans un plasma électropositif et cylindrique de rayon R et de longueur L, les rapports entre la densité d'ions positifs aux lisières des gaines axiales (h_L) et radiales (h_R) et celle au centre du plasma sont donnés par:¹¹

$$\text{Eq. 1-22} \quad h_L \equiv \frac{n_{sL}}{n_0} \approx 0,86 \left(3 + \frac{L}{2\lambda_i} \right)^{-1/2}$$

$$\text{Eq. 1-23} \quad h_R \equiv \frac{n_{sR}}{n_0} \approx 0,8 \left(4 + \frac{R}{\lambda_i} \right)^{-1/2}$$

où $\lambda_i = 1/(\sigma_i n_g)$ est le libre parcours moyen d'un ion qui peut être calculé en prenant $\sigma_i = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ pour la section efficace de collisions élastiques et d'échanges de charge entre l'ion et le neutre.¹² Il est donc possible de calculer le flux ionique bombardant les surfaces axiales et radiales en combinant Eq. 1-16 avec respectivement Eq. 1-22 et Eq. 1-23.

1.4.1 Calcul de la température et de la densité électronique

Une relation simple permet de calculer la température électronique dans une décharge cylindrique. Sachant qu'à l'état stationnaire le nombre de paires électron/ion créées en volume par impact électronique par unité de temps doit être égal au nombre de paires électron/ion perdues sur les parois par unité de temps, il est possible de montrer:⁶

$$\text{Eq. 1-24} \quad \frac{k_{iz}(T_e)}{u_B(T_e)} = \frac{1}{n_g d_{eff}}$$

Où k_{iz} est le taux d'ionisation par impact électronique ($k_{iz} = \langle \sigma_{ionisation} \cdot v \rangle$) et

$$\text{Eq. 1-25} \quad d_{eff} = \frac{RL}{2(Rh_L + Lh_R)}$$

est une longueur caractéristique du réacteur.

Une conclusion importante est que la température électronique du plasma ne dépend que de la densité du gaz (n_g) et de la géométrie du réacteur (d_{eff}) mais pas de la puissance injectée dans le plasma ni de la densité électronique.

$k_{iz}(T_e)$ peut être calculé en considérant que la distribution de l'énergie des électrons $f(E)$ est une Maxwellienne (Eq. 1-14). Ainsi, pour chaque T_e , k_{iz}/u_B est connu, c'est à dire $1/n_g d_{eff}$. $T_e(n_g \cdot d_{eff})$ peut être déterminée à l'aide d'un abaque (Fig. 1-7).⁶

L'allure de la courbe montre que T_e diminue quand la densité du gaz augmente car la fréquence de collisions augmente.

En combinant les Eq. 1-21, Eq. 1-22 et Eq. 1-23, il est possible de calculer la densité électronique du plasma:

Eq. 1-26
$$n_0 = \frac{P_{abs}}{u_B A_{eff} \mathcal{E}_T}$$

où

Eq. 1-27
$$A_{eff} = 2\pi R(Rh_L + Lh_R)$$

est une surface de perte effective.

La densité électronique et le flux ionique vers les parois varient donc linéairement avec la puissance injectée dans le plasma.

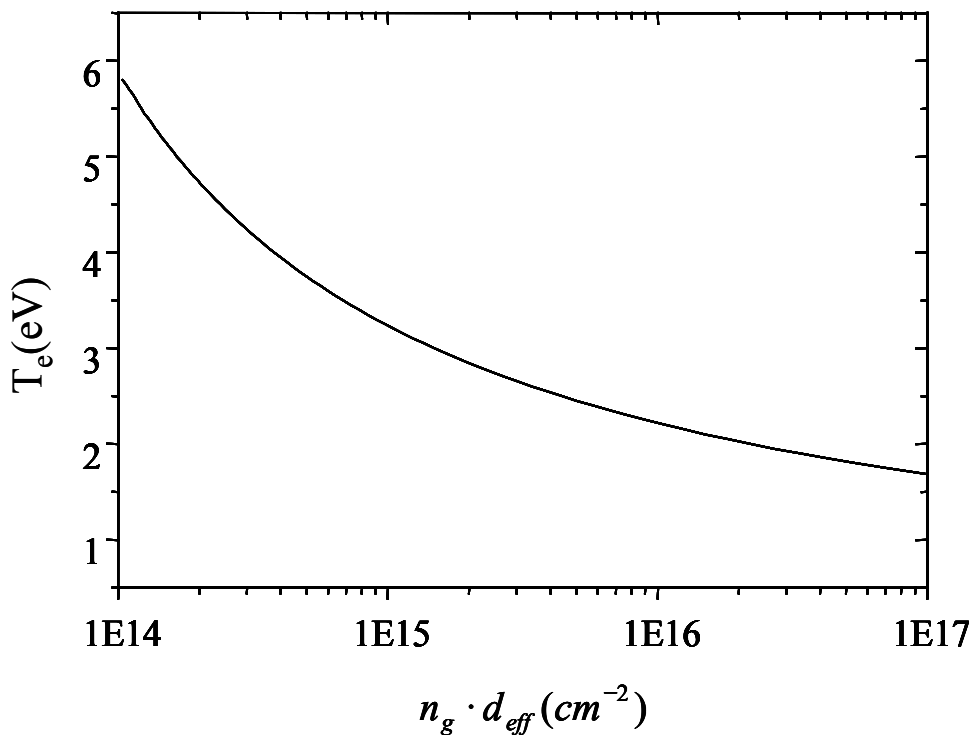


Fig. 1-7: $T_e(n_g \cdot d_{eff})$ pour des électrons maxwelliens dans argon.⁶⁶

1.4.2 Influence des paramètres de contrôle

Dans les sources « haute densité », le flux ionique bombardant les parois du réacteur et le substrat est donc directement proportionnel à la puissance RF injectée, ce qui permet de contrôler finement ce dernier indépendamment de l'énergie des ions bombardant le substrat.

En effet, si une électrode introduite dans le plasma est polarisée via un couplage capacitif à l'aide d'un second générateur RF, il est possible de contrôler l'énergie des ions bombardant cette électrode indépendamment de leur flux.

Cependant, étant donné que le plasma créé par la source inductive est dense, le courant ionique bombardant le substrat est élevé et il en résulte que le potentiel DC dans la gaine (i.e. le bias) reste relativement faible même à forte puissance d'autopolarisation ($P = V_{\text{bias}} * I$). Il s'agit d'une remarque importante: si dans les ICP le flux et l'énergie des ions sont effectivement découplés, il n'en reste pas moins vrai qu'une hausse du flux ionique (engendrée par une puissance RF supérieure dans la source) à puissance d'autopolarisation constante se répercute par une baisse de la tension d'autopolarisation et de l'énergie des ions.¹³ Donc, pour étudier l'effet de la puissance source sur la gravure à énergie des ions constante, il est nécessaire d'ajuster la puissance d'autopolarisation à la densité ionique du plasma.

Enfin, la densité du gaz influence considérablement le plasma. Tout d'abord, quand elle augmente, la température électronique diminue. Ce qui modifie la composition chimique du plasma et le flux ionique bombardant les surfaces.

Par ailleurs, pour les pressions importantes, le flux ionique et l'énergie des ions diminuent et un critère de Bohm modifié doit être utilisé pour prendre en compte l'effet des collisions dans la gaine.⁶

Donc, lorsque la pression augmente, le plasma devient plus chimique et l'influence du bombardement ionique des surfaces diminue. Les hautes pressions favorisent donc la gravure chimique isotrope et sont utilisées uniquement pour des applications où seule la sélectivité compte (par exemple l'étape de surgravure dans la réalisation des grilles, ou l'élimination de la résine photo-lithographique après gravure).¹⁴

Notons également que dans un réacteur à plasma, en première approximation la pression est déterminée par le rapport entre le débit de gaz injecté dans le réacteur et la vitesse de pompage de l'enceinte. Il est donc possible de maintenir une pression constante sur une large

gamme de flux de gaz entrant et ce en contrôlant la vitesse de pompage de l'enceinte. Ce point est important car la vitesse de gravure dépend de la taille du substrat à graver. En effet, lorsqu'une grande surface est gravée (ce qui est le cas aujourd'hui avec des substrats de 200 et 300 mm de diamètres) dans une source haute densité (c'est-à-dire à forte vitesse de gravure), la concentration des produits de gravure dans la phase gazeuse devient importante. Ce qui se traduit par une diminution de la pression partielle des atomes réactifs (le paramètre de contrôle est la pression totale). A titre d'exemple, lors de gravure d'un substrat de silicium de 200 mm de diamètre à une vitesse typique de $200 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, le flux de produits de gravure contenant du silicium est équivalent à environ 16 sccm (standard cubic centimetre per minute) ($1 \text{ sccm} = 4,5\cdot 10^{17} \text{ molécules}\cdot\text{s}^{-1}$) ce qui est loin d'être négligeable par rapport au flux de gaz réactifs injecté dans le réacteur (100-200 sccm). Comme le rapport des concentrations entre les produits de gravure (susceptible de se re-déposer sur le substrat) et les gaz réactifs augmente dans le plasma, la vitesse de gravure sera réduite. En utilisant de forts débits de gaz, il est possible de compenser ce phénomène en augmentant la vitesse de pompage et, par conséquent, en diminuant le temps de résidence des produits de gravure dans l'enceinte de gravure.

Le temps de résidence d'une espèce, $\tau_{\text{pomp}}(\text{sec})$, est donné par:

Eq. 1-28
$$\tau_{\text{pomp}} = \frac{p \cdot V}{1,26 \cdot 10^{-2} \cdot Q}$$

Où p est la pression du gaz en Torr, V le volume du réacteur en litres et Q le débit du gaz en sccm.

C'est pour cette raison que les réacteurs industriels actuels utilisent des pompes turbo moléculaires ayant une vitesse de pompage de plus de $2000 \text{ litres}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 1 mTorr avec des débits de gaz dépassant 200 sccm, tout en conservant une vitesse de gravure élevée.

Enfin, le choix du matériau de construction du réacteur a également son importance car toutes les surfaces du réacteur sont exposées au plasma réactif. C'est ainsi que l'aluminium se grave en présence de Cl_2 sans plasma. L'aluminium anodisé (Al_2O_3) est fréquemment utilisé pour sa résistance aux gaz corrosifs. De la même manière, le matériau diélectrique séparant l'antenne inductive du plasma doit être choisi judicieusement: l'utilisation de céramiques contenant de l'aluminium peut ainsi s'avérer être un inconvénient durant la gravure du Si car lorsqu'il est soumis au bombardement ionique d'un plasma réactif ce matériau désorbe de l'aluminium

atomique, qui est un dopant du silicium. Il apparaît donc encore une fois que, dans les procédés de gravure par plasma, le réacteur doit être adapté à l'application à laquelle il est dédié, ce qui explique le coût élevé de ces équipements.

1.5 Physico-chimie des plasmas et interactions plasma-surface

Il est impossible de décrire dans ce mémoire en détail les mécanismes de réaction en milieu gazeux et sur les surfaces, chaque plasma étant un cas particulier. Ce paragraphe a pour but de présenter brièvement les principales réactions et processus responsables de la formation des espèces présentes dans les plasmas que nous avons étudiés, puis de mettre en avant la complexité de la phase plasma et de son interaction avec la surface.

1.5.1 Les mécanismes en phase gazeuse

Les principales réactions sources d'espèces réactives en milieu plasma sont initiées par les collisions électron-molécule. Ces réactions portent les molécules dans des états de vibration ou électroniques supérieurs, qui peuvent mener à la dissociation ou à l'ionisation. Pour chaque réaction, la section efficace du processus et la fonction de distribution en énergie des électrons permettent, lorsqu'elles sont connues, de remonter à la constante de réaction et au taux de production des espèces (Chapitre 1.2.1).

Nous considérons que les processus de collision électron-molécule mettent en jeu principalement un atome ou une molécule dans son état fondamental.

Dans un plasma de chlore, des exemples d'interaction électron-molécule sont:⁶

l'excitation: $e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^* + e$

la dissociation: $e + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl} + e$,

l'ionisation directe: $e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^+ + 2e$,

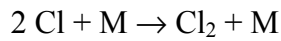
ou dissociative: $e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^+ + 2e$

et l'attachement électronique dissociatif: $e + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}$.

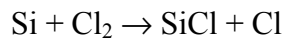
Ces réactions (à part l'excitation) sont autant des sources de radicaux et d'ions positifs ou négatifs.

L'ensemble des espèces neutres produites peut participer aux mécanismes réactionnels en phase gazeuse.

Des exemples pour ces mécanismes sont la recombinaison:¹⁵



et des réactions bimoléculaires:¹⁶



La réaction de recombinaison nécessite la stabilisation du complexe activé par collision avec un troisième corps M pour que le produit final ne se redissocie pas à nouveau. Par conséquent, les taux auxquels se produisent ces réactions dépendent fortement de la pression du gaz. Ces processus à trois corps en phase gazeuse peuvent être négligés dans la gamme de pression dans laquelle nous travaillons.¹⁷ En revanche, ils peuvent être importants sur les surfaces.

Les taux des réactions bimoléculaires sont indépendants de la pression du gaz. A notre connaissance, ce type de réaction n'a jamais été mis en évidence dans nos conditions. Il est fort probable que ces mécanismes soient négligeables par rapport aux dissociations de molécules par impact électronique et que c'est l'équilibre entre ces dissociations en phase gazeuse et les réactions chimiques sur les parois qui détermine la chimie du plasma.

1.5.2 Le transport vers les surfaces

Les radicaux créés lors des réactions citées ci-dessus vont ensuite être transportés vers les surfaces de l'enceinte: pour des pressions supérieures au mTorr ce transport entre le lieu de création et la surface (ou tout autre point du volume du plasma) s'effectue par diffusion. A basse pression, le transport par diffusion est très rapide et l'équilibre entre les réactions des radicaux sur les parois du réacteur et les collisions inélastiques avec des électrons contrôle leur concentration en phase gazeuse. Chaque espèce est alors animée d'une vitesse thermique moyenne qui peut être calculée de la même façon que la vitesse moyenne des électrons (Eq. 1-13):

$$\text{Eq. 1-29} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T_g}{\pi \cdot M}}$$

où M est masse de l'espèce.

Le flux incident d'un radical sur une surface est fonction de sa concentration n:⁶

$$\text{Eq. 1-30} \quad \Phi_i = \frac{n \cdot \bar{v}}{4}$$

La probabilité de perte effective γ d'un radical sur une surface est définie par:

Eq. 1-31
$$\gamma = \frac{\Phi_i - \Phi_s}{\Phi_i}$$

où Φ_s est le flux sortant de la surface de l'espèce. Le rapport γ est aussi appelé « coefficient de collage ». Cette appellation n'est pas parfaitement appropriée car la réaction en surface d'une espèce « p » peut donner lieu à la formation d'une espèce « q » injectée en phase gazeuse, auquel cas l'espèce p bien que perdu en surface ne reste pas « collée » sur cette dernière. Le flux Φ_s de cette espèce « q » contient donc également cette contribution liée au flux de l'espèce « p ». Je vais donc éviter cette expression dans la suite et parler d'une « probabilité de perte ». ¹⁸ Cette probabilité peut aussi dépendre de l'énergie de l'espèce arrivant sur la surface et de la densité de sites réactifs sur la surface, d'où la nécessité de mesurer ce paramètre **in-situ**. Cette remarque indique qu'il est à priori possible de jouer sur la concentration des espèces réactives en phase gazeuse en utilisant dans la fabrication du réacteur différents types de matériaux qui favorisent plus au moins des réactions chimiques à la surface, ou en changeant la température des parois de l'enceinte. ^{19,20}

La fréquence de perte k_{parois} d'une espèce résultant de sa diffusion en phase gazeuse et de sa probabilité nette de perte sur les parois γ est donnée par: ²¹

Eq. 1-32
$$\frac{1}{k_{\text{parois}}} = \frac{p \cdot \Lambda^2}{D} + \frac{V}{A} \frac{2(2-\gamma)}{\bar{v} \gamma}$$

où

- p est la pression du gaz en Torr
- D est le coefficient de diffusion de l'espèce à 1 Torr
- A est la longueur caractéristique de diffusion, $\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2,405}{R}\right)^2$. Le rayon R=19 cm et la hauteur L=14 cm de l'enceinte mènent à A= 4 cm.
- V/A est le volume divisé par la surface A de la chambre, V/A=4,1 cm
- \bar{v} est la vitesse moyenne de l'espèce

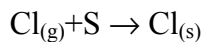
1.5.3 Les réactions sur les parois

Selon l'espèce (neutre ou ion) qui heurte la surface, plusieurs mécanismes peuvent avoir lieu.

1.5.3.1 Mécanismes de réaction des neutres

Les deux réactions principales subies par les espèces neutres sur les surfaces sont l'adsorption et la désorption.

L'adsorption est une réaction entre, par exemple, un atome Cl et une surface S:

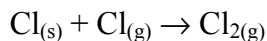


Où les indices g et s désignent respectivement des espèces en phase gazeuse et sur la surface.

La probabilité d'adsorption dépend fortement de la nature chimique de la surface.

La désorption est la réaction inverse. Il y a deux types d'adsorption: la physisorption et la chimisorption. La physisorption est due aux forces van der Waals entre une espèce et la surface alors que la chimisorption est due à la formation d'une liaison chimique avec les atomes de la surface.⁶

Une espèce physisorbée peut désorber de la surface sans subir une réaction chimique ou se recombiner avec une autre espèce pour former un produit volatil avant de désorber en phase gazeuse. Par exemple, selon la réaction:²²



Contrairement à la physisorption, la chimisorption d'une espèce nécessite la présence d'une liaison pendante (non saturée) à la surface. La probabilité s pour qu'une espèce soit chimisorbée à la surface dépend donc de la fraction Θ des sites réactifs occupés de la surface mais aussi de sa température:

$$s(\Theta, T) = s_0(T)(1 - \Theta)$$

où s_0 est la probabilité de chimisorption initiale (surface non occupée c'est à dire $\Theta=0$), et $1-\Theta$ est la fraction non occupée de la surface.

La chimisorption d'atomes ou de molécules peut mener à des mécanismes de:

- dépôt de couches si les espèces qui se forment sont non volatiles. Des plasmas de SiH_4/O_2 sont par exemple utilisées pour la croissance de SiO_2 .²³

- gravure si les espèces volatiles se forment, comme par exemple SiCl_2 et SiCl_4 pendant la gravure du silicium par du chlore.²⁴



1.5.3.2 Mécanismes de réaction des ions

Les ions jouent aussi un rôle déterminant dans les mécanismes ayant lieu sur les surfaces. Non seulement le substrat polarisé mais aussi l'ensemble des parois de l'enceinte est soumis au flux d'ions extrait du plasma et accéléré dans les gaines. Ces ions sont neutralisés juste avant d'atteindre les surfaces. Ils peuvent:

- subir des réactions chimiques
- retourner en phase gazeuse en tant que neutre
- fragiliser la surface ou pulvériser des espèces faiblement volatiles

L'action conjuguée du bombardement ionique et du flux de neutres sur le substrat permet d'obtenir une vitesse de gravure élevée.²⁵ Les ions accélèrent la gravure non seulement en cassant les liaisons Si-Si de façon à fragiliser les liaisons des atomes se trouvant à la surface avec le substrat à graver mais aussi en « pulvérisant » les produits formés à la surface qui ne sont pas assez volatils pour désorber spontanément.

Des ions énergétiques (à partir de 20 à 30 eV) peuvent aussi « arracher » des atomes de la surface bombardée. Cela est un processus de pulvérisation physique.

Contrairement aux radicaux neutres, les ions énergétiques arrivants sur la surface ont une probabilité élevée d'y subir des réactions de chimisorption car cette probabilité dépend seulement faiblement de la densité de sites d'adsorption à la surface.²⁶ Un ion énergétique arrivant sur une surface complètement passivée peut pénétrer dans des couches atomiques plus profondes et y réagir.²⁷ Par conséquent, leur contribution au dépôt de couches peut être importante. Plusieurs groupes ont trouvé que les ions jouent un rôle déterminant dans le mécanisme de dépôt de couches SiO_2 dans des plasmas de silane.^{28,29}

1.5.4 Conclusion

Le plasma fournit l'agent de gravure (généralement les atomes d'halogène) mais cette espèce n'est jamais l'unique radical produit. Avec les autres atomes, radicaux, molécules et ions formés s'initient de nombreuses réactions qui sont à l'origine de la grande variété d'espèces présentes dans le plasma. L'ensemble de ces espèces participe à son tour aux mécanismes réactionnels sur les surfaces et en renforce la complexité.

Les mécanismes évoqués dans le Chapitre 1.5.3 se produisent sur l'ensemble des surfaces exposées au plasma, c'est à dire sur la surface du matériau à graver mais aussi sur les parois du réacteur. En raison de la différence de l'énergie de bombardement de ces surfaces et leurs différentes natures chimiques, ils y produisent des effets radicalement différents.

Un plasma de Cl_2/O_2 peut par exemple graver un substrat de Si qui est bombardé avec des ions de forte énergie et en même temps déposer une couche de type SiO_xCl_y sur les parois du réacteur qui sont bombardées avec des ions de faible énergie.

Les surfaces exposées au plasma sont donc un lieu de production pour certains radicaux et un lieu de perte pour d'autres espèces.

Dans les plasmas à haute densité et basse pression, le taux de diffusion d'espèces produites en phase gazeuse par impact électronique est plus élevé que le taux de réactions chimiques en phase gazeuse. La chimie des plasmas étudiés dans le présent travail résulte donc d'un équilibre entre les mécanismes de dissociation par impact électronique, les réactions sur les parois du réacteur, l'injection du gaz et les mécanismes de production par la gravure du substrat.

1.6 Problématique et contexte international du présent travail: le problème de la stabilité des procédés

1.6.1 Introduction

Industriellement, la gravure des grilles en silicium est réalisée dans des plasmas haute densité à basse pression dans des mélanges $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$. Les réactions chimiques entre les atomes de chlore et de brome avec le substrat de silicium mènent à la formation de produits de gravure

volatils qui sont ensuite éliminés du réacteur par pompage. Ce mélange permet de graver le silicium de façon anisotrope.

L'anisotropie de la gravure repose sur la formation d'une couche de passivation³⁰ de type SiO_xCl_y sur les flancs des motifs gravés, combinée à un bombardement ionique directif du substrat. La couche de passivation protège les flancs des motifs contre la gravure latérale. Le bombardement ionique empêche la formation d'une telle couche au fond des tranchées de façon à conduire à une gravure dans la direction verticale.

Une couche de SiO_xCl_y , de nature similaire à celle de la couche de passivation des motifs, se dépose aussi sur les parois du réacteur. Ces deux couches se forment par le redépôt de produits de gravure.

L'apparition de cette couche sur les parois du réacteur (en Al_2O_3 ou SiO_2) peut modifier les probabilités de production ou de perte de certaines espèces sur les parois et donc modifier la composition chimique de la phase gazeuse. Il en résulte en général une dérive des performances du procédé de substrat à substrat.

Dans nos plasmas, la densité de Cl_2 en phase gazeuse est le résultat d'une compétition entre sa dissociation par impact électronique dans le plasma et sa production par la recombinaison des atomes Cl sur les parois de l'enceinte. Le coefficient de ce mécanisme de recombinaison dépend fortement de la nature chimique de la surface.

Donc tout changement de l'état des surfaces qui confinent le plasma résulte en une modification du degré de dissociation du plasma. Puisque le Cl est l'agent principal de gravure du silicium, il n'est donc pas étonnant que la vitesse de gravure change avec les conditions des parois du réacteur.

En bref, les réactions ayant lieu sur les parois peuvent consommer certaines espèces et en produire d'autres. Cet équilibre étant très sensible à la nature chimique des parois, il est donc important de travailler toujours dans les mêmes conditions de parois pour que le procédé soit reproductible. Il est par exemple bien connu que les propriétés de gravure du premier substrat d'un lot sont différentes de celles des substrats suivants car la chambre n'a pas été « passivée » préalablement, c'est à dire le procédé a démarré en chambre propre. Ce phénomène est appelé « effet du premier substrat ».³¹

Pour obtenir toujours les mêmes caractéristiques de gravure, il faut donc toujours travailler dans des conditions de parois de réacteur reproductibles.

Cela peut être réalisé soit en passivant les parois du réacteur avant le procédé (en y déposant toujours la même couche) soit en nettoyant la chambre avant le traitement de chaque substrat. Si la première méthode est choisie, il est quand même nécessaire de nettoyer la chambre régulièrement pour empêcher que la couche déposée devient trop épaisse et se décompose en particules, qui contamineraient la chambre de réaction.

En pratique, pour la gravure du silicium, la meilleure stratégie consiste aujourd'hui à nettoyer le réacteur entre chaque substrat gravé de façon à toujours commencer le procédé en réacteur propre.³²

Le développement de procédés de nettoyage par plasma du réacteur nécessite une bonne compréhension des interactions plasma-parois car les parois sont seulement bombardées avec des ions de faible énergie (une vingtaine d'eV) contrairement au substrat polarisé. La gravure de la couche déposée sur les parois du réacteur est donc plutôt chimique que physique et le choix de la chimie utilisée pour le nettoyage du réacteur est délicat. Il est donc important de connaître la composition chimique de la couche pour sélectionner un plasma de nettoyage adapté. Pour citer un exemple, le plasma d'O₂ est utilisé pour enlever la couche de type C_xCl_y qui se forme sur les parois lors de la gravure d'un substrat fortement recouvert de résine photosensible. Par contre, si la couche est du type SiO_xCl_y, un plasma d'oxygène la rendrait plus dense et encore plus difficile à éliminer de la surface.

Pour conclure, il est très important de mieux comprendre la nature chimique et les mécanismes de formation de ces couches.

Le redépôt de produits de gravure sur le substrat est nécessaire pour que la couche de passivation qui empêche la gravure latérale puisse se former. Mais ceci peut aussi avoir des effets néfastes comme par exemple un ralentissement de la vitesse de gravure ou un changement de la forme des profils gravés si le taux de redéposition est trop élevé ou trop faible.

La mesure des concentrations des produits SiCl_x est aussi très importante pour la validation et l'amélioration des modèles d'évolution de profils gravés, utilisés dans l'industrie pour pouvoir développer plus rapidement des procédés.³³ La validité de ces modèles semi-empiriques repose sur des suppositions car beaucoup de paramètres sont inconnus. Citons par exemple la réactivité et le flux absolu des différentes espèces SiCl_x vers les parois exposées au

plasma. De plus, ces modèles n'existent pas pour les plasmas complexes, comme le mélange HBr/Cl₂/O₂/CF₄.

Il est donc important d'identifier quels sont les produits de gravure qui contribuent au dépôt de la couche SiO_xCl_y, quelles sont leurs concentrations en phase gazeuse, et quelle est leur probabilité d'être incorporé dans la couche quand ils la heurtent.

Alors que sur ce type de réaction une base de données considérable existe pour des plasmas à base de gaz fluorocarbonés,³⁴ très peu d'études ont été faites pour des plasmas à base de Cl₂.

En conclusion, il est très important de comprendre

- 1) La composition des couches se formant sur les surfaces pendant la gravure du silicium.
- 2) L'impact de ces couches sur le plasma.
- 3) Les mécanismes de formation de ces couches par le redépôt de produits de gravure.

Plusieurs groupes ont déjà abordé ces problématiques.

1.6.2 Etat de l'art sur la nature des couches déposées sur les surfaces

1.6.2.1 La couche de passivation sur les flancs

En ce qui concerne la composition chimique de la couche de passivation déposée sur les flancs des grilles, elle a été étudiée beaucoup plus en détail que celle des couches déposées sur les parois du réacteur. Il a été déterminé à l'aide d'analyse par XPS (spectroscopie de photoélectrons X) que la composition de ces couches de passivation est de type SiO_xCl_y.^{35,36,37} Tuda *et al.*³⁸ ont observé que l'épaisseur de la couche de passivation sur les flancs est plus élevée lors de gravure de lignes espacées que dans le cas de lignes denses et ils ont conclu que ces couches se forment par le redépôt de produits de gravure venant du plasma. De plus, ils ont montré que le rapport Cl₂/HBr doit être bien ajusté pour obtenir des profils verticaux.³⁸ Cependant, le rôle exact du brome et de l'hydrogène lors de la gravure reste encore très mal compris aujourd'hui.

Bell *et al.*³⁹ ont observé que pour des faibles flux d'oxygène, l'épaisseur de la couche de passivation augmente avec le flux d'oxygène et qu'en dessous d'un flux seuil d'O₂ les profils montrent des déformations (manque de passivation). D'où la nécessité d'ajouter de l'oxygène au plasma HBr/Cl₂ pour obtenir une anisotropie de gravure correcte. Sans cet ajout d'oxygène, le profil ressemblerait à celui montré sur la Fig. 1-1b, page 10.

1.6.2.2 La couche déposée sur les parois

La couche SiO_xCl_y qui se forme sur les parois du réacteur a seulement commencé à être étudiée très récemment et sa nature chimique, son mécanisme de formation et son influence sur la chimie en phase gazeuse du plasma restent encore très mal compris.

Cela est dû au manque de diagnostics in-situ pour sonder les réactions chimiques ayant lieu au niveau des surfaces exposées au plasma. Il est plus simple d'étudier la couche sur les flancs des motifs gravés car il est possible de transférer sous vide le substrat gravé dans une chambre d'analyse par XPS et de faire des mesures «quasi in-situ», c'est à dire sans remise à l'air préalable. Une telle remise à l'air modifierait la composition du dépôt par des réactions chimiques avec l'oxygène. Cet effet a été montré par Ullal *et al.*⁴⁰

La formation d'une couche sur les parois du réacteur pendant la gravure du silicium par un plasma Cl₂/O₂ a été observée pour la première fois par Zau *et al.*⁴¹ Ils ont montré que l'ajout d'oxygène au plasma est à l'origine de ce phénomène et que la composition de cette couche est du type SiO_xCl_y. Elle est donc similaire à celle déposée sur les flancs des motifs. Pour faire cette analyse, ils ont fixé un échantillon d'or sur la surface et analysé par spectroscopie électronique à effet Auger la composition de ce dépôt. Cet échantillon reste propre si la gravure est effectuée dans un plasma de Cl₂ pur.

Récemment Godfrey *et al.*⁴² ont développé une méthode de diagnostic spécifique, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier à réflexions totales internes multiples (MTIR-FTIR), pour étudier in-situ la nature chimique et la vitesse de dépôt de la couche SiO_xCl_y sur les parois d'un réacteur industriel.

Elle consiste à insérer un petit cristal trapézoïdal dans les parois du réacteur et à injecter un faisceau IR à travers l'un des côtés inclinés de ce cristal. Ce faisceau subit plusieurs réflexions totales internes avant de sortir du cristal par le côté incliné opposé, et d'être dirigé vers un détecteur.

La couche qui se dépose sur les parois du réacteur est aussi déposée sur ce cristal et son spectre d'absorption dans l'IR, résultant de l'interaction du faisceau avec cette couche lors des réflexions totales internes du côté plasma, est enregistré. Les liaisons chimiques présentes dans la couche peuvent être détectées en analysant ce spectre.

Ullal *et al.*⁴⁰ ont analysé avec cette technique puissante l'influence de la puissance de polarisation du substrat et du flux d'oxygène sur la couche déposée sur les parois dans un plasma Cl_2/O_2 , utilisé pour la gravure des tranchés d'isolation, et ont conclu que le mécanisme de dépôt est l'oxydation des espèces SiCl_x sur les surfaces.

Ils ont quantifié la densité des liaisons Si-O dans la couche en fonction du flux d'oxygène dans la chambre. A faible flux d'oxygène le pic d'absorption dû à ces liaisons augmente jusqu'à une valeur maximale pour diminuer ensuite. Cette observation a été expliquée en faisant l'hypothèse que le taux de dépôt est limité par le flux d' O_2 à faible flux d' O_2 et par le flux de SiCl_x à fort flux d' O_2 . De plus, ils ont observé que la vitesse de dépôt en fonction de la puissance d'autopolarisation sature à des puissances élevées et ont attribué cet effet à une limitation du taux de dépôt par l'oxygène disponible dans la décharge.

De ces observations, ils ont conclu que le mécanisme de formation de cette couche est le redépôt de produits de gravure SiCl_x suivi par leur oxydation par les atomes O.

Dans un autre article, Ullal *et al.*⁴³ ont utilisé la MTIR-FTIR pour étudier les changements de la composition chimique de la couche SiO_xCl_y pendant un nettoyage du réacteur avec un plasma SF_6 .

En parallèle au travail décrit dans ce manuscrit, nous avons développé une nouvelle technique qui permet d'analyser la composition chimique et l'épaisseur de la couche SiO_xCl_y . Cette technique utilise un échantillon d' Al_2O_3 pour simuler les parois du réacteur. Cet échantillon d' Al_2O_3 est collé sur le substrat gravé mais est séparé de ce dernier par un espace de 3 mm. Cet espace a pour but d'éviter l'autopolarisation de l'échantillon (il représente une forte impédance pour la puissance RF appliquée au substrat).

L'échantillon d' Al_2O_3 est donc électriquement flottant et est bombardé par des ions de faible énergie, exactement comme les parois du réacteur. Le même dépôt va donc se former sur les parois et sur l'échantillon, et puisque l'échantillon est collé sur le substrat il peut être transféré sous vide vers un analyseur XPS après le procédé.

Ce diagnostic de surface bien connu est alors utilisé pour analyser quantitativement la composition chimique du dépôt. Les résultats obtenus avec cette technique (réf. 44) ont aussi

permis de montrer que les plasmas HBr/Cl₂/O₂ déposent des couches SiO_xCl_y sur les parois du réacteur. Cependant, ces expériences ont été faites en gravant un substrat en silicium pur alors que les substrats à graver lors des procédés de fabrication sont partiellement recouverts d'une couche de résine photosensible. Nous avons montré que dans des conditions de fort taux de couverture du substrat par de la résine (50% de résine photosensible sur le substrat) le dépôt formé sur les parois est plutôt de type CCl_x.

Notons enfin que la gravure des grilles s'effectue aussi parfois dans une chimie HBr/Cl₂/O₂/CF₄ et qu'il a été montré par Xu *et al.*⁴⁵ que l'ajout de CF₄ permettait de diminuer le taux de dépôt de la couche SiO_xCl_y sur les parois du réacteur. A faible flux de CF₄ un dépôt SiO_xCl_y persiste, alors qu'à fort flux un dépôt CF_x prend place. Entre les deux il existe un régime intermédiaire dans lequel les parois du réacteur restent relativement propres.

Xu *et al.*⁴⁵ attribuent ce phénomène au fait que le fluor est efficace pour graver l'oxyde de silicium déposé et l'oxygène permet d'enlever le C_xF_y en formant du CO et CO₂. Ils ont trouvé qu'en ajustant le rapport CF₄/O₂, l'oxygène empêche le dépôt de polymères et le fluor empêche le dépôt de SiO_xCl_y sur les parois.

Récemment, Singh *et al.*⁴⁶ ont proposé une méthode qui permet de travailler dans des conditions des parois reproductibles. Elle consiste à déposer une couche de type CF_x par plasma sur les parois propres de la chambre en Al₂O₃ avant la gravure d'un substrat. Ensuite, la gravure d'un substrat dépose une couche SiO_xCl_y sur cette couche de polymère. Après cette gravure, un plasma à base d'oxygène permet de nettoyer la chambre car l'oxygène réagit avec le carbone de la couche CF_x pour former CO et CO₂ ce qui libère des atomes F (réf. 32) qui gravent la couche SiO_xCl_y déposée par la gravure du substrat. Non seulement cette approche permet de travailler dans des conditions de parois plus reproductibles (CF_x) mais elle évite aussi la contamination des substrats par des particules métalliques. Nous ne connaissons cependant pas l'influence de ces parois CF_x sur les propriétés de gravure (anisotropie et sélectivité) des procédés.

Bref, peu d'études sur la composition chimique de la couche de passivation sur les parois du réacteur existent et beaucoup de points restent à éclaircir.

1.6.3 Etat de l'art sur l'influence des parois du réacteur sur le plasma

En ce qui concerne l'impact de la couche formée sur les parois du réacteur sur le plasma, à titre d'exemple, Zau *et al.*⁴¹ ont observé que la vitesse de gravure dans un plasma de Cl_2 pur est plus élevée dans une chambre passivée que dans une chambre propre. Ils ont attribué cet effet à une diminution du coefficient de recombinaison des atomes Cl sur la surface passivée, ce qui diminue la perte de ces atomes sur les parois.

En effet, Kota *et al.*²² ont mesuré une valeur d'environ 0,2 pour le coefficient de recombinaison de Cl sur l'aluminium anodisé alors que sur SiO_2 elle est d'environ 0,01 (à température ambiante). Pour mesurer γ , ils ont dissocié Cl_2 à l'aide d'une décharge et laissé diffuser le Cl vers des échantillons de nature chimique différente. Les espèces réfléchies par la surface ont été détectées par spectrométrie de masse.

Xu *et al.*⁴⁷ ont aussi observé par actinométrie que non seulement la concentration des atomes Cl mais aussi celle de Br peut être jusqu'à 60% plus basse dans une chambre propre en aluminium anodisé que dans une chambre passivée avec un dépôt du type SiO_2 . Ils ont aussi observé que l'influence de l'état des parois sur le procédé devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la pression augmente car une augmentation de la pression provoque une diminution du flux ionique bombardant le substrat. Par conséquent, la gravure devient plus chimique à haute pression et donc plus sensible à la concentration de certaines espèces neutres.

Des conclusions similaires ont été tirées par Chou *et al.*⁴⁸, qui ont observé par spectroscopie d'absorption avec une diode laser dans l'infrarouge (IR) que le taux de dissociation de HBr augmente lorsque la chambre en Al_2O_3 est passivée par une couche de type SiO_xCl_y .

Cunge *et al.*⁴⁹ ont observé que la concentration de Br diminue si du CF_4 est ajouté à un plasma HBr/ Cl_2 / O_2 ou si une importante quantité de résine photosensible est présente sur le substrat car le coefficient de recombinaison de Br pour former Br_2 est plus élevé sur une surface C_xF_y ou C_xCl_y que sur une surface SiO_xCl_y .

La concentration d'oxygène atomique en phase gazeuse est elle aussi contrôlée par plusieurs réactions ayant lieu sur les surfaces: citons la recombinaison (aussi plus probable sur Al_2O_3 que sur SiO_x)⁵⁰ mais aussi les réactions d'oxydation de la couche sur les parois et/ou de gravure du masque résine présent sur le substrat qui contient du carbone.⁵¹

Ullal *et al.*⁵² ont montré que la passivation des parois de la chambre est aussi accompagnée d'une augmentation de 50 % du flux ionique bombardant le substrat pendant la gravure d'un substrat de silicium. Il est donc bien accepté que les mécanismes de recombinaison sur les parois peuvent modifier d'une façon significative la chimie en phase gazeuse et avoir un grand impact sur les profils gravés.

Ullal *et al.*⁵³ ont aussi mesuré les fractions molaires de Cl et de Cl_2 par OES dans un plasma de chlore et montré que le rapport $[\text{Cl}]/[\text{Cl}_2]$ est plus élevé dans une chambre passivée que dans une chambre propre. Ces mesures leur ont permis de montrer qu'un plasma SF_6/O_2 est efficace pour nettoyer la chambre.

Une meilleure compréhension des mécanismes de formation de ces couches est donc nécessaire. Elle passe par une meilleure compréhension de la cinétique de perte en surface des produits de gravure, qui sont les précurseurs du dépôt.

1.6.4 Etat de l'art sur l'étude des produits de gravure

Plusieurs groupes ont étudié à l'aide de modèles numériques la cinétique de perte et de production des produits de gravure dans un réacteur.

D'autres groupes ont étudié le comportement des produits de gravure de façon expérimentale.

Par exemple Coburn²⁴ a montré que les produits de gravure partent du substrat sous forme de SiCl_2 et SiCl_4 . Ces espèces sont considérées comme étant volatiles.²⁶

En ce qui concerne la détection de ces produits pendant un procédé de gravure, SiCl_4 a été observé dans des plasmas contenant du Cl_2 par la spectrométrie de masse⁵⁴ ou par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).^{55,56} Les espèces SiCl_x ($x < 4$) n'ont pas pu être détectées par FTIR⁵⁶ et la spectrométrie de masse n'est pas quantitative car les sections efficaces pour l'ionisation de ces espèces dans la tête du spectromètre de masse ne

sont pas connues. Des données basées sur l'OES existent⁵⁷ mais cette méthode est connue pour sa mauvaise fiabilité.

Herman *et al.*⁵⁸ et Choe *et al.*⁵⁹ ont détecté le SiBr et le SiCl par fluorescence induite par laser (FIL) à la suite d'une désorption thermique induite par laser d'une surface gravée. Le but de ces expériences était d'analyser les espèces adsorbées à la surface de silicium et non de caractériser la phase gazeuse.

Booth⁶⁰ a détecté le SiCl et le SiCl₂ par absorption large bande dans l'UV. Il a présenté les spectres d'absorption obtenus pendant la gravure du silicium dans un plasma de chlore pur sans discuter le résultat. Une étude plus complète peut être trouvée dans la thèse de Neuilly.⁶¹

Sakai *et al.*⁶² ont mesuré les probabilités de se fixer sur la surface du silicium des ions SiCl_x⁺. Les ions non fixés sur la surface sont recyclés en phase gazeuse sous forme de neutres.²⁶ Ils ont montré que SiCl⁺ a une probabilité de 0,6 de se fixer sur la surface (Si et SiO₂) alors que le bombardement d'un substrat de Si par des ions SiCl₃⁺ se traduit par la gravure du silicium.

Dans un modèle, Lee *et al.*²⁶ ont proposé que les produits volatils de gravure du substrat, SiCl₂ et SiCl₄, sont ensuite dissociés par le plasma pour former des espèces plus réactives (Si, SiCl, Si⁺ et SiCl⁺) qui peuvent ensuite se redéposer sur les parois du réacteur mais aussi sur le substrat.⁶³ Après leur redépôt sur les parois du réacteur, ces espèces peuvent être regravées par les atomes Cl pour reformer des espèces volatiles SiCl₂ et SiCl₄ qui retournent ensuite en phase gazeuse. Cependant, cette hypothèse n'a jamais été vérifiée expérimentalement dans des plasmas de gravure bien qu'il s'agisse d'un mécanisme très important car ayant une forte influence sur les densités d'espèces SiCl_x dans le plasma.

A notre connaissance, aucune étude de détection de radicaux SiCl_x n'a été faite dans des plasmas HBr/Cl₂/O₂/CF₄ et il apparaît donc que les concentrations des radicaux SiCl_x dans les plasmas de gravure typiques n'ont jamais été mesurées systématiquement, et que la réactivité de ces espèces en surface est inconnue.

1.6.5 Etudes effectuées dans le cadre du présent travail

Nous avons vu que la composition chimique de la couche SiO_xCl_y sur les parois et les mécanismes de formation de cette couche restent mal compris. Ces deux aspects ont été étudiés dans le présent travail.

Ne disposant pas de FTIR, nous avons dans un premier temps développé une nouvelle méthode pour obtenir plus d'informations sur la composition et les mécanismes de formation de cette couche sur les parois du réacteur. Elle permet d'analyser sa composition en la gravant avec un plasma Ar/SF_6 et en détectant ses produits de gravure par la spectrométrie de masse et par OES.

L'avantage de notre méthode par rapport à celle de Godfrey *et al.*⁴² est qu'elle est plus simple à mettre en œuvre et qu'elle permet de détecter des gradients de densité de certaines espèces dans la couche en suivant l'évolution temporelle du signal de masse ou d'émission optique de ces dernières.

Notre deuxième objectif était d'étudier le plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ et ses mélanges avec du CF_4 pour identifier les précurseurs du dépôt de la couche.

Des mesures de densité de SiCl_x ($x=0-2$), SiF_x ($x=1-2$), SiClF , SiBr et SiO ont été effectuées.

Il était d'abord nécessaire d'identifier les spectres d'absorption enregistrés. Ensuite, il était nécessaire de faire des recherches bibliographiques pour connaître des données spectroscopiques des transitions optiques observées, ce qui permet de calculer la densité absolue de l'espèce détectée à partir du spectre d'absorption que nous avons obtenu expérimentalement.

Le comportement des densités absolues en fonction des paramètres du plasma a permis de comprendre les mécanismes de création et de perte (en volume et en surface) des espèces SiCl_x qui sont les précurseurs du dépôt de la couche SiO_xCl_y .

Ces résultats pourront être utiles pour valider et perfectionner les modèles qui sont très souvent utilisés pour développer et améliorer les procédés de gravure.

1.6.6 Conclusion

En conclusion, les produits de gravure jouent un rôle clé lors de la gravure du silicium car ils contrôlent les profils gravés en formant une couche de passivation sur les flancs. Mais ils mènent aussi à la formation d'une couche similaire sur les parois du réacteur qui est à l'origine de dérives des procédés.

Il est donc important de connaître la composition et les mécanismes de formation de cette couche pour pouvoir développer un procédé plasma adéquat pour le nettoyage du réacteur.

Il est aussi important de comprendre les mécanismes d'interaction avec les surfaces de ces espèces pour pouvoir améliorer les modèles numériques qui prédisent des profils finaux pour développer plus rapidement des procédés. D'où l'intérêt de cette étude.

Chapitre 2

Dispositif expérimental et techniques de diagnostic

2.1 La plate-forme de gravure LAM 9400

Les éléments constituant de la plate-forme

La plate-forme LAM 9400, dans la configuration utilisée tout au long de ce travail de thèse, est un bâti de gravure industriel légèrement modifié pour recevoir différents outils de diagnostics permettant d'effectuer un véritable travail de recherche sur la gravure plasma.

La plate-forme de gravure est constituée:

- d'un sas de chargement: permettant de charger et décharger jusqu'à 25 plaquettes de silicium de 200 mm de diamètre (2 sas disponibles)
- d'une chambre de transfert: constituée d'un bras robotisé permettant le transfert sous vide des plaquettes d'une chambre à une autre.
- d'une chambre d'orientation des substrats: chambre équipée d'un laser permettant le repérage de l'encoche sur chaque plaquette afin d'introduire celle-ci toujours de la même manière dans la chambre de gravure.
- d'une chambre de gravure: équipée d'une source ICP adaptée à la gravure des grilles en silicium. Dans la suite, nous considérons que le réacteur est un cylindre d'un diamètre de 38 cm et d'une hauteur de 14 cm.
- de deux tables optiques: pour pouvoir effectuer des expériences d'absorption sans qu'elles soient influencées par des vibrations du sol, deux plaques métalliques ont été fixées sur les deux côtés opposés du réacteur. Ces plaques ne sont donc pas en contact avec le sol.

2.1.1 Le réacteur

La LAM 9400 est un bâti de gravure industriel^{31,53} à plasma haute densité ($\sim 10^{10} - 10^{12}$ ions.cm⁻³) permettant de graver des substrats de 200 mm de diamètre (Fig. 2-1).

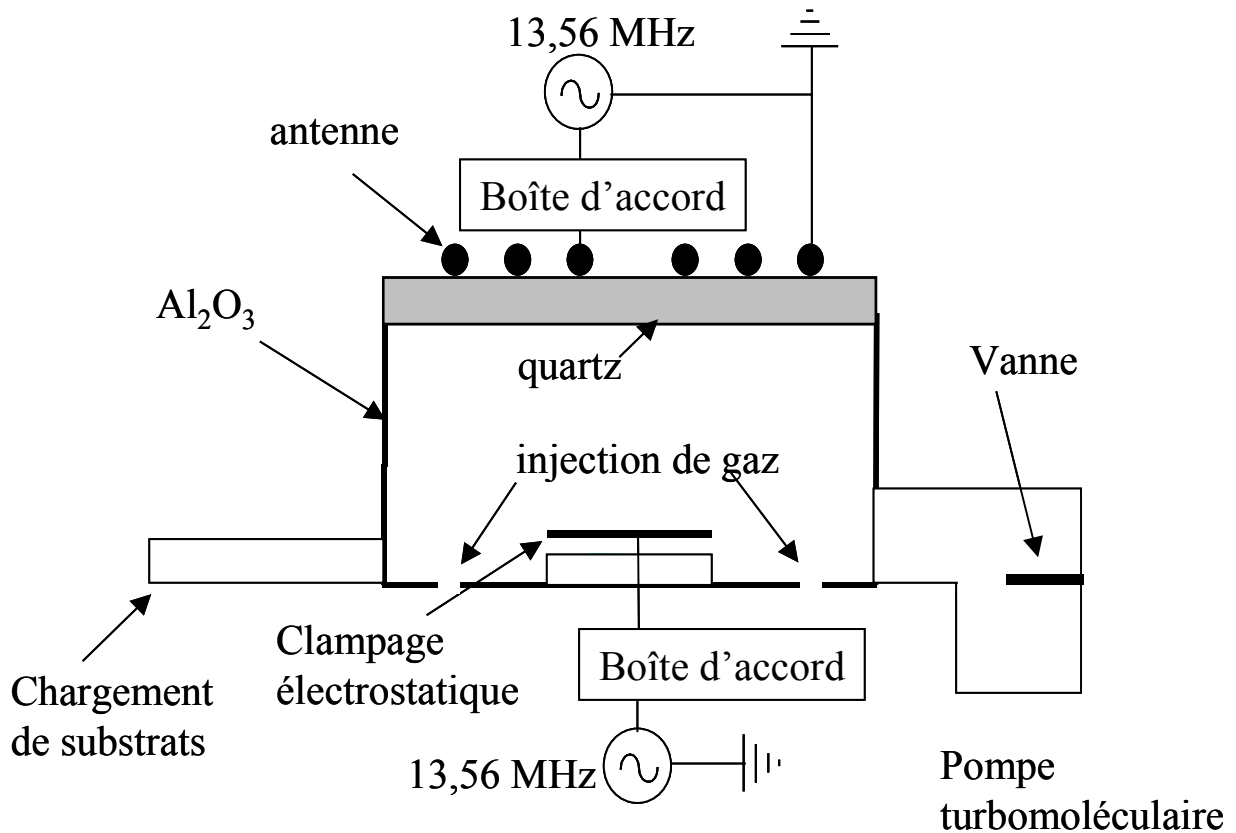


Fig. 2-1: Réacteur de gravure LAM 9400.

2.1.2 La création du plasma

Ce réacteur est muni de deux générateurs RF à 13,56 MHz: un premier est utilisé pour créer le plasma via un couplage inductif, le second est couplé de manière capacitive au substrat et permet de contrôler l'énergie des ions bombardant ce dernier.

Le principe de fonctionnement est expliqué plus en détail dans le chapitre 1.3.

2.1.3 Le porte substrat à clampage électrostatique

Le porte substrat à clampage électrostatique permet de maintenir les substrats à la température désirée (paramètre fixé à 50°C dans notre cas pour toutes les expériences). Le contrôle en température de l'électrode est obtenu par circulation d'un liquide thermostaté. Le substrat est fixé par un clampage électrostatique évitant les problèmes de contamination et de reproductibilité liés au clampage mécanique.^{64,65,66} Le transfert d'énergie thermique entre le porte-substrat et le substrat est assuré par un film d'hélium⁶⁷ dont la pression est ajustable (typiquement 8 Torr). Le porte-substrat est polarisé grâce à un générateur RF 13,56 MHz délivrant au maximum 1200 W, ce qui permet de contrôler l'énergie moyenne des ions lors des procédés de gravure.

2.1.4 Les groupes de pompage

L'association d'une pompe turbomoléculaire (1400 l/s) et d'une pompe primaire permet d'obtenir un vide secondaire limite de l'ordre de 10^{-6} Torr. En cours de procédé, la puissance de ces groupes de pompage permet de travailler à basse pression avec des débits de gaz élevés (environ 200 sccm au total), ce qui augmente la vitesse de gravure. La vitesse de pompage peut être ajustée en modifiant la position de la vanne de laminage située immédiatement à l'entrée de l'orifice de pompage. Une seconde pompe primaire permet de réaliser le vide dans le sas de chargement et dans la chambre de transfert.

2.1.5 Les lignes de gaz

Les mélanges gazeux injectés dans le réacteur sont obtenus à l'aide des contrôleurs de débit massique pour les gaz suivants: Cl₂, HBr, O₂, CF₄, C₄F₈, SF₆ et Ar.

2.1.6 La boîte d'accord

Les générateurs RF sont conçus de façon à fonctionner avec une impédance de sortie constante de 50 Ω . Le problème est que l'impédance d'utilisation est souvent inconnue et dépend des paramètres du plasma. Pour éviter qu'une grande partie de l'énergie RF ne soit réfléchi, il est donc nécessaire d'avoir une boîte d'accord en impédance entre le générateur et le réacteur. Dans cette configuration de réacteur, il existe deux boîtes d'accord automatisées,

reliées l'une à la bobine d'excitation de la source et l'autre au substrat. Des moteurs d'asservissement règlent automatiquement les valeurs des deux condensateurs afin d'assurer l'adaptation de l'impédance pour différentes conditions plasma.

2.1.7 Caractéristiques du plasma

Plusieurs groupes ont étudié les plasmas de gravure à couplage inductif à base de chlore.

Malyshev *et al.*^{68,69} ont étudié des plasmas de chlore dans un réacteur similaire au nôtre et ont montré en comparant la densité des électrons, mesurée par interférométrie micro-onde, avec celle des ions, mesurée par une sonde de Langmuir, que pour des puissances sources supérieures à 100 W à 5 mTorr ces plasmas sont électropositifs. Selon ces mesures, la densité électronique varie entre $2,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ à 150 W et $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ à 600 W puissance source.

Dans une autre étude, ils ont déterminé dans les mêmes conditions une température électronique d'environ 3 eV, en utilisant une sonde de Langmuir et l'OES.⁶⁹ Ces valeurs nous seront utiles pour la suite.

La valeur absolue du courant ionique bombardant les surfaces radiales du réacteur a été mesurée par Cunge *et al.*⁷⁰ en fonction de la puissance source et du flux d'oxygène dans un plasma de HBr(110 sccm)/Cl₂(70 sccm)/O₂(5 sccm) à 4 mTorr, 450 W puissance source et 100 W puissance d'autopolarisation, ce qui est comparable aux conditions utilisées dans le présent travail. Ces mesures ont été réalisées par spectrométrie de masse et par sonde plane à couplage capacitif⁷¹ dans un réacteur ICP de type DPS (Applied Materials Inc.) très similaire au nôtre. Ces données nous seront aussi utiles pour la suite, mais les puissances source de la DPS ont été corrigées par un facteur 2/3 pour tenir compte de la différence des volumes des deux réacteurs (450 W dans le réacteur DPS ayant un volume de 25 l correspondent à peu près à la même densité de puissance en W.cm^{-3} que 300 W dans la LAM dont le volume est de 16 l). Il a été vérifié que les vitesses de gravure et les profils obtenus sont similaires dans les deux réacteurs. Les résultats peuvent donc être comparés. Le flux ionique total bombardant les parois du réacteur (position radiale) correspond à un courant d'environ $0,9 \text{ mA/cm}^2$ à 450 W puissance source dans le réacteur DPS et 40-50% des ions sont des produits de gravure SiCl_x^+ , dont SiCl^+ est le plus important (environ 25 % du flux).

Les valeurs des courants ioniques obtenus sont montrées dans le Tableau 2-1 et le Tableau 2-2. Nous nous servons de ces valeurs dans le Chapitre 5 pour l'établissement d'un modèle.

Puissance Source (W)	I(SiCl ⁺)	I(Si ⁺)
150	0,03	0,003
300	0,2	0,03
450	0,28	0,16
600	0,34	0,28

Tableau 2-1: Courants ioniques de SiCl⁺ et Si⁺ estimés I(mA.cm⁻²) pour différentes puissances P_s de la source dans notre réacteur LAM. Les valeurs P_s de Cunge *et al.*⁷⁰ qui ont mesuré ces courants ioniques dans un réacteur DPS ont été multipliées par 2/3 de façon à conserver pour les deux réacteurs la même valeur de puissance par unité de volume.

Flux O ₂ (sccm)	I(SiCl ⁺)	I(Si ⁺)
0	0,21	0,025
2	0,2	0,028
5	0,2	0,03
10	0,14	0,028
15	0,1	0,02
20	0,06	0,013

Tableau 2-2: Courants ioniques de SiCl⁺ et Si⁺ mesurés par Cunge *et al.*⁷⁰ I(mA.cm⁻²) pour différents flux d'O₂. La valeur P_s de la ref. 70 a été multipliée par 2/3 de façon à conserver pour les deux réacteurs la même valeur de puissance par unité de volume.

2.2 Techniques expérimentales

2.2.1 La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est un des outils le plus utilisé pour le diagnostic des plasmas froids. Le principe est de séparer les particules chargées selon la valeur du rapport masse/charge. Le spectromètre de masse est un appareil de détection à haute sensibilité qui permet l'identification de molécules, radicaux, atomes ou ions à travers leur masse. Une description plus détaillée de cette technique et leurs applications est donnée par Perrin.⁷²

La détection d'espèces neutres, qui ne possèdent pas de charge, nécessite une ionisation préalable dans une chambre d'ionisation qui se situe à l'entrée du spectromètre. Elle est donc indirecte. Au contraire, l'analyse des ions provenant du plasma est directe.

Les espèces détectées sont extraites du plasma par un orifice d'extraction, typiquement de 50 à 100 μm de diamètre. Dans le cas de la détection d'espèces neutres, une grille polarisée, appelée extracteur, permet de repousser les ions positifs du plasma. Les neutres à détecter sont ionisés par impact électronique; les électrons nécessaires sont obtenus en chauffant un filament de tungstène par effet Joule. Ces électrons sont ensuite accélérés par une différence de potentiel ajustable. Une valeur typique choisie dans ce travail est de 70 eV.

Les ions provenant du plasma (ou créés par impact électronique dans la cage d'ionisation) passent ensuite par un filtre en énergie. Ensuite, les ions entrent dans le quadrupole, un système de quatre barreaux polarisés, qui selon les tensions qui sont appliquées aux barreaux ne laisse passer que ceux ayant un certain rapport masse/charge (tri en masse). Finalement, l'arrivée de chaque ion sur le détecteur « channeltron » déclenche une avalanche de charges électriques, détectée comme une impulsion de tension aux bornes d'une résistance.

Nous avons utilisé cette méthode pour l'analyse résolue en temps des neutres du plasma.

Une des difficultés rencontrées en spectrométrie de masse lors de la détection des radicaux est d'être sûr que l'ion détecté a bien été créé à partir du neutre correspondant. Par exemple l'ion Cl^+ peut être créé à la fois par l'ionisation de Cl et par l'ionisation dissociative de Cl_2 dans la cage d'ionisation, et les variations de la densité de Cl^+ ne reflètent donc pas celles de Cl . Pour obtenir uniquement les ions qui viennent de l'ionisation de Cl , il est possible de sélectionner une énergie des électrons qui se situe légèrement au dessus du seuil d'ionisation de Cl et qui est trop faible pour l'ionisation dissociative de Cl_2 . Cette méthode est appelée spectrométrie de masse près du seuil et a été utilisée par Schwarzenbach⁷³ pour la détection de fluor atomique et les radicaux CF_x dans un plasma de CF_4 .

Dans le travail présenté ici, nous avons toujours travaillé avec des électrons de 70 eV. Pour être sûr que l'ion X^+ détecté vient de l'ionisation du neutre X , nous avons principalement détecté les molécules stables (Cl_2 , SiF_4 ...) qui ne peuvent pas être des produits de dissociation d'autres molécules.

Une autre difficulté de la spectrométrie de masse est que différentes espèces peuvent avoir la même masse (AlH^+ et Si^+ ont la masse $M=28$ amu par exemple). Si l'espèce que nous voulons détecter a plusieurs isotopes, il est cependant possible de lever l'incertitude en effectuant une « analyse isotopique »: pour qu'un signal à la masse 35 amu puisse être attribué à Cl , il est

nécessaire que le rapport des masses 35 et 37 amu soit en accord avec les abondances naturelles des isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl (1 : 0,33).

Le schéma du spectromètre de masse utilisé dans le présent travail (Hiden Analytical HAL-EQP 500) est montré sur la Fig. 2-2. Il est fixé sur les parois latérales du réacteur, à environ 3 cm au-dessus du substrat (Fig. 3-5, page 74).

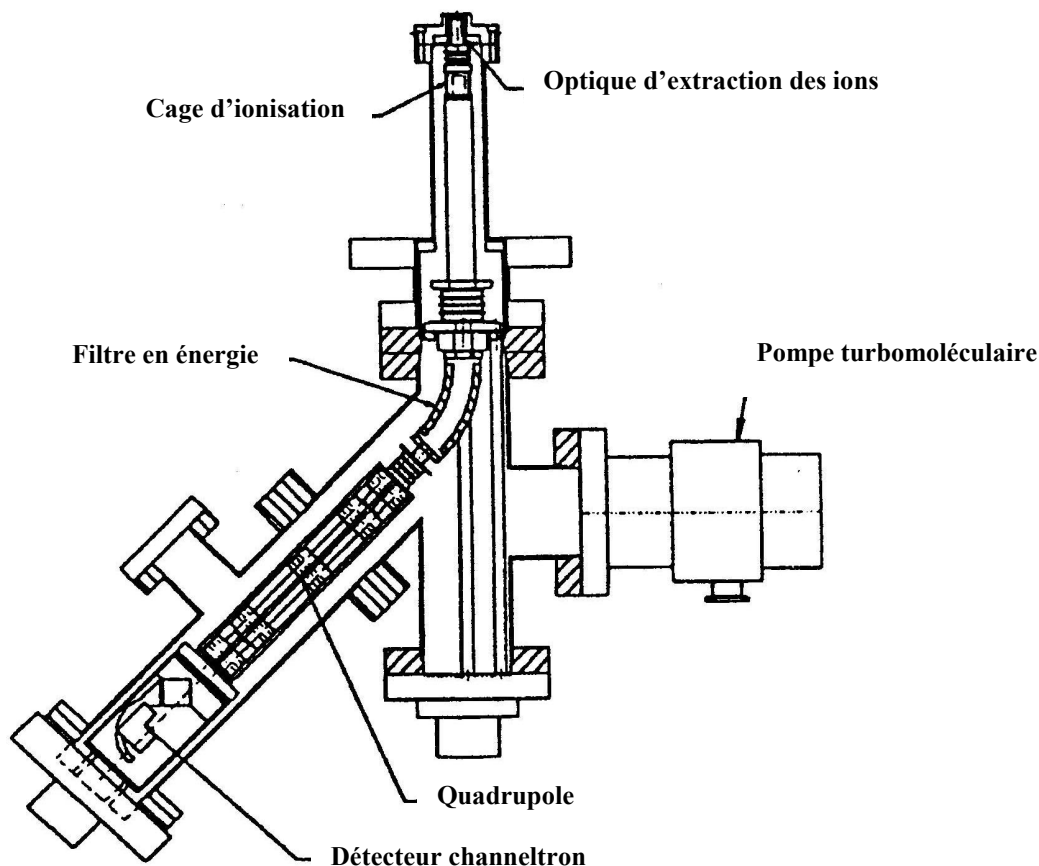


Fig. 2-2: Schéma du spectromètre de masse « Hiden Analytical HAL-EQP 500 ». Figure tirée de la référence 73.

2.2.2 L'actinométrie

De nombreux radicaux se trouvant dans leurs niveaux fondamentaux sont difficiles (voire impossible) à détecter par des techniques de spectroscopie optique comme la FIL ou l'absorption large bande car les transitions qui lient leurs niveaux fondamentaux aux niveaux excités se trouvent dans l'UV lointain. Par conséquent, des équipements lourds seraient nécessaires (FIL à deux photons, absorption sous vide).⁷⁴

Pour ces raisons, l'évolution de la concentration d'un radical contenu dans un plasma est souvent détectée en mesurant l'intensité de l'émission optique d'une transition de ce radical excité par le plasma.

Si le niveau excité (dont la désexcitation mène au signal observé) est seulement peuplé par impact électronique à partir du niveau fondamental, l'intensité d'émission est proportionnelle à:⁷⁵

$$\text{Eq. 2-1} \quad I_r = n_e N_r \int_{\varepsilon_r}^{\infty} \sigma_r(E) f(E) \sqrt{E} dE$$

où N_r est la concentration du radical et ε_r est l'énergie seuil pour l'excitation vers le niveau supérieur.

L'intensité d'émission dépend donc non seulement de la concentration du radical, mais aussi de la densité et de la température électronique du plasma. Le principe de l'actinométrie est d'ajouter une faible quantité d'un gaz rare, appelé actinomètre, qui permet de détecter et de corriger ces variations de densité ou de température électronique.

Si le niveau supérieur de l'actinomètre est, lui aussi, seulement peuplé par impact électronique à partir du niveau fondamental, son intensité d'émission est proportionnelle à:

$$\text{Eq. 2-2} \quad I_a = n_e N_a \int_{\varepsilon_r}^{\infty} \sigma_a(E) f(E) \sqrt{E} dE$$

La concentration de l'actinomètre, N_a , peut être déduite à partir de sa pression partielle dans le plasma. Si les états excités de l'actinomètre et du radical sont choisis tel que:

- 1) ε_r et ε_a sont très proches
- 2) $\sigma_r(E)$ et $\sigma_a(E)$ varient de la même façon avec l'énergie des électrons,

la relation entre N_a et N_r est donnée par:⁷⁵

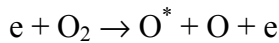
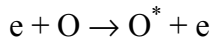
$$\text{Eq. 2-3} \quad N_r \propto N_a \frac{I_r}{I_a}$$

Dans ce cas, la concentration du radical est donc bien proportionnelle au rapport des intensités I_r et I_a .

Coburn *et al.*⁷⁶ ont montré la validité de cette technique pour la détection de F dans un plasma CF_4/O_2 .

Néanmoins, d'autres groupes ont montré que dans de nombreuses conditions l'actinométrie n'est pas fiable. Pour citer un exemple, dans les plasmas d'oxygène⁷⁷ et d'hydrogène⁷⁸

l'excitation dissociative peut être importante et fausser la mesure. Dans le cas d'oxygène, deux processus contribuent à la création d'atomes excités O^* :



L'intensité de la raie observée n'est alors plus proportionnelle à la densité de l'atome d'oxygène, et l'actinométrie n'est plus valable.

Par conséquent, pour que l'actinométrie puisse être utilisée, il faut que:

- l'état émetteur de la transition observée du radical et de l'actinomètre ne soient pas peuplés par un mécanisme autre que l'excitation électronique à partir du niveau fondamental (cascades d'un niveau supérieur, excitation à partir d'un niveau métastable, excitation dissociative, réaction chimique ...)
- que les états excités de l'actinomètre et du radical ne soient pas détruits par collision avec les espèces présentes dans le plasma.
- les raies d'émission ne soient pas absorbées dans le plasma.
- que la densité de l'actinomètre dans l'état fondamental soit constante. Cette condition est violée si par exemple l'actinomètre est consommé par des réactions chimiques (par exemple la formation de l'excimère ArF), si la vitesse de pompage change lorsque la dissociation du gaz injecté augmente, si la température du gaz change, si une partie importante du gaz actinomètre se trouve dans un état métastable ou si le taux d'ionisation de l'actinomètre est élevé. Dans les plasmas étudiés dans ce travail seul un changement de la vitesse de pompage ou de la température du gaz peut changer la concentration de l'actinomètre (argon dans ce cas) de façon significative.

En conclusion, l'actinométrie est utile car elle est expérimentalement très facile à mettre en oeuvre et non perturbatrice. Cependant, il n'est pas toujours évident de savoir si les conditions pour sa validité sont remplies.

Pour effectuer les mesures d'OES, nous avons collecté l'émission du plasma à l'aide d'une fibre optique dans un monochromateur (Jobin Yvon HRS60, 60 cm focale). Cette fibre est fixée sur le pourtour du réacteur, à environ 1 cm au-dessus du substrat. Le monochromateur est équipé d'un réseau permettant de disperser la lumière selon la longueur d'onde désirée (1200 traits/mm, blasé à 250 nm). La lumière dispersée en longueur d'onde est détectée par un détecteur optique multicanal (1024 photodiodes amplifiées, (IOMA)) piloté par un PC. Le

réseau permet de couvrir une gamme spectrale de 30 nm. La résolution spectrale de ce système est de 0,1 nm. Le montage expérimental est montré sur la Fig. 3-5, page 74).

2.2.3 Mesure de concentrations absolues d'espèces réactives par absorption UV

2.2.3.1 Introduction

La spectroscopie d'absorption permet de déterminer la concentration absolue d'atomes et de radicaux qui absorbent la lumière dans le domaine UV-visible et dont la section efficace d'absorption est connue. Certaines longueurs d'onde de la lumière émise par une source large bande peuvent être absorbées par des atomes ou des molécules se trouvant dans un niveau de basse énergie pour les exciter dans un état électronique plus élevé. A partir du taux d'absorption, il est possible de déterminer les concentrations absolues de ces espèces. Chaque état électronique d'une molécule est constitué de plusieurs sous-niveaux vibrationnels qui sont eux-mêmes constitués de plusieurs sous-niveaux rotationnels. Avec la résolution spectrale de notre spectromètre, la structure rotationnelle n'est pas résolue et il n'est pas possible de distinguer les transitions entre niveaux rotationnels. Compte tenu du grand écart en énergie entre l'état électronique fondamental et le premier niveau électronique excité, il est possible de faire l'approximation que pour des températures de gaz proches de la température ambiante (nous allons voir dans le Chapitre 2.2.4 que c'est le cas dans nos conditions) la plupart des molécules se trouvent dans leurs états électroniques fondamentaux. En général, seuls les 2 ou 3 premiers niveaux vibrationnelles de l'état électronique fondamental de la molécule peuvent être peuplés. Pour les espèces atomiques nous avons cependant observé que certains états électroniques métastables du silicium peuvent être également fortement peuplés comme l'atteste l'absorption dans l'UV.

O'Neill *et al.*⁷⁹ ont appliqué la technique d'absorption UV large bande à l'étude des plasmas de gravure pour la détection du radical CF₂. Ils ont aussi fait des mesures résolues en temps de l'évolution de la concentration de CF₂, ce qui leur a permis d'observer en temps réel des changements de la nature chimique des surfaces exposées au plasma.⁸⁰ Neuilly *et al.*⁸¹ ont

utilisé cette méthode pour déterminer le taux de dissociation de Cl₂ dans un plasma haute densité de chlore en fonction de la puissance source.

Avec cette méthode Booth *et al.*⁸⁸ ont détecté plusieurs radicaux (CF, CF₂, AlF, SiF₂ et S₂) dans des plasmas de CF₄ et C₂F₆. Luque *et al.*^{82,83} ont étudié en détail les spectres d'absorption du radical CF, et récemment Bulcourt *et al.*⁸⁴ ont mesuré la concentration de CF₂ à plusieurs endroits d'un réacteur à couplage capacitif à double fréquence et déterminé des températures rotationnels et vibrationnels de ce radical.

En mesurant le rapport des intensités transmises en présence et en absence d'espèces absorbantes, leur densité absolue peut être déduite à partir de la loi de Beer-Lambert, si la section efficace d'absorption σ est connue:

$$\text{Eq. 2-4} \quad \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp(-\sigma(\lambda, T) \int_0^L n(x) dx)$$

où $I(\lambda)$ et $I_0(\lambda)$ sont les intensités transmises à la longueur d'onde λ en présence et en absence du plasma, $\sigma(\lambda, T)$ est la section efficace d'absorption qui dépend de λ et de la température T du gaz, L est la longueur d'absorption dans le plasma et $n(x)$ est la densité de l'espèce absorbante en fonction de la position dans le réacteur. Nous ne connaissons pas la forme des profils de concentration $n(x)$, mais il est possible de déterminer la densité moyenne N sur le chemin L parcouru par le faisceau dans le plasma:

$$\text{Eq. 2-5} \quad \int_0^L n(x) dx = N \cdot L$$

Si σ n'est pas connue, la technique permet quand même de déterminer d'une façon fiable les variations de concentrations relatives en fonction des conditions opératoires du plasma, contrairement à l'OES. Comparé à l'absorption laser dans l'IR⁸⁵ le nombre d'espèces détectables est limité, mais l'équipement utilisé est plus simple.

Cette méthode d'absorption dans l'UV et dans le visible est utilisée depuis longtemps, et depuis 10 ans elle bénéficie d'un regain d'intérêt pour l'analyse des plasmas basse pression car les détecteurs (CCD, barrettes de photodiodes (PDA)) sont devenus plus sensibles et les sources de lumière plus stables, permettant la détection de faibles concentrations d'espèces réactives.

En général, la résolution spectrale est moins bonne que celle de l'absorption ou de la FIL avec des lasers accordables. Toutefois, toute la bande d'absorption vibronique de l'espèce observée peut être enregistrée en une seule fois. Par conséquent, cette technique permet d'observer des changements dans la forme des spectres qui sont dus à des changements de la température du gaz, et il est donc possible de déterminer les températures de rotation et de vibration sans avoir à tenir compte du problème de dérives de l'intensité de la source de lumière, qui est souvent rencontré pendant le balayage de la longueur d'onde d'un laser. De plus, avec un détecteur multi-canal, la détection est multiplexe (différents pixels détectent simultanément l'intensité de la lumière à différentes longueurs d'onde). La détection est donc insensible aux variations de l'intensité globale de la source.⁸⁶

Contrairement à la FIL, l'absorption est observable même si le niveau supérieur de la transition est un niveau prédissocié.

Le montage expérimental réalisé dans le cadre de cette thèse est montré dans la Fig. 2-3.

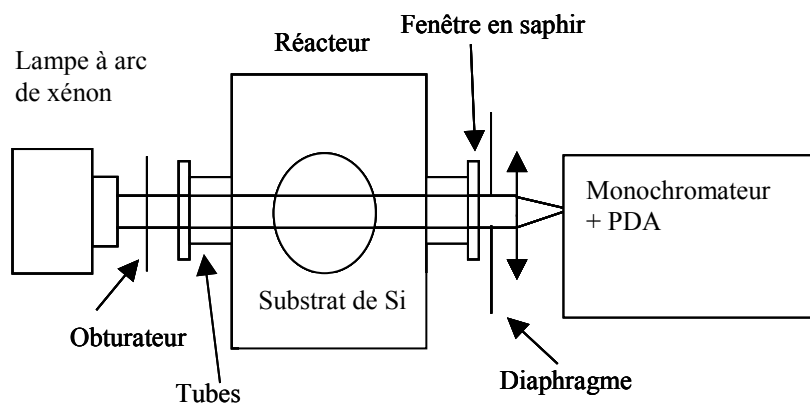


Fig. 2-3: Montage expérimental pour les expériences d'absorption.

La lumière à spectre large bande issue d'une lampe à arc haute pression de xénon (150 W UV-enhanced d'Oriel) est collimatée par une lentille avant de traverser le réacteur. Elle peut être bloquée par un obturbateur. L'utilisation de cet obturbateur est nécessaire car il n'est pas possible d'allumer et d'éteindre la lampe à chaque expérience (cela diminuerait sa durée de vie et nuirait à sa stabilité). Le faisceau collimaté traverse le réacteur à environ 1 cm au-dessus du substrat. Nous supposons que les densités de radicaux mesurées 1 cm au-dessus du substrat sont représentatives de tout le volume du plasma, c'est à dire qu'il n'y a pas de gradients de concentration. Une justification pour cette supposition peut être trouvée dans l'annexe A.

Le faisceau passe à travers deux fenêtres en saphir qui sont éloignées du plasma par 2 tubes de 10 cm de long et 2 cm de diamètre. Ces tubes sont indispensables pour éviter la formation

de dépôt sur les fenêtres en saphir (et/ou leur gravure), ce qui conduirait à des variations de l'intensité de la lumière transmise se rajoutant à celles dues à l'absorption. Les radicaux réactifs susceptibles de contribuer à un dépôt sur les fenêtres ont une forte probabilité de se fixer sur les parois du tube avant d'atteindre le saphir. De plus, le saphir utilisé résiste mieux que le quartz aux plasmas agressifs de SF₆ qui sont utilisés très fréquemment pour nettoyer le réacteur. En comparant des spectres d'absorption avant et après l'installation de ces tubes nous avons vérifié que la diffusion des radicaux dans les tubes ne modifie pas le taux d'absorption mesuré.

Après avoir traversé le réacteur, le faisceau est limité par un diaphragme (pour diminuer la contribution de l'émission du plasma au signal détecté, et pour adapter la divergence du faisceau au nombre F# du monochromateur), puis focalisé par une lentille en quartz d'une focale de 75 mm sur la fente d'entrée (50 μm) du monochromateur (Acton 500 i, 50 cm focale). Nous avons vérifié que l'utilisation d'un filtre passe bande dans l'UV pour diminuer la lumière visible parasite n'était pas nécessaire (bonne rejection par le monochromateur). Le monochromateur est équipé de trois réseaux permettant de disperser la lumière selon la longueur d'onde et la résolution spectrale désirée: un réseau holographique avec 2400 traits/mm optimisé à 250 nm, un réseau blasé à 300 nm avec 1200 traits/mm et un réseau blasé à 450 nm avec 600 traits/mm. La lumière dispersée en longueur d'onde est détectée par un détecteur optique multicanal (1024 photodiodes, Oriel Instaspec II) interfacé à un PC. La linéarité de cette barrette de photodiodes a été vérifiée en mesurant l'intensité du signal de la lampe UV dans une plage de longueur d'onde donnée avec différents temps d'acquisition.

Le réseau 2400 traits/mm permet de couvrir une gamme spectrale de 20 nm avec une dispersion de 0,02 nm/pixel. La résolution spectrale obtenue avec ce réseau est de 0,06 nm, largeur totale à mi-hauteur (déterminée en observant l'émission de la raie du Si à 250,69 nm). Les résolutions spectrales des réseaux 1200 et 600 traits/mm sont respectivement de 0,12 et 0,24 nm.

4 acquisitions sont nécessaires pour enregistrer un spectre d'absorption:

$P(\lambda)$ (plasma sans lampe)

$L_p(\lambda)$ (plasma et lampe allumés)

$L_0(\lambda)$ (lampe sans plasma)

$B(\lambda)$ (plasma et lampe éteints: bruit de fond, bruit d'obscurité et bruit de lecture)

Connaissant ces quatre signaux, il est possible de déduire la densité absolue de l'espèce en question en utilisant la loi de Beer-Lambert:

$$\text{Eq. 2-6} \quad \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \frac{L_p(\lambda) - P(\lambda)}{L_0(\lambda) - B(\lambda)} = \exp(-\sigma(\lambda, T) \int_0^L n(x) dx)$$

La séquence de mesure, qui nécessite au total un temps d'environ 30 sec, est la suivante:

L'émission du plasma est enregistrée en première après une phase de stabilisation d'environ 5s (le faisceau de la lampe est bloqué). Puis l'obturateur est ouvert et l'intensité de la lampe transmise est enregistrée en présence du plasma. Ce signal ne contient pas seulement le spectre de la lampe en présence d'absorption mais aussi l'émission du plasma. Puis le plasma est éteint et le spectre de référence de la lampe est enregistré. Dans la plupart des cas il n'est pas nécessaire de vider le réacteur du gaz qu'il contient, sauf si ce gaz a une bande d'absorption dans la même plage de longueur d'onde que l'espèce à détecter (Cl_2 et SiCl_2 par exemple, voir Chapitre 4). Nous avons fait en sorte de réduire au minimum nécessaire le temps entre l'acquisition de $L_p(\lambda)$ et $L_0(\lambda)$ afin de minimiser l'influence de la dérive de l'intensité spectrale de la lampe entre deux mesures. Enfin, le faisceau de la lampe est bloqué et le bruit de fond du détecteur est enregistré.

Le temps d'exposition a été choisi de façon à être proche de la limite du convertisseur A/N de 2^{16} coups, ce qui correspond à $1,2 \times 10^8$ photoélectrons/pixel. En additionnant 500 accumulations pour chacun des signaux enregistrés, nous obtenons 6×10^{10} photoélectrons pour chaque élément de la barrette. Ceci correspond à une limite due au bruit de photon

$\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$ de 4×10^{-6} dans les spectres d'absorption. En plus du bruit de photon et du bruit de

lecture ($\approx 10^5$ photoélectrons pour 500 accumulations), la plus grande source d'incertitude est liée aux fluctuations spectrales et spatiales de l'arc qui causent des oscillations de la ligne de base avec des amplitudes typiques de 10^{-4} . Ces fluctuations ont pour origine le déplacement de l'arc résultant des instabilités thermiques. Comme la distribution spectrale enregistrée dépend de la partie de l'arc imagée sur la fente d'entrée du monochromateur, les fluctuations spatiales de l'arc conduisent à des modifications de la distribution spectrale. Cet effet peut être limité en laissant la lampe se stabiliser pendant 20 min avant de commencer les expériences et en choisissant le temps d'acquisition le plus court possible mais compatible avec un rapport signal sur bruit acceptable. Ces fluctuations de ligne de base peuvent être facilement corrigées sur les spectres si les bandes d'absorption sont étroites ($<$ quelques nm) par rapport à la période typique d'oscillation de la ligne de base, mais posent des problèmes si

une absorption faible et spectralement étendue doit être détectée. Si le profil d'absorption est étroit, l'incertitude sur le taux d'absorption (liée à la ligne de base et au bruit de photon) est estimée à environ 15%. Si le profil d'absorption est large, l'incertitude est d'environ 25%.

Enfin, en comparant l'émission du plasma avec et sans faisceau, nous avons vérifié que la lumière de la lampe ne perturbait pas le plasma.

2.2.3.2 Influence de la résolution spectrale du spectromètre

Dans le présent travail, les spectres d'absorption ont été enregistrés en utilisant un monochromateur dont la fonction instrumentale $G(\lambda)$ est plusieurs dizaines de fois supérieure à la largeur Doppler d'une raie de Si (0,75 pm pour une température de gaz de 500 K). Dans le cas du réseau 2400 traits/mm, une mesure d'émission optique de la raie de Si 250,69 nm indique que $G(\lambda)$ est une gaussienne normalisée ($\int G(\lambda)d\lambda = 1$) avec une largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de 60 pm. Par conséquent, le spectre enregistré résulte d'une convolution du profil de la raie avec $G(\lambda)$.

Ce problème est illustré dans la Fig. 2-4 à l'aide d'une simulation faite en utilisant le logiciel Matlab. Elle montre $G(\lambda)$ et compare les profils d'absorption pour la raie Si 250,69 nm avant et après convolution (qui correspondent respectivement au profil réel et au profil mesuré). Les conditions de la simulation sont choisies pour bien illustrer le problème: pour la largeur totale à mi-hauteur de $G(\lambda)$ nous avons pris 24 pm au lieu des 60 pm mesurés, par contre, la température du gaz de 500 K, la densité de 10^{11}cm^{-3} et la largeur Doppler de 0,75 pm sont réalistes.

Nous constatons qu'après convolution avec $G(\lambda)$ la hauteur et la largeur du pic d'absorption sont nettement modifiées. Cet effet doit donc être pris en compte dans le calcul des concentrations absolues des espèces atomiques à partir des spectres enregistrés.

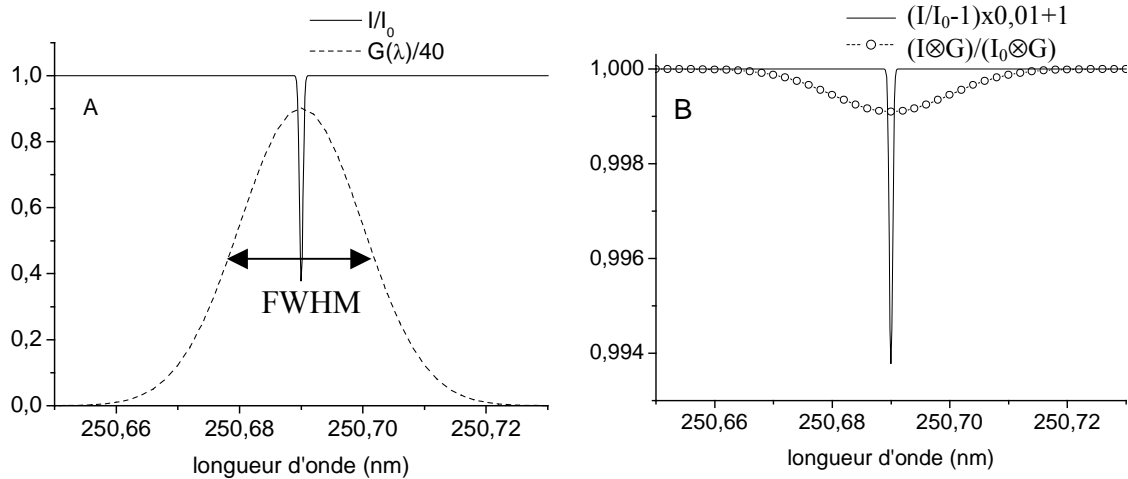


Fig. 2-4: A) Profil Doppler de la raie Si 250,69 nm à 500 K pour une densité de Si de 10^{11} cm^{-3} et la fonction instrumentale du monochromateur $G(\lambda)$ (réseau 2400 traits/mm) et B) comparaison du profil de cette raie avant et après convolution avec G .

2.2.3.3 Le calcul des concentrations

La concentration absolue des espèces absorbantes peut être déterminée en mesurant une des grandeurs suivantes:⁸⁷

- le maximum du taux d'absorption d'une raie isolée $(1 - \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)})_{Max}$
- l'absorbance intégrée $\int (-\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}) d\lambda$
- le taux d'absorption intégré $W = \int (1 - \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}) d\lambda$

Si nous mesurons le maximum du taux d'absorption nous obtenons des résultats erronés car le spectre enregistré résulte de la convolution du profil de la raie avec la fonction instrumentale du système de détection (Fig. 2-4). La profondeur du pic est donc réduite et la densité sous-estimée.

L'absorbance intégrée fournit aussi un résultat erroné dans cette situation à cause du caractère non-linéaire du logarithme:

Eq. 2-7
$$\int (-\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}) d\lambda \neq \int (-\ln \frac{I(\lambda) \otimes G(\lambda)}{I_0(\lambda) \otimes G(\lambda)}) d\lambda$$

Par contre, la surface W sous le taux d'absorption est conservée après la convolution:

Eq. 2-8
$$W = \int \left(1 - \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) d\lambda = \int \left(1 - \frac{I(\lambda) \otimes G(\lambda)}{I_0(\lambda) \otimes G(\lambda)}\right) d\lambda$$

Par conséquent, nous avons utilisé le taux d'absorption intégré pour calculer la densité N.

Eq. 2-9
$$W \equiv \int \left(1 - \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) d\lambda = \int (1 - \exp(-\sigma(\lambda, T)N \cdot L)) d\lambda$$

2.2.3.3.1 Cas des espèces atomiques: mesure de la concentration du silicium

Le spectre d'absorption du silicium se compose de plusieurs raies très fortement absorbées car la totalité des atomes Si se trouve dans quelques états de basse énergie ayant des durées de vie longues. Comme il n'y a pas de relation analytique qui relie W et N (Eq. 2-9) nous avons calculé des abaques N(W). W ne dépend pas seulement de N mais aussi de la section efficace d'absorption $\sigma(\lambda, T)$.

Dans notre gamme de pressions, le profil de la raie d'absorption est principalement déterminé par l'effet Doppler, et sa forme est une gaussienne. Il peut exister d'autres causes d'élargissement, comme par exemple l'élargissement dû aux collisions, quand la pression est plus élevée, et l'élargissement dû à la durée de vie finie du niveau supérieur de la transition, qui causent tous les deux un élargissement lorentzien. Le profil résultant sera donc la convolution d'une gaussienne avec une lorentzienne (profil de Voigt). Mais dans notre cas ces élargissements sont négligeables devant la largeur Doppler de la raie.

Nous considérons donc un profil gaussien dont la largeur dépend de la température du gaz:

Eq. 2-10
$$\sigma(\lambda, T) = \lambda_0^2 \frac{e^2}{4\epsilon_0 mc^2} f_{12} \cdot \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi} \delta\lambda(T_g)} \exp\left(-2 \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{(\delta\lambda(T_g))^2}\right)$$

avec

Eq. 2-11
$$\delta\lambda(T) = \frac{\lambda_0}{\sqrt{2 \ln 2}} \cdot 2,92 \cdot 10^{-20} \cdot \sqrt{\frac{T_g}{M}}$$

où λ_0 est la longueur d'onde au pic de la raie d'absorption, f_{12} est la force d'oscillateur de la transition, T_g est la température du gaz en Kelvin, m est la masse d'un électron et M est la masse de l'atome. Les unités sont en MKSA (Mètre Kilogramme Seconde Ampère) et les autres lettres ont la signification habituelle. La largeur Doppler de la transition (FWHM) est donnée par $\delta\lambda_D = \sqrt{2 \ln 2} \cdot \delta\lambda(T_g)$. Cela signifie que la température du gaz doit être connue

pour déterminer N. La structure hyperfine et le déplacement isotopique des raies doivent aussi être pris en compte s'ils existent. Ceci n'est pas le cas pour Si, mais pour Al, par exemple.

La Fig. 2-5 montre le résultat du calcul de W(N) pour la raie du Si à 250,69 nm (Eq. 2-9) dans le cas qui nous concerne (L=38 cm) pour différentes températures de gaz.

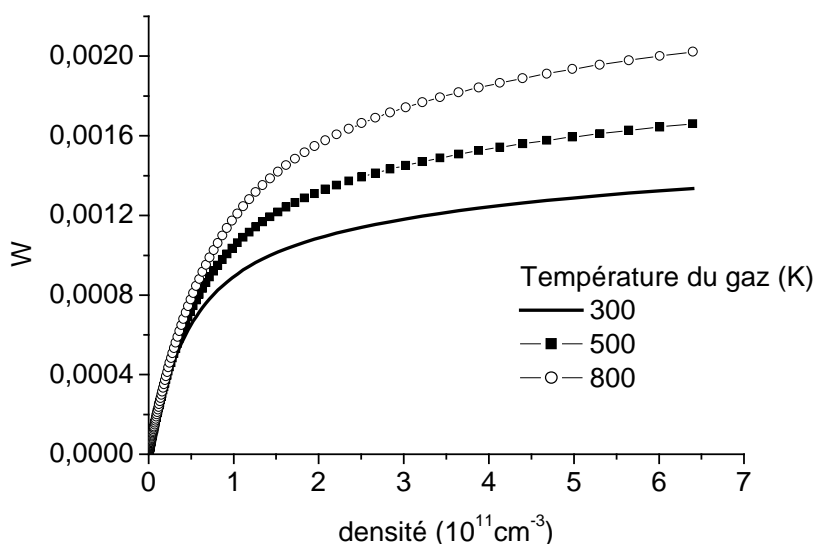


Fig. 2-5: W(N) avec la température du gaz comme paramètre pour la raie Si 250,69 nm.

Pour des densités faibles, W(N) peut être approximé par une fonction linéaire et les courbes sont pratiquement superposées. Par conséquent, dans ce cas le résultat est indépendant de la température du gaz. Pour des densités plus élevées, la non-linéarité de W(N) commence à avoir de plus en plus d'impact et ne peut plus être négligée. Pour des températures élevées, le profil d'absorption devient plus large et moins profond. Par conséquent, quand la température augmente, l'approximation linéaire devient valable sur une plus grande gamme de densité. Nous avons mesuré une température de gaz d'environ 500 K dans nos conditions (Chapitre 2.2.4).

2.2.3.3.2 Espèces moléculaires

Contrairement au cas des espèces atomiques, la population des espèces moléculaires est distribuée dans plusieurs niveaux vibrationnels et rotationnels, qui chacun possède plusieurs raies d'absorption vers des niveaux rotationnels et vibrationnels du niveau électronique supérieur. Les bandes d'absorption enregistrées avec un monochromateur se composent donc

d'un grand nombre de raies de faibles intensités dont les distances des unes des autres sont faibles comparées à la largeur de la fonction d'appareil.

Par conséquent, l'argument de la fonction exponentielle de l'Eq. 2-9 est petit et nous pouvons développer l'exponentielle de cette équation ($e^{-x} \approx 1-x$).

Cela donne:

$$\text{Eq. 2-12} \quad W = L \cdot N \int \sigma(\lambda, T) d\lambda$$

Un grand avantage de cette situation est que W dépend maintenant seulement de la surface sous σ et non plus de sa forme. Par conséquent, W varie d'une façon linéaire avec N.

Si la section efficace intégrée σ n'est pas connue dans la littérature nous pouvons la calculer avec la relation suivante:^{88,89}

$$\text{Eq. 2-13} \quad \int \sigma_{v''v'} d\lambda = \frac{\lambda_{v''v'}^4}{8\pi c} \frac{g'}{g''} \cdot \frac{\lambda_{v''v'}^{-3} q_{v''v'}}{\sum_{v''} \lambda_{v''v'}^{-3} q_{v''v'}} \cdot \sum_{v''} A_{v'v''}$$

Où v'' et v' sont respectivement les niveaux vibrationnels de l'état électronique inférieur et supérieur de la transition, g'' et g' sont les dégénérescences de ces états, $q_{v''v'}$ sont les facteurs de Franck-Condon et $A_{v'v''}$ est le coefficient d'Einstein A pour la transition entre les niveaux vibrationnels v' et v'' de ces états. Un niveau vibrationnel de l'état électronique excité peut se désexciter vers différents niveaux vibrationnels du niveau fondamental, et les facteurs de Franck-Condon indiquent les probabilités respectives.

Par conséquent,

$$\text{Eq. 2-14} \quad \sum_{v''} q_{v''v'} = 1$$

Si le seul mécanisme de perte du niveau excité est la transition radiative vers le niveau fondamental (c'est à dire si l'état excité n'est pas prédissocié, ni détruit par collisions avec les atomes ou molécules du gaz et s'il n'y a pas de transition vers un autre niveau inférieur), nous pouvons écrire:

$$\text{Eq. 2-15} \quad \sum_{v''} A_{v'v''} = \frac{1}{\tau_{v'}}$$

où $\tau_{v'}$ est la durée de vie radiative du niveau v' .

En combinant Eq. 2-12 et Eq. 2-13 nous pouvons calculer la population d'un niveau vibrationnel de l'état électronique fondamental en intégrant une seule des bandes partant de ce niveau.

Si les facteurs de Franck-Condon ne sont pas connus dans la littérature, il est quand-même possible de calculer la densité de l'espèce absorbante dans son état fondamental. Dans ce cas, il faut intégrer toutes les bandes vibrationnelles de la transition électronique et modifier l'Eq. 2-13 de la façon suivante: si la transition électronique s'étale sur une gamme de λ pas trop grande, nous pouvons prendre une valeur moyenne λ_0 (nous allons prendre la longueur d'onde qui correspond au pic le plus intense de la transition) pour $\lambda_{v',v'}$, et appliquer Eq. 2-14:⁸⁸

Eq. 2-16
$$\int \sigma(\lambda) d\lambda = \frac{g'}{g''} \frac{\lambda_0^4}{8\pi\tau c} \frac{1}{c}$$

Toutes les unités sont dans le système standard international.

2.2.4 Mesure de la température du gaz par spectroscopie d'absorption laser

Dans le Chapitre 5.2, nous aurons besoin de connaître la température du gaz pour l'inclure dans le modèle.

Dans un plasma de chlore à couplage inductif, Donnelly et al.⁹⁰ ont mesuré cette température à partir de la distribution rotationnelle des bandes d'émission à 315,9 et 337,1 nm de N₂. Davis *et al.*⁹¹ ont montré que cette technique permet de déterminer de façon fiable la température du gaz dans les plasmas à couplage capacitif de CCl₄ et CCl₄/N₂. Néanmoins, il n'est pas connu si cette méthode indirecte, qui suppose un équilibre entre la température rotationnelle du niveau C³Π de N₂ et la température translationnelle du gaz, est valide à très faible pression de gaz (quelques mTorr) et les mélanges chimiques utilisés dans le présent travail. Nous avons donc préféré mesurer la température du gaz à partir du profil Doppler de la raie d'absorption 811,5 nm de l'argon.

Pour ce faire, nous avons ajouté une faible quantité d'argon (10 sccm) au plasma de gravure typique HBr(120 sccm) / Cl₂(60 sccm) / O₂(5 sccm) à 5 mTorr, 90 W puissance d'autopolarisation du substrat et nous avons mesuré pour plusieurs puissances source le profil

Doppler d'absorption de la raie Ar 811,53 qui correspond à la transition $1s_5 \rightarrow 2p_9$ (en notation de Paschen). Le niveau inférieur de cette transition est métastable. Dans notre gamme de pression, la raie est seulement élargie par l'effet Doppler. De plus, nous pouvons considérer que les états métastables sont uniquement créés par impact électronique à partir du niveau fondamental. Le transfert d'énergie cinétique lors de cette excitation est négligeable à cause de la grande différence de masse entre un électron et un atome. La durée de vie des atomes métastables est courte car ils se désexcitent rapidement lors de collisions avec les molécules présentes.^{92,93} Par conséquent, leur température est représentative de la température du gaz. Une justification plus détaillée peut être trouvée dans la référence 94. Le montage expérimental que nous avons utilisé est montré sur la Fig. 2-6.

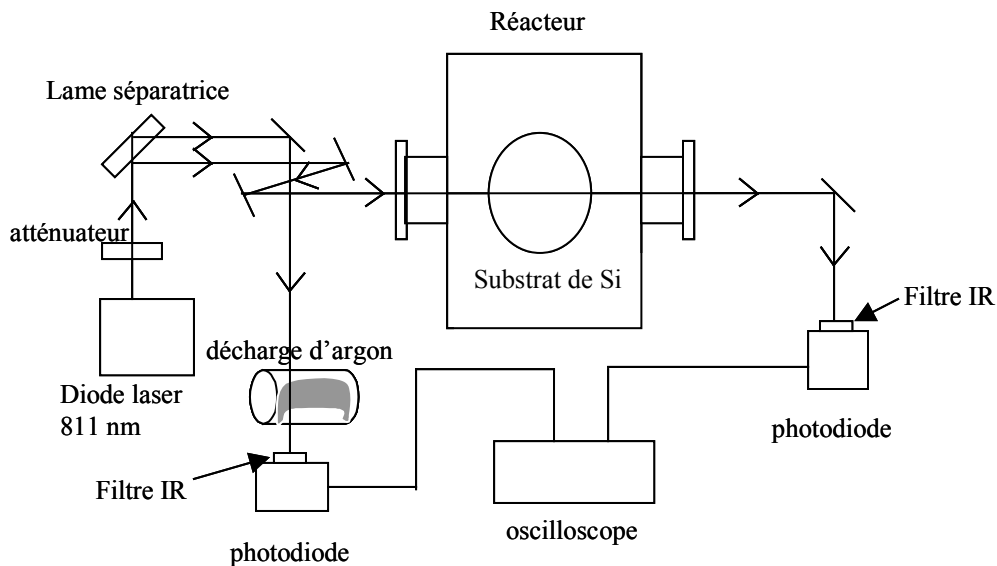


Fig. 2-6: Montage expérimental pour la détermination de la température du gaz.

La longueur d'onde de la diode laser est modulée autour de la raie 811,53 nm en modulant son courant d'alimentation à une fréquence de 10 Hz. Le faisceau est fortement atténué pour éviter la saturation optique et est séparé en deux par une lame séparatrice. Une partie du faisceau traverse une faible décharge DC d'argon à environ 1 Torr dans une cellule cylindrique de 20 mm de diamètre et l'autre partie traverse le réacteur. Les intensités des deux signaux transmis sont mesurées avec des photodiodes. Un filtre IR est positionné devant le détecteur pour éliminer la lumière parasite de la pièce et l'émission du plasma. Les signaux obtenus sont enregistrés par un oscilloscope numérique et moyennés sur 256 acquisitions.

Sachant que la température du gaz dans la décharge DC est de 300 K, il est possible de déterminer la température du gaz dans le réacteur à partir du rapport des largeurs totales à mi-hauteur des raies d'absorption mesurées dans le réacteur et dans la décharge DC:

Eq. 2-17
$$\frac{T_g}{T_{Ar}} = \left(\frac{\delta\nu_g}{\delta\nu_{Ar}} \right)^2$$

Où T_{Ar} est la température en Kelvin de l'argon dans la décharge DC et $\delta\nu_g$ et $\delta\nu_{Ar}$ sont respectivement les largeurs totales à mi-hauteur en hertz de la raie dans le réacteur et dans la décharge DC.

Les spectres d'absorption sont obtenus en faisant 4 acquisitions et en appliquant l'Eq. 2-6 comme dans le cas de l'absorption large bande dans l'UV (Chapitre 2.2.3).

Un exemple de ces quatre signaux obtenus dans la décharge DC est montré sur la Fig. 2-7.

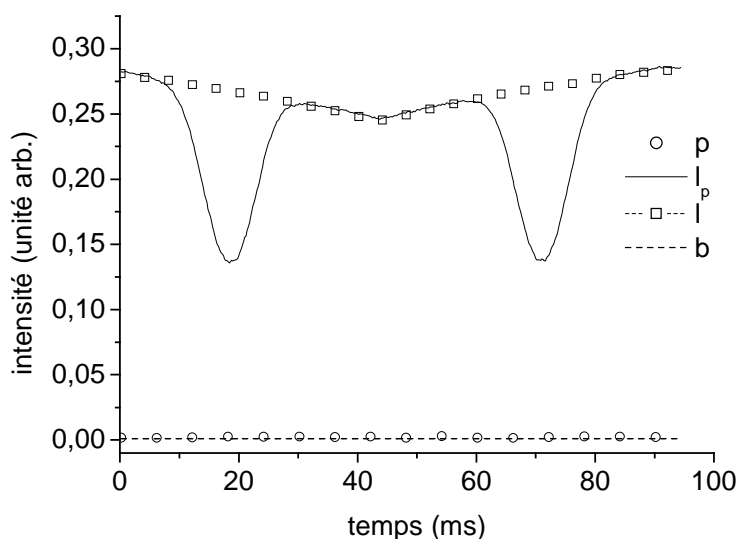


Fig. 2-7: Allure des quatre signaux p (plasma sans laser), I_p (plasma et le faisceau laser présents), I (laser sans plasma et b (sans plasma ni le faisceau laser) dans la cellule d'argon.

Un exemple de ces quatre signaux obtenus pendant la gravure du silicium avec un plasma HBr(120 sccm)/Cl₂(60sccm)/O₂(5 sccm)/Ar(10 sccm) à 5 mTorr, 450 W P_s et 135 W P_b dans une chambre passivée est montré sur la Fig. 2-8. En comparant la Fig. 2-7, qui montre les signaux obtenus sur un chemin d'absorption de 20 mm, et la Fig. 2-8, qui montre les signaux obtenus sur un chemin d'absorption de 380 mm, nous pouvons constater que la concentration des atomes métastables d'argon est environ deux ordres de grandeur plus faible dans le réacteur de gravure que dans la décharge d'argon.

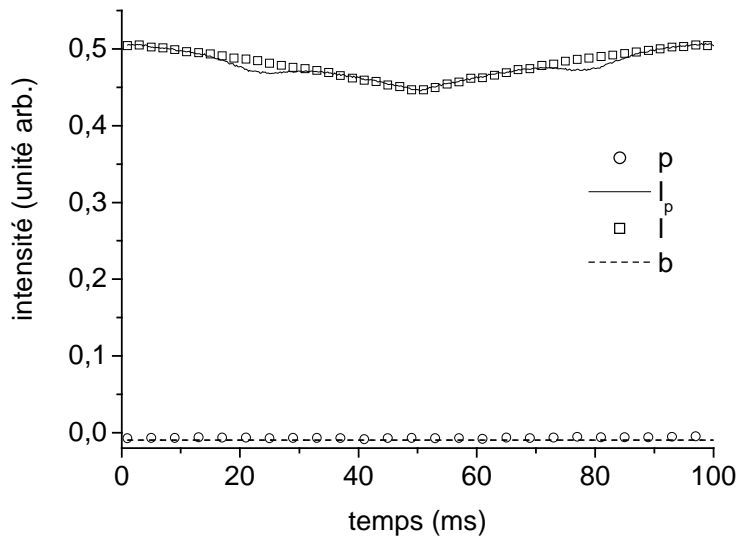


Fig. 2-8: Allure des quatre signaux p (plasma sans laser), I_p (plasma et le faisceau laser présents), I (laser sans plasma) et b (sans plasma ni le faisceau laser) dans un plasma HBr(120 sccm)/Cl₂(60sccm)/O₂(5 sccm)/Ar(10 sccm) à 5 mTorr, 450 W P_s et 135 W P_b dans une chambre passivée.

Les températures obtenues pour les puissances source de 300, 450 et 600 W sont respectivement de 460, 500 et 480 K. L'incertitude sur ces valeurs est estimée à environ 50 K à cause du fort bruit sur le signal obtenu dans le réacteur et des fluctuations de la ligne de base. Ce bruit est lié à la faible densité des atomes métastables de l'argon dans le plasma, qui sont détruits par collisions avec les molécules réactives du gaz.⁹²

Les températures déterminées sont en accord raisonnable avec les mesures de spectroscopie d'absorption laser dans l'IR de Kim *et al.*⁹⁵, effectuées dans le plasma HBr/Cl₂ dans un réacteur identique au nôtre.

2.2.5 Mesure de la vitesse de gravure par interférométrie optique

L'interférométrie optique est souvent utilisée pour contrôler en temps réel la gravure ou le dépôt de couches minces.⁹⁶ Elle permet de détecter les changements d'épaisseur ou d'indice de réfraction,⁹⁷ mais elle peut aussi servir à la détection de la fin d'attaque d'une couche.⁹⁸ Le principe est montré sur la Fig. 2-9. L'intensité du faisceau réfléchi I_r varie de façon périodique avec l'épaisseur de la couche à cause des interférences entre les faisceaux réfléchis à l'interface air/couche et à l'interface couche/substrat.

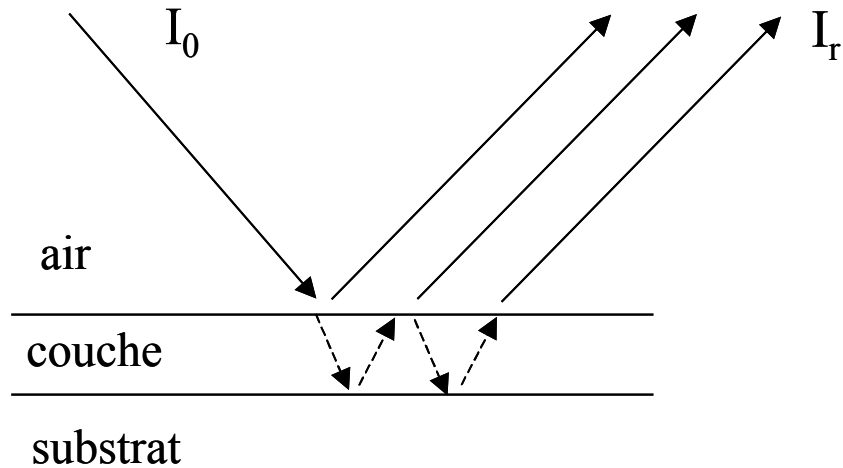


Fig. 2-9: Principe de fonctionnement de l'interférométrie.

Le déphasage entre ces deux faisceaux réfléchis est proportionnel à la différence de chemin optique et à un terme qui dépend du saut de phase aux interfaces. Les deux faisceaux interfèrent de façon constructive et destructive de façon oscillatoire quand l'épaisseur de la couche change. Une période d'oscillation correspond à un changement d'épaisseur de la couche gravée de $\Delta d = \frac{\lambda}{2n}$, où λ est la longueur d'onde (dans l'air) du faisceau de lumière et n l'indice optique de la couche.

Pour mesurer la vitesse de gravure d'un matériau, la longueur d'onde doit être choisie de telle sorte que ce matériau soit transparent à cette longueur d'onde, et il faut aussi avoir une sous-couche ayant un indice n différent de celui de ce matériau pour avoir une réflexion à l'interface.

Nous avons ainsi mesuré dans nos conditions expérimentales la vitesse de gravure d'une couche de 150 nm de Si amorphe ($n = 4,5$ à 630 nm) déposée sur l'oxyde de silicium mince (2 nm) en utilisant une longueur d'onde de 630 nm. Un signal typique est montré sur la Fig. 2-10.

Dans les conditions plasma de la Fig. 2-10, après 60 s de gravure l'interférence avec la couche de silicium disparaît. L'amplitude du signal détecté augmente au cours du temps car l'absorption du faisceau dans la couche de silicium diminue avec l'épaisseur de cette couche. La vitesse de gravure déterminée à partir de la période des oscillations est de 225 nm/min.

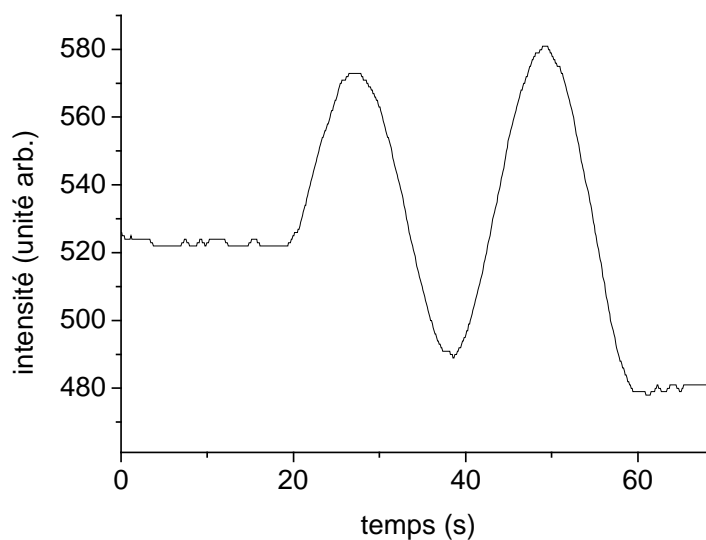


Fig. 2-10: Signal d'interférence obtenu pendant la gravure du Si dans un plasma HBr(120 sccm) / Cl₂(60 sccm) / O₂(10 sccm) à 5 mTorr, 300 W puissance source et 90 W puissance d'autopolarisation.

Pour effectuer ces mesures, nous avons utilisé le système SOFIE de Jobin-Yvon. La lumière large bande émise par une lampe à halogénure de tungstène est injectée, perpendiculairement au substrat, dans la chambre à l'aide d'une fibre optique en Y à travers un insert en saphir au centre du toit en quartz sur lequel se trouve l'antenne. La lumière réfléchiée par le substrat est collectée par la fibre et ensuite filtrée en longueur d'onde par un monochromateur et détectée par un photomultiplicateur.

Chapitre 3

Analyse de la couche déposée sur les parois du réacteur

Ce chapitre a pour objet l'étude de la composition chimique et des mécanismes de dépôt et de gravure de la couche déposée sur les parois du réacteur pendant la gravure du silicium dans un plasma HBr/Cl₂/O₂.

Pour ce faire, la couche préalablement déposée sur les parois du réacteur par la gravure d'un substrat de silicium est exposée à un plasma d'argon contenant une faible quantité de SF₆, d'O₂ ou de Cl₂. Les produits de réaction de ce plasma avec la couche sont détectés par OES et spectrométrie de masse résolues en temps.

Dans un premier temps, la couche déposée est gravée par un plasma Ar/SF₆ pour obtenir des informations sur sa composition chimique et sur ses mécanismes de gravure.

Dans un deuxième temps, la couche est exposée à un plasma Ar/O₂ pour obtenir des informations sur les mécanismes d'oxydation des liaisons Si-Cl sur les surfaces, mécanismes qui sont à l'origine de la croissance de la couche de passivation.

Enfin, la couche est exposée à un plasma Ar/Cl₂ pour étudier l'impact des atomes de chlore sur la couche, auxquels elle est exposée pendant son dépôt par le plasma HBr/Cl₂/O₂.

3.1 Méthodes expérimentales

Les paramètres des plasmas qui ont été utilisés pour cette étude sont indiqués dans le Tableau 3-1 lequel servira de référence dans la suite. Tout d'abord, nous avons déposé une couche de type SiO_xCl_y sur les parois de la chambre propre en gravant un substrat de silicium dans un plasma HBr/Cl₂/O₂. Ensuite, le substrat a été enlevé de la chambre et la couche déposée a été exposée à un des plasmas à base d'argon. Après chaque expérience la chambre a été nettoyée avec un plasma de SF₆ pur pendant 2 min de façon à restituer la propreté des parois et obtenir

des résultats reproductibles. La température des parois du réacteur en aluminium anodisé a été maintenue à 50 °C pendant ces expériences.

Conditions plasma	HBr (sccm)	Cl ₂ (sccm)	O ₂ (sccm)	Ar (sccm)	SF ₆ (sccm)	Pression (mTorr)	P _s (W)	Substrat	P _b (W)
1) SF ₆ (120 s)	0	0	0	0	50	5	600	-	0
2) HBr/Cl ₂ /O ₂ (40 s)	120	60	5	0	0	5	300	Si	90
3) Ar / SF ₆	0	0	0	50	5	15	400	-	0
4) Ar / Cl ₂	0	5	0	50	0	15	400	-	0
5) Ar / O ₂	0	0	2	50	0	15	400	-	0
6) Ar	0	0	0	50	0	15	400	-	0

Tableau 3-1: Conditions de plasma utilisées pour les expériences d'analyse de couche déposée par OES et spectrométrie de masse.

La spectrométrie de masse et l'OES sont respectivement décrites dans les chapitres 2.2.1 et 2.2.2.

Pour suivre l'évolution temporelle des concentrations de radicaux par OES, nous avons utilisé les transitions suivantes: Cl₂ (258 nm)⁹⁹, SiCl (280,9 nm)¹¹¹, Si (302,0 nm), H (656,3 nm), Br (679,0 nm), F (685,6 nm), Cl (725,4 nm) et O (777,4 nm). Des spectres ont été enregistrés toute les 0,5 s pendant les 120 s de l'exposition de la couche déposée sur les parois au plasma à base d'argon. Par conséquent, pour chaque plage de longueur d'onde du monochromateur, 240 spectres sont enregistrés. Les mêmes expériences ont dû être répétées plusieurs fois pour obtenir les spectres des espèces indiquées ci-dessus qui émettent sur des plages de longueur d'onde différentes. Des exemples de spectres des différentes espèces détectées après plusieurs temps de plasma d'Ar (plasma 6 du Tableau 3-1) et d'Ar/SF₆ (plasma 3 du Tableau 3-1) sont montrés sur les Fig. 3-1, Fig. 3-2, Fig. 3-3 et Fig. 3-4. Les Fig. 3-1 A et B montrent respectivement des spectres typiques de SiCl et Si dans le plasma d'Ar pur. Les Fig. 3-2 A et B montrent des spectres typiques enregistrés au voisinage de 656 (hydrogène) et 675 nm (Ar) dans le plasma d'argon et les Fig. 3-3 A et B montrent des spectres typiques autour de 679 (Br) et 725 nm (Cl) (aussi dans un plasma Ar). Les Fig. 3-4 A et B montrent les spectres d'émission autour de 685 (F) et 777 nm (O) dans le plasma Ar/SF₆ du Tableau 3-1. F et O ne

sont pas détectés dans le plasma d'Ar. Les spectres d'émission de la bande de Cl₂ à 258 nm sont montrés sur la Fig. 3-7 (page 77).

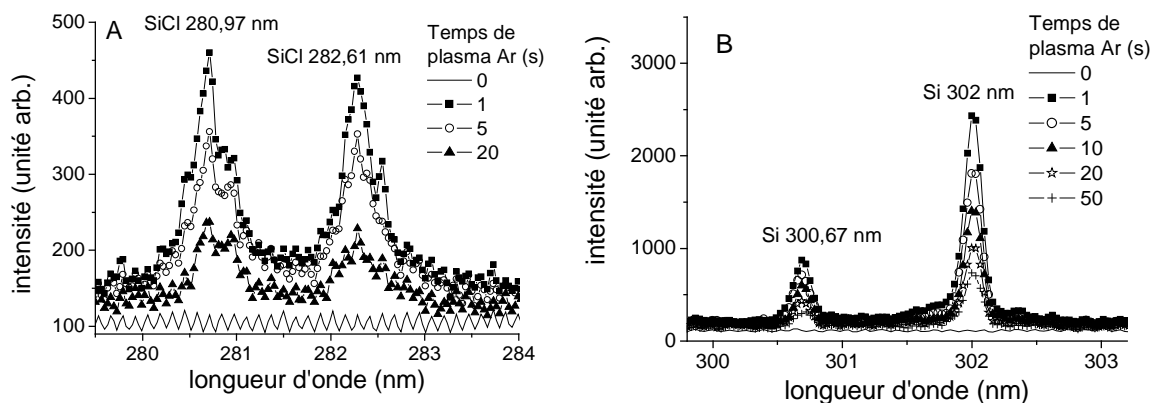


Fig. 3-1: Spectre d'émission en fonction du temps autour de 282 (A) et 300 nm (B) dans un plasma d'Ar.

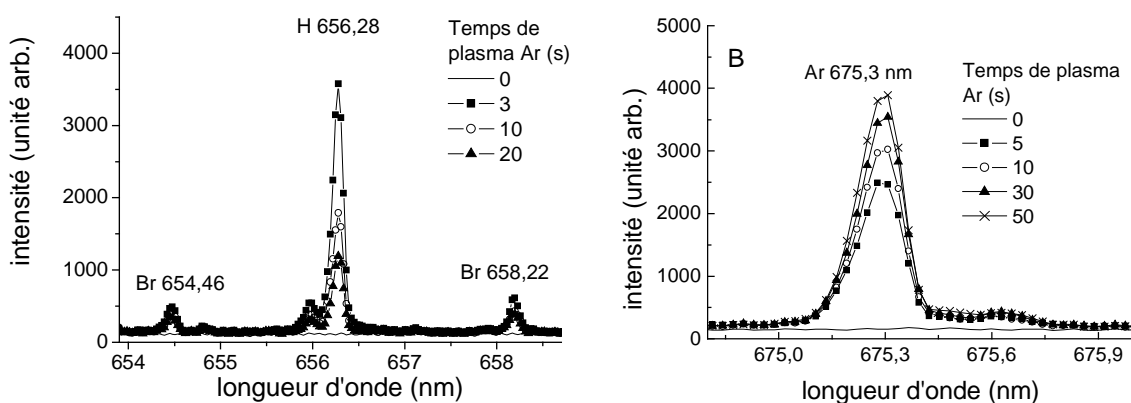


Fig. 3-2: Spectre d'émission en fonction du temps autour de 656 (A) et 675 nm (B) dans un plasma d'Ar.

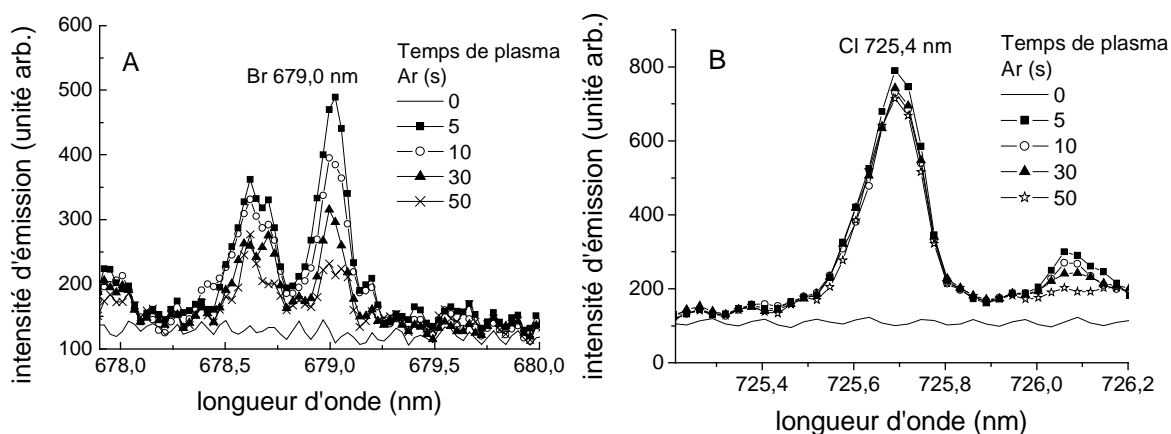


Fig. 3-3: Spectre d'émission en fonction du temps autour de 679 nm (A) et 725 nm (B) dans un plasma d'Ar.

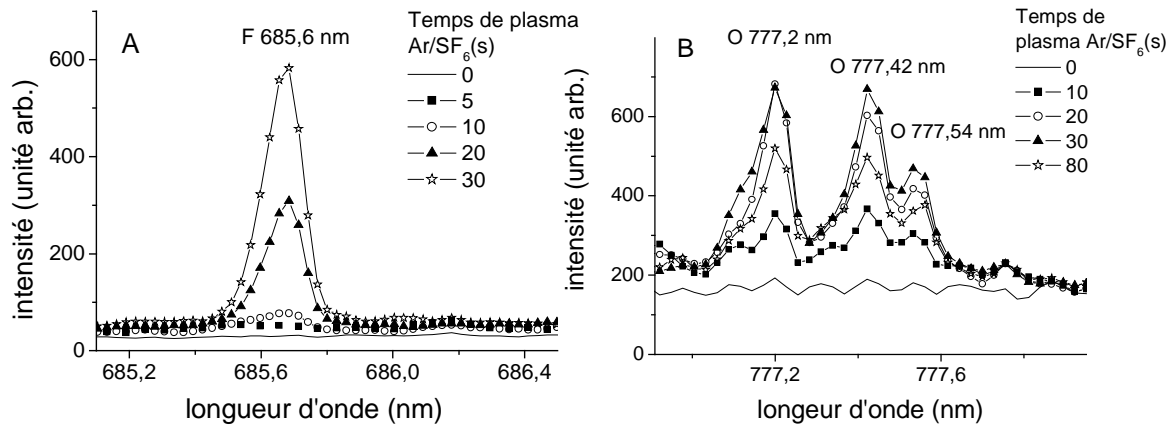


Fig. 3-4: Spectre d'émission en fonction du temps autour de 685 nm (A) et 777 nm (B) dans un plasma d'Ar/SF₆.

L'intensité relative à une espèce a été déduite de la surface intégrée de sa raie (ou bande). Toutes les surfaces intégrées ont été normalisées par le temps d'acquisition. L'intensité d'émission n'étant pas seulement proportionnelle à la densité de l'espèce correspondante mais dépendant aussi de la densité électronique, nous les avons normalisées à l'aide d'une division par l'intensité de la transition Ar 675,3 nm, montrée sur la Fig. 3-2B (actinométrie, voir Chapitre 2.2.2). Pour cela, il faut que la concentration de l'argon reste constante pendant toute l'acquisition. La gravure de la couche déposée est une source supplémentaire d'espèces dans la chambre, dont la densité peut dépendre du temps. Normalement, la vanne de laminage qui contrôle la vitesse de pompage s'ajuste automatiquement pour maintenir la pression dans la chambre à 15 mTorr, quelle que soit la quantité d'espèces désorbées. Ceci aurait conduit à une variation de la concentration d'Ar, à flux constant. Nous avons donc bloqué cette vanne pendant toute l'acquisition de façon à maintenir constante la pression partielle de l'argon. La pression, qui est de 15 mTorr avant le démarrage du plasma, augmente alors jusqu'à 25 mTorr au début du plasma Ar/SF₆ à cause de la dissociation, du chauffage du gaz et de la production d'espèces par les parois. Elle diminue ensuite jusqu'à 18 mTorr au fur et à mesure que les parois se nettoient et que la désorption de produits de gravure diminue. Nous n'avons pas eu la possibilité de suivre la variation temporelle de la température électronique, nous avons donc supposé que cette variation était négligeable même dans le cas du plasma Ar/SF₆ où l'augmentation de la pression était la plus significative.

Tout les signaux d'émission donnés dans ce paragraphe sont en unités arbitraires mais l'échelle est la même pour chaque figure. Nous pensons que l'actinométrie est fiable dans notre cas car l'argon est le gaz principal contrairement à la plupart des études où un faible

pourcentage d'argon est ajouté au gaz étudié. Nous n'avons pas utilisé la raie Ar 750 nm qui est habituellement utilisée pour l'actinométrie car elle était trop intense par rapport aux autres raies observées. Toutefois, en comparant la variation temporelle de plusieurs raies d'argon, entre autre les raies 810 et 811,5 nm qui ont des contributions différentes pour l'excitation à partir des niveaux métastables, nous avons conclu que dans nos conditions les métastables d'Ar ne participent pas d'une façon significative au processus d'excitation des niveaux supérieurs des raies infrarouges. Par contre, en plus de leur excitation à partir du niveau fondamental, les états excités de Si, H, Cl, et O observés par OES, peuvent être aussi peuplés par l'excitation dissociative d'autres espèces (Cl_2 , O_2 ...). Cela peut fausser les résultats d'actinométrie. Pour vérifier que l'excitation dissociative ne perturbe pas nos mesures, les signaux d'actinométrie de O et Cl ont été comparés systématiquement avec les mesures de spectrométrie de masse des atomes O et Cl, prises simultanément. En général, l'accord entre l'actinométrie et la spectrométrie de masse était bon.

De plus, les évolutions temporelles de l'intensité de plusieurs raies d'une même espèce ont été suivies et comparées, quand cela était possible. L'accord était assez bon. Par conséquent et étant donné que le rapport signal sur bruit est bien meilleur en OES qu'en spectrométrie de masse, les variations relatives de la concentration des espèces atomiques ont été déduites par l'actinométrie.

En revanche, la spectrométrie de masse a été utilisée systématiquement pour la détection des molécules stables du plasma (des molécules dont les ions correspondants sont produits principalement par l'ionisation de la molécule mère et pas par ionisation dissociative dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse) pour éviter une analyse compliquée des données qui prendrait en compte les produits de dissociation des molécules lourdes.⁵⁴ Ces molécules sont: Cl_2 , HCl, HBr, Br_2 , BrCl, SiCl_4 , SiF_4 et O_2 . Pour les espèces contenant du chlore et du brome, une analyse systématique des signaux des différents isotopes a été faite pour attribuer correctement la masse observée à l'espèce correspondante. Pour avoir une bonne résolution temporelle (<1 s), seules 5 masses différentes ont été observées simultanément au cours du temps dans chaque procédé. Pour ce faire, l'intensité pic de chacune des masses observées a été détectée. Les masses ont été acquises en ordre croissant. Par conséquent, l'expérience a du être répétée plusieurs fois dans les mêmes conditions pour enregistrer le signal de masse de toutes les espèces étudiées.

Finalement, le taux de dépôt de la couche SiO_xCl_y pendant la gravure d'un substrat de silicium dans le plasma HBr/ Cl_2 / O_2 et le taux de gravure de cette couche dans le plasma

Ar/SF₆ ont été mesurés à plusieurs positions dans le réacteur. Pour effectuer ces mesures, une couche d'Al₂O₃ d'une épaisseur de 15 nm a été déposée par « Atomic Layer Deposition »¹⁰⁰ sur une plaque de silicium d'un diamètre de 200 mm. Cette plaque a ensuite été clivée pour obtenir des échantillons de 2,5 x 2,5 cm² qui ont ensuite été fixés à plusieurs endroits de la chambre en utilisant du kapton (ruban adhésif) (Fig. 3-5).

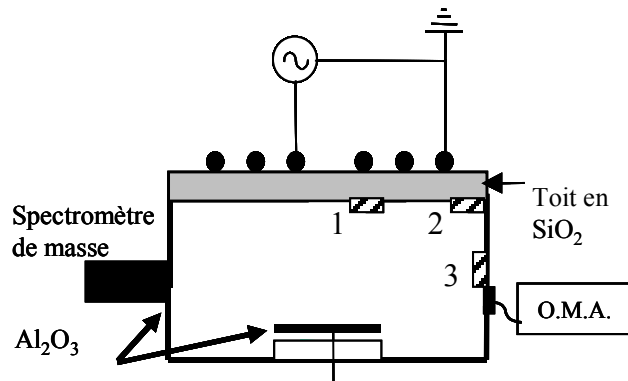


Fig. 3-5: Schéma du montage expérimental. Les numéros 1, 2 et 3 indiquent les positions où le taux net de dépôt de la couche SiO_xCl_y a été mesuré (voir Tableau 3-2).

L'échantillon No. 1 a été fixé sur le toit en quartz du réacteur au point central de l'antenne (directement sous une des spires de l'antenne), l'échantillon No. 2 sur le bord du toit et le troisième échantillon sur les parois en Al₂O₃ du réacteur, à mi-hauteur entre le bas de la chambre et le toit. Ces trois échantillons ont ensuite été exposés à un plasma de dépôt standard (40 s de HBr/Cl₂/O₂ en présence d'une plaque de Si) et ensuite enlevés de la chambre pour mesurer, *ex situ* par ellipsométrie spectroscopique et microscopie électronique à balayage (MEB) (Hitachi Ltd. S5000), l'épaisseur de la couche déposée.

3.2 Taux de dépôt et de gravure de la couche SiO_xCl_y

La deuxième ligne du Tableau 3-2 indique l'épaisseur mesurée de la couche SiO_xCl_y déposée sur les échantillons fixés à différents endroits de la chambre après 40 s de gravure d'une pleine plaque de silicium dans un plasma HBr/Cl₂/O₂.

Ces mesures sont en bon accord (mieux que 30%) avec les mesures d'ellipsométrie. Il apparaît que le taux de dépôt net de la couche SiO_xCl_y est fortement « non-uniforme » dans le réacteur. En particulier, il est nettement plus faible sous l'antenne qu'ailleurs. Schaeckens *et al.*¹⁰¹ ont étudié l'effet du couplage capacitif parasite à travers le toit diélectrique du réacteur dans un plasma fluorocarboné à couplage inductif. Ils ont montré que l'érosion du quartz était fortement non uniforme, avec une érosion plus rapide aux positions correspondantes aux

Plasma / épaisseur de la couche SiO _x Cl _y (nm)	Position 1	Position 2	Position 3
HBr / Cl ₂ / O ₂ (40 s)	6	11	13
HBr / Cl ₂ / O ₂ (40 s) + Ar / SF ₆ (11s)	0	7	10,2
Vitesse de gravure (nm/min)	> 32	22	15

Tableau 3-2: Epaisseur de la couche SiO_xCl_y à trois positions différentes dans le réacteur après le dépôt avec un plasma HBr/Cl₂/O₂ de 40 s et ensuite après une gravure partielle pendant 11 s avec le plasma Ar/SF₆. La quatrième ligne indique les vitesses de gravure calculées à partir de ces deux épaisseurs.

endroits de l'antenne où la tension crête était la plus élevée. La vitesse de l'érosion augmentait avec le flux d'ions (qui est plus grand au centre du toit) et avec l'énergie des ions (qui est grande au point chaud de l'antenne). Dans notre cas, nous nous attendons donc à ce que le flux et l'énergie des ions diminuent en passant de la position 1 vers la position 2 et ensuite vers la position 3. Le Tableau 3-2 montre alors bien que le dépôt net de la couche SiO_xCl_y dans le plasma HBr/Cl₂/O₂ résulte d'une compétition entre gravure et dépôt: la gravure limite le taux de dépôt net sous l'antenne, où l'énergie des ions est la plus élevée. Dans un second temps, la même mesure est effectuée après le dépôt de la couche (40 s de plasma HBr/Cl₂/O₂ sur Si) suivi de son exposition pendant 11 s au plasma de gravure Ar/SF₆ (plasma 3 du Tableau 3-1, sans substrat). La troisième ligne du Tableau 3-2 montre l'épaisseur de la couche qui reste sur les échantillons après ces deux étapes et la quatrième ligne indique la vitesse de gravure calculée à partir des épaisseurs de la couche avant et après la gravure avec le plasma Ar/SF₆. Il apparaît que la vitesse de gravure de la couche SiO_xCl_y par le plasma Ar/SF₆ est maximale sous l'antenne où l'énergie et le flux des ions bombardant les parois sont les plus élevés. Considérant les vitesses de gravure de la ligne 4 du Tableau 3-2 et en supposant qu'à chaque position la vitesse de gravure de la couche dans le plasma Ar/SF₆ est constante dans le temps, nous concluons que la couche SiO_xCl_y est complètement éliminée des différentes régions du réacteur à des instants différents pendant le plasma Ar/SF₆. D'abord la couche déposée sous l'antenne inductive disparaît en moins de 11 s; puis nous estimons que la couche déposée sur les autres endroits du toit et celle déposée sur la partie supérieure des parois en Al₂O₃ (en proximité de position 2) est entièrement gravée après environ 30 s; et enfin la gravure de la couche déposée sur les parois en Al₂O₃ (position 3) devrait durer plus de 45 s. Pour différents temps d'exposition au plasma Ar/SF₆, les restes de la couche déposée sont schématisés sur la Fig. 3-6.

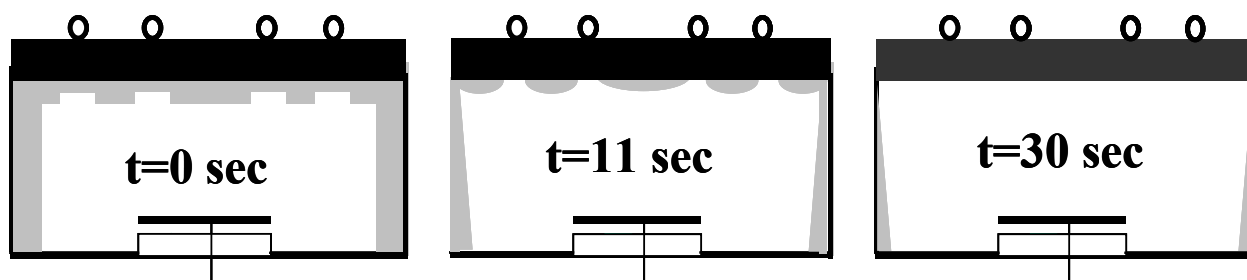


Fig. 3-6: Etapes de nettoyage de la chambre avec un plasma Ar/SF₆.

Le changement progressif de la nature chimique des parois du réacteur en fonction du temps d'exposition au plasma Ar/SF₆ peut être observé à travers l'évolution du rapport relatif des concentrations Cl₂/Cl dans un plasma de Ar/Cl₂ donné mais avec des conditions initiales différentes de la paroi.⁵³ Ce rapport devrait évoluer en fonction du rapport des surfaces Al₂O₃/SiO_xCl_y dans le réacteur car le taux de recombinaison γ d'atomes Cl est beaucoup plus grand sur une surface en Al₂O₃ que sur une surface de type SiO₂.²² Les spectres d'émission autour de 280 et 745 nm d'un plasma Ar(20 sccm)/Cl₂(50 sccm) à 5 mTorr, 600 W puissance source et sans substrat de Si, obtenus dans une chambre propre et dans une chambre passivée, sont montrés sur la Fig. 3-7. Comme nous pouvions nous y attendre, le signal d'émission de Cl₂ est plus élevé dans la chambre propre que dans la chambre passivée. Le signal de Cl se comporte de façon inverse. Le fait que l'intensité des raies d'argon soit pratiquement identique dans les deux conditions confirme que la variation de l'intensité d'émission de Cl par rapport à celle de Cl₂ est due à un changement de la densité de ces espèces et non pas à une modification de la température électronique. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par Ullal *et al.*⁵³

Sur la Fig. 3-8 nous avons tracé le rapport relatif des intensités d'émission de Cl₂ et de Cl, mesuré avec le continuum vers 258 nm (pour Cl₂) et la raie 725,4 nm (pour Cl), dans une chambre propre, dans une chambre passivée avec une couche SiO_xCl_y (après 40 s de plasma HBr/Cl₂O₂ avec un substrat de silicium) et dans une chambre « partiellement nettoyée » (après gravure de la couche par un plasma Ar/SF₆ (plasma 3 du Tableau 3-1) de durée variable).

Cette figure montre que le rapport des intensités d'émission Cl₂/Cl est six fois plus élevé dans une chambre propre que dans une chambre passivée. Ce résultat confirme ceux déjà publiés dans la littérature^{47,53} et illustre bien le problème de dérives des procédés qui se produit lorsque la nature chimique des surfaces en contact avec le plasma change au cours du temps.

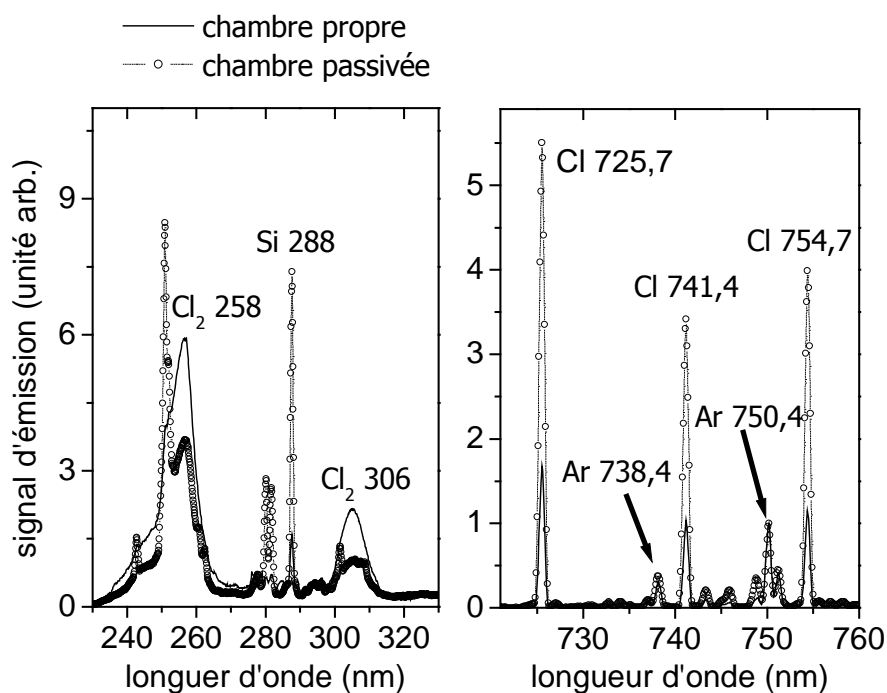


Fig. 3-7: Spectres d'émission d'un plasma Ar(20 sccm)/Cl₂(50 sccm) à 5 mTorr, 600 W puissance source et sans substrat.

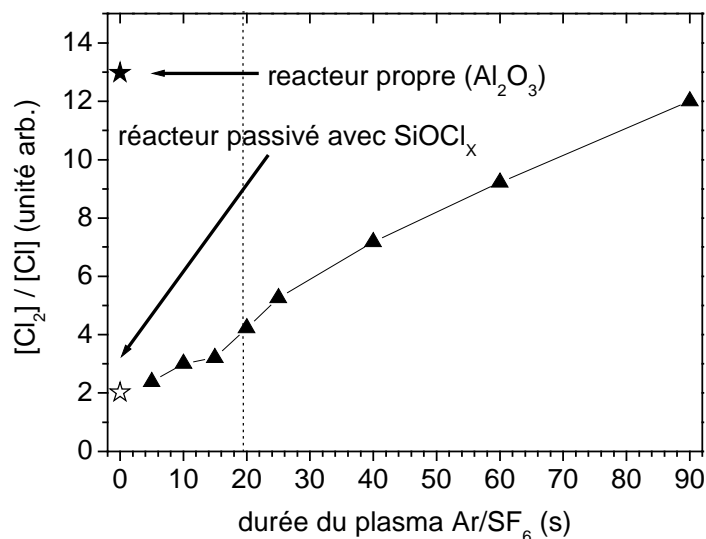


Fig. 3-8: Rapport relatif des concentrations Cl₂ et Cl, déduit de l'intensité d'émission du continuum de Cl₂ à 258 nm et de la raie 725,4 nm de Cl, dans des conditions de parois différentes. (★) dans une chambre propre, (☆) dans une chambre entièrement passivée avec une couche de SiO_xCl_y, et (▲) dans une chambre partiellement passivée résultant de l'élimination partielle de la couche avec un plasma Ar/SF₆ (plasma 3 du Tableau 3-1) pendant des durées différentes.

De plus, l'impact de la durée du plasma Ar/SF₆ sur le taux de recombinaison est en bon accord avec l'analyse faite ci-dessus. Pour des temps inférieurs à 20 s, seule la couche déposée sur le toit sera partiellement enlevée, alors que la plupart des surfaces restent recouvertes par la couche SiO_xCl_y: pendant cette période, le plasma voit essentiellement des surfaces assimilables à l'oxyde de silicium, et le taux de recombinaison des atomes Cl reste quasiment constant. Ensuite, à partir d'un temps de nettoyage de 20 s, le réacteur sera partiellement nettoyé (probablement d'abord la partie supérieure des parois, à proximité de l'endroit No. 2 de la Fig. 3-5) et le rapport Cl₂/Cl augmente alors continuellement au fur et à mesure que la surface Al₂O₃ exposée au plasma augmente.

La vitesse de gravure de la couche sur les parois en Al₂O₃ est lente et plus de 90 s de plasma Ar/SF₆ (plasma 3 du Tableau 3-1) est nécessaire pour nettoyer la chambre entièrement et obtenir le même rapport Cl₂/Cl que dans une chambre propre.

En nous basant sur ces résultats, il est maintenant possible d'analyser l'évolution temporelle des espèces désorbées des parois du réacteur pendant leur gravure avec le plasma d'Ar/SF₆.

3.3 Gravure chimique assistée par ions de la couche SiO_xCl_y dans un plasma Ar/SF₆

3.3.1 Contribution de différentes parties des parois du réacteur au signal observé

La Fig. 3-9, montre l'évolution temporelle des concentrations de différentes espèces détectées en phase gazeuse pendant l'élimination de la couche SiO_xCl_y par le plasma Ar/SF₆. Nous insistons sur le fait que pour la détection des radicaux par spectrométrie de masse, il n'y a pas d'ambiguïté sur la nature de l'espèce détectée: l'identification d'une molécule R de la Fig. 3-9 et des figures qui suivront correspond à la détection de l'ion R⁺.

Comme nous pouvions nous y attendre suite à la discussion précédente, plusieurs points de fin d'attaque de la couche peuvent être observés dans la Fig. 3-9, correspondant à l'élimination progressive de la couche déposée dans les différentes parties du réacteur.

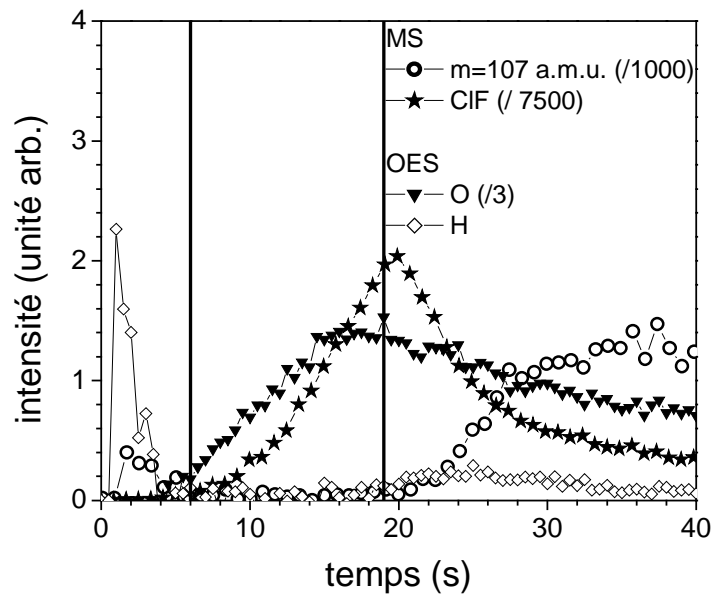


Fig. 3-9: Evolution temporelle de O, H, CIF et $m=107$ amu (probablement $\text{Al}_2\text{O}_2\text{FH}_2$) pendant la gravure de la couche avec un plasma Ar/SF_6 (plasma 3 du Tableau 3-1). Les barres verticales indiquent approximativement les points de fin d'attaque pour l'élimination de la couche sous l'antenne et l'apparition des parois latérales en Al_2O_3 de la chambre (respectivement 6 et 19 s).

Ces instants sont indiqués par des barres verticales sur cette figure. Après 6 s de plasma Ar/SF_6 , des concentrations significatives d'atomes O et de molécules CIF commencent à être détectées dans le plasma. Comme discuté ci-dessus, la couche déposée sur le toit sous l'antenne est éliminée en moins de 11 s. Nous attribuons donc la montée des signaux O et CIF à l'instant où la couche commence à être complètement enlevée sous l'antenne du toit en quartz. A ces endroits, l'énergie des ions est élevée et dès que la couche est enlevée, l'érosion du toit en quartz produit des atomes d'oxygène¹⁰² en phase gazeuse. L'élimination rapide de la couche SiO_xCl_y sous l'antenne pourrait aussi participer à la production d'atomes d'oxygène. Mais dans ce cas, O devrait aussi être détecté pendant les premières secondes de la gravure. Cela indique que la surface de la couche déposée sous l'antenne est pauvre en O et donc peu oxydée. Ce point sera discuté dans le Chapitre 3.4. Un autre point de fin d'attaque de la couche est indiqué dans la Fig. 3-9 entre 18 et 20 s. A cet instant, l'émission de H augmente en même temps que le signal à la masse 107 amu du spectromètre de masse. Une analyse isotopique montre que la masse 107 amu peut être séparée en deux contributions: SiBr pour $t < 10$ s et une autre espèce pour $t > 18$ s. Cette autre espèce n'a pas pu être attribuée de façon indiscutable mais les candidats potentiels sont $\text{Si}_2\text{O}_2\text{F}$ et $\text{Al}_2\text{O}_2\text{FH}_2$. Après une augmentation, le signal $m=107$ amu se stabilise pour des temps supérieurs à 30 s. De toute

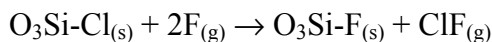
évidence, l'espèce à la masse 107 ne peut pas être attribuée à un produit de gravure du quartz, sinon celui-ci apparaîtrait quand le toit commence à être exposé au plasma (6 s) et pas après 20 s.

Il est donc raisonnable de supposer que le signal à la masse 107 amu est un produit de gravure des parois en aluminium et que son augmentation rapide après 20 s correspond à l'apparition de surfaces Al_2O_3 en contact avec le plasma. Par conséquent, nous proposons d'attribuer ce signal à la molécule $\text{Al}_2\text{O}_2\text{FH}_2$. Cette surface est très probablement la partie supérieure des parois où la vitesse de gravure de la couche déposée est similaire à celle mesurée au bord du toit (Fig. 3-5 et Tableau 3-2). Cette hypothèse est cohérente avec l'augmentation de la pente du rapport relatif Cl_2/Cl après environ 18 s (Fig. 3-8). Après cet instant, l'augmentation de l'intensité du signal des atomes H sur la Fig. 3-9 est une indication que ces atomes sont présents à l'interface entre la paroi en Al_2O_3 de la chambre et la couche SiO_xCl_y déposée. De la vapeur d'eau ou des atomes H adsorbés à la surface des parois en aluminium anodisé pendant les premières secondes du plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ peuvent être à l'origine de ce phénomène. Pour conclure, les produits de gravure introduits dans le plasma Ar/SF_6 proviennent de plusieurs régions de la chambre: la couche déposée au milieu des parois en Al_2O_3 (position 3 sur la Fig. 3-5) est gravée tout le long de l'exposition au plasma entre 0 et 50 s; les parties du toit en quartz du réacteur qui ne sont pas directement sous l'antenne et la partie supérieure des parois (position 2 de la Fig. 3-5) auront une contribution seulement entre 0 et 30 s; et la couche SiO_xCl_y de la partie du toit qui est juste en dessous de l'antenne produira des espèces seulement pendant les premières secondes du plasma Ar/SF_6 . Notons enfin que même lorsque le réacteur est propre, la gravure du toit en quartz du réacteur continue à produire des espèces SiF_4 (Fig. 3-11, page 82) et O.

3.3.2 Mécanismes de gravure de la couche SiO_xCl_y

Les mécanismes de gravure de la couche de type SiO_xCl_y par le plasma SF_6 ont été discutés en détail par Ullal *et al.*⁴³ Ils ont montré qu'après le démarrage du plasma SF_6 , des atomes de fluor sont d'abord incorporés en profondeur dans la couche, où ils se substituent aux atomes Cl, et que la gravure de cette couche commence seulement après ce processus d'incorporation. Ils ont proposé un mécanisme en deux étapes pour la fluorination du film, selon lequel un atome F enlève un atome Cl de la liaison Si-Cl (pour former une molécule ClF en phase gazeuse) suivi d'une passivation de la liaison libre de Si par un deuxième atome F:

Eq. 3-1



Les Fig. 3-10 a et b montrent l'évolution temporelle de concentrations de différents atomes et molécules pendant la gravure de la couche SiO_xCl_y par le plasma Ar/SF_6 .

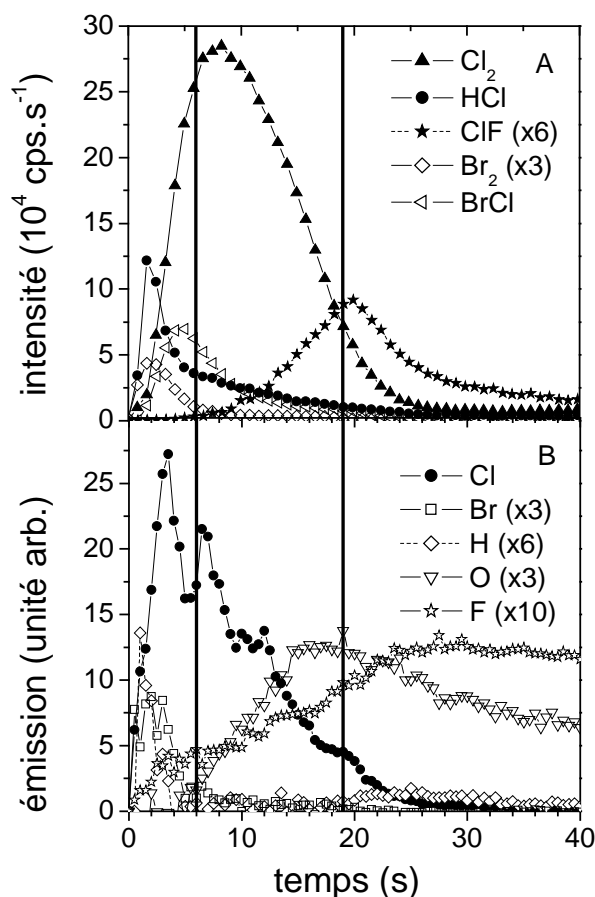


Fig. 3-10: Idem que Fig. 3-9 mais pour des espèces contenant des halogènes.

Nous observons que les atomes F, provenant de la dissociation de SF_6 , sont bien consommés par la couche au début du plasma. Cela est mis en évidence par la faible concentration de F dans les trois premières secondes du plasma qui suggère que le taux de perte de F sur les parois du réacteur est très élevé durant cette période. En parallèle, la Fig. 3-11 montre que la production de SiF_4 par les parois est faible pour $t < 3$ s.

Nous ne voyons pas de production de molécules ClF pendant cette période (Fig. 3-10). Au contraire, la Fig. 3-10 montre que les réactions d'abstraction et de recombinaison d'espèces atomiques pendant la fluorination et la gravure de la couche produisent successivement du HCl, du BrCl, du Cl_2 et enfin du ClF.

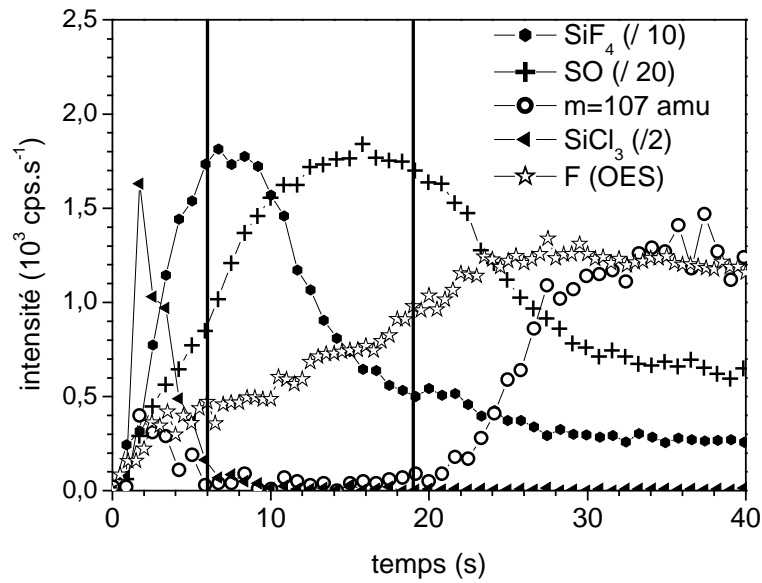
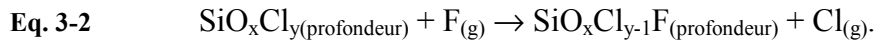


Fig. 3-11: Idem que Fig. 3-9 mais pour des espèces contenant du silicium et de l'oxygène.

L'augmentation rapide de la concentration de Cl dans les premières secondes (Fig. 3-10b) suggère alors que l'incorporation de F dans la couche ne se fait pas par formation de ClF (Eq. 3-1) mais par substitution directe de F aux atomes Cl sur des liaisons Si-Cl:



Dans ce modèle, les atomes F peuvent diffuser dans la profondeur de la couche (plusieurs mono couches) et produire des atomes de chlore dans son volume, qui peuvent ensuite à leur tour diffuser à travers la couche et atteindre la surface. Ces atomes de chlore peuvent ensuite se recombiner à la surface de la couche avant de désorber, ou partir directement en phase gazeuse où ils diffusent avant de subir des réactions de recombinaison ou d'abstraction avec des atomes Cl, H, Br ou F à un autre endroit sur les parois du réacteur (menant à la formation de HCl, Cl₂, BrCl.. observé en Fig. 3-10).

Comme l'énergie de liaison de SiH (<3,06 eV (ref. 113)) est inférieure à celles de SiCl et SiBr (4,03±0,6 eV et 3,68±0,7 eV (ref.103)), il est probable que les atomes Cl réagiront d'abord avec les atomes H de la surface. Une conclusion similaire a été proposée par Greer *et al.*¹⁰⁴ pour l'abstraction de H par F sur une résine photosensible. Dans tous les cas, la cinétique de formation de HCl est plus rapide que celle pour la formation de Cl₂ : la surface de la couche SiO_xCl_y est riche en hydrogène et une fois que cette couche est éliminée (et que les atomes H

sont éliminés du volume du réacteur par pompage), la production de HCl s'arrête en faveur d'une production de BrCl et de Cl₂. D'une façon similaire, toutes les molécules contenant du brome sont détectées seulement au début du plasma Ar/SF₆, suggérant que les *atomes Br sont principalement présents dans les premières monocouches de la surface*. Par conséquent, les molécules BrCl sont principalement formées pendant les 10 premières secondes du plasma Ar/SF₆.

Le fait que CIF apparaisse en phase gazeuse seulement lorsque la couche SiO_xCl_y est éliminée du toit du réacteur est surprenant. Comme la couche est riche en chlore et comme des atomes F et Cl sont présents en phase gazeuse dès le démarrage du plasma, la formation de molécules CIF par des réactions d'abstraction d'atomes Cl à la surface pourrait avoir lieu dès l'instant $t=0$. Il est possible que la réaction d'abstraction de CIF ait un taux beaucoup plus élevé sur une surface en SiO₂ que sur la surface en SiO_xCl_y. Il est aussi possible que le plasma de SF₆ pur utilisé pour le nettoyage du réacteur avant chaque expérience (plasma 1, Tableau 3-1) résulte en une forte fluorination du toit en quartz et que les atomes Cl du plasma réagissent rapidement avec ce fluor pour former de CIF quand le toit commence à être exposé au plasma. Dans ces deux cas, la concentration de CIF va croître d'une façon proportionnelle à la surface du toit en quartz exposée au plasma jusqu'à ce que la production de CIF soit limitée par la concentration d'atomes Cl en phase gazeuse ($t > 20$ s). L'instant où le signal de CIF passe par son maximum est bien corrélé avec la réapparition du signal à la masse 107 amu, ce qui renforce les deux hypothèses avancées pour la production de ces espèces.

3.3.3 Estimation de la teneur en Cl de la couche

De toute évidence, nous constatons qu'une quantité significative d'atomes de chlore désorbe des parois, montrant que l'oxydation des produits de gravure déposés sur les parois du réacteur par le plasma HBr/Cl₂/O₂ est largement incomplète et que beaucoup de liaisons Si-Cl sont enterrées dans la couche. Pour estimer la teneur en chlore du film déposé par le plasma HBr/Cl₂/O₂, nous avons calibré le spectromètre de masse pour convertir l'intensité du signal Cl₂ en un flux équivalent de Cl₂ désorbé des parois. Cette calibration a été faite sans le plasma en mesurant l'amplitude du signal à la masse 70 amu avec le spectromètre de masse pour différents flux de Cl₂ ajoutés à 50 sccm d'Ar à une pression totale de 15 mTorr (à vitesse de pompage constante).

Le résultat est montré sur la Fig. 3-12 à partir de laquelle nous pouvons déduire que la quantité de Cl₂ observée au maximum du signal sur la Fig. 3-10a ($t \approx 8$ s) est équivalente à un

flux massique de 8,5 sccm de Cl_2 . Le signal de Cl_2 en fonction du temps sur la Fig. 3-12 peut alors être converti de coups/sec en molécules/sec ($1 \text{ sccm} \equiv 4,48 \times 10^{17} \text{ molec.s}^{-1}$) et ensuite être intégré selon le temps et multiplié par 2 pour estimer le nombre total d'atomes Cl générés en phase gazeuse pendant la gravure de la couche de SiO_xCl_y . De ce calcul, nous concluons qu'au moins 10^{20} atomes de chlore étaient présents dans le film déposé sur la paroi et détectés sous forme de Cl_2 par le spectromètre de masse pendant la gravure de ce film par le plasma Ar/ SF_6 .

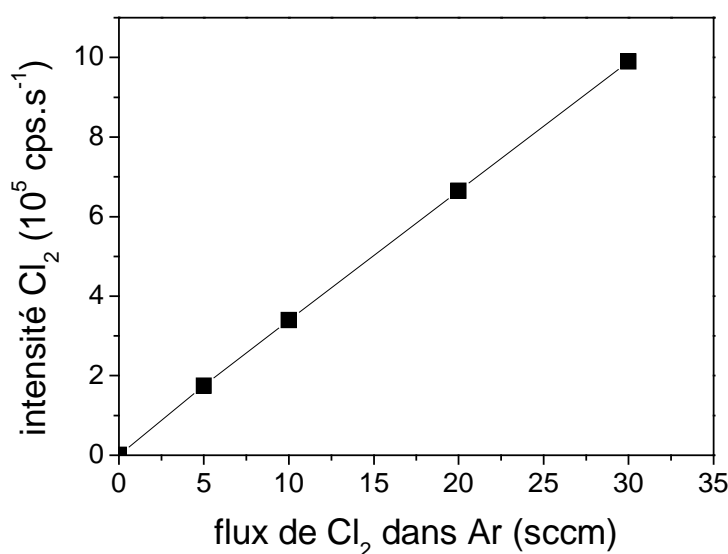


Fig. 3-12: Variation du signal Cl_2 à 70 amu en fonction du flux de Cl_2 dans le réacteur avec 50 sccm d'Ar à une pression totale de 15 mTorr.

Cette valeur est une limite inférieure, car les atomes de chlore présents en phase gazeuse sous une forme autre que Cl_2 (Cl atomique, HCl, ClF, BrCl, $\text{SiCl}_x \dots$) ne sont pas pris en compte. Si nous supposons que la composition principale de la couche est assimilable à SiOCl_2 avec une densité de $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ (similaire à celle de SiCl_4 liquide) et qu'elle est déposée de façon uniforme sur les 4000 cm^2 de surface du réacteur, nous déduisons à partir du nombre d'atomes Cl dans la couche une épaisseur de 16 nm pour cette couche. Cette valeur est très proche de l'épaisseur de la couche déposée sur l'échantillon qui avait été fixé à mi-hauteur de la paroi du réacteur (Chapitre 3.2 et Tableau 3-2). Il est clair que la composition de la couche n'est pas exactement du SiOCl_2 mais comme son épaisseur est d'environ 10-13 nm, il est possible de conclure qu'elle est très riche en chlore, ce qui est une conséquence du faible flux d' O_2 utilisé dans le plasma de dépôt (plasma 2 du Tableau 3-1). Cela est en bon accord avec l'analyse par XPS de la couche de passivation déposée dans des conditions similaires¹⁴ sur les

flancs latéraux des motifs. Les résultats de la référence 14 indiquent que la concentration de Cl dans la couche de passivation est typiquement de 50%. Notons aussi que le nombre total d'atomes Cl détectés sous forme de Cl_2 dans la Fig. 3-10 représente environ 5% du nombre total de molécules Cl_2 injectées dans le réacteur (60 sccm) pendant les 40 s du plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ de gravure.

3.3.4 Autres espèces détectées pendant la gravure de la couche SiO_xCl_y

La Fig. 3-11 montre l'évolution temporelle de la concentration en phase gazeuse de plusieurs produits de gravure contenant du silicium pendant l'exposition de la couche au plasma Ar/SF_6 . D'abord, elle montre que pendant la fluorination de la couche le bombardement ionique libère des molécules SiCl_4 détectées sous forme de SiCl_3 dans la tête du spectromètre de masse.⁵⁴ Ces espèces proviennent probablement de la couche sous l'antenne (position 1, Fig. 3-5) où l'énergie des ions est grande (la désorption de SiCl_x nécessite le bombardement ionique, contrairement à SiF_4 qui peut désorber spontanément).¹⁰⁵ Mais très rapidement, cette production de SiCl_4 diminue en faveur de la molécule SiF_4 qui devient le principal produit de gravure de la couche. L'intensité de SiF_4 monte alors rapidement et atteint un premier « point de fin d'attaque » quand le toit en quartz est atteint sous l'antenne. La gravure du toit en quartz produit une faible quantité de SiF_4 , comme le montre la faible valeur du signal SiF_4 pour les temps supérieurs à 30 s. Cela signifie que la vitesse de gravure du toit en quartz est très inférieure à la vitesse de gravure de la couche SiO_xCl_y déposée sur ce toit. Par conséquent, la diminution de la concentration de SiF_4 observée entre 10 et 18 s sur la Fig. 3-11 peut être attribuée à une diminution de la surface SiO_xCl_y exposée au plasma au fur et à mesure de l'élimination de cette couche. La couche déposée sur les parois latérales contribue aussi au signal observé en produisant du SiF_4 pendant ces premières 20 s. Cette contribution devrait être faible car la vitesse de gravure de la couche SiO_xCl_y sur les parois latérales est nettement inférieure à celle des surfaces proches de l'antenne. Une limite supérieure du taux de cette contribution est donnée par l'intensité du signal de SiF_4 à $t > 30$ s dans la Fig. 3-11, c'est à dire quand le toit est entièrement nettoyé et seuls les parois latérales et la gravure du toit en quartz contribuent au signal de SiF_4 . La Fig. 3-11 montre aussi que la concentration d'atomes de fluor augmente quand la couche est entièrement éliminée des différentes parties du réacteur, car la consommation du fluor pour la gravure de la couche diminue.

Enfin, la Fig. 3-11 montre l'évolution temporelle de la molécule SO, dont l'origine est très probablement la gravure de la couche SiO_xCl_y et du toit en quartz par le plasma Ar/SF_6 . Une tentative systématique de détection des produits de gravure contenant du silicium et de l'oxygène (comme SiO_xCl_y ou SiO_xF_y) dans le plasma Ar/SF_6 a été infructueuse. Cela nous mène à la conclusion que lors de la gravure de la couche SiO_xCl_y par le plasma d' Ar/SF_6 seulement O et SO, qui ont un comportement temporel similaire, sont produits en quantités significatives. Même si les atomes O sont détectés seulement après $t = 6$ s, les molécules SO apparaissent dès que le plasma démarre, suggérant que SO est un produit de gravure important de la couche. Par conséquent, l'augmentation du signal de SO dans la phase gazeuse du plasma pendant les 10 premières secondes peut être attribuée à un gradient de concentration d'oxygène dans la couche SiO_xCl_y : la surface de cette couche est riche en chlore, H et Br et elle est pauvre en O, alors qu'en profondeur elle est plus oxydée et moins chlorée. Cette hypothèse est aussi cohérente avec le comportement temporel de la concentration d'atomes O sur la Fig. 3-10: elle augmente pendant 10 s, passe par un maximum proche du point de fin d'attaque (20 s) pour décroître après. Il est clair que si les atomes O étaient produits seulement par la pulvérisation du toit en quartz, le signal devrait croître d'une façon proportionnelle à la surface dégagée de la couche de dépôt de cette dernière. Le signal d'O devrait dans ce cas atteindre une valeur plateau à environ 30 s. Or le signal observé décroît d'une façon significative après ce point de fin d'attaque montrant qu'une partie importante du signal provient de la gravure de la couche SiO_xCl_y déposée sur toutes les surfaces du réacteur. Si cette couche était homogène à travers son épaisseur, sa contribution au signal observé pendant les 20 premières secondes devrait être constante, ce qui n'est clairement pas le cas. De ces observations nous concluons qu'il y a un gradient de densité des atomes d'oxygène à travers la couche. Une explication crédible de ce phénomène sera présentée dans le chapitre qui suit. De ce paragraphe, nous concluons que la couche déposée est riche en chlore, même s'il a souvent été considéré que sa composition est similaire à SiO_2 ,^{45,47} et que sa composition chimique n'est pas homogène à travers son épaisseur.

3.4 Oxydation de la couche SiO_xCl_y par un plasma Ar/O_2

Le dépôt de la couche SiO_xCl_y se fait par l'oxydation en surface des radicaux SiCl_x , produits de gravure du silicium par le plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$. Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que la couche déposée est riche en chlore, ce qui montre que l'oxydation de cette couche est loin d'être complète. Il est donc intéressant de l'exposer à un plasma Ar/O_2 pour obtenir plus d'informations sur ses mécanismes d'oxydation.

La Fig. 3-13 montre l'évolution temporelle de la concentration de plusieurs espèces détectées en phase gazeuse pendant les 60 premières secondes d'exposition de la couche au plasma Ar/O_2 .

Nous pouvons voir que la couche n'est pas gravée de façon significative par ce plasma puisque les intensités des signaux de Si et SiCl (non montré) sont faibles et décroissent rapidement vers zéro. Cette diminution rapide de la concentration des produits contenant du silicium est attribuée à l'oxydation de cette couche qui transforme sa surface « réactive » en une surface similaire à SiO_2 qui est résistante à la pulvérisation, comme nous le verrons dans le Chapitre 3.5. Pendant l'oxydation de la couche, la concentration d'oxygène atomique augmente d'une façon monotone, indiquant qu'au début du plasma la plupart des atomes d'oxygène sont consommés par des réactions d'oxydation dans la couche SiO_xCl_y .

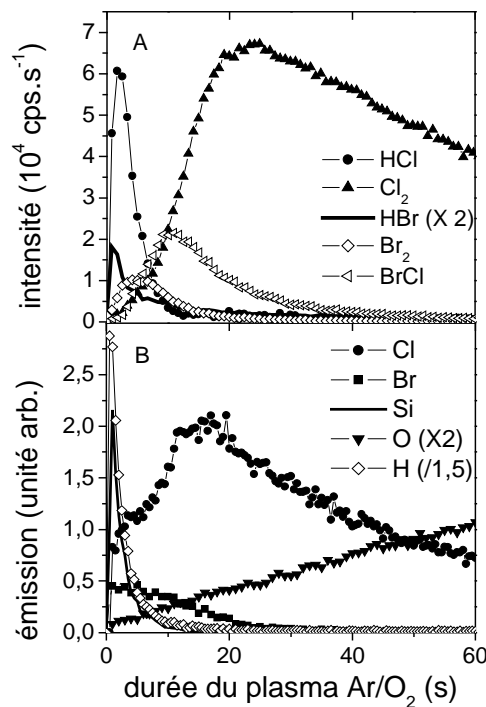
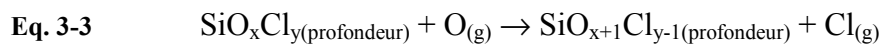


Fig. 3-13: Evolution temporelle de la concentration en phase gazeuse de plusieurs espèces pendant l'exposition de la couche SiO_xCl_y à un plasma Ar/O_2 (plasma 5, Tableau 3-1).

La Fig. 3-13 montre aussi que l'oxydation de la couche est accompagnée d'une production significative d'espèces contenant du Cl et du Br. Comme dans le cas de la gravure de la couche par le plasma Ar/SF₆, la formation successive de molécules HCl, suivies de BrCl et Cl₂ est observée. Cela suggère que le mécanisme d'oxydation des produits de gravure SiCl_x sur les parois du réacteur se fait par la substitution d'atomes O aux atomes Cl sur les liaisons Si-Cl, comme la substitution de Cl par F (Eq. 3-2) dans le cas du plasma Ar/SF₆,



Selon ce mécanisme, des atomes Cl sont libérés de la couche par des réactions d'oxydation. Les atomes de brome se comportent d'une façon similaire. Leur production décroît plus rapidement parce qu'ils se trouvent principalement à la surface de la couche, comme il a été précisé précédemment.

Le signal de Cl₂ devient négligeable après environ 180 s (non montré sur la Fig. 3-13). Ici aussi il est possible d'estimer la quantité totale de chlore produit en phase gazeuse en intégrant la surface sous le signal de Cl₂ jusqu'à 180 s pendant l'exposition de la couche au plasma Ar/O₂. Ce résultat montre qu'il y a autant de Cl₂ formé pendant l'oxydation de la couche que pendant sa gravure par le plasma d'Ar/SF₆. Nous en concluons que la couche est complètement oxydée (transformée en SiO_x) après 3 min d'exposition au plasma Ar/O₂. Cela signifie que les atomes d'oxygène peuvent diffuser d'une façon efficace à travers toute la couche (qui a une épaisseur moyenne d'environ 10 nm) et libérer les atomes Cl en oxydant les liaisons Si-Cl en profondeur dans cette dernière. Les atomes de chlore libérés vont ensuite diffuser à travers la couche et atteindre la phase gazeuse.

La conclusion que l'oxygène peut diffuser à travers une couche de plusieurs nm d'épaisseur est en accord avec les observations faites par Martinet *et al*¹⁰⁶ pendant l'oxydation du silicium par un plasma d'O₂. Ils ont montré que les atomes d'oxygène venant du plasma peuvent diffuser à travers la couche d'oxyde pour venir oxyder le silicium en profondeur. Ils ont oxydé un substrat de silicium qui est beaucoup plus dense que la couche déposée sur les surfaces de notre réacteur.

Ce mécanisme est assez différent d'une simple oxydation en surface et a plusieurs conséquences sur le mécanisme de dépôt de la couche lors de la gravure du silicium par le plasma HBr/Cl₂/O₂.

Sachant que les atomes d'oxygène peuvent diffuser à travers la couche, nous concluons que la partie de la couche en contact avec les parois doit être plus oxydée que la surface en contact avec le plasma. En effet, le fond de la couche a été exposé plus longtemps aux atomes O du plasma HBr/Cl₂/O₂. Cela permet d'expliquer l'apparition des gradients de concentration de Cl et O à travers la couche, qui avait été invoquée au paragraphe précédent pour justifier le comportement temporel de O et SO pendant la gravure de la couche par le plasma Ar/SF₆.

3.5 Exposition de la couche à un plasma d'argon pur

Pour confirmer la présence de ces gradients à travers la couche observée dans les chapitres 3.3 et 3.4, nous l'avons exposée à un plasma d'Ar pur de façon à observer les produits de gravure résultant de la pulvérisation purement physique de la couche. La Fig. 3-14 montre l'évolution temporelle de concentrations de plusieurs espèces en phase gazeuse pendant l'exposition de la couche aux ions Ar⁺ du plasma d'argon. Les signaux de Si, SiCl, Cl, H et Br atteignent leurs valeurs maximales immédiatement après le démarrage du plasma et décroissent ensuite lentement.

Nous attribuons cet effet à la présence sur la surface de la couche d'une grande quantité de liaisons Si-Cl, ce qui a pour conséquence de faciliter sa pulvérisation par des ions Ar⁺. La diminution rapide de ces signaux révèle que la profondeur de la couche résiste mieux à la pulvérisation, ce qui est indicatif d'une plus grande densité de liaisons Si-O. La diminution plus rapide des signaux Br et H par rapport au signal de Cl confirme aussi que ces espèces sont principalement présentes à la surface de la couche.

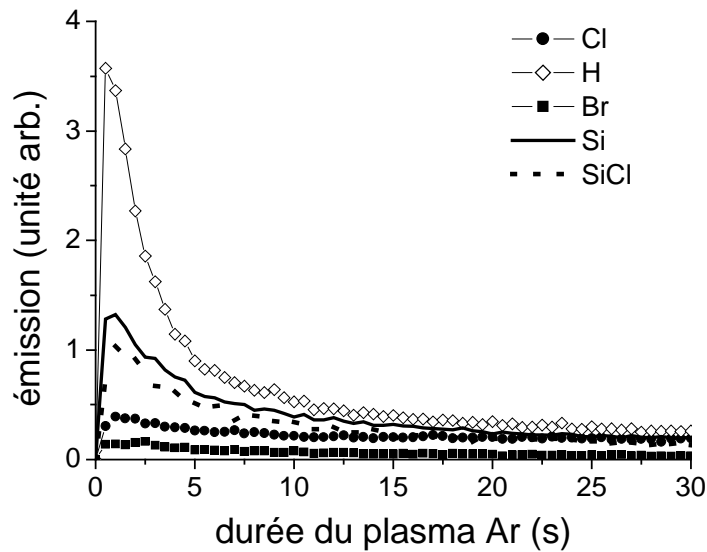


Fig. 3-14: Evolution temporelle de la concentration de plusieurs espèces pendant l'exposition de la couche SiO_xCl_y à un plasma d'Ar pur (plasma 6, Tableau 3-2).

3.6 Exposition de la couche SiO_xCl_y à un plasma Ar/Cl_2

Enfin, dans une dernière série d'expériences, nous avons exposé la couche de SiO_xCl_y à un plasma Ar/Cl_2 . Nous verrons dans le Chapitre 5.1.3.1 que le taux net de dépôt de la couche SiO_xCl_y dans le plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ résulte d'une compétition entre la gravure par les atomes Cl d'espèces SiCl_x redéposées et l'oxydation de ces produits de gravure conduisant à leur incorporation dans le film. Par conséquent, cette expérience devrait donner des informations sur la vitesse de gravure de cette couche par les atomes Cl. La Fig. 3-15 montre l'évolution temporelle de HCl , Cl_2 et SiCl_3 pendant l'exposition de la couche SiO_xCl_y au plasma Ar/Cl_2 (plasma 4, Tableau 3-1). La densité des molécules Cl_2 présentes avant le démarrage du plasma décroît d'une façon significative à $t=0$ à cause de la dissociation par la décharge. Les atomes Cl sont ensuite consommés sur les parois du réacteur par les réactions d'abstraction et de gravure qui produisent du HCl , du BrCl (pas montré) et des produits de gravure SiCl_x comme montré sur la Fig. 3-15.

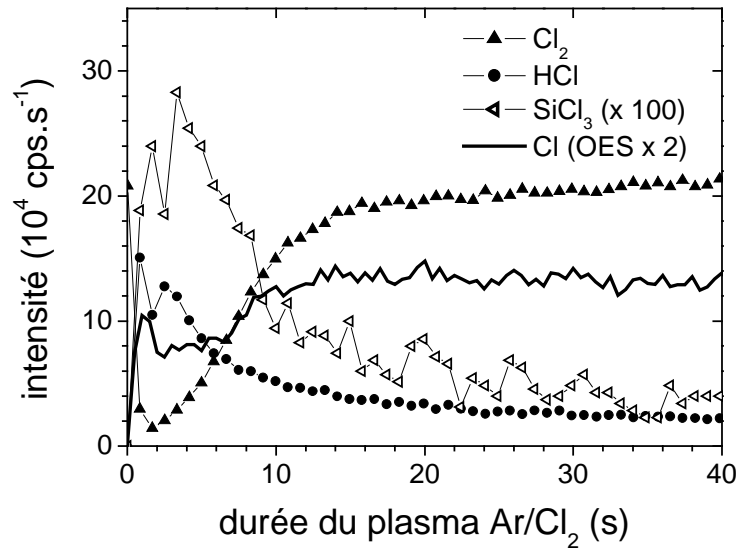


Fig. 3-15: Evolution temporelle de la concentration en phase gazeuse de plusieurs espèces pendant l'exposition de la couche SiO_xCl_y à un plasma Ar/Cl_2 (plasma 4, Tableau 3-1).

La production de HCl et de BrCl décroît rapidement car les atomes H et Br sont présents seulement à proximité de la surface de la couche. De plus, la concentration de SiCl_x diminue elle aussi rapidement, indiquant une diminution significative de la vitesse de gravure de la couche pendant les 10 premières secondes de la décharge. La concentration de Cl augmente alors, car Cl n'est plus consommé pour former des produits volatils SiCl_x ($x=2, 4$). La densité de Cl_2 croît également au cours du temps à cause du plus grand nombre d'atomes Cl disponibles pour la recombinaison lorsque ces atomes ne sont plus consommés pour la gravure de la couche. La surface de la couche, qui est faiblement oxydée, est donc gravée efficacement par les atomes Cl , mais cette gravure s'arrête lorsque le degré d'oxydation de la couche devient significatif.

Pour analyser plus précisément l'influence du plasma Ar/Cl_2 sur la couche SiO_xCl_y , nous l'avons gravée avec le plasma Ar/SF_6 (Chapitre 3.3) avec et sans exposition préalable au plasma Ar/Cl_2 , et comparé les produits désorbants de ces deux couches. Cette comparaison est montrée sur la Fig. 3-16.

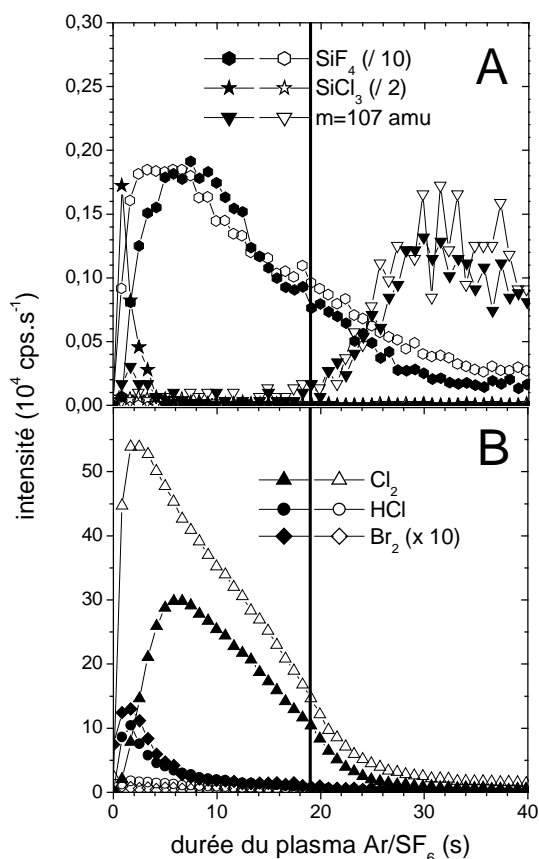


Fig. 3-16: Evolution temporelle de la concentration en phase gazeuse de différentes espèces pendant l'exposition de la couche à un plasma Ar/SF₆ (plasma 3, Tableau 3-1). Les symboles pleins correspondent à la couche SiO_xCl_y telle que déposée lors de la gravure du silicium par le plasma HBr/Cl₂/O₂ (identique à Fig. 3-9, Fig. 3-10 et Fig. 3-11). Les signaux représentés par des symboles creux ont été obtenus dans les mêmes conditions mais après avoir exposé la couche pendant 1 min à un plasma Ar/Cl₂ (plasma 4, Tableau 3-1).

Cette figure montre que la détection de fin d'attaque, correspondant à l'élimination de la couche sur le toit en quartz, comme défini dans le Chapitre 3.3 (masse 107 amu), est identique dans les deux cas. De plus, la quantité de silicium qui désorbe de la couche sous forme de SiF₄ est très similaire dans les deux cas, ce qui indique bien que les atomes Cl du plasma Ar/Cl₂ n'ont pas gravé la couche de façon significative. Sur la Fig. 3-16A nous observons que les espèces SiCl_x (seulement le signal de SiCl₃ est montré) sont formées pendant les premières secondes de l'exposition de la couche initiale au plasma Ar/SF₆ mais que ces espèces sont absentes dans le cas où la couche a été d'abord exposée au plasma Ar/Cl₂. Dans ce dernier cas, seulement du SiF₄ est détecté.

Ces résultats confirment que la couche d'origine est riche en chlore à sa surface et plus oxydée en profondeur: le plasma Ar/Cl₂ grave la couche réactive seulement à sa surface (formation de SiCl₄), mais la gravure s'arrête rapidement quand les couches plus profondes, donc plus oxydées, sont atteintes. Ensuite, l'exposition au plasma Ar/SF₆ de la partie qui a

résistée au plasma Ar/Cl₂ produit principalement des produits de gravure de type SiF₄ et non pas de SiCl_x. Cet effet est dû à la faible réactivité des atomes Cl vis à vis de la couche en absence de bombardement ionique énergétique. Cela explique pourquoi la couche SiO_xCl_y est seulement faiblement gravée dans le mélange Ar/Cl₂, comme montré sur la Fig. 3-16.

L'autre conséquence de l'exposition de la couche au plasma Ar/Cl₂ est une modification significative de la composition chimique de sa surface. Ce plasma élimine par exemple les atomes Br et H de la surface, comme indiqué par la forte diminution des signaux de Br₂, BrCl et HCl. Ce résultat était prévisible car les atomes H et Br sont seulement présents proche de la surface (voir Chapitre 3.3.2) et cette partie de la couche est gravée par le plasma Ar/Cl₂. Cela suggère que les atomes Cl peuvent non seulement enlever du silicium de la couche réactive en formant du SiCl₄ mais aussi éliminer les atomes H et Br par des réactions d'abstraction qui forment du HCl et du BrCl, comme montré sur la Fig. 3-15.

Il y a deux explications possibles pour l'absence de Br en profondeur de la couche: soit l'abstraction ou substitution directe de Br par Cl ou H, pour former BrCl ou HBr pendant la croissance de la couche, soit l'oxydation plus facile des liaisons Si-Br que des liaisons Si-Cl, ce qui libérerait les atomes Br de la couche lors de sa croissance. Desvoivres *et al.* ont observé la substitution de Br par O lors de l'exposition d'une couche SiOBr_x à un plasma riche en oxygène.¹⁰⁷

Enfin, la Fig. 3-16 B montre que l'amplitude du signal de Cl₂ est presque deux fois plus élevée lorsque la couche a été exposée aux atomes Cl du plasma Ar/Cl₂. Cela peut être dû à l'élimination ou substitution par Cl d'atomes H et Br de la couche. En leur absence, les atomes Cl désorbés de la couche par sa fluorination et sa gravure peuvent seulement se recombiner entre eux, ce qui conduit à une concentration plus élevée de Cl₂ en phase gazeuse pendant les 10 premières secondes de l'exposition au plasma Ar/SF₆. Une autre raison pour le fort signal de Cl₂ peut être qu'un grand nombre d'atomes Cl diffusent dans la couche pendant le plasma Ar/Cl₂, sans y réagir.

En conclusion, l'exposition de la couche SiO_xCl_y à un plasma Ar/Cl₂ a confirmé que le chlore ne grave pas cette couche de façon significative.

3.7 Conclusion sur l'analyse de la couche formée sur les parois du réacteur

Une nouvelle méthode de diagnostic permettant d'analyser la composition chimique de la couche déposée sur les parois du réacteur pendant la gravure du silicium avec un plasma HBr/Cl₂/O₂ a été développée. Les résultats montrent que cette couche est du type SiO_xCl_y riche en chlore et est déposée sur les parois à une vitesse typique de l'ordre de 15 nm.min⁻¹. La couche n'est pas homogène à travers son épaisseur: sa surface est riche en Cl, H et Br alors qu'elle est plus oxydée en profondeur. L'absence de H et de Br en profondeur est surprenante car plus de 60 % du gaz injecté est du HBr. Ce gradient résulte probablement des réactions d'abstraction par le chlore pour former du HCl et du BrCl pendant le dépôt de la couche. Une explication alternative est que les liaisons Si-Br sont oxydées plus efficacement que les liaisons Si-Cl, ce qui éliminerait pendant le dépôt les atomes Br de la couche. Il a aussi été montré que la couche SiO_xCl_y peut être totalement oxydée en l'exposant à un plasma Ar/O₂, ce qui montre que les atomes O peuvent diffuser d'une façon efficace à travers toute son épaisseur et se substituer aux atomes Cl en profondeur. Cela explique l'existence d'un gradient de densité des atomes O à travers la couche: le fond de la couche a été exposé plus longtemps aux atomes O que sa surface et par conséquent, il est plus oxydé.

Enfin, nous avons montré que la couche SiO_xCl_y est faiblement affectée par son exposition à un plasma Ar/Cl₂ : ce dernier grave seulement la surface riche en Cl, H et Br.

La technique décrite ci-dessus est donc très adaptée pour obtenir des informations sur la composition chimique de la couche déposée par un plasma de gravure et pour comprendre ses mécanismes de dépôt et de gravure. Elle peut aussi servir à caractériser l'état du réacteur après un procédé plasma donné. Par exemple, l'exposition du réacteur à un plasma Ar/SF₆ après le procédé de nettoyage par plasma SF₆ fournira des informations permettant de savoir si ce nettoyage a été efficace. Dans ce cas, Cl devrait être éliminé et le signal de Si devrait être constant (gravure du toit en quartz) si la chambre est parfaitement propre. Cette analyse peut être effectuée en utilisant l'actinométrie, sans nécessiter l'utilisation d'un spectromètre de masse.

Chapitre 4

Identification des spectres d'absorption dans l'UV

Le dépôt de la couche SiO_xCl_y sur presque toutes les surfaces exposées au plasma a d'importantes conséquences sur les procédés de gravure: ce dépôt contrôle d'une part la forme des profils gravés via la formation d'une couche de passivation sur leurs flancs, et est, d'autre part, responsable de la dérive (non reproductibilité) du procédé lorsqu'il se forme sur les parois du réacteur.

Dans le chapitre précédent, nous avons en partie précisé le mécanisme de dépôt de cette couche.

Dans le Chapitre 5 nous étudierons plus précisément ces mécanismes en analysant l'évolution des concentrations absolues des produits de gravure SiCl_x dans le plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$, en fonction des conditions du plasma. Certaines de ces espèces sont en effet les précurseurs au dépôt du film SiO_xCl_y et la mesure de leurs concentrations absolues permet de préciser les mécanismes de perte et de production de ces espèces sur les parois.

Ces densités absolues sont obtenues par la spectroscopie d'absorption large bande dans l'UV. Ces connaissances pourront permettre d'améliorer et de valider les modèles de plasma et d'évolution des profils gravés, qui à leur tour permettront d'accélérer le développement de procédés.

La première partie de ce travail consiste à identifier les spectres d'absorption obtenus dans les plasmas de gravure utilisés, et à rechercher dans la littérature les sections efficaces d'absorption correspondantes. Pour certaines espèces, ces données ne sont pas disponibles dans la littérature, mais dans ce cas les variations des densités relatives en fonction des conditions de plasma peuvent quand même être déterminées d'une façon fiable.

Dans les plasmas de gravure à base de HBr/Cl₂/O₂, et éventuellement avec l'ajout de CF₄, les bandes d'absorption de différentes espèces peuvent se superposer. Pour identifier correctement les bandes d'absorption, il a donc été nécessaire d'étudier d'abord les plasmas de Cl₂, HBr et CF₄ pur, pour obtenir respectivement les spectres de SiCl_x, SiBr_x et SiF_x. Dans la suite de ce travail, les spectres obtenus dans ces plasmas de gaz unique et les spectres obtenus dans les conditions réalistes de gravure du silicium (mélange HBr/Cl₂/O₂) seront présentés sur le même graphe. Les conditions expérimentales sont données dans le Tableau 4-1. Nous ferons référence à ce tableau dans la suite. Avant chaque acquisition, le réacteur a été passivé avec le plasma 1 du Tableau 4-1 de façon à toujours travailler dans les conditions de parois reproductibles (dépôt de type SiO_xCl_y sur les parois). La température des parois du réacteur en aluminium anodisé a été maintenue à 50 °C pendant ces expériences.

Plasma	Pression (mTorr)	P _s (W)	P _b (W)	Flux (sccm)
1	5	300	90	HBr(120)/Cl ₂ (60)/O ₂ (5)
2	5	300	90	Cl ₂ (60)
3	10	300	90	Cl ₂ (60)
4	5	300	90	HBr(120)
5	10	600	90	CF ₄ (40)
6	5	300	90	HBr(120)/Cl ₂ (60)/O ₂ (5)/CF ₄ (30)
7	50	300	90	CF ₄ (25)
8	20	300	90	Cl ₂ (30)/CF ₄ (5)
9	5	300	90	HBr(120)/Cl ₂ (60)/O ₂ (20)

Tableau 4-1: Conditions expérimentales pour l'identification des spectres.

4.1 Le silicium

Pour calculer la densité totale des atomes de silicium, il est nécessaire de mesurer les taux d'absorption sur les différentes raies partant des trois sous-niveaux de l'état fondamental ³P₀, ³P₁, ³P₂ et de deux niveaux métastables ¹D₂ and ¹S₀¹⁰⁸ (voir Fig. 4-1).

Les états métastables 1D_2 and 1S_0 sont à 0,78 et 1,91 eV au-dessus du niveau fondamental mais ils sont peuplés de façon significative. Il y a six raies d'absorption situées entre 250 et 253 nm qui relient les trois sous-niveaux de l'état fondamental $3p^2\ ^3P_J$ ($J=0-2$) et ceux du niveau supérieur $3p4s\ ^3P_J$ ($J'=0-2$).

Nous avons sélectionné les trois raies 250,69; 251,43 et 252,85 nm pour déterminer respectivement les populations des trois sous-niveaux 3P_1 , 3P_0 , 3P_2 .

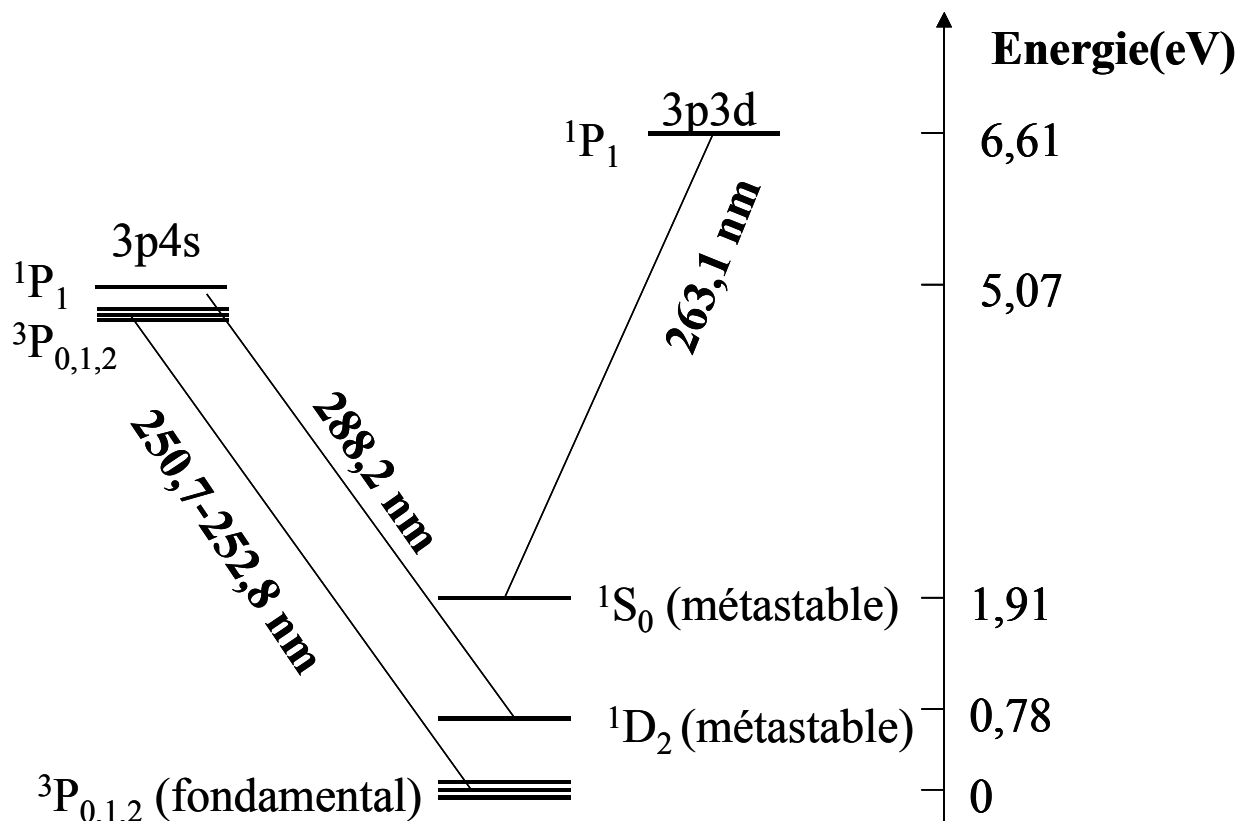


Fig. 4-1: Quelques niveaux d'énergie de silicium.

Pour déterminer la densité des atomes dans les états métastables 1D_2 and 1S_0 , nous avons mesuré les taux d'absorption des raies 288,16 (montrée sur la Fig. 4-3, page 99) et 263,1 nm (montrée sur la Fig. 4-12, page 113). Les forces d'oscillateur correspondantes sont données dans le Tableau 4-2. Les incertitudes sur ces forces d'oscillateur sont d'environ 5%. L'incertitude totale sur les concentrations mesurées est donc de 20 % si nous considérons une incertitude de 15 % sur la reproductibilité de mesure du taux d'absorption (§ 2.2.3.1).

λ (nm)	Niveau inf.	Niveau sup.	f_{12}	Ref.
250,69	$3p^2\ ^3P_1$	$3p4s\ ^3P_2$	0,10	109
251,43	$3p^2\ ^3P_0$	$3p4s\ ^3P_1$	0,21	110
252,85	$3p^2\ ^3P_2$	$3p4s\ ^3P_1$	0,053	110
263,1	$3p^2\ ^1S_0$	$3p3d\ ^1P_1$	0,355	109
288,16	$3p^2\ ^1D_2$	$3p4s\ ^1P_1$	0,17	109

Tableau 4-2: Transitions de Si utilisées et les forces d'oscillateur correspondantes.

Dans les plasmas qui contiennent du chlore, la raie 288 nm est superposée à une bande d'absorption faible de SiCl. Une déconvolution a donc été effectuée pour déterminer la contribution de cette raie au spectre d'absorption.

La Fig. 4-2 montre un spectre d'absorption typique du Si autour de 250 nm enregistré avec le réseau 2400 traits/mm dans un plasma de gravure du silicium (plasma 1 du Tableau 4-1). La concentration correspondante d'atomes de silicium dans l'état fondamental est de $4,3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Les concentrations des états métastables 1D_2 et 1S_0 sont respectivement de $4,9 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ et $8,5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. La largeur instrumentale étant 80 fois supérieure à la largeur Doppler des raies, la procédure décrite dans le chapitre 2.2.3.3.1 a été utilisée pour extraire des spectres enregistrés la densité des atomes de silicium.

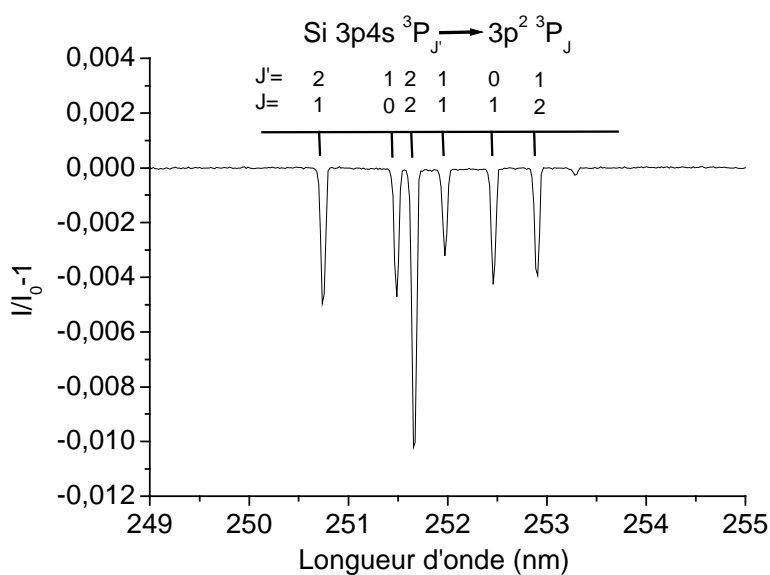


Fig. 4-2: Spectre d'absorption du Si pendant la gravure du silicium avec le plasma 1 du Tableau 4-1, enregistré avec le réseau 2400 traits/mm.

4.2 Le radical SiCl

Pour déterminer la concentration absolue de SiCl, nous avons utilisé la transition $B^2\Sigma^+-X^2\Pi$ autour de 290 nm.^{61,111}

La Fig. 4-3 montre les spectres d'absorption obtenus pendant la gravure d'un substrat de silicium dans un plasma de chlore pur (plasma 2 du Tableau 4-1) translaté verticalement de 0,0015 et dans un plasma de gravure typique (plasma 1 du Tableau 4-1).

La durée de vie radiative de l'état supérieur $B^2\Sigma^+$ a été mesurée par Meijer *et al.*¹¹² et est de 10 ns. L'incertitude sur cette valeur est estimée à environ 15 %. L'incertitude totale sur la concentration de SiCl est donc de 30 %, en considérant 15 % d'incertitude sur la mesure du taux d'absorption (§ 2.2.3.1). La transition $B^2\Sigma^+-X^2\Pi$ est la seule transition connue issue du niveau $B^2\Sigma^+$.¹¹³ Il est donc possible d'utiliser cette durée de vie pour déduire le coefficient d'Einstein de la transition en utilisant l'Eq. 2-15.

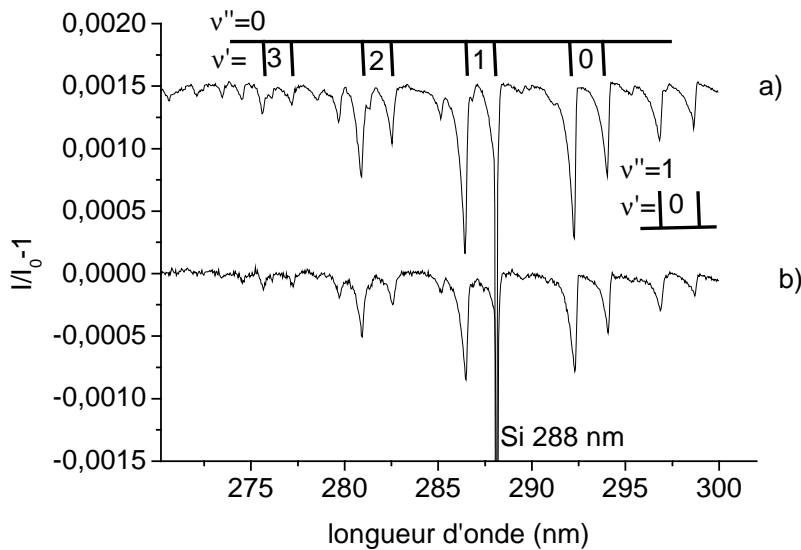


Fig. 4-3: Spectre d'absorption de SiCl pendant la gravure du silicium avec un plasma de chlore pur (plasma 2 du Tableau 4-1) translaté verticalement de 0,0015 (a), et dans un plasma typique de gravure (b) (plasma 1 du Tableau 4-1).

Cette valeur comprend les 2 transitions vers les 2 sous-niveaux de l'état électronique fondamental ($^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$), et lors de l'application de l'Eq. 2-12, les 2 bandes d'absorption partant du même niveau vibrationnel de $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ doivent être intégrées. Sachant que

chaque niveau rotationnel d'un état $^2\Pi$ a deux composantes (doublet λ), les dégénérescences des niveaux inférieur et supérieur de la transition sont $g''=2$ et $g'=1$.¹¹⁴ Les facteurs de Franck-Condon de cette transition ont été déterminés par Singleton *et al.*¹¹⁵ et sont donnés dans le Tableau 4-3.

Bande (v',v'')	$q_{v''v'}$	λ (nm) $^2\Pi_{1/2}$	λ (nm) $^2\Pi_{3/2}$
(0,0)	0,336	292,44	294,22
(0,1)	0,361	297,04	298,88
(0,2)	0,2	301,76	303,66
(0,3)	0,076	306,58	308,56

Tableau 4-3: Bandes $B^2\Sigma^+-X^2\Pi_{1/2}$ et $B^2\Sigma^+-X^2\Pi_{3/2}$ de SiCl avec longueurs d'onde et facteurs de Franck-Condon $q_{v''v'}$.

Pour déterminer la concentration absolue de SiCl dans l'état électronique fondamental, les transitions $(v',v'')=(0,0)$ et $(0,1)$ vers les deux sous-niveaux $X^2\Pi_{3/2,1/2}$ ont été intégrées. Les sections efficaces d'absorption, intégrées selon la longueur d'onde des bandes $(v',v'')=(0,0)$ et $(v',v'')=(0,1)$, valent respectivement $1,75 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ et $1,9 \times 10^{-29} \text{ m}^3$. Dans le plasma de chlore pur, nous déduisons une concentration absolue de SiCl de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. A partir des populations des niveaux vibrationnels $v''=0$ et $v''=1$, il est possible d'estimer une température vibrationnelle T_v , donnée par:

Eq. 4-1

$$T_v = \frac{-E(v''=1)}{k \cdot \ln \frac{N(v''=1)}{N(v''=0)}}$$

Où $E(v''=1)$ est l'énergie du niveau vibrationnel $v''=1$ par rapport au niveau $v''=0$, et $N(v''=1)$ et $N(v''=0)$ sont respectivement les densités mesurées des niveaux vibrationnels $v''=1$ et $v''=0$.

Dans le plasma de chlore pur, nous déduisons une température vibrationnelle d'environ 850 K. La densité obtenue dans le plasma HBr/Cl₂/O₂ est de $1,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ et la température vibrationnelle est de 900 K.

4.3 Le radical SiCl₂

Pour déterminer la densité absolue de SiCl₂, la transition $\tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A$ autour de 317 nm a été utilisée. La Fig. 4-4 montre les spectres d'absorption obtenus dans un plasma de Cl₂ pur (plasma 2 dans Tableau 4-1) translaté verticalement de 0,002 et dans un plasma de gravure typique (plasma 1 du Tableau 4-1).

Le spectre d'absorption se compose d'une séquence de bandes vibrationnelles qui se chevauchent. Les facteurs de Franck-Condon de ces transitions ne sont pas connus, mais la durée de vie radiative du niveau électronique supérieur \tilde{X}^1A_1 ($\tau=77\pm 3$ ns) a été déterminée par Suzuki *et al.*¹¹⁶ en utilisant la technique FIL. L'incertitude sur la concentration est donc de 30 %, si nous considérons que l'incertitude sur le taux d'absorption est de 25 % (§ 2.2.3.1). A notre connaissance, aucune autre transition à partir de l'état supérieur vers d'autres états inférieurs n'est connue dans la littérature. Il est donc possible d'utiliser cette durée de vie pour déduire le coefficient d'Einstein de la transition en utilisant l'Eq. 2-15. Les dégénérescences des niveaux supérieur et inférieur sont $g''=g'=1$.

Par conséquent, la concentration absolue a été déterminée en intégrant toute la bande de la transition électronique et en utilisant une section efficace d'absorption intégrée de $1,74 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, calculée en appliquant l'Eq. 2-16 (avec $\lambda_0=317$ nm). Un taux d'absorption de 10^{-3} à 317 nm correspondant à une concentration de SiCl₂ de $2,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. La concentration de SiCl₂ est donc élevée pendant la gravure du silicium, puisqu'elle vaut $5,6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ dans le plasma de chlore pur (Fig. 4-4a) et $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ dans le plasma HBr/Cl₂/O₂ (Fig. 4-4b). Cette concentration élevée indique que le taux de perte sur les parois de ce radical est faible. Nous montrerons ultérieurement que SiCl₂ est en fait produit par les parois du réacteur et non pas perdu sur ces dernières (Chapitre 5.1.3.1).

L'acquisition de ce spectre demande une procédure spécifique car le spectre d'absorption de SiCl₂ est superposé à la large bande d'absorption de Cl₂ qui s'étend de 280 à 380 nm.⁸¹ Ceci se traduit par le fait que le résultat obtenu n'est pas le même suivant que le signal de la lampe sans plasma, $L_0(\lambda)$, est enregistré sans ou avec le gaz (contenant du Cl₂) dans la chambre. Il faut donc vider le réacteur du gaz qu'il contient avant de mesurer L_0 (Eq. 2-6).

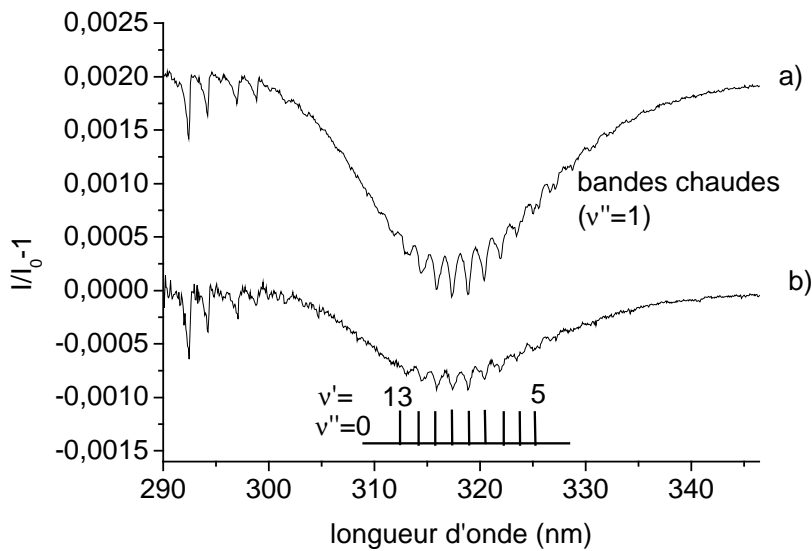


Fig. 4-4: Transition $\tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A_1$ de SiCl_2 pendant la gravure du silicium avec un plasma de Cl_2 pur (plasma 2 du Tableau 4-1) translaté verticalement de 0,002 (a), et dans un plasma de gravure typique (plasma 1 du Tableau 4-1)(b).

Ce problème est illustré dans la Fig. 4-5 qui montre le spectre d'absorption de Cl_2 dans le gaz (a) (10 mTorr, Cl_2 sans plasma) et le spectre d'absorption de SiCl_2 enregistré en prenant L_0 avec le plasma éteint mais sans avoir vidé les 10 mTorr de Cl_2 (b) ou après avoir vidé le réacteur du gaz (c). Nous constatons que dans la plage où se trouve le spectre de Cl_2 , la transmission est supérieure quand le plasma est allumé que lorsqu'il est éteint, ceci malgré l'absorption due au SiCl_2 présent avec le plasma (b). Cette observation résulte de la dissociation partielle du chlore par le plasma, qui conduit à une transmission plus élevée du milieu quand le plasma est allumé comme il a été reporté par Neuilly *et al.*⁸¹ Si le signal L_0 est enregistré en absence de chlore dans la chambre (même figure (c)), la transmission reste toujours inférieure à 1.

Dans ce dernier cas, l'absorption observée provient de SiCl_2 et d'une partie non dissociée de Cl_2 . Mais dans un plasma à haute densité, le chlore est fortement dissocié et sa contribution au spectre enregistré est donc très faible. Cet effet est illustré dans la Fig. 4-5 (d) où le signal d'absorption mesuré avec du Cl_2 dans le réacteur pendant l'acquisition de $L_0(\lambda)$ (qui a une transmission supérieure à 1) a été corrigé en soustrayant l'absorption de 10 mTorr de Cl_2 . Les 2 spectres de SiCl_2 sont alors pratiquement superposés. Cela indique que les molécules Cl_2 sont presque complètement dissociées dans cette condition de plasma.

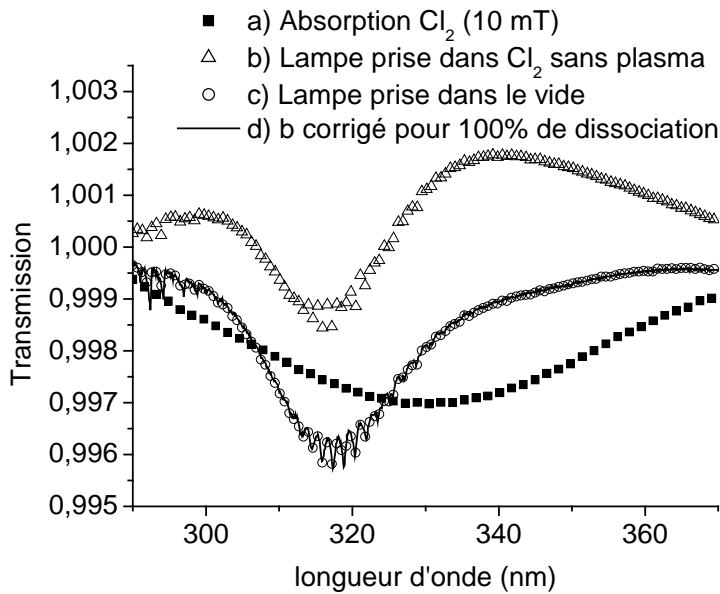


Fig. 4-5: Bande d'absorption de Cl_2 à 10 mTorr sans plasma (a), bande A-X de SiCl_2 pendant la gravure avec le plasma 3 du Tableau 4-1 avec $L_0(\lambda)$ pris avec gaz (10 mTorr Cl_2) (b) et dans le vide (c). (d) a été obtenu en corrigeant (b) en considérant 100% de dissociation de Cl_2 .

4.4 Le radical SiBr

La transition $\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$ autour de 290 nm a été utilisée pour la détection de SiBr.¹¹¹ Un spectre d'absorption typique obtenu pendant la gravure du Si dans un plasma de HBr pur (plasma 4 du Tableau 4-1) est montré dans la Fig. 4-6 a. La Fig. 4-6 b montre le spectre d'absorption de SiBr pendant un procédé de gravure dans un plasma HBr/ Cl_2 / O_2 (plasma 1 du Tableau 4-1). Bien que HBr représente plus de 60% du gaz injecté, nous *n'observons pas* les bandes d'absorption de SiBr dans ce spectre et les bandes observées sont celles de SiCl, comme montrées dans la Fig. 4-3. Les raisons expliquant la faible concentration de SiBr dans ces conditions seront discutées dans le chapitre 5.1.1.

C'est à notre connaissance la première fois que le radical SiBr a été détecté dans des plasmas de gravure par la spectroscopie d'absorption large bande.

Les configurations électroniques des états inférieur et supérieur sont similaires à ceux de SiCl et les dégénérescences de ces niveaux sont $g''=2$ et $g'=1$. Le coefficient d'Einstein de la transition n'est pas connu dans la littérature.

Cheng *et al.*¹¹⁷ ont présenté un spectre de cette transition obtenu par FIL, mais ils n'ont pas mesuré la durée de vie radiative du niveau $B^2\Sigma^+$. Par conséquent, il n'est pas possible de déterminer la concentration absolue de SiBr et seule la variation relative de cette concentration en fonction des paramètres du plasma peut être déduite en intégrant toute la bande d'absorption.

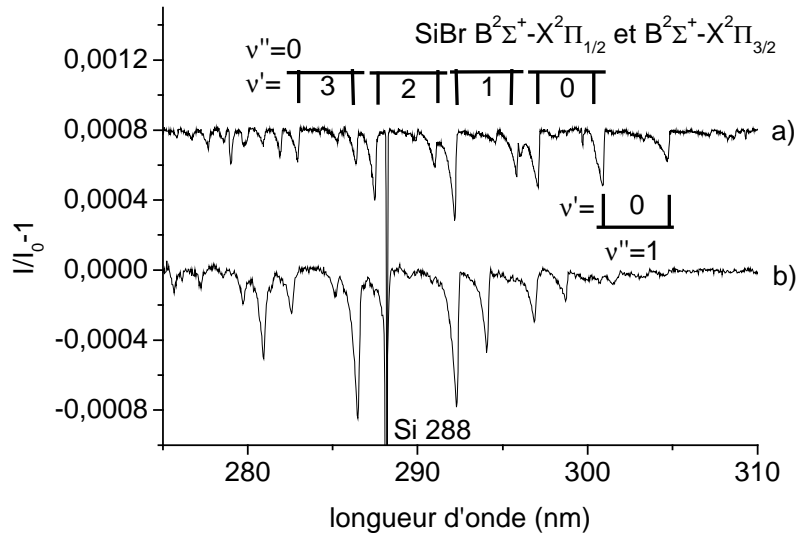


Fig. 4-6: Spectre d'absorption de SiBr pendant la gravure avec a) un plasma de HBr pur, plasma 4 du Tableau 4-1 (translaté verticalement de 8×10^{-4}) et b) plasma 1 du Tableau 4-1.

4.5 Le radical SiF

La concentration absolue de SiF a été déterminée à partir du taux d'absorption de la transition $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ autour de 290 nm¹¹¹ qui est aussi appelée « système β ». La Fig. 4-7 montre les spectres d'absorption obtenus pendant la gravure d'un substrat de silicium dans un plasma de CF_4 pur (plasma 5 du Tableau 4-1), translaté verticalement de 0,0003 et divisé par 10, et un spectre obtenu avec un plasma HB/ Cl_2 / O_2 / CF_4 (plasma 6 du Tableau 4-1). Des bandes d'absorption de SiCl et un autre spectre que nous attribuons au radical SiClF (voir Chapitre 4.7) apparaissent dans le plasma HB/ Cl_2 / O_2 / CF_4 .

Une autre transition électronique issue du niveau excité $B^2\Sigma^+$ du radical SiF est aussi connue dans la littérature: $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ autour de 800 nm.^{111,113}

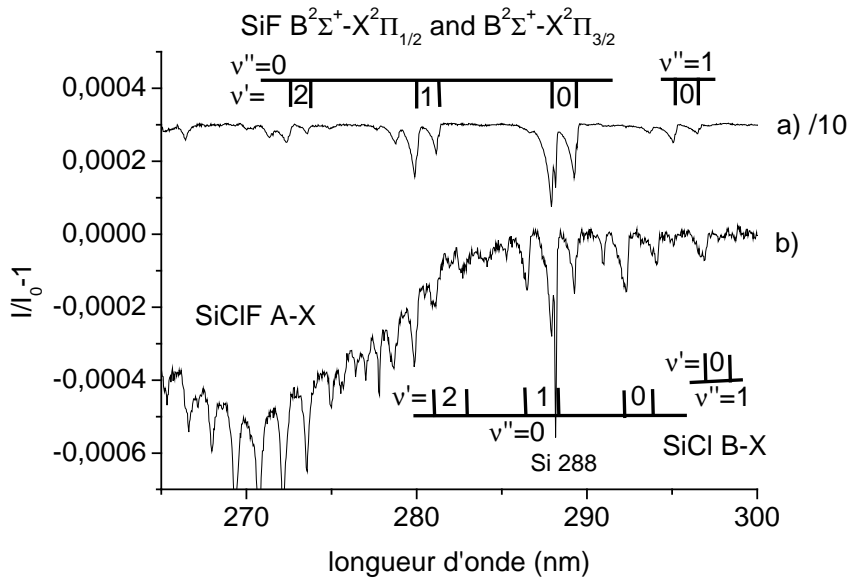


Fig. 4-7: Spectre d'absorption de SiF pendant la gravure avec a) un plasma de CF_4 pur, plasma 5 du Tableau 4-1 (divisé par 10 et translaté verticalement de 3×10^{-4}) et b) plasma 6 du Tableau 4-1.

A notre connaissance les probabilités de transition relatives de ces 2 systèmes (800 nm et 280 nm) ne sont pas connues mais la transition B-A devrait être beaucoup plus faible que le système β que nous avons utilisé car, d'une part, selon la loi de proportionnalité de l'intensité d'émission¹¹⁴ le coefficient d'Einstein est proportionnel à ν^3 et d'autre part, par analogie avec SiCl et SiBr pour lesquels aucune transition B-A n'est connue. La durée de vie radiative de l'état $\text{B}^2\Sigma^+$ et les facteurs de Franck-Condon de la transition $\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$ ont été déterminés par Watson *et al.*¹¹⁸ Dans le travail de Watson la résolution temporelle était de 10 ns. La durée de vie de $\tau \leq 10$ ns est donc seulement une valeur supérieure. De plus, comme déjà mentionné ci-dessus, le système β n'est pas la seule transition partant du niveau $\text{B}^2\Sigma^+$. Il est donc possible que le coefficient d'Einstein A de la transition $\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$ soit plus petit que la valeur déterminée à partir de $1/\tau_{\text{rad}}$ de l'état $\text{B}^2\Sigma^+$. Toutefois, l'état $\text{B}^2\Sigma^+$ ne peut pas être prédissocié car l'énergie de dissociation du SiF de $D_0 = 5,57$ eV¹¹³ est beaucoup plus élevée que l'énergie de l'état $\text{B}^2\Sigma^+$.

Pour conclure, les densités absolues de SiF déterminées dans le cadre de ce travail peuvent être imprécises, car la valeur de la probabilité de transition peut être fautive. Toutefois, les variations relatives de sa densité en fonction des conditions opératoires du plasma sont fiables. Comme dans les cas de SiCl et de SiBr, les dégénérescences des états inférieur et

supérieur sont $g''=2$ et $g'=1$ et les transitions partant des deux sous niveaux $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ de l'état fondamental ont été intégrées.

Pour déterminer la densité nous avons utilisé la bande la plus forte ($v'=0$; $v''=0$). La contribution de la raie superposée Si 288 nm (et de la bande SiCl ($v'=1$, $v''=0$) de la transition $B^2\Sigma^+-X^2\Pi_{3/2}$ lorsque Cl_2 est présent dans le mélange de gaz) a été soustraite par deconvolution. Dans un plasma de CF_4 pur, la détermination de la concentration absolue à partir de la bande isolée ($v'=1$; $v''=0$) est plus simple car aucune deconvolution n'est nécessaire. Mais, dans un plasma contenant du Cl_2 et du CF_4 , le système $B^2\Sigma^+-X^2\Pi$ de SiCl et une autre bande large que nous attribuons à SiClF (montrés dans la Fig. 4-7) sont superposées à cette transition 1-0 et il est plus simple d'utiliser la bande ($v'=0$; $v''=0$).

Avec les facteurs de Franck-Condon donnés dans le Tableau 4-4 (les transitions partant de $v''\geq 3$ ont été négligées dans le calcul) une section efficace d'absorption intégrée de $2,9 \times 10^{-29} m^3$ pour les deux bandes de la transition ($v'=0$; $v''=0$) a été calculée.

Bande (v',v'')	$q_{v'v''}$	$\lambda(nm) ^2\Pi_{1/2}$	$\lambda(nm) ^2\Pi_{3/2}$
(0,0)	0,58	288,08	289,44
(0,1)	0,3	295,28	296,71
(0,2)	0,088	302,75	304,24

Tableau 4-4: Bandes $B^2\Sigma^+-X^2\Pi_{1/2}$ et $B^2\Sigma^+-X^2\Pi_{3/2}$ de SiF avec longueurs d'onde et facteurs de Franck-Condon.

Sur les spectres de la Fig. 4-7, nous pouvons également voir les bandes d'absorption partant du premier niveau vibrationnel excité $v''=1$ (bandes chaudes). La section efficace d'absorption intégrée pour les 2 bandes ($v'=0$, $v''=1$) est de $1,5 \times 10^{-29} m^3$.

Avec ces sections efficaces d'absorption nous avons déduit une densité de SiF d'environ $2,6 \times 10^{11} cm^{-3}$ dans le plasma de CF_4 pur et de $1,7 \times 10^{10} cm^{-3}$ dans le plasma de gravure (Fig. 4-7). Connaissant le rapport des populations des niveaux $v''=0$ et 1, nous avons déterminé une température vibrationnelle (Eq. 4-1) de 1100 K dans le plasma de CF_4 pur et de 700 K dans le plasma $HBr/Cl_2/O_2/CF_4$.

Enfin, en comparant les Fig. 4-3b et Fig. 4-7b nous pouvons voir que l'ajout de CF_4 au gaz se traduit par une forte diminution de la concentration du SiCl en faveur de SiF. Cet effet est discuté dans le Chapitre 5.1.2.

4.6 Le radical SiF₂

La Fig. 4-8a montre le spectre d'absorption de SiF₂ (transition $\tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A_1$)^{88,119} obtenu pendant la gravure d'un substrat de silicium par un plasma de CF₄ pur (plasma 7 du Tableau 4-1). La Fig. 4-8b montre le même spectre obtenu dans un plasma de HBr/Cl₂/O₂/CF₄ (plasma 6 du Tableau 4-1). En dessous de 220 nm le signal est plus bruité car l'intensité de la lampe à xénon diminue fortement.

Les facteurs de Franck-Condon de cette transition ne sont pas connus, mais une durée de vie radiative de ($\tau=6,2\pm 1$ ns) a été mesurée par FIL par Cunge *et al.*³⁴ L'incertitude sur la concentration est donc de 40 % si nous considérons une incertitude de 25 % sur le taux d'absorption (§ 2.2.3.1). A notre connaissance, aucune autre transition issue du niveau \tilde{A}^1B_1 n'est connue dans la littérature. La prédissociation de cet état peut aussi être exclue car le seuil de dissociation par impact électronique de SiF₂ est de 6,7 eV.¹²⁰ Connaissant $\tau=6,2$ ns, nous pouvons calculer une section efficace d'absorption intégrée pour toute la bande de $5 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, en prenant $\lambda_0=220$ nm (Eq. 2-16). Les poids statistiques des niveaux inférieur et supérieur sont $g''=g'=1$.

Les concentrations mesurées de SiF₂ sont $1,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ dans le plasma de CF₄ pur et $2,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ dans le plasma de HBr/Cl₂/O₂/CF₄.

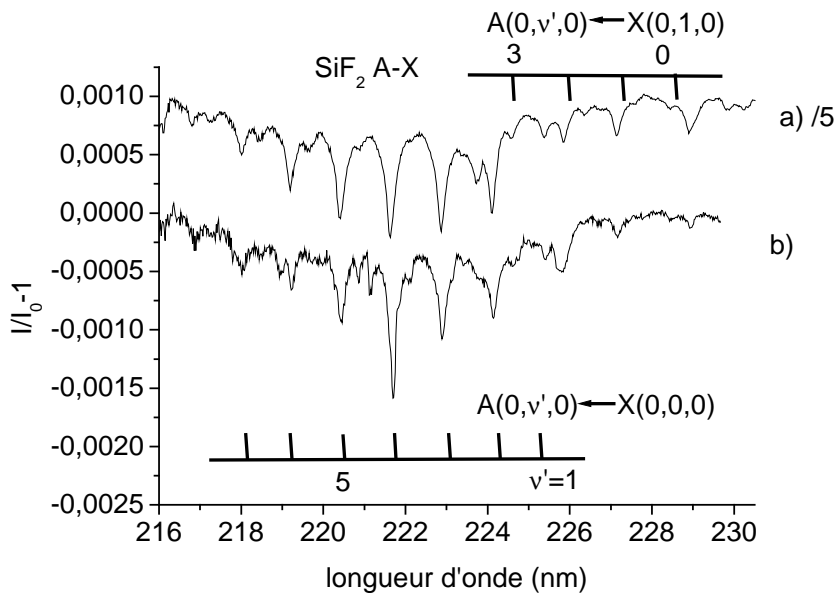


Fig. 4-8: Transition $\tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A_1$ de SiF₂ pendant la gravure du silicium avec a) un plasma de CF₄ pur (plasma 7 du Tableau 4-1), divisé par 5 et translaté verticalement de 10^{-3} et b) plasma 6 du Tableau 4-1.

4.7 Le radical SiClF

Outre les spectres d'absorption bien connus présentés précédemment, nous avons observé un nouveau spectre vers 270 nm dans les plasmas contenant simultanément du chlore et du fluor (des mélanges de Cl₂/CF₄ ou de Cl₂/SF₆). Seul Neuilly⁶¹ a observé ce spectre dans un plasma Cl₂/CF₄ mais sans l'identifier. Ce spectre est montré dans la Fig. 4-9a, et a été obtenu pendant la gravure du silicium avec un plasma Cl₂/CF₄ (plasma 8 du Tableau 4-1).

Le même spectre est montré dans la Fig. 4-9b pendant la gravure du Si avec le plasma HBr/Cl₂/O₂/CF₄ (plasma 6 du Tableau 4-1). L'espèce absorbante doit être une molécule qui contient du silicium, car l'absorption disparaît sans l'autopolarisation du substrat. Il est donc évident que cette molécule contient des atomes Si, Cl et F. De plus, la forme de ce nouveau spectre est similaire aux bandes d'absorption $\tilde{A}-\tilde{X}$ de SiF₂ et SiCl₂ et sa longueur d'onde, 270 nm, se situe entre ces deux dernières bandes, respectivement vers 220 et 320 nm.

Enfin, une valeur approximative de la constante vibrationnelle du niveau supérieur de cette nouvelle bande, déduite à partir de la distance entre 2 bandes vibrationnelles voisines est d'environ $\omega_e'=194 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est très proche de la valeur de 197 cm^{-1} déduite de $\sqrt{\omega_e(\text{SiF}_2) \cdot \omega_e(\text{SiCl}_2)}$, où $\omega_e(\text{SiF}_2)=252 \text{ cm}^{-1}$ (Ref. 119) et $\omega_e(\text{SiCl}_2)=149,9 \text{ cm}^{-1}$ (Ref. 116) sont les constantes vibrationnelles de pliage (ν_2) des états supérieurs \tilde{A}^1B_1 de SiF₂ et SiCl₂. Il faut enfin signaler qu'un signal important d'ions SiClF⁺ a aussi été détecté par la spectrométrie de masse dans des conditions similaires (gravure du silicium dans des plasmas de HBr/Cl₂/O₂/CF₄).⁷⁰

Par conséquent, nous attribuons ce nouveau spectre d'absorption au radical SiClF. Jusqu'à présent seul le spectre rotationnel entre 340 et 356 GHz de l'état fondamental de ce radical est connu dans la littérature.¹²¹ Le coefficient d'Einstein A de la transition $\tilde{A}-\tilde{X}$ n'est donc pas connu. Toutefois, si nous appliquons le même raisonnement que pour ω_e , en supposant une durée de vie radiative $\tau(\text{SiClF}) = \sqrt{\tau(\text{SiF}_2) \cdot \tau(\text{SiCl}_2)} \cong 22 \text{ ns}$ pour l'état \tilde{A}^1B_1 de SiClF, il est possible de calculer une section efficace d'absorption intégrée de $3,2 \times 10^{-29} \text{ m}^{-3}$ pour SiClF en prenant $\lambda_0=270 \text{ nm}$ dans l'Eq. 2-16. Cela conduit à une densité de $6,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ dans le plasma Cl₂/CF₄ (plasma 8 du Tableau 4-1) et de $6,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ dans le plasma HBr/Cl₂/O₂/CF₄. L'incertitude sur ces valeurs peut être grande.

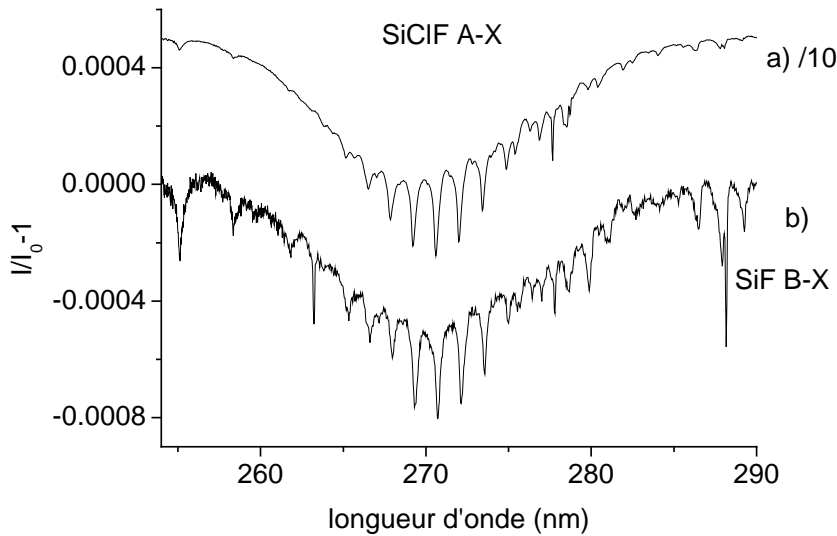


Fig. 4-9: Spectre d'absorption attribué à la transition $\text{SiCIF } \tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A_1$ enregistré pendant la gravure du silicium avec a) plasma Cl_2/CF_4 (plasma 8 du **Tableau 4-1**) divisé par 10 et translaté verticalement de 5×10^{-4} et b) plasma 6 du **Tableau 4-1**.

4.8 Le radical SiO

Enfin, lors de la gravure d'un substrat de silicium dans les plasmas $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ ou $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{CF}_4$, avec un flux élevé d'oxygène, nous avons observé des bandes d'absorption entre 220 et 238 nm qui peuvent être attribuées à la transition $A^1\Pi - X^1\Sigma$ de SiO .¹¹¹ A notre connaissance, c'est la première fois que la présence de SiO dans un plasma de gravure a été détectée par la spectroscopie d'absorption UV large bande. Toutefois, cette molécule avait déjà été détectée par FIL dans un plasma $\text{Ar}/\text{SiH}_4/\text{O}_2$.¹²²

La Fig. 4-10 montre un exemple de spectre d'absorption enregistré dans le plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ avec deux flux d'oxygène différents, respectivement 20 sccm et 5 sccm pour a et b, correspondant aux plasmas 9 et 1 du **Tableau 4-1**. Le spectre obtenu avec 20 sccm d' O_2 a été translaté verticalement de 0,0035. La présence des bandes du système D-X du SiCl ¹²³ et des raies de Si autour de 220 nm¹²⁴ sont aussi observées dans ces conditions.

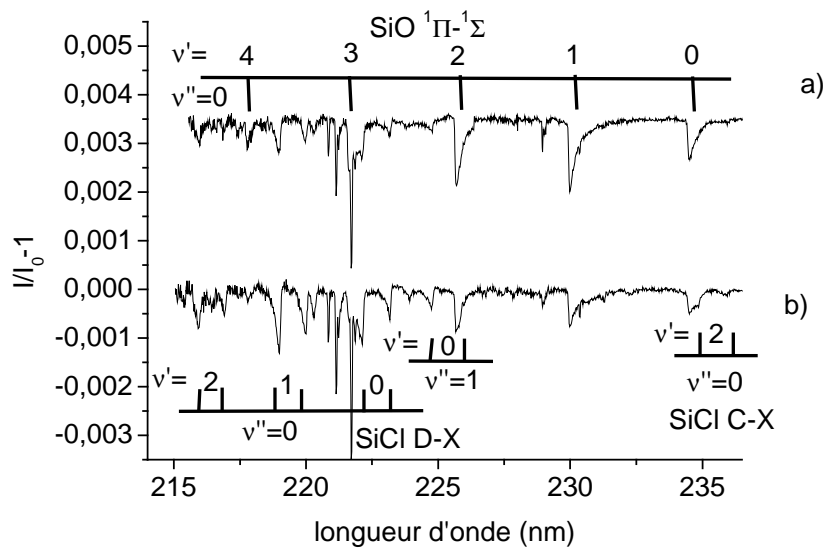


Fig. 4-10: Spectre d'absorption de SiO pendant la gravure du silicium avec un plasma HBr/Cl₂/O₂ a) 20 sccm d'O₂ (plasma 9 du **Tableau 4-1**, translaté verticalement de 0,0035) et b) 5 sccm d'O₂ (plasma 1 du **Tableau 4-1**).

Smith *et al.*¹²⁵ ont mesuré une durée de vie radiative de $9,6 \pm 1,0$ ns pour l'état A¹Π de SiO. Selon Oddershede *et al.*,¹²⁶ à basse pression la désexcitation radiative vers le niveau fondamental est le seul mécanisme de perte de l'état A¹Π. La durée de vie radiative de ce niveau est donc représentative du coefficient d'Einstein A de cette transition. Les poids statistiques des niveaux supérieur et inférieur sont $g'=2$ et $g''=1$ et les facteurs de Franck-Condon pris de van der Weijer *et al.*¹²⁷ sont donnés dans le **Tableau 4-5**.

L'incertitude sur la concentration est donc de 25 % si nous considérons que l'incertitude sur le taux d'absorption est de 15 % (§ 2.2.3.1).

Bande (v',v'')	$q_{v',v''}$	λ (nm)
(1,0)	0,27	229,89
(1,1)	0,146	236,57
(1,2)		243,63
(1,3)	0,096	250,99
(1,4)	0,187	258,71
(1,5)	0,16	266,90
(1,6)	0,09	275,50

Tableau 4-5: Bandes SiO A¹Π-X¹Σ avec les facteurs de Franck-Condon.

Pour déterminer la concentration de SiO, nous avons utilisé la bande (1,0), qui semble néanmoins avoir une petite contribution d'une autre bande non identifiée. Dans certaines conditions les autres bandes vibrationnelles peuvent être superposées à des bandes de SiBr C-X,¹²⁸ SiCl C-X ou SiCl D-X.¹¹¹ La section efficace intégrée pour la bande (1,0) vaut $2,7 \times 10^{-29} \text{ m}^3$.

Les densités déduites dans les conditions de la Fig. 4-10 sont respectivement de $6,9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et $1,9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ pour les flux d'oxygène de 20 sccm et de 5 sccm.

4.9 L'aluminium

L'aluminium est seulement détecté dans des conditions de chambre propre car il provient de la gravure du réacteur. Il est très important de connaître la densité de cette espèce car elle est un dopant du silicium; une faible contamination suffit donc pour modifier les propriétés électriques des transistors. L'observation d'Al dans le plasma suggère d'ailleurs qu' Al_2O_3 n'est pas un matériau de parois idéal pour la fabrication des réacteurs destinés à graver le silicium.

La détermination de la densité totale des atomes d'aluminium est plus simple que la détermination de celle du silicium car l'Al n'a pas de niveaux métastables. Par conséquent, il suffit de mesurer les taux d'absorption sur les raies partant des deux sous-niveaux de l'état fondamental $^2\text{P}_{1/2}$ et $^2\text{P}_{3/2}$. Nous avons utilisé trois raies d'absorption situées à 308,22; 309,27 et 309,28 nm qui relient ces deux sous-niveaux à ceux du niveau supérieur $^2\text{D}_J$ ($J=3/2; 5/2$).¹²⁴

Notre système de détection n'a pas la résolution nécessaire pour distinguer les deux raies 309,27 et 309,28 nm. Par conséquent, nous les avons intégrées en additionnant les 2 forces d'oscillateur. Un spectre typique obtenu pendant la gravure du silicium avec un plasma de Cl_2 pur (plasma 2 du Tableau 4-1) dans une chambre propre est montré sur la Fig. 4-11. Les forces d'oscillateur des raies sont données dans le Tableau 4-6.¹²⁴

Les incertitudes sur ces forces d'oscillateur sont d'environ 5%. L'incertitude totale sur les concentrations mesurées est donc de 20 % si nous considérons une incertitude de 15 % de la reproductibilité de mesure sur le taux d'absorption (§ 2.2.3.1).

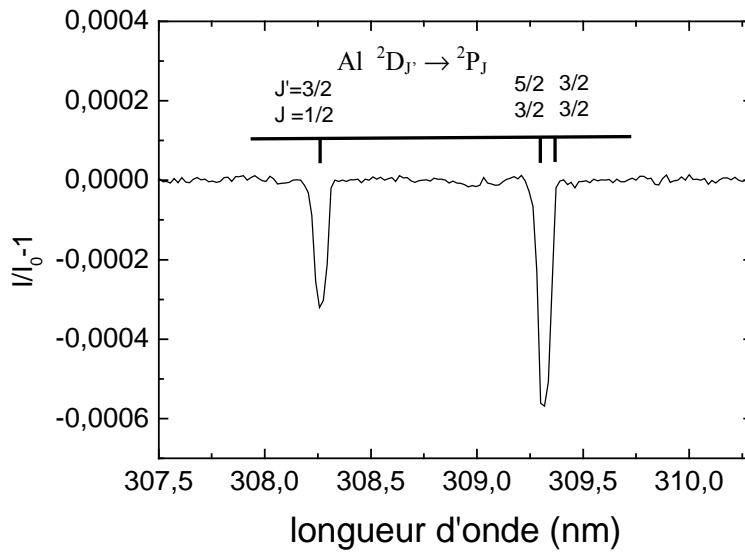


Fig. 4-11: Spectre d'absorption de l'aluminium obtenu pendant la gravure du silicium avec le plasma 2 du Tableau 4-1 dans une chambre propre, enregistré avec le réseau 2400 traits/mm.

λ (nm)	Niveau inf.	Niveau sup.	f_{12}
308,22	$^2P_{1/2}$	$^2D_{3/2}$	0,175
309,27	$^2P_{3/2}$	$^2D_{5/2}$	0,158
309,28	$^2P_{3/2}$	$^2D_{3/2}$	0,018

Tableau 4-6: Transitions d'Al utilisées avec forces d'oscillateur.¹²⁴

En appliquant la procédure décrite dans le chapitre 2.2.3.3.1, pour extraire la densité des atomes à partir des spectres enregistrés, nous avons trouvé que dans notre gamme de densité faible, les taux d'absorption de ces 3 raies varient de façon linéaire avec la densité. Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte le profil d'absorption exact dû à la structure hyperfine des raies.

La densité déterminée dans les conditions de la Fig. 4-11 est de 10^9 cm^{-3} . Dans la suite, ayant travaillé dans des conditions de chambre passivée, l'aluminium n'était plus détectable.

4.10 Le radical AlCl

Comme l'aluminium, le radical AlCl est lui aussi seulement détecté dans des conditions de chambre propre. Pour déterminer la densité de ce radical, nous avons utilisé la transition $A^1\Pi-$

$X^1\Sigma^+$ à 261,4 nm.¹¹¹ Cette espèce a déjà été détectée par Neuilly dans des conditions similaires.⁶¹

La durée de vie radiative de l'état supérieur $A^1\Pi$ est de 6,4 ns +/- 40%. Elle a été mesurée par FIL par Rogowski *et al.*¹²⁹ L'incertitude sur la densité est donc de 55%, en considérant 15 % d'incertitude sur la détermination du taux d'absorption (§ 2.2.3.1). Les poids statistiques des niveaux inférieur et supérieur sont $g''=1$ et $g'=2$. Prenant $\lambda_0=261,4$ nm, une section efficace d'absorption de $1,9 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ peut être déterminée à l'aide de l'Eq. 2-16.

Un spectre d'absorption obtenu pendant la gravure du silicium avec le plasma 2 du Tableau 4-1 dans une chambre propre est montré sur la Fig. 4-12. Dans ces conditions la densité est de $3,1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ce qui est significatif.

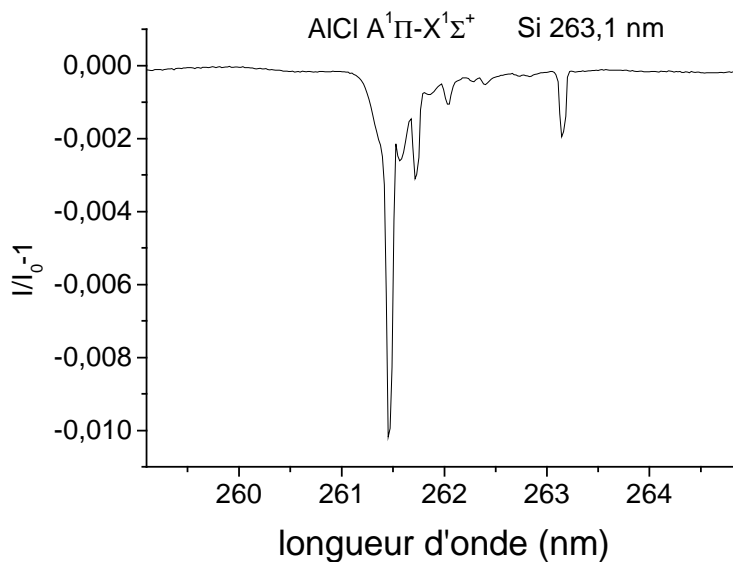


Fig. 4-12: Spectre d'absorption d'AlCl enregistré avec le réseau 2400 traits/mm pendant la gravure du silicium avec le plasma 2 du Tableau 4-1 dans une chambre propre.

4.11 Conclusion

Nous venons de présenter les spectres d'absorption qui nous permettent de déterminer les densités de plusieurs produits de gravure dans le plasma.

Pour calculer les densités absolues à partir de ces spectres, nous avons utilisé le taux d'absorption intégré (Eq. 2-8). Les espèces moléculaires détectées, la transition optique utilisée, la zone d'intégration et la section efficace d'absorption intégrée sont indiquées sur le Tableau 4-7.

Le silicium et l'aluminium ne sont pas indiqués dans ce tableau car la relation entre le taux d'absorption et la densité devient non-linéaire pour des densités élevées dans le cas d'espèces atomiques (voir Chapitre 2.2.3.3.1).

Radical	Transition utilisée	Zone d'intégration (nm)	$\int \sigma(\lambda) d\lambda$ [m^3]
SiCl	$B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	290-295 ($v''=0$)	$1,75 \times 10^{-29}$ ($v''=0$)
		295-300 ($v''=1$)	$1,9 \times 10^{-29}$ ($v''=1$)
SiCl ₂	$\tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A_1$	300-360	$1,74 \times 10^{-29}$
SiBr	$B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	282-306	inconnu
SiF	$B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	285,5-290 ($v''=0$)	$2,9 \times 10^{-29}$ ($v''=0$)
		294-298 ($v''=1$)	$1,5 \times 10^{-29}$ ($v''=1$)
SiF ₂	$\tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A_1$	216-230	$5,2 \times 10^{-29}$
SiClF	$\tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A_1$	256-287	$3,2 \times 10^{-29}$
SiO	$A^1\Pi - X^1\Sigma$	229,5-232	$2,7 \times 10^{-29}$
AlCl	$A^1\Pi - X^1\Sigma^+$	260,5-263	$1,9 \times 10^{-28}$

Tableau 4-7: Radicaux moléculaires détectés avec transitions utilisées, zones spectrales d'intégration et sections efficaces d'absorption intégrées.

Chapitre 5

Influence des paramètres du plasma HBr/Cl₂/O₂ sur les concentrations absolues des produits de gravure du silicium

Ayant mesuré la concentration absolue de plusieurs radicaux, produits de gravure, nous pouvons maintenant proposer un modèle simple pour analyser l'évolution des concentrations absolues de ces espèces en fonction des paramètres du plasma. Dans un premier temps, nous étudierons l'influence du mélange de gaz injecté dans la chambre sur la distribution des produits de gravure.

La condition de départ est un plasma de gravure typique du silicium: HBr(120 sccm) / Cl₂(60sccm) / O₂(5 sccm) à 5 mTorr, 300 W puissance source et 90 W puissance RF appliquée au substrat.

A partir de ce point de fonctionnement nous avons

- fait varier le rapport HBr/Cl₂ en maintenant constant le flux total de gaz
- ajouté différents flux de CF₄ au plasma
- fait varier le flux d'oxygène

La température des parois du réacteur en aluminium anodisé a été maintenue à 50 °C pendant ces expériences. La vitesse de gravure a été mesurée simultanément par reflectométrie in-situ à 630 nm.

Avant chaque mesure de concentration par absorption UV, la chambre a été nettoyée avec un plasma SF₆/O₂, et les parois du réacteur ont ensuite été passivées pendant une minute avec le plasma d'intérêt.

Afin d'isoler certaines réactions, il aurait été sûrement plus simple d'effectuer d'abord des mesures dans des plasmas avec un seul gaz réactif injecté (Cl₂ ou HBr ou...) mais nous avons fait le choix de travailler dans les conditions de gravure typiques qui sont d'un intérêt industriel. Malgré leur plus grande complexité, nous serons quand même capables de proposer des idées nouvelles sur les mécanismes d'interaction de ce plasma avec les parois.

5.1 Influence du mélange injecté sur les concentrations des produits de gravure

5.1.1 Influence du rapport HBr/Cl₂

La Fig. 5-1a montre l'influence du rapport HBr/Cl₂, à une pression p=5 mTorr et un flux total constant (165 sccm dont 5 sccm d'O₂), sur les concentrations en phase gazeuse de Si, SiCl, SiCl₂, SiBr et SiO. La vitesse de gravure dans les mêmes conditions est également montrée dans la Fig. 5-1b. Cette vitesse double presque en passant de HBr/O₂ à Cl₂/O₂.

Cette augmentation de la vitesse de gravure peut être attribuée à la réactivité plus élevée du Cl comparé au Br vis à vis du silicium, un effet qui a été attribué à l'encombrement stérique, qui mène à une concentration surfacique plus élevée de Cl que de Br.¹¹⁷ La Fig. 5-1a montre que l'ajout de Cl₂ au HBr provoque une diminution rapide de la concentration de SiBr alors que des nouveaux produits de gravure SiCl_x sont formés. A partir d'un flux de chlore de 80 sccm, qui correspond à la moitié du gaz injecté, la densité de SiBr se trouve en dessous de notre limite de détection. Cet effet peut non seulement être attribué à la réactivité plus élevée du Cl vis à vis du silicium mais aussi à l'exoénergicité de la réaction de substitution (SiBr)_s+(Cl)_g → (SiCl)_s+Br_g (les indices s et g désignent la surface et le gaz), une réaction qui augmente la densité des liaisons Si-Cl à la surface. Les énergies de liaison de SiCl et SiBr sont respectivement 4 et 3,68 eV.¹⁰³

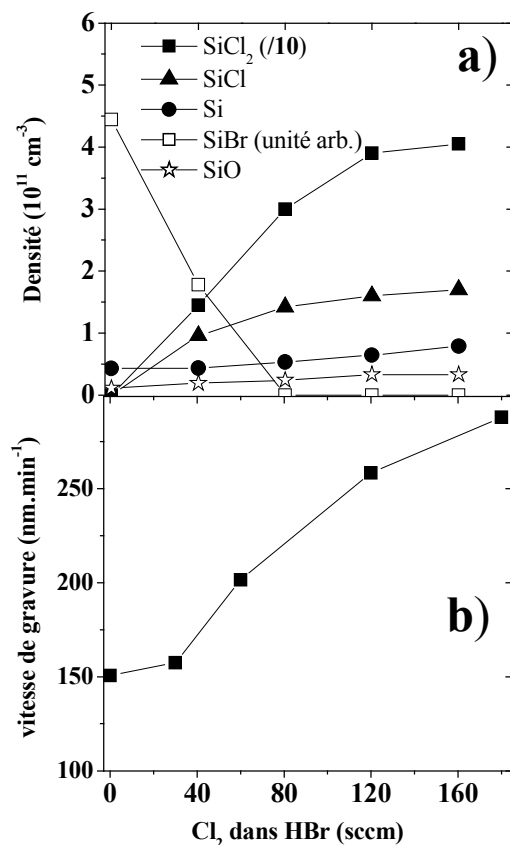


Fig. 5-1: a) Influence du flux de Cl₂ sur les concentrations de SiCl_x, SiBr, et SiO. Conditions: HBr (X sccm) / Cl₂ (Y sccm) / O₂ (5 sccm), (X+Y=160 sccm), p=5 mTorr, 300 W puissance source et 90 W puissance d'autopolarisation. b) Vitesse de gravure du substrat de silicium dans les mêmes conditions.

Cependant, les concentrations de SiCl₂ et SiCl ne sont pas bien corrélées avec l'évolution de la vitesse de gravure. Cela suggère qu'à des flux de Cl₂ entre 20 et 120 scm, il se forme des quantités significatives d'autres produits de gravure, comme SiCl_xBr_y, que nous ne pouvons pas détecter. Une densité significative d'ions SiCl_xBr_y⁺ a en effet été détectée par spectrométrie de masse dans des conditions similaires.⁷⁰ Cheng *et al.*¹¹⁷ ont abouti à une conclusion similaire pour expliquer les résultats qu'ils ont obtenus par XPS. Par conséquent, une grande partie du SiCl détecté en phase gazeuse par l'absorption UV peut provenir non seulement de la dissociation de SiCl₂ mais aussi de la dissociation des molécules SiBr_xCl_y. Cela peut expliquer les comportements différents des concentrations de SiCl et SiCl₂ en fonction de la chimie en phase gazeuse montrés sur la Fig. 5-1a. Ce résultat illustre bien la complexité des réactions chimiques qui ont lieu pendant la gravure du silicium avec des mélanges de gaz à base d'halogènes.

Les produits de gravure SiBr_x seront négligés dans la discussion des autres résultats présentés dans cette thèse car leurs concentrations sont faibles dans ces conditions (le flux de Cl_2 est 50% du flux HBr).

Notons de plus que nous n'avons jamais observé, ni en émission, ni sur les spectres d'absorption, la présence des espèces SiH_x dans le plasma. Cela est probablement dû à la faible énergie de liaison de SiH ($<3,06$ eV).¹¹³

5.1.2 Influence de l'ajout de CF_4

Plusieurs études ont montré que l'ajout de CF_4 a des effets bénéfiques sur la qualité de transfert des motifs lors de la gravure du silicium avec la chimie $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$. Detter *et al.*⁷ ont montré qu'il réduit la différence des profils de gravure entre les lignes denses et les lignes isolées. L'ajout de CF_4 au plasma réduit aussi la différence de vitesses de gravure entre les zones dopées N et P (réf. 14) et diminue le taux de dépôt des couches SiO_xCl_y sur les parois du réacteur.⁴⁵

Pour des raisons citées ci-dessus, les industriels ajoutent souvent du CF_4 aux plasmas de gravure des grilles. Il est donc intéressant de mieux comprendre son impact sur la chimie du plasma.

La Fig. 5-2 et la Fig. 5-3 montrent l'influence de CF_4 sur les concentrations en phase gazeuse de SiCl_x , SiF_x ($x=0-2$), SiClF et SiO . La Fig. 5-2 indique que l'ajout de CF_4 se traduit par une diminution significative de la concentration de SiCl_x dans le plasma. Cette diminution peut être attribuée à une plus grande réactivité du fluor par rapport au chlore vis à vis du silicium, de la même façon que le Cl est plus réactif que le Br (chapitre 5.1.1). Nous avons montré que les atomes F se substituent rapidement aux atomes Cl sur les liaisons Si-Cl à la surface (Chapitre 3.3.2), ce qui mène à une augmentation de la densité superficielle de F par rapport à celle de Cl. En effet, l'énergie de dissociation du SiF , $D_0=5,57$ eV,¹¹³ est beaucoup plus grande que celle du SiCl , $D_0=4,03$ eV,¹⁰³ la réaction de substitution $\text{SiCl} + \text{F} \rightarrow \text{SiF} + \text{Cl}$ est donc exothermique.

La diminution des concentrations de SiCl_x est accompagnée d'une augmentation des concentrations d'espèces SiF , SiF_2 et SiClF (Fig. 5-2).

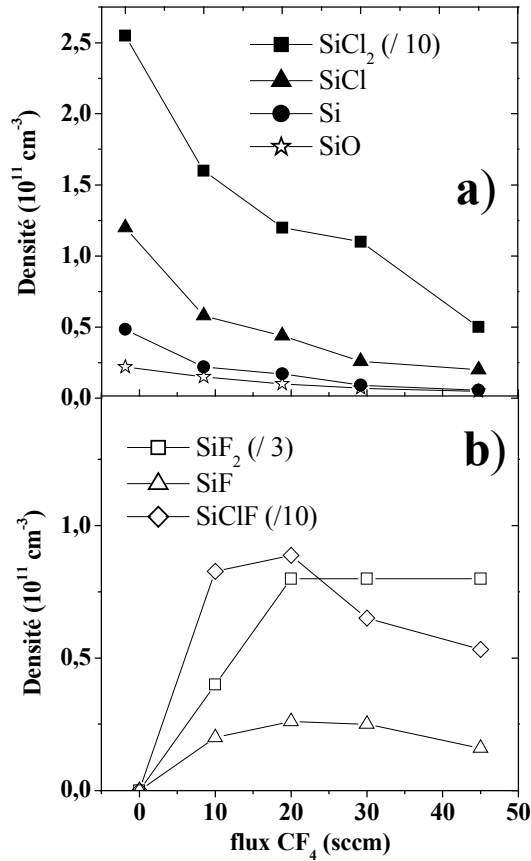


Fig. 5-2: Influence du flux de CF_4 sur les concentrations absolues de produits de gravure a) $SiCl_x$ et SiO et b) SiF_x et $SiClF$ (valeur relative). Conditions du plasma: 5 mTorr, HBr (120 sccm) / Cl_2 (60 sccm) / CF_4 (X sccm) / O_2 (5 sccm) à 300 W puissance source et 90 W de puissance appliquée au substrat.

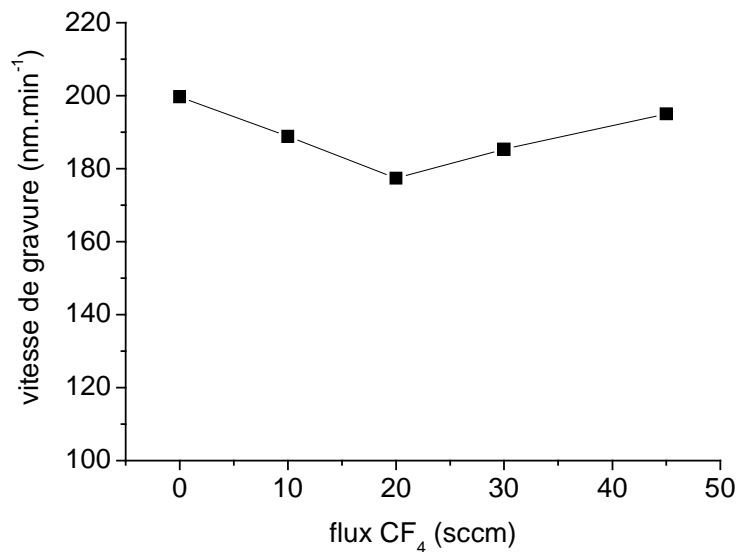


Fig. 5-3: Vitesse de gravure du substrat de silicium dans les mêmes conditions que sur la Fig. 5-2.

La vitesse de gravure en fonction du flux de CF_4 est montrée sur la Fig. 5-3. Elle décroît d'abord légèrement pour augmenter ensuite jusqu'à sa valeur initiale. Au dessus de 20 sccm de CF_4 la concentration de SiF commence à diminuer pendant que la concentration de SiF_2 reste à peu près constante. Cette différence de comportement entre la vitesse de gravure et la concentration de certains produits de gravure en fonction du flux de CF_4 peut être attribuée à la création d'autres produits de gravure de Si, non détectés, comme SiF_4 et des molécules lourdes comme SiCl_xF_y .⁷⁰ Comme la concentration d'atomes F augmente avec le flux de CF_4 , nous nous attendons à ce que la concentration de SiF_4 augmente par rapport à celle de SiF_2 lorsque le flux de CF_4 augmente. SiF_4 et SiF_2 sont en effet les deux produits primaires de gravure du substrat³⁴ (SiF_2 devrait augmenter si ce n'était pas le cas car SiCl_2 et SiClF diminuent). Cela peut expliquer pourquoi les concentrations de Si et SiF diminuent quand le flux de CF_4 augmente en dessus de 20 sccm malgré l'augmentation de la vitesse de gravure.

En ce qui concerne la concentration de SiO , elle décroît d'une façon significative avec le flux de CF_4 . Si nous supposons que SiO est produit directement à la surface du substrat,¹³¹ cet effet peut être expliqué par l'élimination préférentielle d'atomes O de la surface du substrat sous la forme de CO_x , COF_x et SiOF_x à la place de SiO , ou encore par une compétition pour occuper les sites de surface entre les atomes F et O.¹³⁰

Enfin, lorsque du CF_4 est ajouté au plasma, la présence d'atomes F, de radicaux CF_x et d'ions CF_x^+ contribuera à la diminution du taux de dépôt de la couche SiO_xCl_y sur les parois du réacteur.

Nous avons vu dans le Chapitre 3.6 que le chlore ne grave pas la couche SiO_xCl_y contrairement aux radicaux F et les ions F^+ qui peuvent la graver en formant des espèces volatiles SiF_4 , ce qui diminue le taux net de dépôt de la couche. Cet effet est assisté par des ions qui bombardent les surfaces avec une énergie d'une vingtaine d'eV. L'ajout de 25 sccm de CF_4 au plasma empêche la formation d'un dépôt sur les parois⁴⁴ sans empêcher la formation d'une couche SiOCF_x sur les flancs des grilles,¹⁴ (ces flancs ne subissant absolument pas de bombardement ionique). De plus, la concentration des produits SiCl_x , qui sont les précurseurs à la formation du dépôt SiO_xCl_y , diminue en faveur de celle des espèces SiF_x qui sont plus volatiles.

5.1.3 Influence du flux d'oxygène

Les résultats discutés jusqu'à présent ont été obtenus dans une chimie « pauvre » en O_2 (5 sccm, soit environ 2 % du mélange gazeux). Comme déjà expliqué dans le Chapitre 1.6, l'ajout d'oxygène dans le plasma est nécessaire car il permet la formation d'une couche de passivation sur les flancs des profils gravés, ce qui empêche la gravure latérale. De plus, l'épaisseur de cette couche de passivation (et du dépôt qui se forme sur les parois du réacteur) augmente avec le flux d'oxygène.⁴⁴ Le flux d'oxygène est donc un paramètre important car il contrôle la forme des profils gravés.

La Fig. 5-4 montre l'évolution de concentrations des espèces $SiCl_x$ et de la vitesse de gravure en fonction du flux d' O_2 ajouté au mélange HBr/Cl_2 .

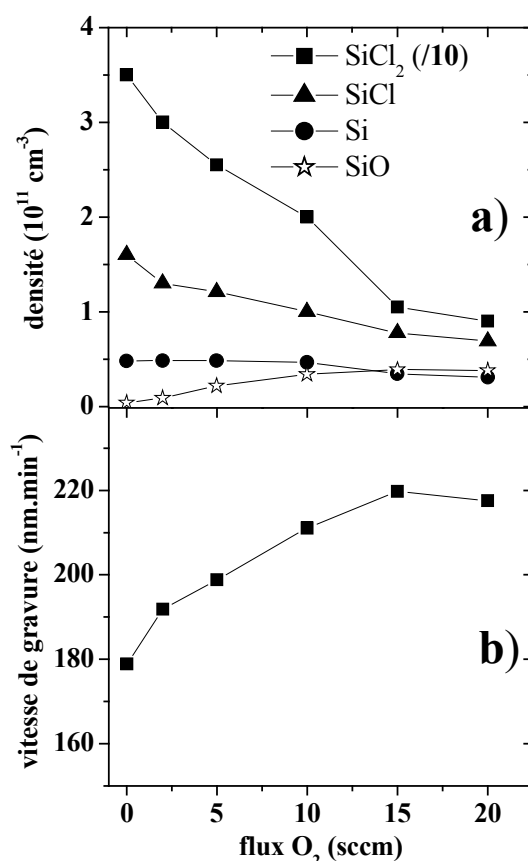


Fig. 5-4: a) Influence du flux d' O_2 sur les concentrations absolues de produits de gravure $SiCl_x$ et SiO dans un plasma HBr (120 sccm)/ Cl_2 (60 sccm)/ O_2 (X sccm) à 5 mTorr, 300 W puissance source, 90 W puissance d'autopolarisation. La densité de $SiCl_2$ a été divisée par 10. b) Vitesse de gravure du silicium dans les mêmes conditions.

Cette figure montre que dans les conditions de gravure typiques (flux d'O₂ < 5 sccm), la concentration de SiCl₂ est environ 20 fois supérieure à la concentration de SiCl, qui est elle-même beaucoup plus élevée que la concentration de Si atomique.

Cette observation est surprenante dans un plasma fortement dissocié, et nous montrerons au paragraphe suivant qu'elle implique que SiCl₂ soit produit par les parois du réacteur.

La seconde observation est que la concentration des radicaux SiCl_x décroît rapidement avec le flux d'O₂. Cette diminution ne peut pas être attribuée à une diminution de la vitesse de gravure qui au contraire augmente légèrement. Elle doit donc être attribuée soit à une augmentation de la probabilité de perte en surface de ces espèces soit à une diminution de leur taux de production en surface, lorsque le flux d'O₂ augmente.

Enfin, la concentration de SiO augmente d'un facteur 10 quand le flux d'oxygène augmente de 0 à 20 sccm (mais reste faible). Cette espèce peut être formée directement par la pulvérisation du substrat ou du dépôt SiO_xCl_y sur les surfaces. Aux faibles pressions de ce travail, nous pouvons négliger la production de SiO par des réactions chimiques en phase gazeuse. La pulvérisation du toit en quartz ne peut pas non plus être un mécanisme important de production de SiO car nous travaillons dans des chambres passivées (nous avons vu au Chapitre 3.2 que le toit se couvre également avec une couche SiO_xCl_y). Le mécanisme de formation le plus probable de SiO est donc la réaction d'atomes O avec le substrat, ou avec la couche déposée sur les parois du réacteur, menant à la formation de liaisons SiO, suivi d'un mécanisme de pulvérisation de SiO, en accord avec les observations de Walkup *et al.*¹³¹

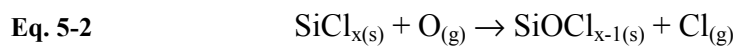
Nous excluons que ce radical participe au dépôt de la couche SiO_xCl_y sur les parois du réacteur car plusieurs études ont montré par FIL que la probabilité de perte sur les surfaces de ce radical est très faible.^{132,133}

5.1.3.1 Modèle cinétique

Nous avons montré dans le travail présenté dans la réf. 44 que le taux de dépôt de la couche SiO_xCl_y sur les parois augmente avec le flux d'oxygène. La Fig. 5-4 indique que cet effet est accompagné d'une forte diminution de la concentration de SiCl_x dans le plasma même si la vitesse de gravure augmente. Nous allons maintenant corréler les concentrations de produits de gravure SiCl_x aux mécanismes de production et de perte de ces radicaux sur les surfaces en contact avec le plasma. La diminution significative des concentrations des espèces SiCl_x avec

le flux d'O₂ ne peut pas être expliquée par les réactions chimiques en phase gazeuse dont le taux est très faible à 5 mTorr par rapport au taux de diffusion vers les parois. La variation des concentrations doit donc être le résultat d'un changement du taux de perte ou de production des espèces SiCl_x sur les parois du réacteur. En effet, nous nous attendons à ce que le dépôt de cette couche sur les parois du réacteur (de grande surface) se traduise par des variations significatives de la concentration des espèces SiCl_x en phase gazeuse puisque certains de ces radicaux sont les précurseurs au dépôt de la couche SiO_xCl_y.

Nous avons déjà vu que le mécanisme de croissance de la couche SiO_xCl_y sur les parois du réacteur est l'oxydation de produits de gravure redéposés sur ces parois selon le mécanisme:^{40,70}



où surface correspond à n'importe quel site de O, Al ou Si à la surface. Les espèces SiCl_x adsorbées sur les parois peuvent aussi être gravées par les atomes d'halogène et être recyclées en phase gazeuse suivant le mécanisme:



De nombreuses observations indiquent que la réaction de gravure ci-dessus peut avoir lieu mais aucune preuve expérimentale n'a jamais été fournie. Ces observations sont:

- le substrat de silicium peut être gravé sans auto-polarisation, donc sans bombardement par les ions énergétiques.
- plusieurs études ont montré que si une surface de silicium passivée préalablement avec du chlore est chauffée, les atomes de chlore seront désorbés principalement sous forme de SiCl₂.^{134,135,136,137} Cela montre clairement que SiCl₂ est volatil et que la réaction de l'Eq. 5-3 peut bien avoir lieu. De plus, selon Coburn²⁴ la majorité du silicium gravé quitte le substrat sous forme de SiCl₂ et SiCl₄.

- le taux de dépôt de la couche SiO_xCl_y diminue quand le flux d'oxygène diminue³⁹ et les parois restent propres dans des chimies sans oxygène.

Par ailleurs, la production en surface de SiCl_2 a été suggérée par plusieurs auteurs:

- en modélisant le plasma de gravure avec Cl_2 , Lee *et al.*²⁶ ont proposé que les radicaux Si et SiCl (et les ions Si^+ et SiCl^+) ont une forte probabilité d'adsorption sur la surface alors que les radicaux SiCl_2 et SiCl_4 peuvent au contraire être produits par ces surfaces. Les radicaux Si et SiCl adsorbés sur les parois peuvent donc être recyclés en phase gazeuse en réagissant avec les atomes Cl. Ce mécanisme a aussi été proposé par Cunge *et al.*⁷⁰ pour expliquer leurs observations expérimentales.
- Tsuchizawa *et al.*⁵⁷ ont attribué la diminution de la concentration de SiCl_4 en phase gazeuse avec le flux d' O_2 à l'augmentation des mécanismes d'oxydation sur les parois, ce qui empêche la recombinaison de SiCl_3 et Cl sur les parois pour former du SiCl_4 . Il faut néanmoins signaler que ces conclusions sont basées sur des mesures d'intensité d'émissions optiques qui sont peu fiables.

Si ce mécanisme de production de SiCl_2 et de SiCl_4 par les parois prend place dans notre système, nous nous attendons à ce qu'il ait un grand impact sur la chimie en phase gazeuse. En particulier, la production d'une espèce sur les parois devrait se traduire par une importante concentration de cette espèce en phase gazeuse.

Pour vérifier l'existence d'un mécanisme de production en surface de molécules SiCl_2 et SiCl_4 , nous considérons d'abord les mécanismes de transport du Si dans le système en l'absence d' O_2 . En effet, sans O_2 il n'y a pas de dépôt sur les parois. Dans ce cas, le Si qui quitte le substrat sous forme d'espèces volatiles SiCl_2 et SiCl_4 est éliminé du système seulement par pompage. La concentration totale d'espèces contenant du Si dans la phase gazeuse du plasma est donc donnée par:

Eq. 5-4
$$\sum_{0 \leq x \leq 4} [\text{SiCl}_x] = \frac{P_{\text{substrat}}}{k_{\text{pomp}}}$$

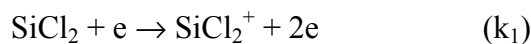
où $k_{\text{pomp}} \text{ (s}^{-1}\text{)} = \tau_{\text{pomp}}^{-1}$ (Eq. 1-28) est le taux de pompage des espèces et vaut environ 28 s^{-1} et $P_{\text{substrat}} \text{ (cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$ est le taux de production de silicium par la gravure du substrat, calculé à partir de:

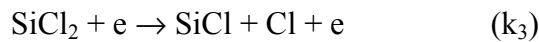
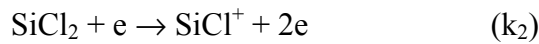
$$\text{Eq. 5-5} \quad P_{\text{Substrat}} = \frac{10^{-7} E_r S \rho N}{60 M_{\text{Si}} V}$$

où E_r est la vitesse de gravure ($\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$), S la surface du substrat (314 cm^2), ρ la densité du silicium ($2,33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), $N=6,02 \times 10^{23}$ le nombre d'Avogadro, M_{Si} la masse molaire du silicium (28 g/mol) et V le volume du plasma (16000 cm^3). Nous considérons en première approximation que le réacteur est un cylindre d'un diamètre de 38 cm et d'une hauteur de 14 cm.

La concentration totale de produits de gravure dans le plasma calculée à partir de l'Eq. 5-4 devrait être d'environ $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Cette concentration peut être légèrement surestimée car k_{pomp} a été calculé en supposant que le gaz est à la température ambiante et que la vitesse de pompage est la même pour toutes les espèces. Cependant, la concentration de SiCl_2 mesurée n'est que $3,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et les concentrations de Si et SiCl sont très faibles ce qui implique que des quantités significatives du Si gravé sont transportées vers la pompe sous forme de SiCl_3 et (plus probablement) sous forme de SiCl_4 ($[\text{SiCl}_3] + [\text{SiCl}_4] \approx 6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$). Il apparaît donc que SiCl_2 et SiCl_4 sont les deux produits de gravure prédominants dans le plasma, et ont des concentrations similaires.

Pour montrer que SiCl_2 est vraiment produit sur les surfaces nous pouvons maintenant estimer une limite supérieure pour la concentration de cette espèce dans le réacteur. Pour ce faire, nous allons supposer que 100 % du Si gravé quitte le substrat sous forme de SiCl_2 à un taux P_{substrat} (alors que nous avons montré que SiCl_4 est aussi un produit de gravure important) et nous allons de plus considérer que les molécules SiCl_2 peuvent être perdues par pompage et par des collisions inélastiques avec les électrons (réactions k_1 , k_2 et k_3 ci-dessous), mais que leur taux de perte sur les surfaces de la chambre est nul.





En supposant qu'aucune des espèces SiCl_2^+ , SiCl^+ et SiCl ne sera reconvertie à nouveau en SiCl_2 , la concentration maximale de SiCl_2 que nous pouvons attendre à trouver dans le réacteur obéit alors à:

$$\text{Eq. 5-6} \quad \frac{d[\text{SiCl}_2]_{\text{max}}}{dt} = P_{\text{Substrat}} - (k_1 + k_2 + k_3)n_e[\text{SiCl}_2] - k_{\text{pomp}}[\text{SiCl}_2]$$

et à l'état stationnaire:

$$\text{Eq. 5-7} \quad [\text{SiCl}_2]_{\text{max}} = \frac{P_{\text{Substrat}}}{(k_1 + k_2 + k_3)n_e + k_{\text{pomp}}}$$

La densité et la température électronique pour un plasma à 5 mTorr et 300 W puissance RF source sont estimées être $n_e=5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et $T_e=3 \text{ eV}$ à partir des mesures de Malyshev *et al.*^{68,138} dans un plasma de Cl_2 pur dans un réacteur similaire. Selon la référence 26, les coefficients k_1 , k_2 et k_3 sont de 1,1 ; 3,4 et $1,4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à $T_e=3 \text{ eV}$, ce qui correspond respectivement à des taux de perte de 56 s^{-1} , 170 s^{-1} et 70 s^{-1} .

Ce calcul donne une limite supérieure pour la concentration de SiCl_2 car la production de SiCl_4 par le substrat (qui doit être importante comme montré ci dessus) et la perte de SiCl_2 sur les parois de la chambre ont été négligées. Cependant, la Fig. 5-5 montre la comparaison entre les densités de SiCl_2 mesurées et calculées. Nous constatons que pour des flux d' O_2 inférieurs à 15 sccm, cette limite supérieure reste très inférieure à la densité de SiCl_2 mesurée. A 0 sccm d' O_2 , la valeur calculée $[\text{SiCl}_2]_{\text{max}}=1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ est près de quatre fois inférieure à la valeur mesurée.

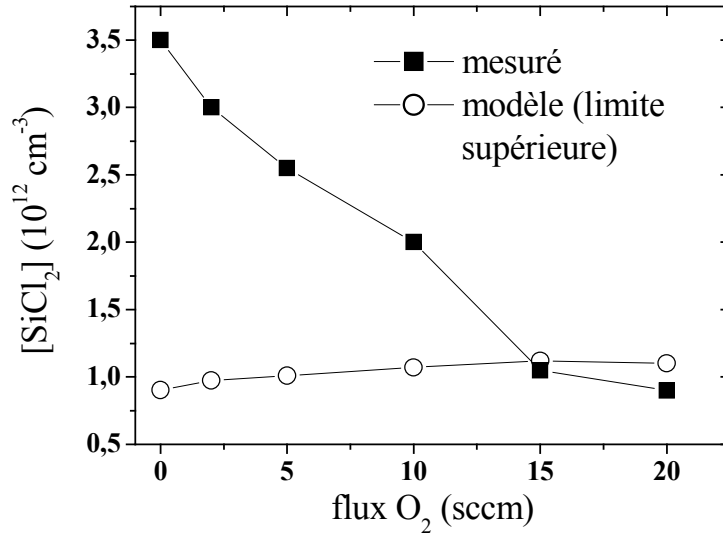


Fig. 5-5: Concentrations de SiCl₂ mesurées et calculées en fonction du flux d'O₂ injecté dans la chambre dans les mêmes conditions que sur la Fig. 5-4. La courbe simulée représente une limite supérieure de ces concentrations.

Même avec des valeurs raisonnables d'incertitudes sur les sections efficaces de dissociation et d'ionisation de la ref. 26 (qui ont été calculées à partir des sections efficaces expérimentales de SiF₂ et GeCl) et sur la densité absolue de SiCl₂, mesurée par spectroscopie d'absorption (30% due au coefficient d'Einstein de la transition et l'incertitude sur le taux d'absorption mesuré), la comparaison des densités mesurées et calculées semble indiquer que nous avons négligé un mécanisme de production important de SiCl₂ dans le calcul de [SiCl₂]_{max}. Nous concluons donc que les parois du réacteur doivent être une source directe soit de SiCl₂ (Eq. 5-3) soit de SiCl₄ (qui peut être dissocié ensuite par impact électronique pour produire de SiCl₂).

Outre la réaction décrite par l'Eq. 5-3, un autre mécanisme peut aussi produire des radicaux SiCl₂ sur les parois du réacteur: l'abstraction d'atomes de Cl adsorbés sur les surfaces par les espèces SiCl et SiCl⁺ venant de la phase gazeuse du plasma. La neutralisation de l'ion SiCl₂⁺ sur les parois ne peut pas être une source importante de SiCl₂ car la densité de cet ion est un ordre de grandeur plus faible que celle de SiCl⁺.⁷⁰

Etant donné que la surface des parois du réacteur est plus de 10 fois supérieure à celle du substrat, il n'est pas surprenant qu'un tel mécanisme de production en surface de SiCl₂ par recyclage du Si entre le plasma et les parois résulte en une forte concentration de SiCl₂.

Nous concluons donc qu'à faible flux d'oxygène les parois du réacteur sont une source de production de SiCl_2 (et probablement aussi de SiCl_4), ce qui explique la densité élevée de ce radical dans ces conditions. Par conséquent, la diminution de la concentration de SiCl_2 quand le flux d' O_2 augmente (Fig. 5-4) peut maintenant seulement être attribuée à une diminution du taux de production de cette espèce par les parois du réacteur. Cette observation peut être expliquée par une compétition entre les réactions de l'Eq. 5-2 et de l'Eq. 5-3 sur les surfaces exposées au plasma: en fonction du flux d' O_2 , seulement une partie des espèces SiCl_x adsorbées sur les parois peut être oxydée, menant à la formation de liaisons Si-O (très stables). Une fois qu'un atome Si est oxydé, il est définitivement incorporé dans la couche SiO_xCl_y et ne peut plus désorber sous forme de SiCl_2 ou SiCl_4 pour être recyclé dans le plasma (les atomes Cl peuvent casser une liaison Si- SiCl_x pour former une espèce volatile SiCl_2 ou SiCl_4 mais ne peuvent pas rompre une liaison O- SiCl_x ¹³⁹). Cela est cohérent avec nos observations du Chapitre 3.6 où nous avons montré qu'un plasma Ar/ Cl_2 est incapable de graver la couche déposée en présence d'oxygène. Cela implique qu'avec un flux d'oxygène plus grand, un plus grand pourcentage d'espèces contenant du silicium adsorbé sur les parois sera oxydé et incorporé définitivement dans la couche au lieu d'être recyclé en phase gazeuse sous forme de SiCl_2 . Le taux de production de SiCl_2 sur les parois diminue donc quand le flux d' O_2 augmente, faisant diminuer la concentration de cette espèce dans le plasma, alors que dans le même temps le taux de dépôt de la couche SiO_xCl_y sur les parois augmente (comme nous l'avons mis en évidence dans la réf. 44).

Le taux de dépôt de la couche SiO_xCl_y est donc essentiellement limité par la quantité d'atomes O disponibles pour oxyder les radicaux SiCl_x de la surface. D'ailleurs, le taux de dépôt le plus élevé (mesuré par XPS avec 15 sccm d' O_2) est observé quand la concentration de SiCl_x est la plus faible.⁴⁴ Ullal *et al.*⁴⁰ sont parvenus à une conclusion similaire.

Cependant, pour un flux d' O_2 plus important (20 sccm) nous observons en Fig. 5-5 que la densité de SiCl_2 mesurée est en bon accord avec la limite supérieure calculée, ce qui suggère que la production de SiCl_2 par les parois est devenue négligeable. Au-dessus de 20 sccm d' O_2 le taux de dépôt de la couche SiO_xCl_y sera donc limité par le flux et la probabilité de perte de Si, Si^+ , SiCl et SiCl^+ arrivant sur les parois.

Nous avons tracé sur la Fig. 5-6 le flux de SiCl_2 produit par les parois du réacteur pendant le procédé (qui correspond au taux de production de cette espèce qu'il est nécessaire d'ajouter au numérateur de l'Eq. 5-7 pour atteindre la densité mesurée).

Une condition nécessaire pour pouvoir obtenir ce taux de production est que la somme des flux incidents de Si , SiCl , Si^+ et SiCl^+ sur les parois soit supérieure au flux de SiCl_2 produit par les parois.

Pour vérifier si cette condition est respectée, nous avons utilisé les flux de Si^+ et SiCl^+ donnés dans le Tableau 2-2 (page 47) à partir des mesures de Cunge *et al.*⁷⁰ et nous avons calculé les flux incidents sur les parois de Si et SiCl à partir de leurs densités mesurées dans ce travail par l'absorption UV (en appliquant l'Eq. 1-30). La comparaison est montrée sur la Fig. 5-6.

La Fig. 5-6 montre que le flux de Si , SiCl , Si^+ et SiCl^+ bombardant les parois permet bien de produire assez de SiCl_2 pour atteindre la concentration mesurée.

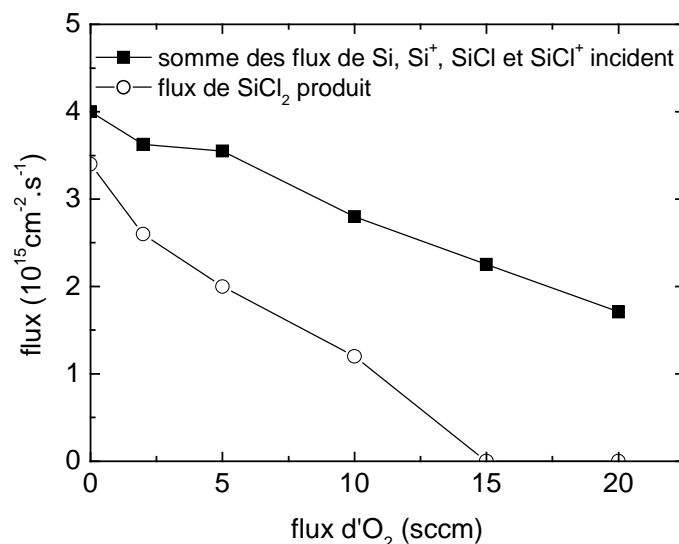


Fig. 5-6: Flux de SiCl_2 produit sur les parois: flux maximal possible avec les flux de Si , SiCl , Si^+ , SiCl^+ mesurés et flux nécessaire pour expliquer la concentration de SiCl_2 mesurée.

Nous pouvons utiliser les résultats présentés sur la Fig. 5-6 pour estimer le pourcentage du flux de Si , SiCl , Si^+ et SiCl^+ qui mène à la formation de SiCl_2 sur les parois. Le résultat est montré sur la Fig. 5-7. Elle montre qu'à 0 sccm d' O_2 le pourcentage du flux de Si bombardant les parois et étant recyclé sous forme de SiCl_2 est très élevé. Cela signifie que le coefficient de collage de ces espèces est élevé, et que presque toutes les espèces siliciées déposées sur les parois sont gravées à nouveau par le flux de Cl pour former du SiCl_2 . Cette conclusion est logique puisque les parois du réacteur restent propres dans ces conditions. Par contre, à fort

flux d'oxygène, ce mécanisme est bloqué par l'oxydation de SiCl_x sur les surfaces. A partir de 15 sccm d' O_2 la fraction du flux incident de Si, SiCl, Si^+ et SiCl^+ qui contribue à la formation de SiCl_2 est pratiquement nulle. Il est évident qu'étant donné les incertitudes des mesures ces valeurs doivent être considérées avec précaution, mais la tendance confirme nos conclusions.

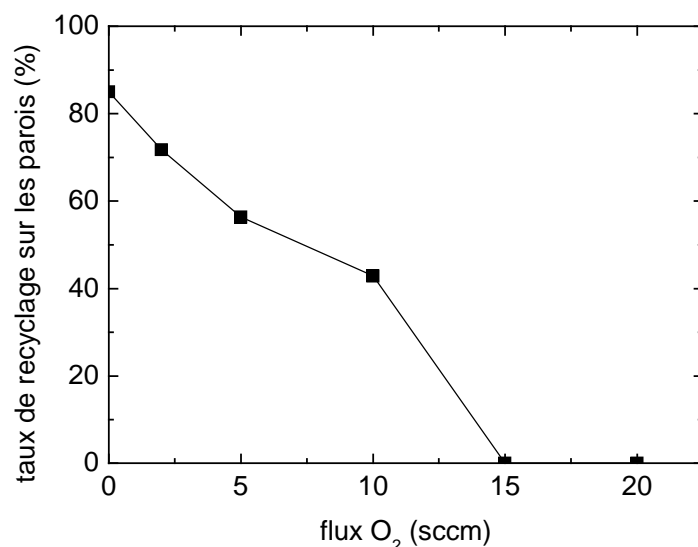


Fig. 5-7: Pourcentage du flux de Si, Si^+ , SiCl et SiCl^+ recyclé sur les parois pour former la quantité de SiCl_2 calculé à partir de la production maximale possible et la production nécessaire de la Fig. 5-6.

L'analyse que nous venons de faire montre que les parois du réacteur sont une région de production des molécules SiCl_2 et SiCl_4 , mais nous n'avons pas encore discuté la nature des espèces à base de Si qui sont précurseurs au dépôt de la couche SiO_xCl_y sur les parois du réacteur. Les espèces Si, SiCl, Si^+ et SiCl^+ devraient être de bons candidats à cause de leurs probabilités de collage non négligeables sur les parois. Par ailleurs, la probabilité de réaction à la surface de molécules lourdes à base de Si ($\text{SiCl}_{3,4}$) est supposée être petite. Cunge *et al.*⁷⁰ ont montré que SiCl^+ est l'ion principal contenant du Si arrivant sur les parois.

Nous pouvons donc comparer les flux absolus de neutres et d'ions bombardant les parois du réacteur. A 5 sccm d' O_2 le flux thermique de SiCl vers la surface, Φ_{SiCl} , calculé à partir de sa concentration et de sa vitesse thermique (Eq. 1-30), est d'environ $1,3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, ce qui est comparable au flux de SiCl^+ , qui est de $1,2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (réf 70). Nous supposons que la réactivité des ions X^+ à la surface est supérieure à celle des neutres X car les ions qui la heurtent avec une énergie d'une vingtaine d'eV ont une probabilité d'y réagir qui dépend peu de la fraction de sites d'adsorption couverts par des atomes d'halogène,²⁷ alors que les neutres réagiront seulement sur des sites libres.²⁶ Sakai *et al.*⁶² ont mesuré une probabilité d'environ

0,6 pour le dépôt des ions SiCl^+ sur un substrat de Si. Par conséquent, nous concluons que les ions SiCl^+ peuvent contribuer de façon significative au dépôt de silicium sur les parois, ce qui est également en accord avec les hypothèses de Lee *et al.*²⁶

Si nous supposons que les ions SiCl^+ sont incorporés dans la couche avec une probabilité de 0,5, cela mènerait à une vitesse de dépôt d'environ $24 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (nous avons fait l'hypothèse que la composition de la couche est SiOCl_2 avec une densité de $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Cette vitesse est comparable à celle mesurée dans ces conditions qui est d'environ $20 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (Chapitre 3.2). En définitif, la somme des flux de Si, SiCl , Si^+ et SiCl^+ est supérieure au flux nécessaire pour la formation de la couche déposée, ce qui renforce l'idée que les parois doivent être une zone de production de SiCl_2 et de SiCl_4 .

5.1.3.2 Conclusion

L'évolution de la concentration des espèces SiCl_x en fonction du flux d'oxygène nous a permis d'établir leur cinétique de perte sur les surfaces.

Les espèces SiCl_2 et SiCl_4 sont d'abord produites par la gravure du substrat. Elles sont ensuite dissociées et ionisées par le plasma de façon à produire des espèces plus réactives: Si, SiCl , Si^+ et SiCl^+ .

Les radicaux neutres Si et SiCl peuvent s'adsorber sur les sites libres d'oxygène ou de silicium et les ions Si^+ et SiCl_x^+ peuvent être implantés dans la couche. Une fois adsorbés sur un site libre à la surface, Si et SiCl peuvent soit être regravés par des atomes de chlore et repartir en phase gazeuse sous forme de SiCl_2 et/ou SiCl_4 , soit être définitivement incorporés dans la couche SiO_xCl_y par l'oxydation. Le taux de dépôt de cette couche résulte donc d'une compétition entre le taux d'oxydation et le taux de recyclage des produits de gravure adsorbés sur les parois.

Ce cycle de: dissociation dans le plasma - recyclage sur les parois des espèces SiCl_x est représenté sur la Fig. 5-8. Il dure jusqu'à la perte définitive de l'espèce par l'oxydation définitive sur les parois ou par pompage.

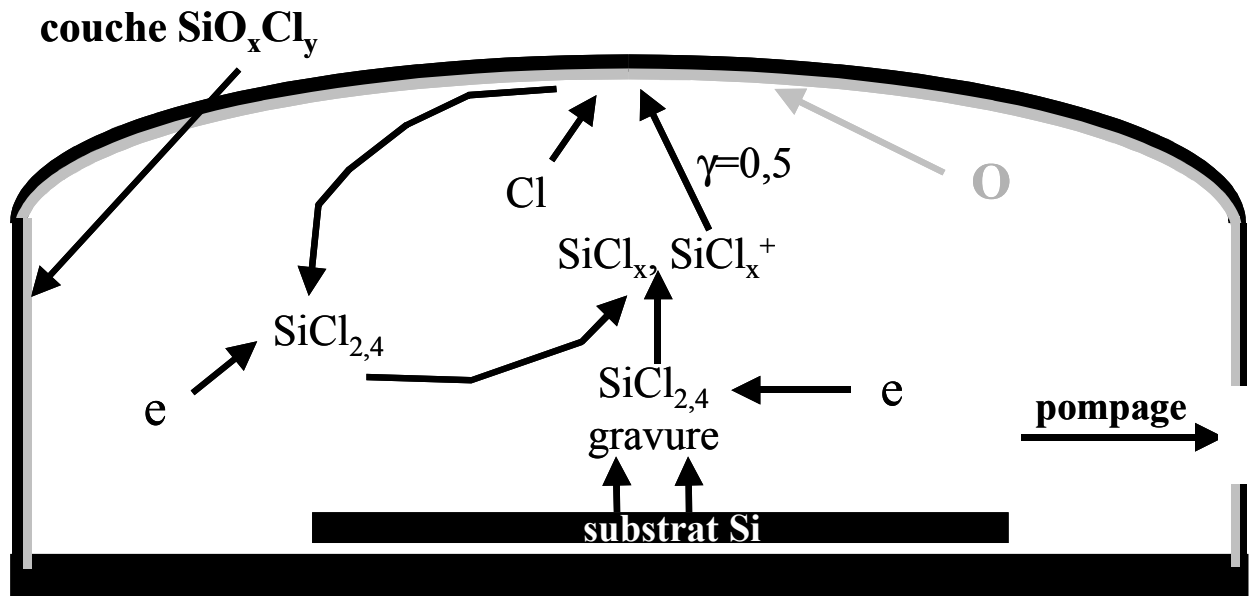


Fig. 5-8: Cycle de vie du silicium dans le réacteur.

La production de SiCl_2 et SiCl_4 par les parois du réacteur et la perte de Si et SiCl sur ces surfaces sont les raisons pour lesquelles la concentration de SiCl_2 est beaucoup plus élevée que la concentration des radicaux SiCl et Si .

Cependant, ces mesures n'ont pas permis de quantifier la probabilité de perte sur les parois des radicaux Si et SiCl et des ions SiCl_x^+ . Pour quantifier ces probabilités, nous allons maintenant analyser l'évolution de concentrations de ces espèces en fonction de la puissance source.

5.2 Influence de la puissance source sur les concentrations de SiCl_x

Nous avons étudié l'influence de la puissance source sur les densités d'espèces SiCl_x dans la même chimie que précédemment (HBr (120 sccm) / Cl_2 (60 sccm) / O_2 (5 sccm) à 5 mTorr), et les vitesses de gravure du substrat en silicium ont été mesurées par reflectométrie in-situ à 630 nm (Fig. 5-9).

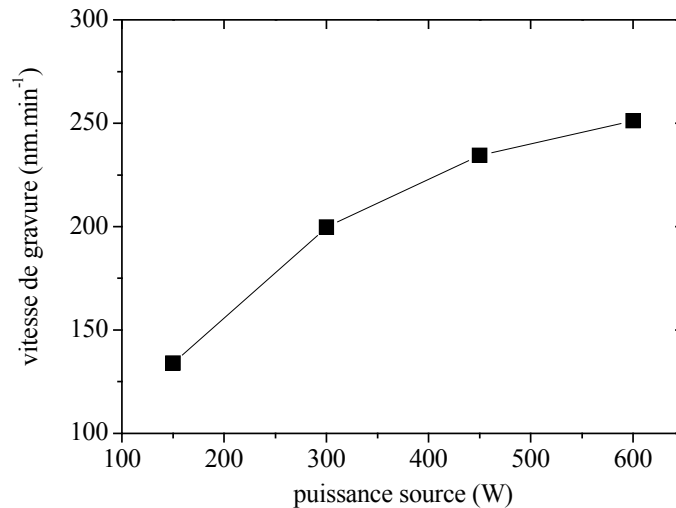


Fig. 5-9: Vitesse de gravure en fonction de la puissance source. Conditions: HBr (120 sccm) / Cl₂ (60 sccm) / O₂ (5 sccm), 5 mTorr.

La Fig. 5-10 montre l'évolution des concentrations en phase gazeuse de Si, SiCl et SiCl₂ en fonction de la puissance RF injectée dans le plasma. Le rapport entre la puissance RF de la source et celle d'autopolarisation appliquée au substrat a été conservé constant de façon à augmenter le flux des ions qui bombardent le substrat sans changer leur énergie. Pour des puissances source de 150 W, 300 W, 450 W et 600 W, nous avons donc appliqué au substrat des puissances RF de 45 W, 90 W, 135 W et 180 W. La Fig. 5-10 montre que la concentration de SiCl₂ diminue de façon significative entre 150 et 600 W puissance source. En même temps, la concentration de SiCl augmente avec la puissance RF jusqu'à 450 W avant de décroître légèrement à 600 W, pendant que la concentration des atomes Si augmente continuellement (et approximativement de façon proportionnelle au carré de la puissance source). Ces tendances sont attribuées à l'augmentation des taux de dissociation et d'ionisation des espèces qui résulte de l'augmentation de la densité du plasma avec la puissance RF de la source.

La Fig. 5-11 montre les mesures de Cunge *et al.*⁷⁰ sur l'évolution, en fonction de la puissance source, du courant des ions SiCl_x⁺ arrivants sur les parois du réacteur (voir Chapitre 2.1.7).

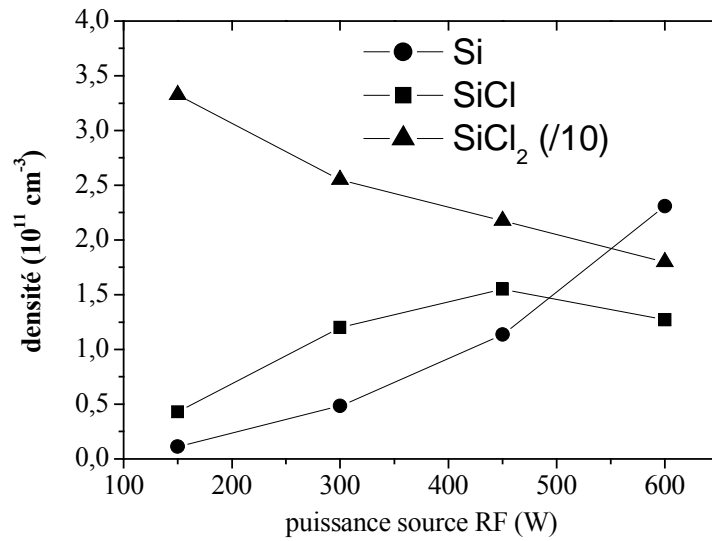


Fig. 5-10: Concentrations absolues en phase gazeuse de produits de gravure SiCl_x en fonction de la puissance source. La concentration de SiCl_2 a été divisée par 10. Conditions: HBr (120 sccm) / Cl_2 (60 sccm) / O_2 (5 sccm), 5 mTorr.

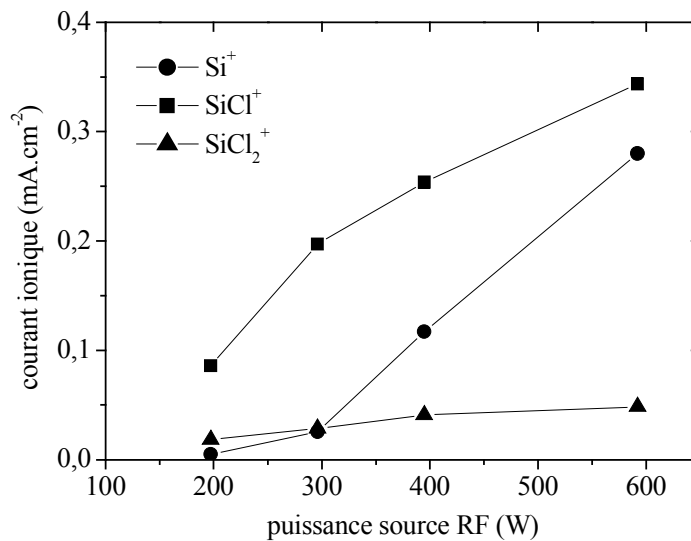


Fig. 5-11: Variations en fonction de la puissance source des courants ioniques SiCl_x^+ , mesurés par spectrométrie de masse sur la paroi verticale de la chambre (ref. 70). Conditions: HBr (110 sccm)/ Cl_2 (70 sccm)/ O_2 (5 sccm), 4 mTorr, puissance appliquée au substrat comme sur la Fig. 5-10.

Les valeurs absolues indiquées sur la Fig. 5-10 et la Fig. 5-11 méritent une attention particulière car:

1) la somme des concentrations des radicaux SiCl_x montrées sur la Fig. 5-10 correspond seulement à environ 1-2 % de l'ensemble des espèces neutres de la phase gazeuse, alors que la

somme des courants ioniques SiCl_x^+ de la Fig. 5-11 correspond à 40 % du courant ionique total mesuré sur les parois du réacteur (environ 1 mA.cm^{-2} dans nos conditions).⁷⁰ Cela a été attribué à une énergie seuil d'ionisation nettement plus basse pour les produits de gravure (6,79 eV pour SiCl) que pour les molécules du gaz injecté et leurs produits de dissociation⁷⁰ (12,97 eV pour Cl). De plus, le taux de formation de SiCl^+ par ionisation dissociative de SiCl_2 est très élevé (Tableau 5-1).

2) La concentration de SiCl_2 est d'environ 20 fois supérieure à celle de SiCl alors que le courant ionique de SiCl_2^+ est 6 fois inférieur au courant de SiCl^+ . Dans le paragraphe suivant nous présentons un modèle permettant de reproduire ces résultats.

5.2.1 Calcul des flux de SiCl_x^+ à partir des concentrations mesurées de SiCl_x

Etant donné que chaque ion arrivant sur les parois est perdu par neutralisation et éventuellement des réactions chimiques, l'équation de bilan pour les ions SiCl_x^+ ($x \leq 2$) s'écrit:⁶

$$\text{Eq. 5-8} \quad \sum_{y \geq x} k_{iz}^y n_0 [\text{SiCl}_y] = \frac{A_{\text{eff}}}{V} u_{B,x} [\text{SiCl}_x^+]_0$$

Où k_{iz}^y est le taux d'ionisation du radical SiCl_y pour produire un ion SiCl_x^+ , n_0 la densité électronique au centre du plasma, $[\text{SiCl}_y]$ la concentration en phase gazeuse du radical SiCl_y ($y \leq 2$), A_{eff}/V est la surface effective du réacteur (Eq. 1-27) divisée par le volume V du plasma, $u_{B,x}$ est la vitesse de Bohm (Eq. 1-15) de l'ion SiCl_x^+ et $[\text{SiCl}_x^+]_0$ sa densité au centre du plasma. Les coefficients k_{iz}^y sont extraits de l'article de Lee *et al.*²⁶ et sont donnés dans le Tableau 5-1.

La densité électronique que nous utilisons dans ce calcul est celle mesurée par Malyshev *et al.*⁶⁸ (Chapitre 2.1.7). Les concentrations moyennes $[\text{SiCl}_y]$ sont celles que nous avons mesurées par l'absorption UV.

Pour des raisons de simplicité, nous supposons que le plasma est électropositif.⁶⁸

A_{eff} dépend de h_L et h_R qui à leur tour dépendent de la densité n_g et donc de la température T_g du gaz (voir Eq. 1-22 et Eq. 1-23).

Réaction	taux	k à $T_e=3$ eV
$e + \text{SiCl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_2^+ + 2e$	$k_1 = 2,98 \times 10^{-8} \exp(-9,81/T_e) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	1,1
$e + \text{SiCl}_2 \rightarrow \text{SiCl}^+ + \text{Cl} + 2e$	$k_2 = 8,93 \times 10^{-8} \exp(-9,81/T_e) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	3,4
$e + \text{SiCl}_2 \rightarrow \text{SiCl} + \text{Cl} + e$	$k_3 = 7,27 \times 10^{-9} \exp(-4,99/T_e) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	1,4
$e + \text{SiCl} \rightarrow \text{SiCl}^+ + 2e$	$k_4 = 7,54 \times 10^{-8} \exp(-6,79/T_e) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	7,8
$e + \text{SiCl} \rightarrow \text{Si}^+ + \text{Cl} + 2e$	$k_5 = 8,85 \times 10^{-8} \exp(-12,1/T_e) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	1,6
$e + \text{Si} \rightarrow \text{Si}^+ + 2e$	$k_6 = 7,85 \times 10^{-8} \exp(-7,41/T_e) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	6,6
$e + \text{SiCl} \rightarrow \text{Si} + \text{Cl} + e$	$k_7 = 7,27 \times 10^{-9} \exp(-3,95/T_e) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	2

Tableau 5-1: Sections efficaces des collisions inélastiques entre électrons et SiCl_x avec les taux de réactions correspondants et leurs valeurs ($10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$) à $T_e=3$ eV. Valeurs de référence 26.

Suivant nos mesures de température de gaz par spectroscopie d'absorption laser (Chapitre 2.2.4) nous supposons une température de gaz constante de 480 K pour toutes les puissances source. L'incertitude sur T_g est grande mais son impact sur les résultats qui suivent est négligeable. Les valeurs calculées pour h_L et h_R sont respectivement de 0,34 et 0,22 dans toute la gamme de puissances source.

En utilisant les relations ci-dessus, il est possible de calculer la densité d'un ion SiCl_x^+ au centre du plasma à partir des concentrations des radicaux SiCl_y mesurées:

$$\text{Eq. 5-9} \quad [\text{SiCl}_x^+]_0 = \frac{\sum_{x+1 \leq y \leq x} k_{iz}^y n_0 [\text{SiCl}_y]}{2u_{B,x} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right)}$$

La somme au numérateur de l'Eq. 5-9 est limitée à deux termes à cause de la disponibilité des sections efficaces pour l'ionisation dissociative: par exemple, pour calculer la densité de SiCl^+ , nous avons seulement pris en compte sa création par l'ionisation dissociative de SiCl_2 et par l'ionisation directe de SiCl , dont les taux k_{iz} sont donnés dans le Tableau 5-1 (k_2 et k_4). Nous supposons que la production de SiCl_{x-1}^+ par l'ionisation dissociative de SiCl_y avec $y > x$ peut être négligée car les seuils pour ces réactions sont sûrement beaucoup plus élevés que pour la production de SiCl_{x-1}^+ par l'ionisation dissociative de SiCl_x , par analogie avec les

mesures de Nakano *et al.*^{120,140} pour les radicaux SiF_x et CF_x . De plus, la production de SiCl_{x-1}^+ par l'ionisation dissociative de SiCl_y avec $y > x$ nécessite d'arracher un électron à la molécule SiCl_y et de rompre au moins deux liaisons Si-Cl. La probabilité pour que ce mécanisme ait lieu est donc très faible.

Connaissant la densité $[\text{SiCl}_x^+]_0$ au centre du plasma, le courant ionique calculé (sur les parois radiales) peut être comparé avec le courant ionique mesuré par spectrométrie de masse à cette position (voir Eq. 1-16 et Eq. 1-23):⁷⁰

$$\text{Eq. 5-10} \quad I(\text{SiCl}_x^+) = 1,6 \cdot 10^{-16} [\text{SiCl}_x^+]_0 h_R u_{B,x}$$

Les résultats de ce modèle (utilisant les concentrations mesurées de la Fig. 5-10) sont montrés sur la Fig. 5-12.

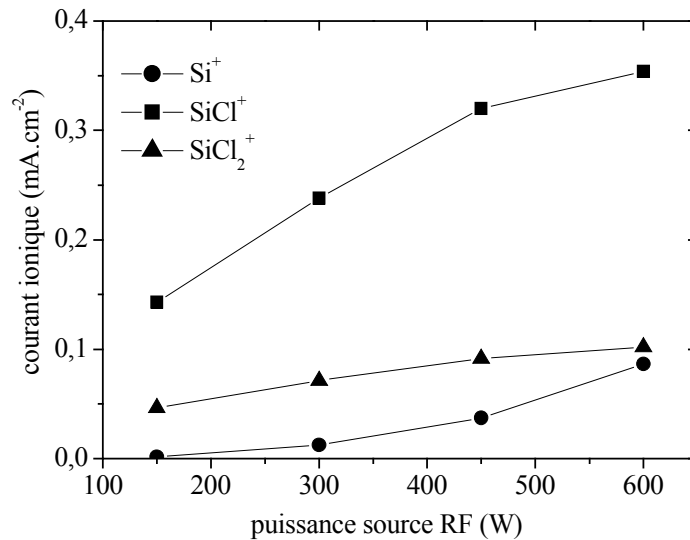


Fig. 5-12: Courants ioniques en fonction de la puissance source calculés à partir des concentrations de SiCl_x de la Fig. 5-10.

En comparant les valeurs de flux d'ions SiCl_x^+ calculées (montrées sur la Fig. 5-12) et mesurées (montrées sur la Fig. 5-11) nous constatons que dans les deux cas SiCl^+ est l'ion dominant, loin devant SiCl_2^+ . Cela est dû au taux de production élevé des ions SiCl^+ à partir de neutres SiCl_2 , le produit de gravure dont la concentration est la plus élevée. L'accord quantitatif est bon si nous considérons toutes les sources d'incertitude du calcul (les sections efficaces du Tableau 5-1, la densité électronique, la fonction de distribution d'énergie des électrons, le fait que le courant ionique et la densité des neutres ont été mesurés dans deux réacteurs différents...). Entre 300 W et 600 W puissance source, cet accord est meilleur que

20% pour le courant de SiCl^+ et meilleur qu'un facteur 2 pour le courant de SiCl_2^+ . Le taux de production élevé de SiCl^+ confirme la grande section efficace d'ionisation dissociative de SiCl_2 proposée par Lee *et al.*²⁶ Cependant, l'incertitude sur cette section efficace peut être grande car aucune valeur expérimentale n'existe. Lee *et al.*²⁶ ont estimé cette valeur à partir de la section efficace d'ionisation de SiF_2 mesurée par Shul *et al.*¹⁴¹ Par ailleurs, la concentration de SiBrCl peut être importante dans nos conditions⁷⁰ et l'ionisation dissociative de cette molécule peut aussi produire du SiCl^+ , ce qui pourrait compenser l'erreur provenant d'une section efficace d'ionisation dissociative surestimée de SiCl_2 . En effet, le flux de SiClBr^+ mesuré par Cunge *et al.*⁷⁰ par spectrométrie de masse est élevé.

Contrairement au courant de SiCl^+ , le courant de Si^+ calculé est trois fois inférieur à la valeur mesurée. Cette différence entre le courant calculé et le courant mesuré expérimentalement peut venir d'une valeur trop faible de section efficace d'ionisation dissociative de SiCl proposée par Lee *et al.*²⁶ (calculée à partir de la section efficace de GeCl mesurée par Shul *et al.*¹⁴²), ou du fait d'avoir négligé d'autres réactions pouvant mener à la formation de Si^+ (comme par exemple l'ionisation dissociative de SiCl_2). Enfin, notre modèle à 0 dimension fait l'approximation que pour les radicaux SiCl_x il n'existe pas de gradient de concentration dans le réacteur, ce qui peut ne pas être le cas pour une espèce aussi réactive avec les surfaces que le silicium atomique, même à basse pression.

5.2.2 Calcul des concentrations de SiCl_{x-1} à partir des concentrations de SiCl_x ($x \leq 2$) mesurées

Il peut être également très intéressant de calculer la concentration des radicaux SiCl_{x-1} en utilisant la valeur mesurée de concentrations des radicaux SiCl_x car cela permet par ajustement d'estimer la probabilité de perte en surface de ces espèces. Pour ces calculs, il est nécessaire de prendre en compte:

- la création de SiCl_{x-1} par dissociation de SiCl_x par le plasma
- la destruction de SiCl_{x-1} par des mécanismes d'ionisation ou de dissociation en phase gazeuse
- la perte de SiCl_{x-1} par réactions chimiques à la surface, avec une probabilité γ à déterminer
- la création de SiCl_{x-1} par la neutralisation d'ions SiCl_{x-1}^+ sur les parois

Nous rappelons que

1) les ions Si^+ et SiCl^+ sont supposés être très réactifs vis à vis des surfaces et ceux qui ne subissent pas de réactions chimiques sur les parois retournent en phase gazeuse sous forme de neutres: cela est un mécanisme de production en surface pour les radicaux Si et SiCl. Ce mécanisme peut être important car nous avons vu que des flux élevés d'ions SiCl_x^+ bombardent les parois du réacteur.

2) Si et SiCl peuvent se déposer sur les surfaces alors que SiCl_2 et SiCl_4 sont supposés avoir un coefficient de collage très faible.

3) nous avons déjà montré dans le Chapitre 5.1.3 que les radicaux Si et SiCl adsorbés sur les parois peuvent soit se recombiner avec du Cl pour former du SiCl_2 , ou SiCl_4 , qui peuvent ensuite désorber en phase gazeuse, soit être oxydés à la surface. L'équilibre entre ces deux réactions est dépendant du flux d'oxygène injecté dans la chambre.

Les radicaux Si et SiCl sont produits par dissociation par impact électronique de SiCl et SiCl_2 et éventuellement aussi par la neutralisation et la réflexion des ions Si^+ et SiCl^+ arrivant sur les parois (supposition 1 ci dessus) avec une probabilité Y. Nous négligeons la production de SiCl_{x-1} par dissociation de SiCl_y avec $y > x$ car nous supposons que les seuils pour ces réactions sont beaucoup plus élevés que pour la production de SiCl_{x-1} par dissociation de SiCl_x . Ceci par analogie avec les mesures de Nakano *et al.*^{120,140} pour les radicaux SiF_x et CF_x . De plus, la production de SiCl_{x-1} par dissociation de SiCl_y avec $y > x$ nécessite de rompre au moins deux liaisons Si-Cl. La probabilité pour que ce mécanisme ait lieu est donc très faible.

Les mécanismes de perte des radicaux sont le pompage, les collisions inélastiques avec les électrons et les réactions chimiques sur les parois du réacteur, avec une probabilité γ (Eq. 1-31) correspondant à une fréquence de perte $k_{\text{parois}}(\gamma)$ (Eq. 1-32). Le coefficient de diffusion D de l'Eq. 1-32 a été estimé à partir du coefficient de diffusion de Cl dans Cl_2 , corrigé par la différence de la masse réduite des deux paires de collision.¹⁴³ Le coefficient effectif de diffusion D_{eff} de Cl dans Cl_2 est donné par:¹⁴⁴

Eq. 5-11

$$D_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{D_0} + \frac{p}{D_p} \cdot \left(\frac{300K}{T_g}\right)^{1,5}}$$

Où D_p est le coefficient de diffusion binaire de Cl dans Cl_2 valant $0,15 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à la température ambiante (300 K) et à la pression atmosphérique,^{145,144} p est la pression en atmosphères et D_0 le coefficient de Knudsen de diffusion libre égal à $\bar{v}\Lambda/3$ (Λ idem que dans Eq. 1-32). Pour estimer le coefficient de diffusion D de $SiCl_x$ dans Cl_2 , D_{eff} doit être multiplié avec un facteur de correction c , donné par:

Eq. 5-12

$$c = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

avec

Eq. 5-13

$$M_1 = \frac{M_{SiCl_x} \cdot M_{Cl_2}}{M_{SiCl_x} + M_{Cl_2}}$$

et

Eq. 5-14

$$M_2 = \frac{M_{Cl} \cdot M_{Cl_2}}{M_{Cl} + M_{Cl_2}}$$

Les coefficients de diffusion calculés à $p=5 \text{ mTorr}$ et $T_g=480 \text{ K}$ pour $SiCl_2$, $SiCl$ et Si sont respectivement 23 , 25 et $33 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Cette estimation du coefficient de diffusion n'est valable que si le taux de dissociation est faible, pour que Cl_2 reste le gaz dominant. Quand le taux de dissociation est élevé, de sorte que Cl devient l'espèce dominante, les coefficients de diffusion des radicaux seront plus grand car la diffusion se fera plus facilement à travers un gaz plus léger.

En écrivant l'équation bilan pour les concentrations de Si et $SiCl$ nous pouvons déduire:

Eq. 5-15

$$[Si] = \frac{n_e k_7 [SiCl] + Y\Phi_B^{Si^+} A/V}{k_6 n_e + k_{pomp} + k_{parois}(\gamma)}$$

et

Eq. 5-16

$$[SiCl] = \frac{n_e k_3 [SiCl_2] + Y\Phi_B^{SiCl^+} A/V}{(k_4 + k_5 + k_7)n_e + k_{pomp} + k_{parois}(\gamma)}$$

où Φ_B est le flux de Bohm de l'ion correspondant déduit à partir du courant ionique mesuré (indiqué dans le Tableau 2-1, page 47), Y est la probabilité pour un ion SiCl_x^+ arrivant sur la surface de repartir sous forme de radical SiCl_x ($1-Y$ est sa probabilité de se fixer sur un site libre ou repartir comme une molécule SiCl_2).

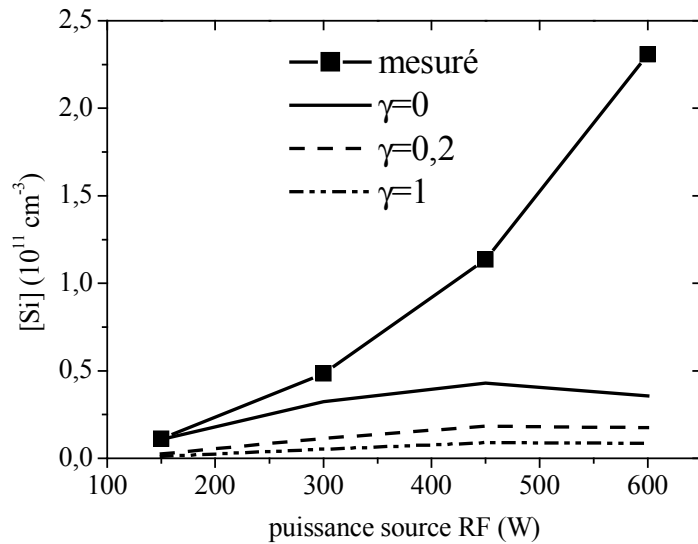


Fig. 5-13: Concentrations de Si mesurées et calculées en fonction de la puissance source pour les probabilités effectives de perte γ et $Y=0$.

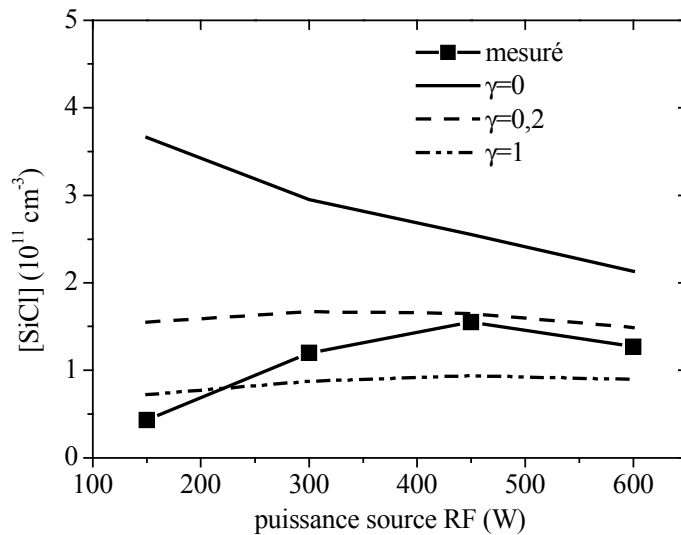


Fig. 5-14: Concentrations de SiCl mesurées et calculées en fonction de la puissance source pour les probabilités effectives de perte γ et $Y=0$.

Dans un premier temps la création de Si et SiCl par réflexion des ions a été négligée en mettant $Y=0$ dans l'Eq. 5-15 et l'Eq. 5-16. La Fig. 5-13 et la Fig. 5-14 montrent les concentrations calculées avec cette hypothèse pour plusieurs valeurs de la probabilité de perte en surface γ , et en fonction de la puissance source.

Pour les deux espèces Si et SiCl, l'accord entre la densité mesurée et la densité calculée n'est absolument pas satisfaisant. En particulier, la concentration de Si calculée est beaucoup plus faible que celle mesurée, même avec un coefficient de perte $\gamma=0$. De plus, elle décroît pour des puissances source supérieures à 450 W, contrairement à la concentration mesurée qui augmente de façon significative. Ce désaccord ne peut pas être attribué à la formation de Si par dissociation de SiCl₂ et encore moins par celle de SiCl₄. De plus, l'ajout d'un terme de production de Si à partir de SiCl₂ dans l'Eq. 5-15 ne changerait pas l'allure de la courbe de variation de la concentration des atomes Si en fonction de la puissance source RF, mais provoquerait plutôt une augmentation globale de sa concentration.

L'accord quantitatif est meilleur dans le cas du SiCl (pour γ entre 0,2 et 1), mais la concentration calculée est presque indépendante de la puissance RF, contrairement à la densité mesurée qui augmente presque d'un facteur 4 entre 150 W et 450 W pour diminuer ensuite.

La raison de ce désaccord vient de notre hypothèse de $Y=0$ dans l'Eq. 5-15 et l'Eq. 5-16. Les flux des ions Si⁺ et SiCl⁺ étant grands, il est en effet possible que la neutralisation de ces ions sur les parois suivie de retour en phase gazeuse soit un mécanisme de production non négligeable de Si et SiCl.

Il est par exemple bien établi qu'un tel mécanisme de neutralisation des ions et retour sous forme de radical a lieu dans les plasmas fluorocarbonés (dans les réacteurs RIE) menant à une forte production de neutres CF par la neutralisation des ions CF_x⁺ sur la cathode.¹⁴⁶

Nous avons donc inclus ce mécanisme dans nos calculs et suivi l'hypothèse de Lee *et al.*²⁶ qui suggère que la probabilité de réaction des ions sur les parois est de 0,5 (en accord avec les mesures de Sakai *et al.*⁶²). Par conséquent, la moitié de leur flux de Bohm Φ_B sera neutralisé et retournera en phase gazeuse sous forme de neutres Si et SiCl ($Y=0,5$ dans Eq. 5-15 et Eq. 5-16). Vu la faible énergie cinétique de l'ion incident, nous supposons de plus que l'ion est neutralisé et réinjecté dans le plasma sans fragmentation.¹⁴⁶ Les concentrations de Si et SiCl ont donc été recalculées à partir de l'Eq. 5-15 et Eq. 5-16 avec $Y=0,5$ et en utilisant les

valeurs de courant I de Si^+ et SiCl^+ mesurées (Tableau 2-1) pour calculer les valeurs de $\Phi_B = (10^3 \times I) / (1,6 \times 10^{-19})$. Les résultats de ce calcul pour Si et SiCl sont montrés dans la Fig. 5-15 et la Fig. 5-16.

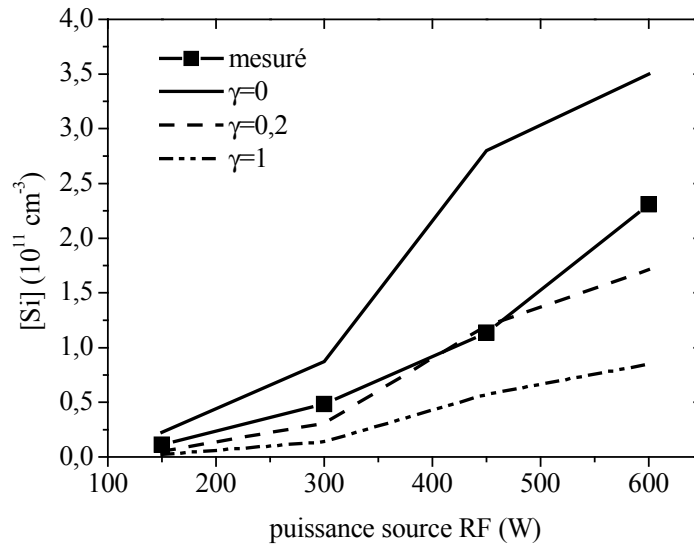


Fig. 5-15: Identique à la Fig. 5-13 mais avec $Y=0,5$ (50% des ions Si^+ sont réfléchis sous forme de neutres Si).

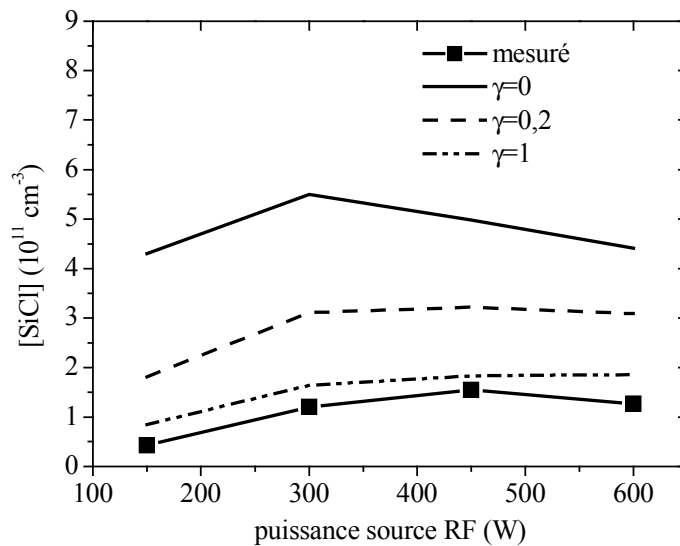


Fig. 5-16: Identique à la Fig. 5-14 mais avec $Y=0,5$ (50% des ions SiCl^+ sont réfléchis sous forme de neutres SiCl).

Il apparaît sur ces figures que l'accord est devenu nettement meilleur qu'avec $Y=0$. La variation de la concentration de Si avec la puissance source est maintenant beaucoup mieux reproduite et l'accord entre la concentration mesurée et celle calculée s'est aussi nettement

amélioré pour le SiCl. Ce résultat indique que pendant la gravure du silicium la neutralisation des ions sur les parois du réacteur suivi de leur retour en phase gazeuse contribue de manière significative à la production des radicaux Si et SiCl.

La Fig. 5-15 suggère que la probabilité de perte en surface du Si est d'environ $\gamma=0,2$ ce qui est réaliste pour une espèce très réactive. Cette valeur doit cependant être considérée avec précaution à cause de l'incertitude sur la valeur de Y et sur celle des sections efficaces utilisées.

Contrairement au cas du Si, la Fig. 5-16 suggère une probabilité de perte $\gamma=1$ pour le radical SiCl. Même si l'accord quantitatif entre le modèle et l'expérience doit être considéré avec précaution à cause des incertitudes sur les sections efficaces de dissociation et d'ionisation, ce résultat suggère quand même que le taux de perte de SiCl sur les parois doit être élevé. Mais un taux aussi élevé ne peut pas être attribué uniquement au collage de SiCl sur les parois. Il est probable que le mécanisme de recombinaison de SiCl avec du Cl adsorbé en surface (pour former du SiCl₂ volatil), déjà évoqué dans le Chapitre 5.1.3.1, soit aussi un mécanisme de perte significatif de SiCl en surface (mais ne menant pas au collage de SiCl sur la surface).

Notons qu'un bon accord quantitatif peut aussi être obtenu en utilisant une valeur plus petite de Y (comme par exemple 0,2); mais que même dans ce cas, la probabilité de perte de SiCl sur les parois nécessaire pour reproduire les résultats expérimentaux reste élevée, c'est à dire autour de 0,7). De plus, si nous considérons une probabilité d'incorporation définitive dans la couche supérieure à 0,5 pour les ions, le taux de dépôt obtenu serait supérieur à celui observé expérimentalement (Chapitre 5.1.3.1).

5.2.3 La concentration de SiCl₂

Il a déjà été montré dans le Chapitre 5.1.3.1 que suite au recyclage du silicium redéposé sur les parois du réacteur, ces surfaces sont une source de SiCl₂. De la même façon que précédemment, l'Eq. 5-7 permet de calculer une limite supérieure pour la concentration de SiCl₂ en fonction de la puissance source. Les vitesses de gravure dans ces conditions sont données dans la Fig. 5-9. La Fig. 5-17 donne la concentration mesurée et la limite supérieure calculée.

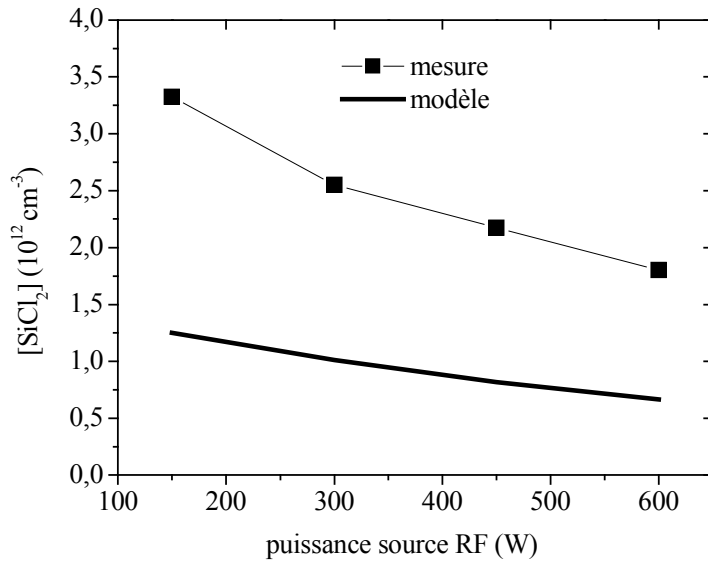


Fig. 5-17: Concentration de SiCl₂ mesurée et calculée en fonction de la puissance source.

L'accord qualitatif entre les densités mesurées et calculées est bon mais la concentration mesurée est trois fois plus grande que la limite supérieure calculée. Cela montre encore une fois que le substrat n'est pas la seule source de production de SiCl₂ et que ce radical est également produit sur les parois du réacteur. La fréquence de perte par pompage ($k_{\text{pomp}}=30 \text{ s}^{-1}$) est toujours beaucoup plus petite que le taux total de dissociation et d'ionisation $(k_1+k_2+k_3)n_e$ (150 s^{-1} à 150 W puissance source) pour toutes les puissances source. Par conséquent, le principal mécanisme de perte de SiCl₂ est une source de production d'ions et de radicaux plus légers qui ont une probabilité de perte sur les parois bien plus élevée que SiCl₂.

Comme nous l'avons fait précédemment (chapitre 5.1.3.1), nous avons aussi comparé le flux de SiCl₂ produit par les parois du réacteur au flux total de Si, SiCl, Si⁺ et SiCl⁺ incident sur ces parois. Le flux de SiCl₂ produit à la parois a été calculé à partir du taux de production de SiCl₂, P_{parois} , qui est nécessaire pour atteindre la concentration de SiCl₂ mesurée expérimentalement.

Les résultats de ces calculs sont montrés sur la Fig. 5-18, et il apparaît que le flux de silicium incident sur la paroi (Si, SiCl, Si⁺ et SiCl⁺) est suffisant pour expliquer la production de SiCl₂, sauf à 150 W. Cependant, tout le Si incident sur la paroi n'est pas disponible pour former du SiCl₂ car la probabilité de perte en surface des radicaux et des ions est <1 .

Nous avons donc aussi tracé en Fig. 5-18 le flux de Si réellement disponible pour produire du SiCl_2 . Ceci a été calculé en multipliant les flux de Si, SiCl , Si^+ et SiCl^+ par leurs probabilités respectives de perte en surface, c'est à dire 1 pour SiCl , 0,6 pour SiCl^+ (réf. 62), 0,2 pour Si et 0,5 pour Si^+ . Il apparaît à nouveau que le taux de production de SiCl_2 déduit de nos mesures est réaliste, sauf à 150 W. De plus, la différence entre le flux de Si perdu sur la surface et le flux de SiCl_2 produit par la surface permet de calculer directement le taux de dépôt de la couche SiO_xCl_y sur les parois du réacteur. Ce résultat est tracé en Fig. 5-19 (nous avons fait l'hypothèse que la composition de la couche est SiOCl_2 avec une densité de $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$). Il apparaît que le taux de dépôt à 300 W est très proche de celui mesuré dans nos expériences (20 nm.min^{-1}), ce qui est remarquable compte tenu des approximations faites dans notre modèle 0 D. Le taux de dépôt de 125 nm.min^{-1} à 600 W puissance source semble élevé. Puisque le taux de dépôt dans ces conditions est limité par le flux d'O arrivant à la surface, l'augmentation du taux de dépôt avec la puissance source est attribuée à l'augmentation du taux de dissociation de O_2 quand n_e augmente.

Nous constatons néanmoins que le modèle ne peut pas prédire le taux de dépôt pour 150 W de puissance source (la vitesse de dépôt obtenu avec notre modèle est négative, nous avons donc mis ce point zéro).

Des raisons possibles pour ce désaccord peuvent être multiples:

- les flux d'ions à 150 W ont été obtenus par extrapolation des mesures expérimentales à faible puissance source (nous disposons seulement de la valeur des flux d'ions entre 200 W et 600 W)
- les valeurs mesurées à 150 W sont faibles, l'incertitude sur ces valeurs est donc grande

Finalement, la Fig. 5-18 montre que le taux de production de SiCl_2 par les parois du réacteur augmente avec la puissance source. En effet, notons que chaque molécule de SiCl_2 produite par la gravure du substrat peut mener à la production de plusieurs molécules de SiCl_2 par les parois en suivant un cycle de dissociation (ionisation), collage, recyclage etc... Lorsque la puissance source passe de 150 à 600 W, le taux de production de SiCl_2 par le substrat augmente et en même temps la fréquence de dissociation et d'ionisation de SiCl_2 augmente ce qui entraîne une hausse du taux de production d'espèces susceptibles de former SiCl_2 en surface. Il n'est donc pas étonnant que le taux de production par les parois de SiCl_2 augmente avec la puissance source.

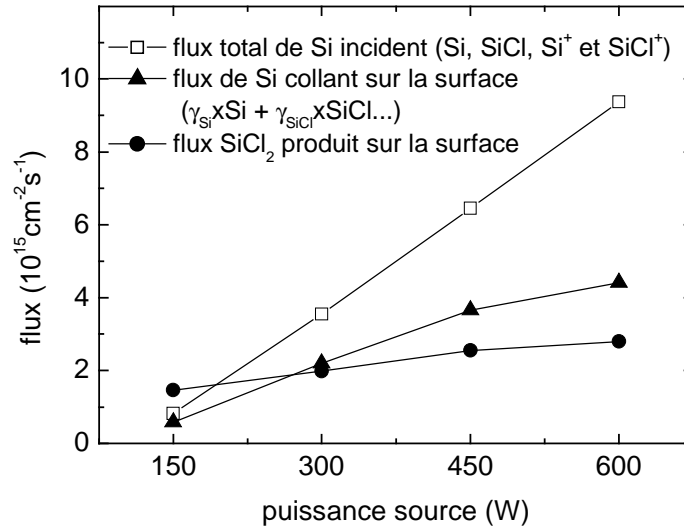


Fig. 5-18: Comparaison du flux de Si incident sur les parois, du flux de Si collant sur les parois et du flux de SiCl₂ quittant la surface.

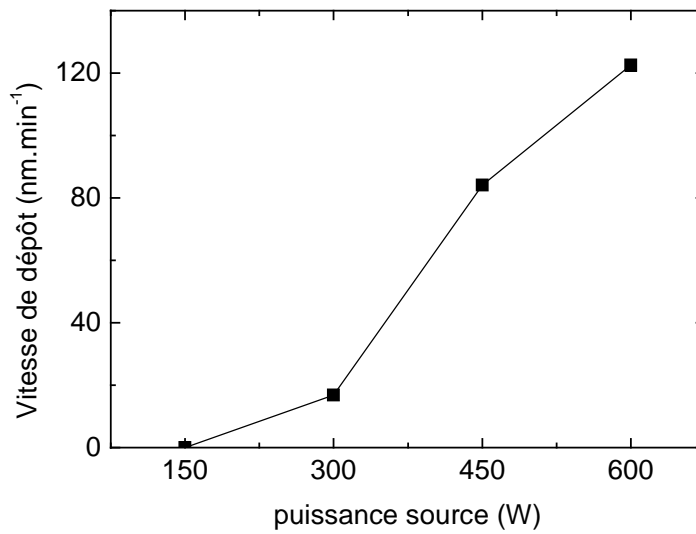


Fig. 5-19: Taux de dépôt de la couche SiO_xCl_y sur les parois du réacteur calculé à partir de la différence du flux incident de Si sur les parois et le flux de SiCl₂ produit sur la surface.

5.2.4 Influence de la puissance RF d'autopolarisation appliquée au substrat sur les concentrations de SiCl_x

Dans ce paragraphe nous analysons l'évolution de concentrations des radicaux SiCl_x en fonction de la puissance d'autopolarisation appliquée au substrat. Cela permet de tester la validité du modèle que nous venons de développer en faisant varier la puissance d'autopolarisation au lieu de la puissance source. Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus dans des conditions de puissance source constante. Selon les observations de Coburn,²⁴ nous pouvons supposer que dans nos conditions la distribution chimique des produits de gravure quittant le substrat ne varie presque pas avec la puissance d'autopolarisation. Une augmentation de cette puissance provoque donc uniquement une augmentation de la vitesse de gravure et donc une augmentation de la concentration en phase gazeuse des produits de gravure, comme indiqué sur la Fig. 5-20. Cette figure montre aussi le résultat du modèle discuté ci-dessus. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau 5-2.

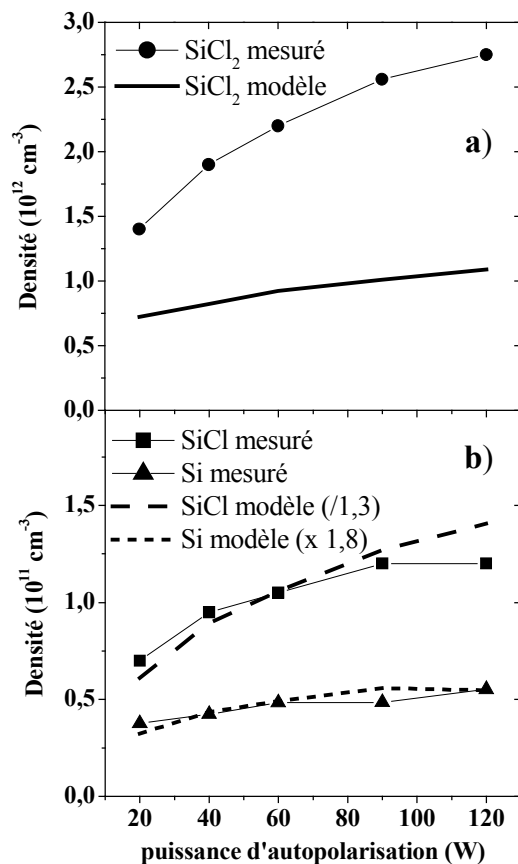


Fig. 5-20: Influence de la puissance appliquée au substrat sur les concentrations mesurées et calculées (avec le même modèle que pour Fig. 5-15, Fig. 5-16 et Fig. 5-17) de a) SiCl_2 et b) Si et SiCl .

$P_b(W)$	E_r	$I(SiCl^+)$	$I(Si^+)$
20	140	0,11	0,015
40	160	0,13	0,020
60	180	0,16	0,022
90	200	0,20	0,025
120	215	0,20	0,025

Tableau 5-2: Vitesses de gravure E_r ($nm.min^{-1}$) et courants ioniques I ($mA.cm^{-2}$) mesurés par Cunge *et al.*⁷⁰ en fonction de la puissance appliquée au substrat P_b (W).

Nous supposons que $SiCl_2$ est le seul produit de gravure du substrat. Le désaccord entre la concentration de $SiCl_2$ mesurée et celle calculée est dû au fait que la production de cette espèce par les parois du réacteur est négligée dans le modèle. Il sera en effet difficile d'inclure ce terme de production de $SiCl_2$ par les parois dans le modèle car cette contribution augmente de façon à la fois significative et non linéaire avec la puissance appliquée au substrat. En effet, l'augmentation de la puissance d'autopolarisation conduit à une augmentation du flux de $SiCl_x$ quittant le substrat (la vitesse de gravure augmente), mais ce flux supplémentaire ne peut pas être oxydé sur les parois car dans nos conditions le taux de dépôt est limité par le flux d'oxygène. Le pourcentage des produits de gravure qui sont oxydés sera donc diminué en faveur du pourcentage qui est recyclé pour former du $SiCl_2$.

Les concentrations de Si et SiCl mesurées et calculées sont montrées dans la Fig. 5-20 b. Les densités calculées ont été multipliées de façon à normaliser les concentrations pour $P_b=60$ W. Nous avons considéré une probabilité de perte à la surface de $\gamma=0,2$ et 1 pour Si et SiCl et nous avons supposé que les ions Si^+ et $SiCl^+$ sont recyclés sous forme de Si et SiCl avec une probabilité de $Y=0,5$, en accord avec les résultats obtenus précédemment. L'accord qualitatif entre les évolutions des concentrations mesurées et calculées de Si et SiCl est bon. Cet accord renforce l'idée que le radical $SiCl_2$ est l'un des principaux produits de gravure du substrat et que sa concentration augmente donc avec la puissance d'autopolarisation, ce qui entraîne une augmentation des densités de Si et SiCl qui sont essentiellement produits par la dissociation de $SiCl_2$.

5.3 Conclusion

L'identification des spectres d'absorption des produits de gravure et le calcul des sections efficaces d'absorption correspondantes (Chapitre 4) nous a permis de mesurer leurs concentrations absolues en fonction de plusieurs paramètres du plasma.

Dans un premier temps l'influence du mélange HBr/Cl₂/O₂ sur ces concentrations a été étudié. Il a été trouvé que quand le rapport Cl₂/HBr augmente, la concentration de SiBr_x diminue rapidement en faveur de SiCl_x. Cela est attribué à une plus grande réactivité du Cl que du Br vis à vis du silicium. Dans les conditions standard utilisées dans l'industrie (120 sccm de HBr / 60 sccm de Cl₂) la concentration de SiBr_x est négligeable par rapport à celle de SiCl_x.

De même, l'ajout de CF₄ au plasma fait diminuer d'une façon significative la concentration de SiCl_x en faveur de SiF_x.

En analysant les concentrations absolues de SiCl_x dans les conditions standards, mais avec un flux d'O₂ variable, nous avons montré que les espèces volatiles SiCl₂ et SiCl₄ sont produites sur les parois du réacteur suite à la gravure du silicium qui se dépose sur ces parois. Les espèces qui se redéposent incluent Si, SiCl, Si⁺ et SiCl⁺.

Une augmentation du flux d'O₂ fait diminuer ce taux de recyclage car un plus grand pourcentage du silicium redéposé sur les parois est oxydé sur les surfaces et incorporé dans la couche SiO_xCl_y au lieu d'être gravé et recyclé dans le plasma. En définitif, le taux de dépôt de cette couche résulte d'une compétition entre l'oxydation et la gravure d'espèces SiCl_x adsorbées sur les parois.

Après avoir identifié ces mécanismes de production et de perte de radicaux SiCl_x sur les parois, nous avons estimé les taux de ces réactions en analysant l'influence de la puissance source sur leurs concentrations en phase gazeuse et sur les flux ioniques.

Les résultats expérimentaux ont été comparés avec un modèle à 0 dimension en ajustant les probabilités de production et de perte des radicaux SiCl_x sur les surfaces.

Nous avons montré que Si et SiCl sont produits en phase gazeuse par la dissociation de respectivement SiCl et SiCl₂, mais aussi par la neutralisation et réflexion des ions Si⁺ et SiCl⁺ sur les parois du réacteur. Simultanément, Si et SiCl sont perdus sur les parois par l'adsorption (suivi d'oxydation ou de gravure) ou suivant des réactions d'abstraction avec une probabilité entre 0,2 et 1.

Chapitre 6

Conclusion générale

Le présent travail est axé sur l'étude des interactions plasma / parois pendant la gravure de grilles en silicium dans un plasma HBr/Cl₂/O₂.

Nous avons mis au point une méthode originale pour étudier la composition chimique du dépôt. Elle consiste à l'exposer à un plasma d'Ar/SF₆ pour le graver lentement. Simultanément, les produits de gravure de cette couche ont été détectés par la spectrométrie de masse et OES.

Cette étude a permis de comprendre le mécanisme de gravure de cette couche et de montrer qu'il y a des gradients de concentrations à travers son épaisseur: sa surface est très riche en Cl, H et Br alors qu'elle est plus oxydée en profondeur.

L'exposition de la couche à un plasma Ar/O₂ a permis de comprendre le mécanisme menant à la formation de ces gradients: les atomes O sont capables de diffuser à travers la couche et d'oxyder les liaisons Si-Cl en profondeur, ce qui élimine les atomes Cl de la couche. Par conséquent, l'oxydation est plus complète en profondeur, qui a été exposée aux atomes O pendant plus longtemps que la surface de la couche.

La deuxième partie de ce travail consistait à déterminer lesquels des produits de gravure SiCl_x contribuent à la formation du dépôt et à identifier leurs probabilités de perte sur les surfaces.

Pour ce faire, nous avons étudié l'évolution de la densité de ces radicaux en fonction des paramètres du plasma HBr/Cl₂/O₂, qui dépose cette couche. La spectroscopie d'absorption large bande dans l'UV a été utilisée pour déterminer les densités absolues des SiCl_x.

Il était d'abord nécessaire d'identifier les spectres d'absorption dans des plasmas à un seul gaz car souvent les bandes d'absorption de plusieurs espèces se superposent. Les sections efficaces d'absorption correspondantes ont été calculées à partir de données spectroscopiques trouvées dans la littérature. Nous avons aussi pu identifier un nouveau spectre d'absorption, celui de la molécule SiClF.

Cette technique nous a permis de mesurer les densités absolues de SiCl_x ($x=0-2$), SiF_x ($x=1,2$), SiClF et SiO et la densité relative de SiBr en fonction des paramètres du plasma.

Pour calculer la densité absolue de silicium il a été nécessaire de prendre en compte le fait que le profil d'absorption enregistré soit fortement élargi par la fonction de réponse de notre système de détection, due essentiellement à la faible résolution spectrale du spectrographe utilisé.

Pour déterminer lesquelles des espèces SiCl_x sont capables de se déposer sur les surfaces exposées au plasma, nous avons mesuré leurs concentrations en fonction des flux de gaz injectés. La vitesse de gravure du substrat a été mesurée simultanément par interférométrie optique.

La variation du flux d'oxygène a permis de montrer que les espèces capables de contribuer au dépôt sont le Si, le SiCl et leurs ions, et que la vitesse de dépôt de la couche résulte d'une compétition entre l'oxydation de ces espèces, menant à leur incorporation dans la couche et la regravure par les atomes Cl pour former des espèces SiCl_2 et SiCl_4 volatiles. Cette constatation est en accord avec le modèle proposé par Lee *et al.*²⁶ et les observations de Tsuchizawa *et al.*⁵⁷ à partir de mesures d'OES. Une conclusion importante de nos résultats est que SiCl_2 et SiCl_4 sont également produits par les parois du réacteur pendant la gravure du silicium.

Ensuite, l'évolution des concentrations de Si et SiCl en fonction de la puissance source a permis d'estimer la probabilité de perte de ces espèces en comparant les résultats expérimentaux avec un modèle à 0 dimension. Cette probabilité est entre 0,2 et 0,8.

En conclusion, le travail présenté dans ce manuscrit montre à quel point les interactions plasma-parois pendant la gravure du silicium sont complexes car de nombreux mécanismes sont corrélés. Il est donc nécessaire de disposer d'un maximum d'informations pour pouvoir analyser correctement les mécanismes responsables de la qualité de gravure, ainsi que de la dérive de procédé. Une compréhension claire du milieu plasma nécessite l'utilisation de méthodes expérimentales variées. Des informations quantitatives sont particulièrement utiles.

Chapitre 7

Annexes

7.1 Annexe A: La validité de la technique d'absorption

Nous avons vu dans le Chapitre 2.2.3 que l'absorption large bande nous permet de déterminer la concentration de radicaux moyennée sur le chemin optique du faisceau dans le plasma. Par conséquent, notre système ne permet pas de remonter à la distribution spatiale des concentrations et de détecter la présence éventuelle de gradients de densités.

Une concentration mesurée 1 cm au dessus du substrat ne peut être représentative de l'ensemble du volume plasma que s'il n'y a pas de gradient spatial de concentration dans le réacteur. Dans cette annexe nous justifierons cette supposition pour le cas du radical SiCl_2 . Ce radical est produit par la gravure du substrat et sur les parois du réacteur, mais aussi en phase gazeuse par la dissociation de SiCl_3 et SiCl_4 . Il est essentiellement détruit en phase gazeuse par des collisions inélastiques avec les électrons (Chapitre 5.1.3.1), les taux de perte par collage sur les parois et le pompage étant négligeables.

Pour SiCl_2 , mis à part le pompage, les mécanismes de perte pouvant créer un gradient de densité sont: la production nette aux parois suivie de diffusion en volume et la perte par impact électronique dans le plasma.

Compte tenu de la faible pression de 5 mTorr, nous négligeons les réactions chimiques en phase gazeuse.

Le temps caractéristique de diffusion (qui représente le temps moyen pour aller du centre du réacteur jusqu'à une paroi), τ_{diff} , pour le radical SiCl_2 est donné par:⁶

Eq. 7-1
$$\tau_{diff} = \frac{\Lambda^2}{D_{eff}}$$

où D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif de ce radical à $p=5$ mTorr et Λ la longueur caractéristique de diffusion (voir Eq. 1-32). Pour un coefficient de diffusion du SiCl_2 estimé à $D_{\text{eff}}=23 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Chapitre 5.2.2) le temps caractéristique de diffusion vaut $700 \mu\text{s}$. Par contre, le temps moyen entre la production de ce radical et sa perte par une collision inélastique avec les électrons est d'environ 3 ms (Chapitre 5.1.3.1). Notons aussi que la densité électronique est plus faible en proximité des parois qu'au centre du plasma. Cela signifie qu'une molécule SiCl_2 produite sur les parois ou en volume peut diffuser dans le plasma et rencontrer plusieurs fois les parois du réacteur avant d'être détruite par impact électronique.

Nous concluons de ce calcul que les collisions inélastiques avec les électrons ne peuvent pas générer un gradient important de concentration de SiCl_2 et que les densités mesurées 1 cm au-dessus du substrat sont représentatives de tout le volume du plasma.

Les radicaux Si et SiCl ont des coefficients de diffusion et des taux de collisions inélastiques avec les électrons comparables à celles de SiCl_2 . Cependant, nous avons vu que ces espèces sont perdues de façon significative sur les parois de la chambre (Chapitre 5.2.2). Mais, elles sont aussi produites sur les surfaces par neutralisation d'ions Si^+ et SiCl^+ . Par conséquent, les zones de production et de perte de ces radicaux sont réparties sur l'ensemble du volume et des surfaces du réacteur. Ce qui réduit la possibilité d'existence d'un fort gradient de densité de ces radicaux. Il va de soi que les densités que nous avons mesurées étant une moyenne radiale, c'est l'importance du gradient axial qu'il convient de considérer. Notons que la hauteur de notre réacteur ($L=14 \text{ cm}$) est d'environ trois fois plus faible que son diamètre ($\phi=38 \text{ cm}$).

Bibliographie

- ¹ M. Nagatsu, F. Terashita, and Y. Koide, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L856 (2003)
- ² R. Foerch, Z. Zhang, K. Bender, S. Fraser, C. Schwind, and M. Jungblut, Proceedings of the 14th CIP conference, 286, Antibes, France (2003)
- ³ T. Delachaux, Ch. Hollenstein, F. Lévy, and C. Verdon, *Thin Solid Films* **425**, 113 (2003)
- ⁴ J. H. Choi, E. S. Lee, H. K. Baik, S.-J. Lee, K. M. Song, M. K. Hwan and C. S. Hu, *Surf. Coat. Technol.* **171**, 257 (2003)
- ⁵ P. Koulik, M. Samsonov, A. Kakliouguine, and A. Tcherepanov, Proceedings of the 14th CIP conference, 21, Antibes, France (2003)
- ⁶ M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Wiley, New York, 1994)
- ⁷ X. Detter, R. Palla, I. Thomas-Boutherin, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**(5), 2174 (2003)
- ⁸ ITRS 2002, *International Technology Roadmap for Semiconductors* (2002), <http://public.itrs.net/>
- ⁹ K.-U. Riemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 493 (1991)
- ¹⁰ D. Bohm, *The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields* (eds A. Guthrie and R. K. Wakerling), McGraw Hill, New York (1949).
- ¹¹ V.A. Godyak, *Soviet Radio Frequency Discharge Research* (Delphic Associates, Falls Church, VA, 1986)
- ¹² P. N. Wainman, M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, R. A. Stewart, and C. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 2464 (1995)
- ¹³ E. A. Edelberg, and E. S. Aydil, *J. Appl. Phys.* **86**(9), 4799 (1999)
- ¹⁴ L. Vallier, J. Foucher, X. Detter, E. Pargon, O. Joubert, J. Cunge, and T. Lill, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 904 (2003)
- ¹⁵ G. Burns, and R. J. Browne, *J. Chem. Phys.* **53**(8), 3318 (1970)
- ¹⁶ D. Husain, and P. E. Norris, *J. Chem. Soc., Faraday. Trans. 2*, **74**, 106 (1978)
- ¹⁷ G. Cunge and J.P. Booth, *J. Appl. Phys.* **85**, 3952 (1999)
- ¹⁸ S. Ito, K. Nakamura, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1261 (1994)
- ¹⁹ H. Sugai, K. Nakamura, Y. Hikosaka, and M. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(3), 887 (1995).
- ²⁰ S. Ito, K. Nakamura, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1261 (1994)
- ²¹ P. J. Chantry, *J. Appl. Phys.* **62**, 1141 (1987)

-
- ²² G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 270 (1998)
- ²³ G. Bruno, P. Capezzuto, G. Cicala, and F. Camarossa, *J. Appl. Phys.* **62**(5), 2050 (1987)
- ²⁴ J. W. Coburn, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**(3), 1384 (1994)
- ²⁵ J. W. Coburn, and H. F. Winters, *J. Appl. Phys.* **50**(5), 3189 (1979)
- ²⁶ C. Lee, D. B. Graves, and M. A. Lieberman, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **16**, 99 (1996)
- ²⁷ T. A. Schoolcraft, and B. J. Garrison, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**(4), 3496 (1990)
- ²⁸ C. Charles, and R. W. Boswell, *J. Appl. Phys.* **81**(1), 43 (1997)
- ²⁹ B. Drevillon, J. Huc, A. Lloret, J. Perrin, G. de Rosny, and J. P. M. Schmitt, *Appl. Phys. Lett.* **37**(7), 646 (1980)
- ³⁰ D. L. Flamm and V. M. Donnelly, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **1**, 317 (1981)
- ³¹ P. I. Klimecky, J. W. Grizzle, F. L. Terry, Jr, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**(3), 706 (2003)
- ³² S. J. Ullal, H. Singh, J. Daugherty, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**(5), 1939 (2002)
- ³³ D. B. Graves, and M. J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, S152 (2003)
- ³⁴ G. Cunge, P. Chabert, and J. P. Booth, *Plasma Sources Sci. Technol.* **6**, 349 (1997)
- ³⁵ F.H. Bell, O. Joubert, and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1796 (1996)
- ³⁶ F. H. Bell and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2493 (1996)
- ³⁷ K. V. Guinn, C. C. Cheng, and V. M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 214 (1995)
- ³⁸ M. Tuda, K. Shintani, and H. Ootera, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**(3), 711 (2001)
- ³⁹ F. H. Bell and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**(1), 88 (1997)
- ⁴⁰ S. J. Ullal, H. Singh, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**(2), 499 (2002)
- ⁴¹ G. C. H. Zau, and H. Sawin, *J. Electrochem. Soc.* **139**(1), 250 (1992)
- ⁴² A. R. Godfrey, S. J. Ullal, L. B. Braly, E. A. Edelberg, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *Review of Scientific Instruments* **72**, 3260 (2001).
- ⁴³ S. J. Ullal, H. Singh, J. Daugherty, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1195 (2002)
- ⁴⁴ O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, L. Vallier, M. Kogelschatz, and E. Pargon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**(3), 553 (2004)
- ⁴⁵ S. Xu, Z. Sun, A. Chen, X. Qian, and D. Podlesnik, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** (3), 871 (2001)
- ⁴⁶ H. Singh, J. E. Daugherty, V. Vahedi, and S. J. Ullal, U.S. Patent N^o6,776,851 (2004)
- ⁴⁷ S. Xu, Z. Sun, X. Qian, J. Holland, and D. Podlesnik, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 166 (2000)
- ⁴⁸ S. Chou, D. Baer, and K. Hanson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 477 (2000)
- ⁴⁹ G. Cunge, O. Joubert, and N. Sadeghi, *J. Appl. Phys.* **94**(10), 6285 (2003)
- ⁵⁰ S. Xu, T. Lill, and D. Podlesnik, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2893 (2001)
- ⁵¹ C.-Y. Sin, B.-H. Chen, W. L. Loh, J. Yu, P. Yelehanka, A. See, and L. Chan, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**(5), 1974 (2002)

-
- ⁵² S. J. Ullal, T. W. Kim, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**(3), 589 (2003)
- ⁵³ S. J. Ullal, A. R. Godfrey, E. A. Edelberg, L. B. Braly, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 43 (2002)
- ⁵⁴ V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **79**, 9353 (1996).
- ⁵⁵ T. A. Cleland, and D. W. Hess, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 35 (1988)
- ⁵⁶ K. Nishikawa, T. Oomori, K. Ono, and M. Tuda, *Jpn. J. Appl. Phys* **35**, 2421 (1996)
- ⁵⁷ T. Tsuchizawa, C. Takahashi, and S. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6019 (1994)
- ⁵⁸ I. P. Herman, V. M. Donnelly, K. V. Guinn, and C. C. Cheng, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2801 (1994)
- ⁵⁹ J. Y. Choe, N. C. M. Fuller, V. M. Donnelly, and I. P. Herman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 2669 (2000)
- ⁶⁰ J.-B. Booth, *Pure Appl. Chem.* **74**(3), 397 (2002)
- ⁶¹ F. Neuilly, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2000
- ⁶² T. Sakai, A. Sakai, and H. Okano, *Jpn. J. Appl. Phys* **32**, 3089 (1993)
- ⁶³ M. W. Kiehlbauch, and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**(1), 116 (2003)
- ⁶⁴ G.K. Macginty, U.S. Patent N°3,993,509 (1976)
- ⁶⁵ L.D. Hartsough, *Solid State Technol.* **36**, 87 (1993)
- ⁶⁶ M. Nakasuji et H. Shimizu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 3573 (1992)
- ⁶⁷ W.F. Marx, Y. Ra, R. Yang et C-H Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 3087 (1994)
- ⁶⁸ M. V. Malyshev, and V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **90**(3), 1130 (2001)
- ⁶⁹ M. V. Malyshev, and V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **87**(4), 1642 (2000)
- ⁷⁰ G. Cunge, R. L. Inglebert, O. Joubert, L. Vallier, and N. Sadeghi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**(5), 2137 (2002)
- ⁷¹ N. S. J. Braithwaite, J. P. Booth, and G. Cunge, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 677 (1996)
- ⁷² J. Perrin, in *Plasma Processing of Semiconductors*, edited by P. F. Williams, NATO ASI Series E: Applied Sciences vol. 336, p. 397 (1997)
- ⁷³ W. Schwarzenbach, Thèse, Université Grenoble 1, UFR de Physique, France, 1999
- ⁷⁴ L. F. DiMauro, R. A. Gottscho, and T. A. Miller, *J. Appl. Phys.* **56**(7), 2007 (1984)
- ⁷⁵ N. Sadeghi, J. Derouard, and J.-P. Booth, in *Plasma Processing of Semiconductors*, edited by P. F. Williams, NATO ASI Series E: Applied Sciences vol. 336, p. 339 (1997)
- ⁷⁶ J. W. Coburn, and M. Chen, *J. Appl. Phys.* **51**(6), 3134 (1980)
- ⁷⁷ J. P. Booth, O. Joubert, J. Pelletier, and N. Sadeghi, *J. Appl. Phys.* **69**(2), 618 (1991)
- ⁷⁸ A. Bouchoule, and P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 317 (1991)
- ⁷⁹ J. A. O'Neill, and J. Singh, *J. Appl. Phys.* **76** (10), 5967 (1994)
- ⁸⁰ J. A. O'Neill, and J. Singh, *J. Appl. Phys.* **77** (2), 497 (1994)
- ⁸¹ F. Neuilly, J. P. Booth, and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 225 (2002)
- ⁸² J. Luque, E. A. Hudson, and J.-P. Booth, *J. Chem. Phys.* **118** (2), 622 (2003)

-
- ⁸³ J. Luque, E. A. Hudson, J.-P. Booth, and I. D. Petsalakis, *J. Chem. Phys.* **118** (3), 1206 (2003)
- ⁸⁴ N. Bulcourt, J.-P. Booth, E. A. Hudson, J. Luque, D. K. W. Mok, E. P. Lee, F. T. Chau, and J. M. Dyke, *J. Chem. Phys.* **120** (20), 9499 (2004)
- ⁸⁵ D. Franz, M. Hollenstein, and Ch. Hollenstein, *Thin Solid Films* **379**, 37 (2000)
- ⁸⁶ R. C. Wamsley, K. Mitsuhashi, and J. E. Lawler, *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1), 45 (1993)
- ⁸⁷ Y. Andrew, I. Abraham, J. H. Booske, Z. C. Lu, and A. E. Wendt, *J. Appl. Phys.* **88**, 3208 (2000)
- ⁸⁸ J. P. Booth, G. Cunge, F. Neuilly, and N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **7**, 423 (1998)
- ⁸⁹ P. Macko, G. Cunge, and N. Sadeghi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1807 (2001)
- ⁹⁰ V. M. Donnelly, and M. V. Malyshev, *Appl. Phys. Lett.* **77**(16), 2467 (2000)
- ⁹¹ G. P. Davis, and R. A. Gottscho, *J. Appl. Phys.* **54**(6), 3080 (1983)
- ⁹² J. E. Velazco, J. H. Kolts, and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* **69**(10), 4357 (1978)
- ⁹³ G. R. Scheller, R. A. Gottscho, D. B. Graves, and T. Intrator, *J. Appl. Phys.* **64**(2), 598 (1988)
- ⁹⁴ R. Engeln, S. Mazouffre, P. Vankan, D. C. Schram, and N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 595 (2001)
- ⁹⁵ S. Kim, P. Klimecky, J. B. Jeffries, F. L. Terry Jr., and R. K. Hanson, *Meas. Sci. Technol.* **14**, 1662 (2003)
- ⁹⁶ H. L. Maynard, and N. Hershkowitz, *IEEE Trans. on Semicond. Manufacturing* **6**(4), 373, (1993)
- ⁹⁷ H. L. Maynard, and N. Hershkowitz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**(3), 848 (1995)
- ⁹⁸ N. Layadi, S. J. Molloy, T.C. Esry, T. Lill, J. Trevor, M. N. Grimbergen, and J. Chinn, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**(6), 2630 (1999)
- ⁹⁹ V. M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1076 (1996).
- ¹⁰⁰ O. Renault, L. G. Gosset, D. Rouchon, and A. Ermolieff, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1867 (2002).
- ¹⁰¹ M. Schaepkens, N. R. Rueger, J. J. Beulens, X. Li, T. E. F. M. Standaert, P. J. Matsuo, and G. S. Oehrlein, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 3272 (1999).
- ¹⁰² R. Petri, N. Sadeghi, and D. Henry, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 2930 (1995)
- ¹⁰³ V. I. Vedeneyev, *Bond energies, ionization potentials, and electron affinities* (Edward Arnold, London, 1966)
- ¹⁰⁴ F. Greer, J. W. Coburn, and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 2288 (2000)
- ¹⁰⁵ S. A. Vitale, H. Chae, and H. H. Sawin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2197 (2001).
- ¹⁰⁶ C. Martinet, R. A. B. Devine, and M. Brunel, *J. Appl. Phys.* **81**(10), 6996 (1997)
- ¹⁰⁷ L. Desvoivres, O. Joubert, and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 420 (2001)
- ¹⁰⁸ E. Augustyniak, K. H. Chew, J. L. Shohet, and R. C. Woods, *J. Appl. Phys.* **85**, 87 (1999)
- ¹⁰⁹ U. Becker, H. Kerckhoff, M. Kwiatkowski, M. Schmidt, U. Teppner, and P. Zimmermann, *Physics letters* **76 A**, 125 (1980)
- ¹¹⁰ L. H. Coutinho and A. G. Trigueiros, *Journal of quantitative Spectroscopy & radiative transfer* **75**, 357 (2002)

-
- ¹¹¹ R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra* (Chapman & Hall Ltd, London, 1965)
- ¹¹² G. Meijer, W. Ubachs, J. J. Ter Meulen, and A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.* **139**, 603 (2002)
- ¹¹³ K. P. Huber and G. Herzberg, *Constant of diatomic molecules* (van Nostrand Reinhold Company, Toronto, 1979)
- ¹¹⁴ G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol I: Spectra of Diatomic Molecules* (D. Van Nostrand Co., New York, 1950)
- ¹¹⁵ S. Singleton, K. G. Mc Kendrick, R. A. Copeland, and J. B. Jeffries, *J. Phys. Chem.* **96**, 9703 (1992)
- ¹¹⁶ M. Suzuki, N. Washida, and G. Inoue, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 24 (1986)
- ¹¹⁷ C. C. Cheng, K. V. Guinn, I. P. Herman, and V. M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1970 (1995)
- ¹¹⁸ C. W. Watson and K. G. McKendrick, *Chem. Phys.* **187**, 87 (1994)
- ¹¹⁹ V. M. Khanna, G. Besenbruch, and J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* **46**, 2310 (1967)
- ¹²⁰ T. Nakano and H. Sugai, *J. Phys D: Appl. Phys.* **26**, 1909 (1993)
- ¹²¹ M. Fujitake, and E. Hirota, *J. Mol. Struct.* **413-414**, 21 (1997)
- ¹²² J. Hermann, F. Coursimault, O. Motret, S. Acquaviva, and A. Perrone, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 1917 (2001)
- ¹²³ G. A. Oldershaw and K. Robinson, *J. Mol. Spectr.* **38**, 306 (1971)
- ¹²⁴ W. L. Wiese, M. W. Smith, and B. M. Miles, *Atomic Transition Probabilities* (US Department of Commerce, National Bureau of Standards, NSRDS-NBS22, 1969)
- ¹²⁵ W. H. Smith and H. S. Liszt, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **12**, 505 (1972)
- ¹²⁶ J. Oddershede and N. Elander, *J. Chem. Phys.* **65**, 3495 (1976)
- ¹²⁷ P. Van De Weijer and B. H. Zwerwer, *Chem. Phys. Lett.* **163**, 48 (1989)
- ¹²⁸ G. A. Oldershaw and K. Robinson, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1870 (1971)
- ¹²⁹ D. F. Rogowski, and A. Fontijn, *Chem. Phys. Lett.* **137**, 219 (1987)
- ¹³⁰ C.J. Mogab, A.C. Adams, and D. L. Flamm, *J. Appl. Phys.* **49**(7), 3796
- ¹³¹ R. Walkup, Ph. Avouris, R. W. Dreyfus, and J. M. Jasinski, *Appl. Phys. Lett.* **45**(4), 372 (1984)
- ¹³² K. H. Chew, J. Chen, R. C. Woods, and J. L. Shohet, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(5), 2483 (1995)
- ¹³³ R. J. Buss, P. Ho, and M. E. Weber, *Plasma Chem. Plasma Process.* **13**, 61 (1993)
- ¹³⁴ L. J. Whitman, S. A. Joyce, J. A. Yarmoff, F. R. McFeely, and L. J. Terminello, *Surf. Sci.* **232**, 297 (1990)
- ¹³⁵ P. Gupta, P. A. Coon, B. G. Koehler, and S. M. George, *J. Chem. Phys.* **93**, 2827 (1990)
- ¹³⁶ P. A. Coon, P. Gupta, M. L. Wise, and S. M. George, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 324 (1992)
- ¹³⁷ R. J. Madix, and J. A. Schwarz, *Surf. Sci.* **24**, 264 (1971)

-
- ¹³⁸ M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, A. Kornblit, N. A. Ciampa, J. I. Colonell, and J. T. C. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 480 (1999)
- ¹³⁹ M. Nakamura, K. Iizuka, and H. Yano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**(10), 2142 (1989)
- ¹⁴⁰ T. Nakano, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2919 (1992)
- ¹⁴¹ R. J. Shul, T. R. Hayes, R. C. Wetzel, F. A. Baiocchi, and R. S. Freund, *J. Chem. Phys.* **89**, 4042 (1988)
- ¹⁴² R. J. Shul, R. S. Freund, and R. C. Wetzel, *Phys. Rev. A* **41**, 5856 (1990)
- ¹⁴³ P. Codastefano, M. A. Ricci, and D. Rocca, *Phys. Rev. A* **15**(5), 2103, (1977)
- ¹⁴⁴ M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, A. Kornblit, and N. A. Ciampa, *J. Appl. Phys.* **84**(1), 137 (1998)
- ¹⁴⁵ M. D. Hwang, and T. M. Su, *J. Chin. Chem. Soc.* **37**, 33 (1990)
- ¹⁴⁶ J. P. Booth, G. Cunge, P. Chabert, and N. Sadeghi, *J. Appl. Phys.* **85**, 3097 (1999)

Etude des interactions plasma-surface pendant la gravure du silicium dans des plasmas HBr/Cl₂/O₂

L'objectif de ce travail est de comprendre les interactions plasma-surface pendant la gravure du silicium dans des chimies HBr/Cl₂/O₂. Dans ces procédés, une couche se dépose sur les parois du réacteur et mène à la dérive du procédé.

La nature chimique et les mécanismes de formation de cette couche ont été étudiés par sa gravure ultérieure avec un plasma Ar/SF₆ et l'analyse résolue en temps des produits de gravure par les diagnostics d'émission optique et de spectrométrie de masse. Il a été montré que cette couche est du type SiO_xCl_y très riche en chlore.

Aussi, la cinétique des radicaux SiCl_x produits lors de la gravure du silicium par le plasma HBr/Cl₂/O₂, qui sont les précurseurs de ce dépôt, a été étudiée par la spectroscopie d'absorption large bande dans l'UV. Il a été conclu que les précurseurs du dépôt sont le Si, Si⁺, SiCl et SiCl⁺, mais la réaction de ces espèces avec les parois peut aussi mener à la formation de SiCl₂ volatil.

Mots clés: gravure plasma; interactions plasma/surface; absorption UV; radicaux silicium-chlore; silicium; produit de gravure; diagnostics

Study of plasma-wall interactions during etching of silicon in HBr/Cl₂/O₂ plasmas

The aim of this work is to study the plasma-wall interactions during the etching of silicon gates in HBr/Cl₂/O₂ chemistries. In these processes a layer forms on the reactor walls and causes process drifts. The chemical nature and the deposition mechanisms of this layer have been studied by its afterward etching with an Ar/SF₆ plasma and analysing the time resolved composition of the etch products by optical emission and mass spectrometry diagnostics. This allowed to demonstrate that this layer is a chlorine-rich SiO_xCl_y layer.

Also, the kinetics of SiCl_x radicals produced when etching silicon in HBr/Cl₂/O₂ plasmas, which are the precursors of the layer deposition, has been analysed by UV broad band absorption spectroscopy. It was concluded that the deposition precursors are Si, Si⁺, SiCl and SiCl⁺, but the reaction of these species with the deposited layer also leads to the formation of volatile SiCl₂ radicals.

Keywords: plasma etching; plasma/surface interactions; UV absorption; chlorine-silicon radicals; silicon; etch product; diagnostics