



HAL
open science

Interactions entre les plasmas de gravure à couplage inductif et les parois du réacteur

Raphaël Ramos

► **To cite this version:**

Raphaël Ramos. Interactions entre les plasmas de gravure à couplage inductif et les parois du réacteur. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00330664

HAL Id: tel-00330664

<https://theses.hal.science/tel-00330664>

Submitted on 15 Oct 2008

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

Raphaël RAMOS

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I**

Spécialité : micro et nano électronique

Interactions entre les plasmas de gravure à couplage inductif et les parois du réacteur

soutenue le 29 septembre 2008 devant le jury composé de :

Président :

Jacques DEROUARD

Professeur UJF, LSP, Grenoble

Rapporteurs :

Agnès GRANIER

Directrice de recherche CNRS, LPCM, Nantes

Christophe HOLLENSTEIN

Directeur de recherche EPFL, CRPP, Lausanne

Examineurs :

Daniel MATHIOT

Professeur ULP, InESS, Strasbourg

Jean-Paul BOOTH

Directeur de recherche CNRS, Ecole Polytechnique
LPTP, Palaiseau

Gilles CUNGE

Chargé de recherche CNRS, LTM, Grenoble

Olivier JOUBERT

Directeur de recherche CNRS, LTM, Grenoble

Nader SADEGHI

Directeur de recherche CNRS, LSP, Grenoble

Invité :

Andreas WILD

Directeur, FREESCALE, Munich

Thèse préparée au sein du
LABORATOIRE DES TECHNOLOGIES DE LA MICROELECTRONIQUE,
LTM, 17 rue des Martyrs (c/o CEA-LETI), 38054 Grenoble cedex,
dans le cadre d'un accord CIFRE avec la société Freescale Semiconducteurs

Remerciements

S'il est une partie d'un manuscrit de thèse qui est lue par tous ceux qui l'ont un jour en main, il s'agit bien de celle des remerciements ! Au risque de décevoir ceux qui ne liront que cette partie, je ne vais pas être très original et vais commencer par remercier Olivier Joubert, directeur du LTM, et de ma thèse les deux premières années. Je souhaite le remercier très sincèrement pour m'avoir accueilli au sein de son labo ; merci de m'avoir fait confiance, et encore plus de continuer à le faire !!

Mes premières pensées s'adressent ensuite à Gilles Cunge, avec qui j'ai eu la chance de travailler au quotidien pendant toute ma thèse en tant que, comment on dit, co-directeur ?, encadrant ?, je sais pas... Un grand merci en tout cas pour avoir eu la patience de me supporter pendant près de 4 ans à écouter mes raisonnements parfois un peu alambiqués. C'est vraiment un plaisir de travailler avec toi, ça ne traîne pas, il y a pas de malentendus, pas de faux-semblants, j'apprécie ! Merci de m'avoir laissé une grande part d'autonomie.

Je tiens ensuite à remercier Nader Sadeghi, mon directeur de thèse pendant ces deux dernières années, pour sa disponibilité, sa grande rigueur scientifique et son souci du détail. Face à ma persévérance (obstination ?), il n'a pas toujours été simple de trouver un compromis...

J'exprime ma gratitude envers tous les autres membres du jury, et en particulier à Agnès Granier et Christophe Hollenstein pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et avoir lu mon manuscrit en pleine période de repos estival.

J'aimerais également remercier toutes les personnes qui ont participé de plus ou moins loin à la réalisation de ce travail. Je remercie donc dans le désordre, Freescale pour le soutien financier mais surtout pour la grande liberté dont j'ai disposé ; Laurent, Thierry et Bernard pour leurs aides sur les (pannes des) équipements et leurs conseils avisés ; Michel pour nos longues discussions sur... tout ! De la physique des plasmas à l'évolution du communisme, en passant par le bon plan montagne au Spitzberg ! Merci également aux secrétaires du labo pour leur aide efficace dans les méandres de l'administration, à la maintenance et l'atelier mécanique du CEA pour leur efficacité, le LPGP et Mihai Ganciu pour l'alim pulsée des lampes, et le réseau plasmas froids pour les diodes laser.

Pour finir, je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire avec qui j'ai passé plus ou moins de bon temps, et qui font du LTM un lieu vraiment agréable à travailler.

Tables des matières

Chapitre 1. Introduction	9
1.I. La gravure plasma	10
1.I.1. Propriétés des décharges inductives.....	10
1.I.2. La gravure plasma dans un réacteur à couplage inductif.....	13
1.II. Physico-chimie des plasmas inductifs	16
1.II.1. Processus collisionnels en phase gazeuse.....	16
1.II.2. Réactions sur les surfaces.....	20
1.II.3. Transport vers les surfaces.....	21
1.III. Reproductibilité des procédés plasma	22
1.III.1. Les procédés de gravure par plasma en microélectronique.....	23
1.III.2. Contributions du présent travail.....	25
Chapitre 2. Techniques de diagnostic pour l'étude des interactions plasma- parois des réacteurs	27
2.I. Les réacteurs de gravure	27
2.I.1. Le réacteur DPS.....	27
2.I.2. Le réacteur LAM.....	29
2.I.3. Le réacteur DPS II.....	29
2.II. Les diagnostics des surfaces et parois du réacteur	30
2.II.1. La spectroscopie de photoélectron X.....	30
2.II.2. La technique de l'échantillon flottant.....	36
2.II.3. Autres diagnostics de surface.....	40
2.III. Les diagnostics de la phase gazeuse	41
2.III.1. La spectrométrie de masse.....	41
2.III.2. L'absorption UV large bande.....	44
2.III.3. L'absorption résonante.....	51
2.III.4. La spectroscopie laser.....	55

Chapitre 3. Analyse des dépôts formés sur les parois du réacteur.....	61
3.I. Analyse des dépôts formés sur les parois du réacteur.....	61
3.I.1. Gravure du silicium.....	61
3.I.2. Gravure du métal.....	64
3.I.3. Gravure du HfO ₂	66
3.II. Mécanisme de formation des dépôts sur les parois du réacteur	68
3.III. Nettoyage du réacteur après la gravure d'empilements de grille métallique	69
3.III.1. Etat des parois du réacteur après la gravure d'empilements de grille métallique	70
3.III.2. Stratégie de nettoyage par plasma du réacteur	71
Chapitre 4. Une limitation à la reproductibilité : la formation d'AlF_x.....	74
4.I. Description du problème.....	74
4.I.1. Impact des nettoyages périodiques du réacteur en chimie fluorée	74
4.I.2. Origine des dépôts AlF _x	76
4.I.3. Conséquence sur la reproductibilité des procédés	79
4.II. Réduire la formation d'AlF_x	80
4.III. Eliminer l'Al₂O₃ des réacteurs	81
4.III.1. Matériaux céramiques	82
4.III.2. Matériaux polymères.....	83
4.IV. Nettoyer les dépôts d'AlF_x.....	87
4.IV.1 Nettoyage à base de BCl ₃	87
4.IV.2. Nettoyage à base de SiCl ₄	89
4.V. Synthèse.....	93
Chapitre 5. Le conditionnement des parois du réacteur avec du carbone..	94
5.I. Principe.....	94
5.II. Validation de la stratégie	96
5.II.1. Reproductibilité	96
5.II.2. Protection des parois.....	99
5.III. Impact sur la physico-chimie des plasmas chlorés	103
5.III.1. Mécanismes de perte du chlore atomique sur les parois	104
5.III.2. Oxygène et cycle de vie des produits de gravure dans le plasma	106
5.III.3. Flux d'ions sur les surfaces exposées au plasma.....	111
5.III.4. Résumé.....	112
5.IV. Impact sur les procédés de gravure.....	113
5.IV.1. Impact sur la vitesse de gravure du silicium.....	113
5.IV.2. Impact sur la sélectivité vis-à-vis de l'oxyde de grille.....	114
5.IV.3. Impact sur la passivation des flancs de grille.....	116
5.IV.4. Impact sur le contrôle dimensionnel des grilles métalliques	117
5.IV.5. Impact sur la gravure d'oxyde de grille HfO ₂	119

5.IV.6. Impact sur la contamination métallique des substrats.....	120
5.V. Synthèse.....	122
Chapitre 6. Pulvérisation de l'aluminium.....	124
6.I. Fonction de distribution de vitesse des atomes pulvérisés	125
6.II. Rendement de pulvérisation.....	129
6.III. Thermalisation des atomes pulvérisés	130
6.III.1. Fonctions de distribution de vitesse à haute pression	130
6.III.2. Processus de thermalisation	132
6.IV. Synthèse	136
Conclusion générale	138
Annexe A	142
Annexe B	155
Annexe C	163
Annexe D	174
Annexe E	183
Bibliographie.....	195

Notes préliminaires

Unités utilisées

Trois exceptions notables à l'usage du système international d'unités sont faites tout au long de ce manuscrit pour des raisons pratiques :

- les pressions mesurées dans les réacteurs à plasma sont indiquées en milli – Torr (mTorr). Elles peuvent être converties en Pascal selon : $1 \text{ mTorr} = 0,13329 \text{ Pa}$.
- l'énergie des particules est exprimée en électron-volt (eV) ; $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.
- les masses des atomes, ions et molécules sont données en unités de masses atomiques (amu pour *atomic mass unit*) ; $1 \text{ amu} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Constantes physiques

Les quelques grandeurs courantes qui suivent ne sont pas systématiquement redéfinies à chaque nouvelle utilisation :

- e : charge élémentaire, $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- k : constante de Boltzmann, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- c : vitesse de la lumière dans le vide, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- h : constante de Planck, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
- R : constante des gaz parfaits, $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ϵ_0 : permittivité électrique du vide, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ A.s.V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

Index des abréviations et sigles utilisés

ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i> – technique de dépôt de couche mince
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> – dépôt par voie chimique en phase vapeur
ICP	<i>Inductively-Coupled Plasma</i> – plasma à couplage inductif
LIF	<i>Laser-Induced Fluorescence</i> – fluorescence induite par laser
MEB	Microscopie électronique à balayage
MTBC	<i>Mean Time Between reactor wet Clean</i> – durée moyenne entre deux nettoyages chimiques par voie liquide des réacteurs de gravure
PECVD	<i>Plasma-Enhanced CVD</i> – technique de dépôt par CVD assistée par plasma
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> – dépôt par pulvérisation physique de cibles
RF	Radio-Fréquence
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> – microscopie électronique à balayage en transmission
UV	Ultraviolet
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> – spectroscopie de photoélectrons X

Chapitre 1. Introduction

Le terme « plasma » a été proposé par Langmuir en 1929 afin de décrire un gaz ionisé. Plus précisément, un plasma peut être défini comme un gaz ionisé électriquement neutre constitué de particules neutres et de particules chargées (ions et électrons) caractérisées par un comportement collectif. Les plasmas représentent le quatrième état de la matière après les états solide, liquide et gazeux (par ordre croissant sur l'échelle des températures), et constituent en fait la plus grande partie de l'univers observable sous la forme d'un gaz ionisé de très faible densité présent entre les planètes et les étoiles, qui sont elles-mêmes des plasmas. Sur Terre, les plasmas sont plus connus pour leur aptitude à émettre de la lumière (tubes néons fluorescents ou écrans plasma par exemple), voire à produire de l'énergie (fusion thermonucléaire contrôlée). Ils sont également largement utilisés dans l'industrie pour le traitement de surface des matériaux, soit pour modifier leurs propriétés, soit pour y déposer des revêtements en couches minces, soit encore pour graver sélectivement certains matériaux. Les technologies de l'information en particulier se sont développées grâce aux procédés plasmas, qui permettent de contrôler la mise en forme de la matière à des échelles de plus en plus petites. Ces échelles atteignent aujourd'hui la dizaine de nanomètres, c'est-à-dire 10 000 fois moins que le diamètre d'un cheveu humain.

Le présent travail s'inscrit dans cette thématique de structuration de la matière à l'échelle nanométrique par gravure plasma. En effet, à ces échelles, la dimension des motifs gravés doit être contrôlée au nanomètre près, et il est donc primordial que les caractéristiques du plasma de gravure soient parfaitement reproductibles (la moindre variation de ses caractéristiques peut en effet se répercuter sur la forme ou la taille du motif gravé). Or ces plasmas sont créés dans des réacteurs, et les interactions entre les plasmas et les parois des réacteurs, dont l'état de surface évolue dans le temps sous l'action du plasma, sont responsables d'un manque de reproductibilité des procédés de gravure. L'amélioration de cette reproductibilité passe donc par une analyse précise des mécanismes d'interactions plasma-parois afin de contrôler leur influence sur les procédés plasma. Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit contribuent à la compréhension des mécanismes physico-chimiques de l'interaction plasma-surface dans les réacteurs haute densité à couplage inductif.

1.1. La gravure plasma

1.1.1. Propriétés des décharges inductives

Nous avons défini un plasma comme un mélange gazeux électriquement neutre d'ions, d'électrons et d'espèces neutres. Nous allons supposer dans cette partie que la densité d'ions négatifs est négligeable face à la densité d'électrons n_e , de sorte que la condition de quasi-neutralité impose que la densité d'ions (positifs) soit égale à la densité d'électrons : $n_i \sim n_e$. On distingue ensuite deux grandes familles de plasma :

- lorsque la proportion d'ions est grande face à la proportion d'espèces neutres, les interactions entre particules chargées sont dominantes dans le plasma, on parle alors de « plasmas chauds » (étoiles, fusion thermonucléaire) ;
- lorsque la proportion d'ions est faible face à la proportion de neutres, les interactions régissant le comportement des particules chargées se font principalement avec les espèces neutres. On parle alors de « plasma froids » (matière interstellaire, tubes fluorescents).

Les décharges inductives étudiées dans ce travail font partie de la famille des plasmas froids : la densité d'ions (et d'électrons) y est typiquement 100 à 10 000 fois plus faible que la densité de neutres n_g . Elles sont entretenues à basse pression (entre 1 et 100 mTorr) par des champs électriques externes radiofréquences (RF, fréquence ~ 10 MHz). Dans le cas de ces sources plasmas à couplage inductif (ICP pour *Inductively Coupled Plasma*), la circulation d'un courant RF, I_{RF} , dans une antenne (généralement placée à l'extérieur du plasma) induit un flux magnétique B variable dans l'enceinte, qui induit à son tour un champ électrique RF azimutal E dans le plasma (Fig. 1.1). Notons qu'en raison de l'importante différence de potentiel dans l'antenne RF (> 1000 V), une partie de la puissance est couplée au plasma de façon capacitive au travers la paroi diélectrique. Nous verrons au chapitre 4 une des conséquences de ce couplage parasite.

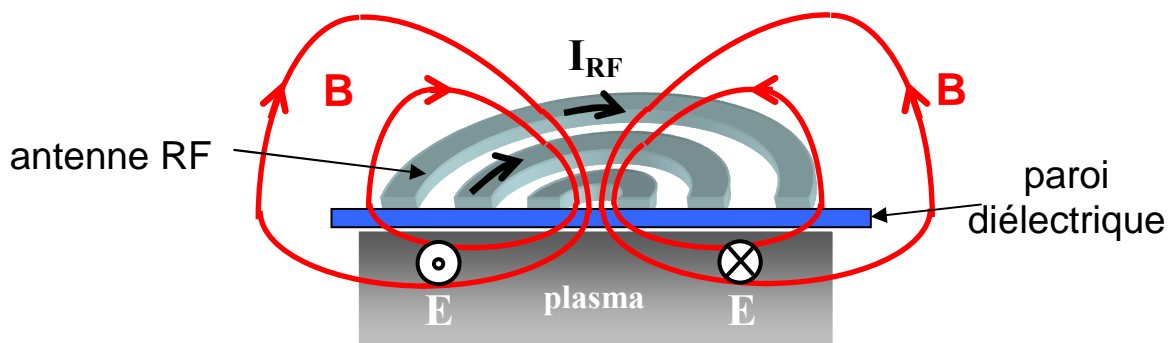


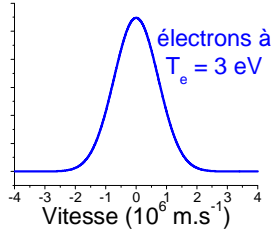
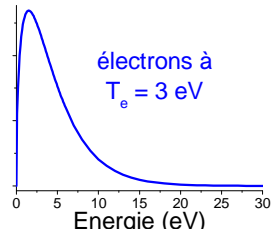
Fig. 1.1 : Schéma des lignes de champ magnétiques autour d'une antenne RF planeaire (d'après [Lieberman-2005]).

La puissance RF ainsi fournie au plasma est préférentiellement absorbée par les électrons en raison de leur très faible inertie par rapport aux ions. Ce couplage entre particules chargées et champ électromagnétique est une manifestation du comportement collectif

évoquée plus haut dans la définition d'un plasma. On peut en fait définir une pulsation plasma pour les électrons ω_{pe} et une pour les ions ω_{pi} d'un plasma, qui caractérisent leur aptitude à répondre aux variations de champ électrique, voir tableau 1.1. Pour les conditions typiquement rencontrées dans les ICP ($n_e \sim 10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), la fréquence plasma électronique ($= \omega_{pe} / 2\pi$) est très grande devant la fréquence plasma ionique, et la fréquence d'excitation RF (13,56 MHz) est telle que les électrons peuvent donc répondre instantanément aux variations de champ électrique alors que les ions ne répondent qu'à la valeur moyenne de ce champ. Les électrons gagnent donc de l'énergie dans les champs RF et ces électrons énergétiques vont entrer en collision avec les espèces neutres du plasma, et ainsi donner lieu à différents processus discutés dans le paragraphe 1.II (dont l'ionisation qui permet l'entretien de la décharge), avant d'être perdus sur les parois du réacteur. Toutefois, en raison de leur très faible masse, les électrons ne vont céder aux autres espèces du plasma qu'une petite partie de la puissance qu'ils ont absorbée, de sorte qu'à l'état stationnaire le plasma n'est pas à l'équilibre thermodynamique, et la température des électrons (T_e) est très grande devant la température des ions (T_i) ou des neutres (T_g). La température électronique dans un ICP est typiquement de 3 eV, soit $\sim 35\,000 \text{ K}$ (voir tableau 1.1), alors que T_i et T_g sont généralement inférieures à 1000 K (proche de la température des parois du réacteur), d'où l'appellation « plasma froids » (mais les plasmas « froids » ne sont pas tous hors d'équilibre thermodynamique ; exemple : les plasmas thermiques).

Nous venons de faire implicitement l'amalgame entre la vitesse, l'énergie, et la température d'une espèce, ce qui repose en fait sur plusieurs hypothèses qui ne sont pas toujours vérifiées dans un plasma. En particulier, l'énergie d'une molécule est en fait répartie entre ses différents degrés de libertés (vibration, rotation et translation, c'est-à-dire sa vitesse) sans être nécessairement à l'équilibre (voir chapitre 2.III.2. et annexe A). De plus, par définition la notion de température ne peut être utilisée que pour des espèces dont la distribution de vitesse est isotrope et maxwellienne, ce qui n'est pas toujours vrai dans un plasma (chapitre 2.III.4 et chapitre 6). Nous ferons l'approximation dans la suite de ce manuscrit que la fonction de distribution en énergie des électrons $f(E)$ est maxwellienne, c'est-à-dire que leur distribution de vitesse $f(V_x)$ selon un axe x quelconque est une gaussienne (voir tableau 1.1). On peut alors définir une température électronique T_e et ainsi une vitesse thermique moyenne des électrons $\overline{v_e}$ (tableau 1.1). Le flux aléatoire d'électrons au travers une surface (nombre d'électrons par unité de surface et de temps) est alors : $\Gamma_e = 1/4 \cdot n_e \cdot \overline{v_e}$.

Si le plasma était au même potentiel que les parois du réacteur, le flux d'électrons perdu sur les parois serait donc bien plus grand que le flux d'ions perdu puisque les électrons sont beaucoup plus rapides ($\overline{v_e} \gg \overline{v_i}$) ; ce qui va à l'encontre de la condition de neutralité d'un plasma. Par conséquent, le plasma se protège des parois du réacteur en formant une zone de charge d'espace positive, appelée gaine, au voisinage de toute surface en contact avec lui. Autrement dit, le plasma se porte à un potentiel V_p supérieur à celui des parois (V_{parois}). L'épaisseur de cette gaine est au moins de l'ordre de la longueur de Debye λ_D (voir tableau 1.1) puisque par définition cette longueur est la distance nécessaire pour écranter le potentiel d'une charge électrique. Schématiquement, la chute de potentiel dans la gaine permet de confiner les électrons dans le plasma et d'accélérer les ions vers les parois de façon à égaliser les flux d'ions et d'électrons perdu sur les parois du réacteur (et respecter la condition de neutralité).

Grandeur	Définition (USI)	Ordre de grandeur typique dans un ICP
Pulsation plasma électronique ω_{pe}	$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}}$	$\sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$ $\omega_{pe} / 2\pi \sim 1 \text{ GHz}$
Pulsation plasma ionique ω_{pi}	$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{q^2 n_i}{\epsilon_0 M_i}}$	$\sim 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ $\omega_{pi} / 2\pi \sim 3 \text{ MHz}$
Température électronique T_e	$T_e(V) = \frac{k}{e} T_e(K)$	1 eV = 11 600 K 26 meV = 300 K
Fonction de distribution de vitesse $f(V_x)$ maxwellienne	$f(V_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot \exp\left(-\frac{mV_x^2}{2kT}\right)$	
Fonction de distribution en énergie $f(E)$ maxwellienne	$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} T^{-3/2} \sqrt{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$	
Vitesse thermique moyenne \bar{v}	$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$	neutre / ion : $\sim 500 \text{ m.s}^{-1}$ électron : $\sim 10^6 \text{ m.s}^{-1}$
Longueur de Debye λ_D	$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT_e}{e^2 n_e}}$	$\sim 100 \mu\text{m}$
Vitesse de Bohm U_B	$U_B = \sqrt{\frac{kT_e}{M_i}}$	$\sim 2500 \text{ m.s}^{-1}$
Potentiel plasma $V_P - V_{parois} = E_i / e$	$E_i = \frac{kT_e}{2} \left(1 + \ln\left(\frac{M_i}{2\pi m_e}\right)\right)$	$V_P - V_{parois} \approx 15 \text{ V}$
Loi de Child-Langmuir (si $eV_{DC} \gg kT_e$)	$d_{gain} = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_D \left(\frac{2eV_{DC}}{kT_e}\right)^{3/4}$	$d_{gain} \sim 1 \text{ mm}$ (pour $V_{DC} \sim 100 \text{ V}$)

$n_e = n_i$: densité électronique ($\sim 10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$)

T_e : température électronique ($\sim 3 \text{ eV}$)

M_i, q : masse et nombre de charge d'un ion

M, T : masse et température d'une espèce (ion, électron ou neutre)

m_e : masse de l'électron ($m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$)

e : charge élémentaire ($e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

k : constante de Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

ϵ_0 : permittivité électrique du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ A.s.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$)

V_{DC} : chute de potentiel dans la gaine

Tableau 1.1 : Quelques grandeurs utiles pour décrire un plasma.

En réalité la situation est un peu plus complexe et on peut montrer qu'il est nécessaire que les ions arrivent en lisière de gaine avec une vitesse dirigée (appelée vitesse de Bohm U_B , voir tableau 1.1) supérieure à leur vitesse thermique pour que la séparation de charge puisse s'effectuer ($n_i > n_e$ dans la gaine). Les ions acquièrent cette énergie dans une région appelée pré-gaine où règne un faible champ électrique (la chute de potentiel dans la pré-gaine est de $T_e / 2$, avec T_e exprimée en volts [Lieberman-2005]). Puisque la quasi-neutralité est respectée dans la pré-gaine, la densité d'ions (et d'électrons) en lisière de gaine, n_S , s'obtient par la relation de Boltzmann : $n_S = n_e \cdot \exp(-(T_e / 2) / T_e) \approx 0,6 \cdot n_e$. Par conséquent, le flux d'ions bombardant les parois du réacteur, appelé flux de Bohm, est : $\Gamma_B = 0,6 \cdot n_e \cdot U_B$. En égalisant les flux d'ions et d'électrons perdu sur les parois du réacteur, on peut alors calculer le potentiel plasma V_P (par rapport au potentiel flottant des parois du réacteur), qui détermine l'énergie des ions E_i bombardant les parois du réacteur (voir tableau 1.1).

Il apparaît de la discussion précédente qu'une décharge inductive peut être caractérisée par sa densité électronique n_e et sa température électronique T_e . Une modélisation simplifiée de ces décharges par le modèle global [Lieberman-2005] permet de montrer qu'au premier ordre la densité électronique ne dépend que de la puissance RF absorbée par les électrons, et y est proportionnelle. La température électronique dépend elle principalement de la densité d'espèces neutres n_g (dans un réacteur donné). Rappelons que cette densité est liée à la pression P dans le réacteur par la loi des gaz parfaits : $P = n_g \cdot k \cdot T_g$, avec T_g la température du gaz. Même si nous verrons plus loin que T_g augmente globalement avec la pression dans le réacteur (annexe A), la densité de gaz n_g augmente avec la pression, et au premier ordre, la température électronique T_e augmente donc quand la pression P dans le réacteur diminue.

1.1.2. La gravure plasma dans un réacteur à couplage inductif

Nous avons évoqué ci-dessus deux propriétés qui rendent les plasmas particulièrement attractifs pour la gravure de couches minces :

- (1) les électrons ayant acquis de l'énergie dans les champs électriques permettent en particulier de dissocier des molécules du gaz par collision (voir paragraphe suivant) et ainsi de créer des radicaux très réactifs qui peuvent engendrer à température ambiante des réactions chimiques qui devraient autrement nécessiter des températures élevées (rupture de liaison chimique par exemple) ;
- (2) les surfaces exposées au plasma sont soumises à un bombardement ionique directionnel puisque les ions accélérés dans la gaine au-dessus du substrat ont leur vecteur vitesse dirigé perpendiculairement au substrat.

Ces propriétés permettent donc potentiellement de graver des matériaux à grande vitesse et de façon directionnelle, d'où les nombreuses applications industrielles de la gravure plasma, en particulier dans l'industrie microélectronique.

Les besoins les plus exigeants en microélectronique nécessitent en effet de transférer dans un matériau (par exemple du silicium) un motif de faible dimension appelé masque qui est inscrit par lithographie dans une résine polymère. Ce transfert doit être effectué fidèlement et la gravure doit donc être verticale (on dit anisotrope) et sélective par rapport aux matériaux

du masque et de la couche sous-jacente (par exemple un oxyde SiO_2 sous la couche de silicium à graver). La Fig. 1.2 illustre ces propriétés.

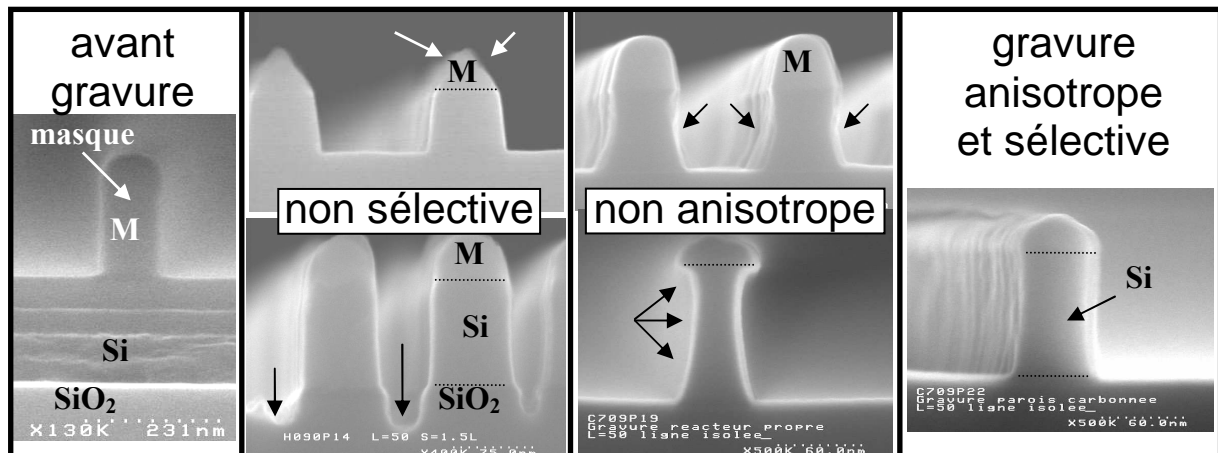


Fig. 1.2 : Images MEB illustrant les propriétés de sélectivité (par rapport au masque de gravure ou à la couche sous-jacente) et d'anisotropie d'un procédé de gravure.

Contrôle de l'énergie des ions bombardant le substrat

Il est généralement possible de graver un matériau de façon anisotrope et sélective par plasma, mais cela requiert typiquement un bombardement ionique à une énergie assez élevée (~ 100 eV). Cette énergie est supérieure à l'énergie des ions bombardant une surface au potentiel flottant que nous avons estimé plus haut (~ 15 eV). De plus, puisque la couche à graver, et/ou le substrat sur lequel elle est déposée, peuvent être isolants, on ne peut pas se contenter d'appliquer une tension continue négative sur le substrat pour accélérer les ions vers lui. On utilise alors une propriété des gaines plasma qui consiste à rectifier un potentiel RF en une polarisation continue, ce phénomène étant appelé autopolarisation. Le substrat à graver (éventuellement isolant) est donc placé sur une électrode faisant face au plasma et qui est reliée à un deuxième générateur RF par l'intermédiaire d'une capacité de blocage. Supposons ici que les parois du réacteur sont à la masse. Lorsque l'électrode sera alimentée par le générateur RF, son potentiel oscillera alors autour de zéro avec une amplitude V_{RF} (supposons ici $V_{RF} = 100$ V). Dans ces conditions, le potentiel de l'électrode va être supérieur au potentiel plasma ($V_P = 15$ V) pendant quasiment la moitié de la période RF, ce qui n'est pas acceptable pour le plasma qui perdrait alors ses électrons. Ces électrons en excès vont en fait charger la capacité de blocage de sorte qu'à l'état stable l'électrode (qui est reliée à cette capacité) va se porter à un potentiel continu $-V_{bias}$. Ce potentiel « s'auto-ajuste » de façon à ce que :

- (1) pendant une période RF le potentiel de l'électrode ne soit jamais supérieur au potentiel plasma ($V_{RF} - V_{bias} < V_P$) ;
- (2) au bout d'une période RF, le flux d'électrons perdu sur l'électrode compense exactement le flux d'ions perdu sur celle-ci pendant le même temps.

Rappelons ici que les ions ne peuvent pas suivre les variations du champ électrique dans le domaine RF, ils ne sont donc sensible qu'à la valeur moyenne de la chute de potentiel dans la gaine et leur flux sur l'électrode est continu. Les électrons en revanche suivent les oscillations du champ et n'atteignent donc l'électrode que pendant une petite partie de la période RF (quand le potentiel de l'électrode est maximal). On peut alors montrer que $V_{bias} = 0,83 V_{RF}$ [Lieberman-2005], et l'énergie des ions bombardant l'électrode (E_{bias}) est donc donnée par

$E_{bias} = e.V_{DC}$ avec $V_{DC} = 0,83 V_{RF} + V_P \sim V_{RF}$ (98 V dans notre exemple) ; ceci reste vrai même lorsque les parois du réacteur ne sont pas à la masse. On peut donc contrôler l'énergie des ions bombardant le substrat en jouant sur l'amplitude V_{RF} appliquée sur l'électrode (c'est-à-dire sur la puissance RF). Toutefois, le flux de Bohm étant élevé dans un ICP ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ soit $\sim 2 \text{ mA.cm}^{-2}$), l'énergie des ions est limitée dans la pratique à $\sim 200 \text{ eV}$ (puisque la puissance maximale délivrée est de l'ordre de 200 W RF sur un substrat de 200 à 300 mm de diamètre). On peut montrer que l'épaisseur d_{gaine} de telles gaines où la chute de potentiel V_{DC} est grande devant T_e est donnée par la loi de Child-Langmuir (voir tableau 1.1).

Notons que nous avons considéré ici un cas idéal où le potentiel plasma V_P est fixé par la puissance déposée dans l'antenne RF et où le potentiel de l'électrode s'ajuste par rapport à cette référence. Dans la pratique, il a été montré que le couplage capacitif de la puissance RF sur l'électrode au plasma résultait d'une part en une augmentation du potentiel plasma [Sobolewski-2007], et d'autre part en une modulation RF de ce potentiel [Sobolewski-2004, Agarwal-2008, Tinck-2008], exactement comme dans une décharge capacitive [Lieberman-2005]. Même si la modulation RF de V_P est faible puisque la surface de l'électrode ne représente qu'environ 1/10 de la surface totale des parois du réacteur, celles-ci peuvent tout de même être soumises à un bombardement ionique d'énergie bien supérieure à celle indiquée dans le tableau 1.1 (jusqu'à 2 ou 3 fois supérieure d'après [Agarwal-2008]). Nous verrons au chapitre 4 une des conséquences de ce bombardement énergétique des parois du réacteur.

La gravure plasma

La gravure d'un matériau par plasma résulte de la combinaison des effets chimiques des radicaux et des effets physiques du bombardement ionique (le rôle chimique des ions réactifs est généralement négligeable / négligé dans les décharges où le flux de neutres réactifs est souvent grand devant le flux d'ions).

La composante de gravure « chimique » se décompose en une succession d'étapes élémentaires (chacune de ces étapes est détaillée dans le paragraphe suivant) :

- Création d'espèces chimiquement actives par collision entre les électrons et les neutres du plasma (par exemple : $e + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl} + e$) ;
- Diffusion de ces espèces vers la surface du matériau à graver ;
- Adsorption sur la surface ($\text{Cl}(g) + \text{surface} \rightarrow \text{Cl}(s)$, les indices (g) et (s) signifiant respectivement « en phase gazeuse » et « sur la surface ») ;
- Réaction chimique avec le matériau à graver jusqu'à formation d'un produit de gravure volatil ($\text{Si} + \text{Cl}(s) \rightarrow \text{SiCl}(s) \rightarrow \dots \rightarrow \text{SiCl}_4(s)$) ;
- Désorption du produit volatil et pompage hors du réacteur ($\text{SiCl}_4(s) \rightarrow \text{SiCl}_4(g) + \text{surface}$).

On choisit donc un gaz adapté à la gravure du matériau, capable de former des produits de réaction volatils (dans l'exemple ci-dessus : gravure de Si en Cl_2 qui forme SiCl_4). En fonction du couple gaz – matériau, la vitesse de gravure de cette composante « chimique » peut être limitée par l'une ou l'autre des étapes.

La composante de gravure « physique » est due à l'impact des ions du plasma arrivant de façon quasi-perpendiculaire sur la surface à graver avec une énergie E_{bias} . Lors de ce processus, l'ion est neutralisé (et éventuellement fragmenté s'il s'agit d'un ion moléculaire) et cède son énergie à la surface. En fonction de l'énergie de l'ion, différents phénomènes peuvent se produire :

- pulvérisation du matériau si E_{bias} est supérieure à l'énergie seuil de pulvérisation (une étude expérimentale de ce mécanisme est présentée au chapitre 6) ;
- pulvérisation des espèces adsorbées en surface ;
- déplacement des atomes de surface / création d'une couche dite « mélangée ».

La gravure plasma résulte de l'effet combiné de ces deux composantes, mais elle n'est pas la simple somme : il existe un effet de synergie prononcé entre ces deux effets qui fut rapporté pour la première fois en 1979 [Coburn-1979]. Cette synergie s'explique par le fait que plusieurs étapes du processus de gravure « chimique » peuvent être exaltées par l'énergie apportée par le bombardement ionique (rappel : on néglige le rôle chimique des ions). En particulier, le bombardement ionique peut favoriser l'adsorption et la réaction des espèces chimiques en brisant des liaisons en surface, en créant des liaisons pendantes, en « mélangeant » la couche superficielle ou encore en activant des réactions chimiques (destruction et reformation de nombreuses liaisons Si-Si et Si-Cl dans la cascade collisionnelle). Il permet aussi de faciliter la désorption des produits de gravure, mais également des espèces inhibitrices qui limitent le nombre de site d'adsorption disponible pour les réactions de gravure (ces espèces dites « polymérisantes » ou « passivantes » sont souvent à l'origine de la formation d'un dépôt sur les surfaces exposées au plasma, cf chapitre 3). Au final, la vitesse de gravure peut être augmentée de plus d'un ordre de grandeur, mais uniquement dans la direction verticale (sur les surfaces soumises au bombardement ionique). C'est ce phénomène qui rend la gravure plasma directionnelle et donc particulièrement attractive pour la gravure anisotrope et sélective des matériaux.

Notons qu'en fonction des conditions de l'interaction plasma-surface (matériau à graver, gaz utilisés, conditions opératoires du plasma etc) l'importance des différents mécanismes présentés ci-dessus sera très variable et on ne peut donc pas définir un mécanisme global de gravure par plasma. Les modèles les plus couramment utilisés (gravure chimique assistée par les ions, pulvérisation chimique etc) sont décrits ailleurs [Lieberman-2005].

1.II. Physico-chimie des plasmas inductifs

La physico-chimie d'un plasma résulte d'un équilibre entre les processus de création et de perte des différentes espèces en phase gazeuse et sur les surfaces exposées au plasma (parois du réacteur et substrat).

1.II.1. Processus collisionnels en phase gazeuse

De nombreux phénomènes peuvent se produire lors d'une collision entre deux particules, comme par exemple l'ionisation d'une espèce neutre suite à une collision avec un électron. C'est ce processus qui permet d'entretenir le plasma.

D'une façon générale, une collision peut être élastique ou inélastique. Dans les deux cas, l'énergie totale et la quantité de mouvement de l'ensemble sont conservées. Si l'énergie interne des particules ne change pas lors de la collision, alors la somme des énergies cinétiques est conservée et la collision est élastique ; sinon elle est inélastique.

Collisions élastiques

L'énergie transférée entre une particule de masse M_1 et d'énergie (cinétique) E_1 et une particule cible de masse M_2 au repos s'obtient en écrivant la conservation de l'énergie (cinétique) et de la quantité de mouvement. On trouve alors que l'énergie moyenne T transférée à la particule cible est :

$$T = \frac{2.M_1.M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1 \quad \text{Eq. 1-1}$$

Par exemple, dans le cas d'une collision élastique entre un électron de masse m_e et une particule neutre de masse M (que l'on peut considérer au repos par rapport à la vitesse élevée de l'électron, voir tableau 1.1), l'énergie cédée par l'électron est très faible ($T/E_1 \sim 2.m_e/M \ll 1$). C'est pour cette raison que les espèces neutres et les électrons ne sont pas à l'équilibre thermodynamique (et parce que seuls les électrons les plus énergétiques subissent des collisions inélastiques).

Collisions électroniques inélastiques

Les collisions inélastiques entre un électron rapide et une espèce neutre sont un des facteurs principaux déterminant la chimie du plasma. C'est par ce type de collision que les électrons cèdent de l'énergie aux autres espèces du plasma (et peuvent par exemple chauffer le gaz). Les plus importantes sont :

- l'excitation électronique directe, comme par exemple, $e + Ar \rightarrow Ar^* + e$. Ce processus est généralement suivi d'une désexcitation radiative rapide ($Ar^* \rightarrow Ar + h\nu$), sauf si le niveau électronique excité est un niveau métastable (comme $Ar^*(^3P_2)$, voir chapitre 2.III.4). Dans le cas d'une molécule, la collision peut également provoquer une excitation vibrationnelle ou même rotationnelle (cas de N_2) directe.
- la dissociation : $e + Cl_2 \rightarrow 2 Cl + e$ par exemple, qui convertit une molécule assez peu réactive en radical très réactif, et qui peut également céder de l'énergie cinétique aux produits de dissociation ;
- l'ionisation : $e + Al \rightarrow Al^+ + 2e$ par exemple. Pour les molécules la dissociation et l'ionisation peuvent aussi se produire en une seule collision (ionisation dissociative) : $e + SiF_4 \rightarrow SiF_3^+ + F$ par exemple ;
- l'attachement électronique : $e + SF_6 \rightarrow SF_6^-$ par exemple. L'énergie acquise par la molécule dans un tel processus est souvent suffisante pour causer sa dissociation (attachement dissociatif) : $e + Cl_2 \rightarrow (Cl_2)^* \rightarrow Cl + Cl^-$.

Il existe de multiples autres processus électroniques inélastiques (comme la recombinaison dissociative, le détachement électronique etc) mais leurs importances dans les plasmas de gravure sont généralement négligeables face aux processus décrits ci-avant [Lieberman-2005].

Collisions inélastiques ion-neutre et neutre-neutre

Ces processus, souvent négligés en première approche, peuvent jouer un rôle important dans la physico-chimie des décharges inductives. Parmi ces nombreux processus, citons par exemple :

- l'échange de charge ($Al + Al^+ \rightarrow Al^+ + Al$, échange résonant dans ce cas) qui produit des neutres rapides et peut contribuer en particulier au chauffage du gaz ;
- l'échange d'excitation, comme par exemple $Ar + Ar^*(^3P_2) \rightarrow Ar^*(^3P_2) + Ar$ (*metastability exchange*, qui produit des métastables d'argon ayant une distribution de vitesse identique à celle des atomes d'argon dans l'état fondamental) ; ou encore $BCl_3 + Ar^*(^3P_2) \rightarrow BCl_3^* + Ar$ (*molecular quenching*, qui détruit les métastables d'argon). Ces collisions jouent un rôle important dans la technique de mesure de température du gaz par diode laser (chapitre 2.III.4).
- le réarrangement de liaison chimique ($BCl + Cl_2 \rightarrow BCl_2 + Cl$ par exemple). L'importance de ces collisions sur la physico-chimie des plasmas est délicate à évaluer mais elle pourrait être bien plus grande qu'on ne le soupçonne [Cunge-2008a].

Section efficace de collision et taux de réaction

Tous les processus collisionnels en phase gazeuse (élastiques ou non) sont caractérisés par une section efficace σ , qui permet de calculer la fréquence (ou le taux) de collision.

En écrivant le processus de collision sous la forme générale : « $A + B \rightarrow produits$ », on définit la vitesse de « réaction » v_r comme le nombre (ou la densité) de réactifs A (ou B) qui réagit/collisionne par unité de temps. Cette vitesse est aussi égale au nombre (ou à la densité) de produits créé par unité de temps, elle s'écrit en fonction des densités de réactifs n_A et n_B comme $v_r = K_{AB}.n_A.n_B$ où K_{AB} est la constante de réaction (unité : $\text{cm}^3.\text{s}^{-1} = 10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). Cette constante de réaction dépend de la section efficace du processus mais également de la (distribution de) vitesse relative des deux partenaires et elle est donc difficile à calculer d'une façon générale. On distingue donc différents types de collisions pour réaliser des approximations.

Pour les collisions impliquant un électron ($e + A \rightarrow produits$) on peut supposer que A est immobile, de sorte que l'on peut écrire la constante de réaction K comme la valeur moyenne du produit de la section efficace σ et de la vitesse de l'électron v_e : $K = \langle \sigma.v_e \rangle$, la section efficace pouvant dépendre de la vitesse (de l'énergie) de l'électron. En supposant que la fonction de distribution en énergie des électrons $f(E)$ est maxwellienne (voir tableau 1.1), on peut donc calculer la constante de réaction K connaissant la section efficace $\sigma(E)$:

$$K = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E). \sigma(E). dE \quad \text{Eq. 1-2}$$

La Fig. 1.3(a) montre l'allure générale de $\sigma(E)$ pour une collision inélastique d'excitation, d'ionisation ou de dissociation (il s'agit de la section efficace d'ionisation de l'aluminium [NIST-2008]) : elle est nulle jusqu'à une énergie seuil puis augmente rapidement jusqu'à un maximum. Ce sont donc les électrons les plus énergétiques qui participent aux collisions inélastiques, et les processus avec une faible énergie de seuil sont largement favorisés. Pour un processus donné, la constante de réaction K ne dépend donc que de la température électronique T_e (Fig. 1.3(b)). On trouve généralement ces constantes de réactions sous la forme $K = a.T_e^b.exp(-E_S / T_e)$ dans la littérature, où $b \sim 1/2$ et $E_S \sim$ énergie seuil. Le taux de réaction (noté k_r , unité : s^{-1}) défini par $k_r = K.n_e$ est souvent utilisé (il correspond à la fréquence de perte de l'espèce A par la réaction considérée puisque $v_r = k_r.n_A$).

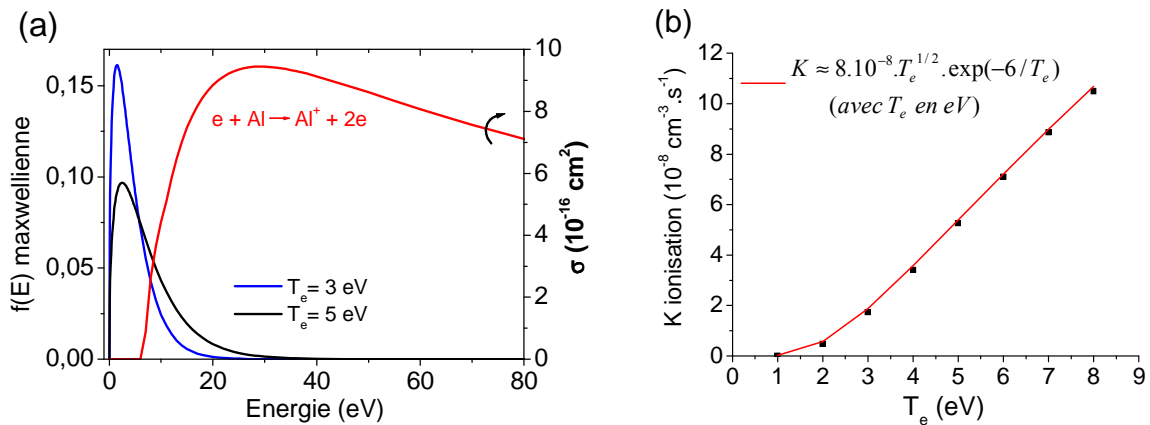


Fig. 1.3 : (a) Section efficace d'ionisation de Al et fonction de distribution en énergie des électrons (pour $T_e = 3$ et 5 eV) ; et (b) Constante de la réaction d'ionisation de Al en fonction de T_e .

Pour les collisions entre particules lourdes ($A + B \rightarrow \text{produits}$; ni A ni B n'étant un électron), on doit le plus souvent considérer la vitesse relative V entre les deux partenaires : $K_{AB} = \langle \sigma_{AB} \cdot V \rangle$, sachant que les sections efficaces sont généralement considérées indépendantes de la vitesse relative. En supposant de plus que A et B sont deux espèces (de masse M_A et M_B) en équilibre thermodynamique à la température T_g , la vitesse moyenne relative $\langle V \rangle$ s'écrit de façon similaire à la vitesse moyenne définie précédemment pour une distribution maxwellienne (tableau 1.1) mais en utilisant la masse réduite des deux particules [Lieberman-2005] :

$$\langle V \rangle = \sqrt{\frac{8kT_g}{\pi} \cdot \frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B}} \quad \text{Eq. 1-3}$$

Lorsque la valeur de la section efficace n'est pas connue, une estimation grossière peut être faite à partir de la section efficace géométrique calculée à partir de l'approximation des sphères dures (qui suppose que A et B sont des sphères de rayons r_A et r_B respectivement) : $\sigma_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2$.

Notons que si A et B sont une seule et même espèce, la constante de réaction est $K_{AA} = 1/2 \cdot \langle \sigma_{AA} \cdot V \rangle$.

Durée de vie d'une espèce en phase gazeuse

En effectuant un bilan de tous les processus de perte en phase gazeuse d'une espèce, il est possible d'estimer sa durée de vie en phase gazeuse. Considérons par exemple le cas d'un atome d'aluminium dans un plasma de Cl_2 (à 20 mTorr et 700 W RF). Les principaux processus de perte envisageables sont l'ionisation et l'échange de charge (qui vont former l'ion Al^+) et la réaction d'échange avec les molécules Cl_2 qui forme une molécule AlCl ($\text{Al} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{AlCl} + \text{Cl}$). En supposant une température électronique de 3 eV et une densité électronique de $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, on estime un taux de perte par ionisation d'environ 1000 s^{-1} (voir ci-avant). La constante de la réaction d'échange avec Cl_2 est estimée à $K_{ech} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Meeks-1998] ; on obtient le taux de perte de Al par cette réaction est multipliant K_{ech} par la

densité de Cl_2 . Nous verrons plus loin qu'une valeur inférieure de la densité de Cl_2 dans le plasma considéré est $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, ce qui donne un taux de perte des atomes d'Al d'au moins $10\,000 \text{ s}^{-1}$. Face à un tel taux, on peut négliger sans problème les réactions d'échanges de charge, et le taux de perte total k_{tot} des atomes d'aluminium en phase gazeuse est donc d'au moins $11\,000 \text{ s}^{-1}$. La durée de vie d'un atome d'aluminium dans un plasma de Cl_2 à 20 mTorr et 700 W RF est donc inférieure à 0,1 ms ($= 1 / k_{\text{tot}}$).

1.II.2. Réactions sur les surfaces

Réaction des espèces neutres

Une espèce neutre arrivant sur une surface exposée au plasma (parois du réacteur ou substrat) a une grande chance de simplement rebondir sur cette surface. Dans le cas contraire, elle est généralement tout d'abord physisorbée sur la surface, et elle peut diffuser librement. Au bout d'un certain temps, elle pourra quitter la surface (désorption) sans avoir réagi. Elle repart alors avec une distribution en énergie maxwellienne à la température des parois. La probabilité qu'une espèce incidente sur une surface en reparte sous la même forme (immédiatement ou après physisorption) est généralement notée $1-\beta$; β étant appelé « coefficient de collage » par abus de langage.

Lorsque l'espèce ne désorbe pas, elle peut alors éventuellement rencontrer une autre espèce physisorbée sur la surface et réagir avec celle-ci pour former un produit volatil qui retourne en phase gazeuse. Il s'agit du mécanisme de recombinaison de Langmuir-Hinshelwood. Dans le cas de la recombinaison homogène du chlore atomique par exemple, ce mécanisme s'écrit : $\text{Cl(s)} + \text{Cl(s)} \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$. Ce mécanisme est à distinguer du mécanisme de recombinaison de Eley-Rideal dans lequel une espèce de la phase gazeuse réagit directement avec une espèce adsorbée pour former un produit volatil ($\text{Cl(s)} + \text{Cl(g)} \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$ par exemple). Dans les deux cas, la probabilité de la réaction de recombinaison dépend fortement du matériau constituant la surface puisqu'elle implique un état lié à la surface. Par exemple dans un plasma de Cl_2 pur, la probabilité de recombinaison de Cl, c'est-à-dire en fait la nature chimique des parois du réacteur, a un rôle primordial sur la chimie du plasma (voir chapitre 5 et annexe D).

L'espèce physisorbée peut également devenir chimisorbée si elle rencontre un site d'adsorption de la surface (atome en surface ayant une liaison pendante). A la différence de la physisorption, la chimisorption peut donc saturer une surface (une seule monocouche adsorbée). Ce n'est que lorsqu'une espèce est chimisorbée qu'elle peut graver la surface. Pour reprendre l'exemple de la gravure du silicium en chlore, on a donc en fait un processus multi-étapes : $\text{Si} + \text{Cl(s)} \rightarrow \text{SiCl(s)}$; $\text{SiCl(s)} + \text{Cl(s)} \rightarrow \text{SiCl}_2(\text{s})$... $\text{SiCl}_3(\text{s}) + \text{Cl(s)} \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{s})$. Notons que les mêmes réactions peuvent se produire sur les parois du réacteur si une espèce SiCl_3 par exemple s'y adsorbe ($\text{SiCl}_3(\text{s}) + \text{Cl(s)} \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{s}) \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{g})$). Les parois du réacteur sont donc également des zones de production d'espèces. Nous montrerons au chapitre 5 que cette production par les parois du réacteur se fait à un taux si important pendant la gravure de silicium en plasma de Cl_2 que la composition du plasma est totalement différente d'une condition de parois à une autre.

Enfin, une espèce chimisorbée peut également être précurseur à la formation d'un dépôt.

Notons que tous ces mécanismes, dont la probabilité totale est donc β , sont activés thermiquement (voir par exemple [Kota-1998] pour les mécanismes de recombinaison du chlore atomique).

Réaction des ions

Les ions peuvent potentiellement suivre le même processus que les neutres sur une surface puisqu'ils se neutralisent en fait à son approche. La seule différence est qu'ils amènent avec eux une énergie cinétique très élevée ($\sim 10 - 100$ eV) grâce à laquelle d'autres mécanismes peuvent être induits, comme la pulvérisation (voir chapitre 6). L'énergie qu'ils apportent est dissipée dans les premières couches atomiques et sert par exemple à activer les phénomènes mentionnés ci-dessus (comme la désorption), mais aussi à casser des liaisons chimiques et ainsi créer des liaisons pendantes.

Il est probable que les ions contribuent de façon importante à la formation de dépôts sur les surfaces exposées au plasma puisque contrairement aux espèces neutres, ils peuvent toujours réagir chimiquement en surface (ou « sous » la surface) même si celle-ci est saturée.

1.II.3. Transport vers les surfaces

Dans la gamme de pression typique pour un ICP (1-100 mTorr), le transport des espèces du plasma vers les parois du réacteur se fait par diffusion puisque la pression est trop basse pour que la convection joue un rôle, et trop haute pour être en régime de vol libre. Nous verrons au chapitre 6 que ce dernier point doit tout de même être nuancé lorsque le libre parcours moyen d'une espèce neutre ($\sim (n_g \sigma)^{-1}$ avec σ la section efficace de collision élastique) est supérieur à la dimension caractéristique du réacteur.

Nous ne discuterons pas ici du transport par diffusion ambipolaire des ions, mais seulement de la diffusion des espèces neutres. La diffusion obéit à la loi de Fick et le flux orienté Γ d'une espèce suivant une coordonnée x du réacteur est proportionnel au gradient de la densité de l'espèce n suivant cet axe : $\Gamma = -D \frac{dn}{dx}$, D étant le coefficient de diffusion de l'espèce dans le plasma (D en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Ce coefficient est inversement proportionnel à la pression et est de l'ordre de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 10 mTorr. Le temps caractéristique de diffusion τ_{diff} d'une espèce vers les parois du réacteur vaut $\tau_{diff} = \Lambda^2 / D$, avec Λ la dimension effective du réacteur. Dans le cas d'un réacteur cylindrique de rayon R et de hauteur L , cette dimension s'obtient par [Lieberman-2005] :

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2.405}{R}\right)^2. \quad \text{Eq. 1-4}$$

$\Lambda \sim 5$ cm pour les réacteurs utilisés dans cette étude.

A basse pression, la diffusion est très rapide et si les pertes sur les parois sont faibles, on peut supposer que le profil de densité de l'espèce sera uniforme dans le réacteur. Dans ces conditions, le flux de neutre incident sur les parois du réacteur Γ_{inc} est égal au flux aléatoire défini plus haut : $\Gamma_{inc} = 1/4 \cdot n \cdot \bar{v}$.

Toutefois, nous venons de voir qu'une espèce neutre arrivant sur les parois du réacteur avait une probabilité β ($0 < \beta < 1$) d'y être perdue (c'est-à-dire de rester sur les parois, ou d'en repartir sous une autre forme). Par conséquent, son profil de densité dans le réacteur n'est pas plat (d'autant plus qu'il existe généralement aussi un gradient de température dans le réacteur [Abada-2002, Cunge-2008b]). On montre alors que le flux net d'espèce perdu sur les parois du réacteur (flux incident – flux « réfléchi ») s'écrit : $\Gamma_{net} = 1/4 \cdot n_{surface} \cdot \bar{v} \cdot (2\beta / (2 - \beta))$, où $n_{surface}$ est la densité de l'espèce proche de la surface.

Chantry [Chantry-1987] a montré qu'il était possible de définir un taux de perte k_{parois} (en s^{-1}) d'une espèce sur les parois du réacteur à partir de la dimension caractéristique du réacteur et du coefficient de collage β de l'espèce :

$$\frac{1}{k_{parois}} = \frac{\Lambda^2}{D} + \frac{V}{S} \frac{2(2 - \beta)}{\beta \cdot \bar{v}} \quad \text{Eq. 1-5}$$

avec V/S le rapport du volume sur la surface des parois du réacteur.

L'inverse de k_{parois} correspond au temps caractéristique de perte d'une espèce sur les parois du réacteur, y compris lorsque ces pertes ne sont pas limitées par la diffusion (c'est-à-dire lorsque le coefficient de collage est faible).

Notons pour comparaison le temps de résidence τ_{pomp} des espèces dans le réacteur :

$$\tau_{pomp} = \frac{P(\text{mTorr}) \times V(\text{L})}{12.6 \times Q(\text{sccm})} \quad \text{Eq. 1-6}$$

où P est la pression en mTorr dans le réacteur, V le volume du réacteur en litre et Q le débit de gaz en sccm ($1 \text{ sccm} = 12,6 \cdot 10^{-3} \text{ Torr.L.s}^{-1}$). Dans les conditions typiques de ce travail ($Q \sim 100 \text{ sccm}$, $P \sim 10 \text{ mTorr}$), la fréquence de perte par pompage ($\sim 10 \text{ s}^{-1}$) est le plus souvent négligeable par rapport au taux de perte sur les parois du réacteur ($> 100 \text{ s}^{-1}$). Même à basse pression et à fort débit de gaz, le taux de perte par pompage ne dépasse pas 100 s^{-1} pour les réacteurs utilisés ($V \sim 20 \text{ L}$).

1.III. Reproductibilité des procédés plasma

Nous venons de voir que les espèces du plasma (provenant de la gravure du substrat ou du gaz injecté) diffusent et interagissent inévitablement avec les parois du réacteur avant d'être pompées hors du réacteur. Nous allons voir en détail dans le chapitre 3 qu'une des conséquences de cette interaction est la formation quasi-systématique d'un dépôt sur les parois du réacteur pendant les procédés de gravure par plasma dans un réacteur à couplage inductif. Par conséquent, l'état de surface des parois du réacteur évolue dans le temps, modifiant ainsi la physico-chimie du plasma (par exemple par l'intermédiaire des coefficients de recombinaison des espèces, plus de détails dans le chapitre 5). Dans ces conditions, la reproductibilité des procédés de gravure plasma d'un substrat au suivant ne peut être garantie.

1.III.1. Les procédés de gravure par plasma en microélectronique

Dans l'industrie, les procédés de gravure par plasma les plus exigeants en terme de reproductibilité concernent certainement les étapes de fabrication des transistors en microélectronique. Les transistors sont les unités de base des circuits intégrés et la taille de ces composants contrôle au final les performances du circuit intégré. Pour les applications les plus exigeantes, il est ainsi nécessaire de transférer par gravure plasma des motifs d'une dimension d'une dizaine de nanomètres de façon parfaitement anisotrope et sélective par rapport à des couches minces de quelques nanomètres pour fabriquer ce qu'on appelle la « grille » du transistor (Fig. 1.4). Les mêmes problèmes se posent pour la fabrication des interconnexions entre les transistors. Dans ces conditions, le développement des procédés de gravure permettant d'obtenir le même profil de gravure (la même forme) pour tous les transistors présents sur un substrat de 200 ou 300 mm de diamètre devient délicat ; mais surtout la reproductibilité des procédés plasma d'un substrat à un autre devient un problème critique. Ce problème n'a d'ailleurs pas de solution connue pour les prochaines générations de circuit intégré pour lesquelles la dimension des transistors devra être contrôlée au nanomètre près d'un substrat à l'autre [ITRS-2007].

Jusqu'à présent, la fabrication de la grille d'un transistor consistait uniquement en la gravure d'une couche de silicium (Fig. 1.4(a)) ; le masque de gravure et l'oxyde de grille SiO_2 étant ensuite retirés dans une solution chimique. Pour obtenir une reproductibilité satisfaisante, il suffisait alors (avant de graver les substrats) de graver des plaques de silicium vierges avec le même plasma que celui utilisé pour fabriquer la grille de façon à ce que les parois du réacteur soient recouvertes du même dépôt que celui déposé par le procédé de fabrication de la grille (par exemple un dépôt de type SiOCl_x). De cette façon, la nature chimique des parois du réacteur n'évoluait pas d'un substrat à l'autre. D'un autre côté, l'accumulation progressive du dépôt à chaque substrat gravé pouvait tout de même conduire à de légères dérives de procédés puisque les conditions de parois ne restaient pas rigoureusement identiques. En particulier, le couplage de la puissance RF entre l'antenne et le plasma pouvait évoluer et ainsi modifier la fonction de distribution en énergie des électrons [Sobolewski-2005]. Mais le principal inconvénient de cette stratégie dite « de conditionnement » du réacteur résidait dans le fait que lorsque le dépôt sur les parois devenait trop épais, il finissait par céder sous l'effet des contraintes thermomécaniques subies et se décollait des parois. Les particules ainsi créées tombaient alors sur le substrat, obligeant donc sa mise au rebut (les particules étant bien plus grosses que les dimensions des motifs gravés). Il était alors nécessaire d'ouvrir le réacteur pour lui faire subir un nettoyage par une solution chimique. Le réacteur devait donc ensuite être reconditionné en gravant de nombreuses plaques de silicium jusqu'à atteindre un nouvel état de surface des parois « pseudo-stationnaire ». La dérive des caractéristiques de gravure des premières plaques gravées après un nettoyage du réacteur est appelé « effet de première plaque » (*first wafer effect*, [Klimecky-2003]). La durée moyenne entre deux nettoyages chimique par voie liquide du réacteur, appelée MTBC (*mean time between reactor wet clean*), est un paramètre important pour les industriels de la microélectronique.

A l'heure actuelle, les performances des transistors à base de Si et SiO_2 arrivent aux limites physiques de ces matériaux. En effet, à mesure que la largeur des grilles est réduite pour diminuer le temps de commutation du transistor, l'épaisseur de l'oxyde de grille SiO_2 doit également être réduite et elle est maintenant si fine (~ 1 nm) que la couche de SiO_2 ne se

comporte plus comme un isolant (passage d'électrons par effet tunnel). Il est donc nécessaire d'introduire un nouveau matériau d'oxyde de grille ayant une permittivité électrique plus importante (ce qui permettrait d'en augmenter l'épaisseur pour la même capacité qu'avec du SiO_2). Les matériaux les plus prometteurs semblent être les oxydes à base d'hafnium (HfO_2). De même, le silicium qui constitue la grille, c'est-à-dire l'électrode du transistor, présente des faiblesses pour ces dimensions : une zone de charge d'espace se comportant comme un isolant est créée en bas de la grille, et si le dopage du silicium est augmenté pour pallier à cet effet, des problèmes liés à la diffusion du bore (dopant du Si) apparaissent. La solution consiste donc à utiliser un véritable métal comme l'électrode de grille du transistor. En fait, il suffit d'insérer une couche mince (~ 10 nm) de métal entre l'oxyde et le silicium. Les nouveaux matériaux (métal et oxyde) qui seront introduits dans les empilements de grille ne sont pas encore vraiment sélectionnés mais il est probable qu'ils devront être gravés par plasma (Fig. 1.4(b)). Par conséquent, le nombre d'étapes pour fabriquer la grille augmente [LeGouil-2006] et le même réacteur est exposé à la gravure de plusieurs matériaux, gravé par des plasmas vraisemblablement différents. Dans ces conditions, il n'est plus possible d'utiliser la stratégie de conditionnement décrite ci-dessus pour que les procédés de gravure soient reproductibles.

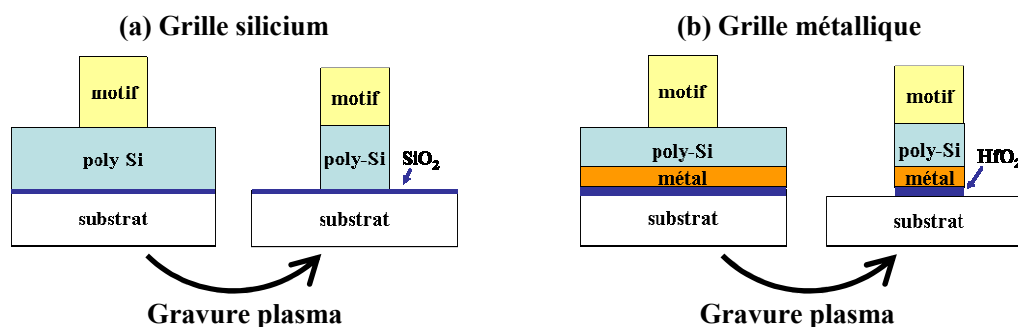


Fig. 1.4 : Schéma d'un empilement de grille Si / SiO_2 (a) ; et de grille métallique Si / métal / HfO_2 (b).

La stratégie utilisée dans l'industrie pour obtenir une reproductibilité acceptable consiste alors à nettoyer les parois du réacteur par un plasma approprié entre chaque substrat gravé [Richardson-2002, Ullal-2002a]. Elle nécessite donc de connaître la nature chimique des dépôts formés sur les parois du réacteur afin de pouvoir les nettoyer efficacement. Cette stratégie est utilisée à l'heure actuelle pour la fabrication des grilles silicium (les transistors à grilles métalliques ne sont pas encore commercialisés, ou alors l'empilement n'est pas gravé par plasma [Scansen-2007]). La gravure des grilles en silicium est généralement effectuée par plasma de $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ et ces procédés de gravure sont connus pour former des dépôts de type SiOCl_x sur les parois du réacteur [Ullal-2002b, Kogelschatz-2004a, Joubert-2004]. Il a été montré que ces dépôts pouvaient être retirés des parois par un plasma de nettoyage en SF_6/O_2 [Cunge-2005a, Ullal-2002a]. Cette stratégie de nettoyage du réacteur entre chaque substrat gravé améliore la reproductibilité des procédés plasma d'un substrat à l'autre mais des dérives de procédés ont tout de même été signalées [Ullal-2003], ainsi que l'apparition de particules métalliques sur les substrats [Singh-2003]. Ces deux problèmes semblent être corrélés à la formation de matériau AlF_x sur certaines parties du réacteur (rappelons que le matériau de construction traditionnel des réacteurs de gravure est l' Al_2O_3).

Pour pallier à ce problème et afin d'améliorer encore le contrôle de l'état des parois du réacteur, Singh *et al* [Singh-2007] ont proposé récemment une nouvelle stratégie qui combine

les deux précédentes (conditionnement et nettoyage) : elle consiste à nettoyer les parois du réacteur entre chaque substrat gravé puis à déposer une fine couche de type SiOCl_x sur les parois du réacteur (par plasma de SiCl_4/O_2) avant de graver le substrat. De cette façon, la gravure du substrat débute toujours dans des conditions de parois reproductibles.

1.III.2. Contributions du présent travail

La reproductibilité des procédés de gravure par plasma est un problème majeur intimement lié aux interactions entre les parois du réacteur et le plasma et qui reste encore assez mal compris. La quasi-totalité des études expérimentales sur les interactions plasma-parois sont en fait des études de la phase gazeuse à partir desquelles sont échafaudés des mécanismes d'interactions probables, et rarement des études sur les parois elles-mêmes. Ceci s'explique bien sûr par la difficulté technique qui existe pour étudier les phénomènes se déroulant sur les parois du réacteur.

A l'heure actuelle, il n'y a réellement que la technique développée par Godfrey *et al* [Godfrey-2001] pour réaliser de telles études. Elle consiste en une mesure du spectre d'absorption infrarouge (vibrationnel) des dépôts formés sur les parois du réacteur. Un cristal spécifique (transparent dans l'infrarouge) est placé face au plasma dans une paroi du réacteur. Un faisceau infrarouge est injecté dans le cristal de façon à y subir de multiples réflexions totales et ainsi sonder les liaisons chimiques présentes dans la couche déposée sur le cristal côté plasma. Le faisceau en sortie de cristal est injecté dans un spectromètre à transformée de Fourier pour reconstituer le spectre d'absorption vibrationnel. Cette technique puissante a en particulier permis de montrer qu'un dépôt SiOCl_x se formait sur les parois du réacteur pendant la gravure de silicium en plasma de Cl_2/O_2 [Ullal-2002b], et que ce dépôt pouvait être retiré par un plasma à base de SF_6 [Ullal-2002a]. Par contre, cette technique est assez spécifique, dans le sens où un dépôt *a priori* inconnu serait probablement assez difficile à identifier (et elle nécessite bien sûr un cristal résistant aux plasmas). Elle n'a d'ailleurs été utilisée jusqu'à présent que pour détecter les groupements SiO , SiCl , SiF et CF [Ullal-2002c].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé et utilisé une technique permettant d'analyser de façon quasi *in-situ* l'état de surface des parois du réacteur par spectroscopie de photoélectrons X. Nous présentons donc une étude où à la fois la phase gazeuse et les parois du réacteur ont été analysées. Le chapitre 2 décrit ces différents diagnostics.

Le chapitre 3 est consacré à l'analyse des dépôts formés sur les parois du réacteur pendant la gravure de divers matériaux (en particulier des métaux) avec différents plasmas. Ces analyses nous permettront de proposer un mécanisme simple de formation des dépôts sur les parois du réacteur (ainsi que de développer des plasmas de nettoyages appropriés pour retirer efficacement ces dépôts).

Le chapitre 4 est consacré au problème de l' AlF_x évoqué ci-dessus et qui représente en fait une sérieuse limitation à la reproductibilité des procédés plasma dans des réacteurs avec des parois en Al_2O_3 . Nous verrons qu'il est dû au bombardement des parois du réacteur par des ions énergétiques et proposerons diverses solutions pour y remédier.

Dans le chapitre 5 nous introduisons une nouvelle stratégie de conditionnement des parois du réacteur permettant d'améliorer la reproductibilité des procédés. Nous analyserons en particulier l'impact de la nature chimique des parois du réacteur sur la physico-chimie des plasmas de Cl_2 . Nous verrons que les parois du réacteur contrôlent la composition chimique

du plasma pas seulement par l'intermédiaire des réactions de recombinaison, mais aussi grandement par des phénomènes de recyclage.

Enfin dans le chapitre 6, nous présentons une étude expérimentale d'un des mécanismes de base d'interaction plasma-surface, la pulvérisation.

Chapitre 2. Techniques de diagnostic pour l'étude des interactions plasma-parois des réacteurs

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques de diagnostic mises en œuvre pour étudier les interactions entre les plasmas et les parois du réacteur, et en particulier la technique dite de l'« échantillon flottant ». Cette technique, dont j'ai participé au développement au laboratoire, permet une analyse quasi *in-situ* de l'état de surface des parois du réacteur, et elle a été utilisée de façon intensive dans ce travail de thèse pour obtenir des informations précieuses sur l'impact des plasmas sur les parois des réacteurs. Bien entendu, si un plasma modifie la surface des parois du réacteur, celle-ci modifie à son tour les caractéristiques du plasma. Par conséquent nous n'avons pu nous faire une idée précise du rôle essentiel que jouent les parois sur le plasma qu'en couplant les analyses des parois du réacteur à des analyses de la phase gazeuse du plasma. Toutes ces techniques de diagnostics, ainsi que les réacteurs de gravure utilisés, sont présentées ci-après.

2.1. Les réacteurs de gravure

Les études présentées dans ce manuscrit ont toutes été réalisées dans des réacteurs industriels de gravure plasma installés dans les salles blanches du CEA-LETI à Grenoble. Nous avons utilisé trois différents réacteurs haute densité à couplage inductif qui présentent chacun des spécificités soit en termes de construction même du réacteur (matériau de fabrication ou couplage de la puissance), soit vis-à-vis des diagnostics qui peuvent y être installés.

2.1.1. Le réacteur DPS

Le réacteur ci-après dénommé "DPS" est un réacteur de la société Applied Materials (DPS Centura 5200) acceptant des substrats de 200 mm de diamètre, introduits dans le réacteur par l'intermédiaire d'un sas de chargement et d'une chambre de transfert robotisée

(dans laquelle règne un vide primaire de l'ordre de quelques mTorr). Le réacteur de forme cylindrique (35 cm de diamètre et environ 25 cm de hauteur) est surmonté d'un dôme en céramique autour duquel s'enroule une antenne en 3 dimensions (non planaire), comme schématisé sur la Fig. 2.1.

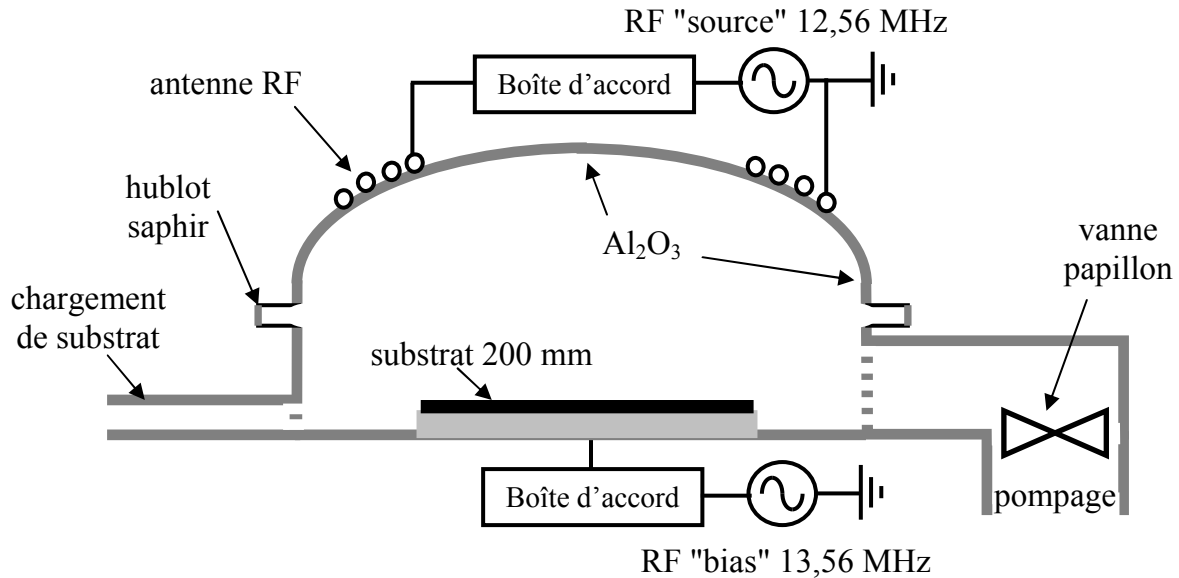


Fig. 2.1 : Schéma du réacteur de gravure DPS.

Les gaz (Cl_2 , HBr , O_2 , BCl_3 , CF_4 , SF_6 , Ar , CH_2F_2) sont injectés dans le réacteur par 4 trous disposés de façon symétrique, et pompés par une pompe turbomoléculaire (2000 L/s) associée à une pompe primaire. Des pressions de l'ordre du mTorr (2-120 mTorr) peuvent ainsi être atteintes même avec des débits de gaz élevés (jusqu'à 200 sccm). La pression dans le réacteur est contrôlée en ajustant la vitesse de pompage à l'aide d'une vanne papillon située entre le réacteur et le groupe de pompage. Un générateur RF connecté à l'antenne par l'intermédiaire d'une boîte d'accord automatique délivre une puissance de 200 à 1500 W à 12,56 MHz pour créer et maintenir le plasma dans l'enceinte par couplage inductif (cf chapitre 1.1.1). Cette puissance est absorbée par les électrons et en contrôle donc la densité ($10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) ; dans la suite du manuscrit, nous appellerons « puissance source » la puissance délivrée par ce générateur.

Un deuxième générateur RF (à 13,56 MHz) est connecté à une électrode couverte d'une couche d'isolant (polyimide) par l'intermédiaire d'une autre boîte d'accord (Fig. 2.1). Les substrats de 200 mm placés sur cet isolant s'autopolarisent donc négativement quand le générateur délivre de la puissance (entre 0 et 250 W), contrôlant ainsi l'énergie des ions bombardant le substrat (10 – 300 eV). Par abus de langage, nous appellerons « puissance bias » la puissance RF délivrée par ce générateur. La température du porte-substrat en cours de procédé est maintenue à 50 °C par circulation de liquide thermostaté, et le contact thermique entre le substrat et le porte-substrat est assuré par conduction à travers un film d'hélium à 8 Torr. Cette haute pression (comparée aux quelques mTorr du plasma) implique nécessairement un dispositif de maintien du substrat. On superpose donc sur l'électrode inférieure une tension continue de 1800 V (grande par rapport à la modulation RF) pour maintenir le substrat par clamping électrostatique (porte-substrat électrostatique monopolaire).

Les parois du réacteur en aluminium anodisé (Al_2O_3) sont maintenues à une température de 80°C par circulation de liquide thermostaté. Le dôme en alumine frittée (Al_2O_3) est chauffé par des lampes infrarouges, et refroidit par air durant les procédés plasma, de façon à assurer une température constante de 60°C .

Ce réacteur est connecté par une chambre de transfert robotisée sous vide à un analyseur XPS et nous l'avons donc utilisé pour toutes les expériences avec échantillon flottant (voir ci-après). Nous avons également installé face à face dans les parois du réacteur, à 10 cm au-dessus du porte-substrat, deux tubes à fort facteur d'aspect (5 cm de long et 1 cm de diamètre) avec des hublots en saphir aux extrémités pour effectuer des mesures par spectroscopie d'absorption (Fig. 2.1).

2.1.2. Le réacteur LAM

Le réacteur dénommé "LAM" est un réacteur de gravure plasma de Lam Research Corporation (LAM TCP 9400, pour des substrats de 200 mm de diamètre), similaire au réacteur DPS dans son fonctionnement. Il est décrit en détails par Ullal *et al* [Ullal-2002d]. La principale différence entre les deux réacteurs réside dans le fait que la forme de la LAM est plus proche d'un cylindre (38 cm de diamètre, 14 cm de hauteur) avec des parois en aluminium anodisé, et un toit plat *en quartz* (SiO_2). Le plasma est excité à 13,56 MHz par une antenne planaire. En adaptant, entre autre, la puissance injectée au volume du réacteur (16 L pour la LAM contre 25 L pour la DPS), il nous a été possible d'obtenir des plasmas aux caractéristiques similaires dans les deux réacteurs, et ainsi d'effectuer des analyses complémentaires.

Ce réacteur peut être équipé soit (cf chapitre 2.III):

- d'un spectromètre de masse et d'une sonde de flux ionique,
- de tables optiques et de deux tubes face à face (de 10 cm de long et 2 cm de diamètre) avec hublots en saphir aux extrémités pour des expériences de spectroscopie optique, en particulier de spectroscopie laser. La ligne de visée des tubes passe juste au dessus du substrat.

2.1.3. Le réacteur DPS II

La particularité qui nous a fait nous intéresser dans le cadre de cette thèse à ce réacteur Applied Materials acceptant des substrats de 300 mm de diamètre est son antenne « anti-pulvérisation » (*anti sputtering coil*, [Chowdhury-2005]). Avec cette nouvelle configuration, le point chaud de l'antenne (qui est connecté à la sortie haute-tension du générateur RF) est éloigné du toit du réacteur de quelques centimètres, et la partie de l'antenne en contact avec le toit est connectée à la masse, ceci afin de réduire le couplage capacitif de l'antenne au plasma. Cette antenne repose sur un toit plan en alumine frittée, au sommet d'un cylindre aux parois en aluminium anodisé. Ce réacteur est également connecté par une chambre de transfert robotisée sous vide à un analyseur XPS.

2.II. Les diagnostics des surfaces et parois du réacteur

2.II.1. La spectroscopie de photoélectron X

La spectroscopie de photoélectron X, ou XPS (pour *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), est une puissante technique d'analyse semi-quantitative de surface (~ 10 nm de profondeur). De plus, sa capacité à discriminer les différents environnements chimiques d'un élément la rend particulièrement bien adaptée à l'étude des interactions plasma-matériaux.

Principe de base

La technique XPS est basée sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire l'éjection d'électron d'un atome par l'absorption de photon. Dans la gamme d'énergie correspondant aux rayons X « mous » (~ keV), il s'agit du principal processus d'interaction rayonnement-matière et les électrons photoémis (ou photoélectrons) proviennent principalement des niveaux de cœur de l'atome irradié. La formule d'Einstein relie l'énergie cinétique E_c du photoélectron à la fréquence ν de l'onde électromagnétique : $E_c = h\nu - W$, avec W le travail de sortie de l'électron, c'est-à-dire l'énergie de liaison de l'électron à l'atome (et h la constante de Planck). Le principe de l'analyse XPS consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis suite à l'irradiation d'un matériau par des photons X d'énergie connue, et ainsi à déterminer leur travail de sortie, qui est caractéristique d'un élément (les niveaux énergétiques de cœur étant toujours quantifiés dans un solide).

Les sources de rayons X typiquement utilisées en XPS émettent des photons autour de 1,5 keV qui pénètrent dans le solide sur plusieurs microns (Fig. 2.2). Des photoélectrons (donc d'énergie < 1,5 keV) sont émis dans toutes les directions par les atomes du matériau étudié mais ils y subissent des collisions inélastiques. Par conséquent, seul un faible pourcentage des photoélectrons émis par les atomes en surface de l'échantillon s'échappe et peut alors être détectée. On peut écrire la probabilité P qu'un photoélectron émis à une profondeur z sous la surface quitte le solide dans une direction θ par rapport à la normale en définissant le libre parcours moyen λ du photoélectron [Duc-1998a]:

$$P \propto \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) \quad \text{Eq. 2-1}$$

Par conséquent, on admet généralement que la profondeur maximale sondée en XPS correspond à $3\lambda \cos \theta$ (95 % du signal). Toutefois, il faut bien réaliser qu'avec un angle de détection à 45° par exemple, les 3/4 du signal proviennent d'une profondeur équivalente à un seul libre parcours moyen. Le libre parcours moyen d'un photoélectron dépend de son énergie ainsi que du matériau étudié mais est typiquement de l'ordre de grandeur du nm (inférieur à 10 nm), d'où la sensibilité de surface de la technique XPS.

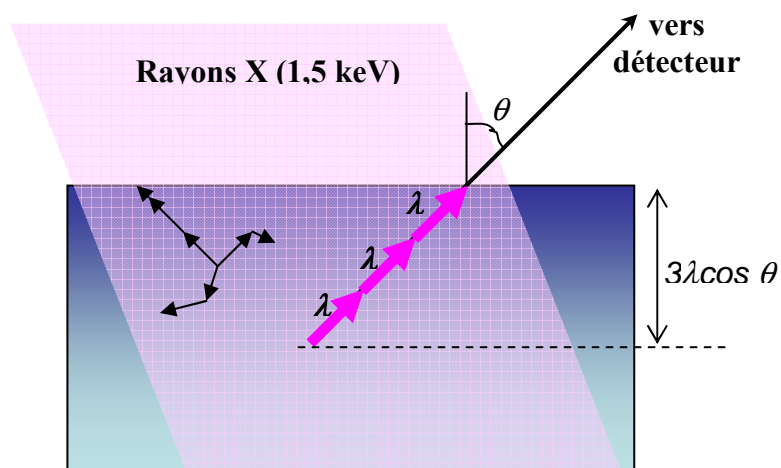


Fig. 2.2 : Libre parcours moyen λ des photoélectrons et profondeur maximale analysée en XPS. Les flèches représentent la trajectoire des photoélectrons dans le matériau.

Dispositif expérimental

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un analyseur XPS (Escalab 200i de Fisons/VG Scientific, modifié et décrit en détails par Bell *et al* [Bell-1996]) connecté par une chambre de transfert robotisée sous vide au réacteur de gravure DPS. Les plaques gravées peuvent donc être analysées sans remise à l'air (quasi *in-situ*) et donc sans modification des couches réactives. Le dispositif expérimental est montré sur la Fig. 2.3. Il est constitué de deux sources de rayons X, d'un système de moteurs pas à pas pour déplacer les plaques de 200 mm, d'un analyseur hémisphérique d'électrons et d'un détecteur ; le tout sous ultravide ($\sim 10^{-10}$ Torr) dans une chambre avec blindage électromagnétique (nécessaire pour l'optique électrostatique du système de détection des électrons).

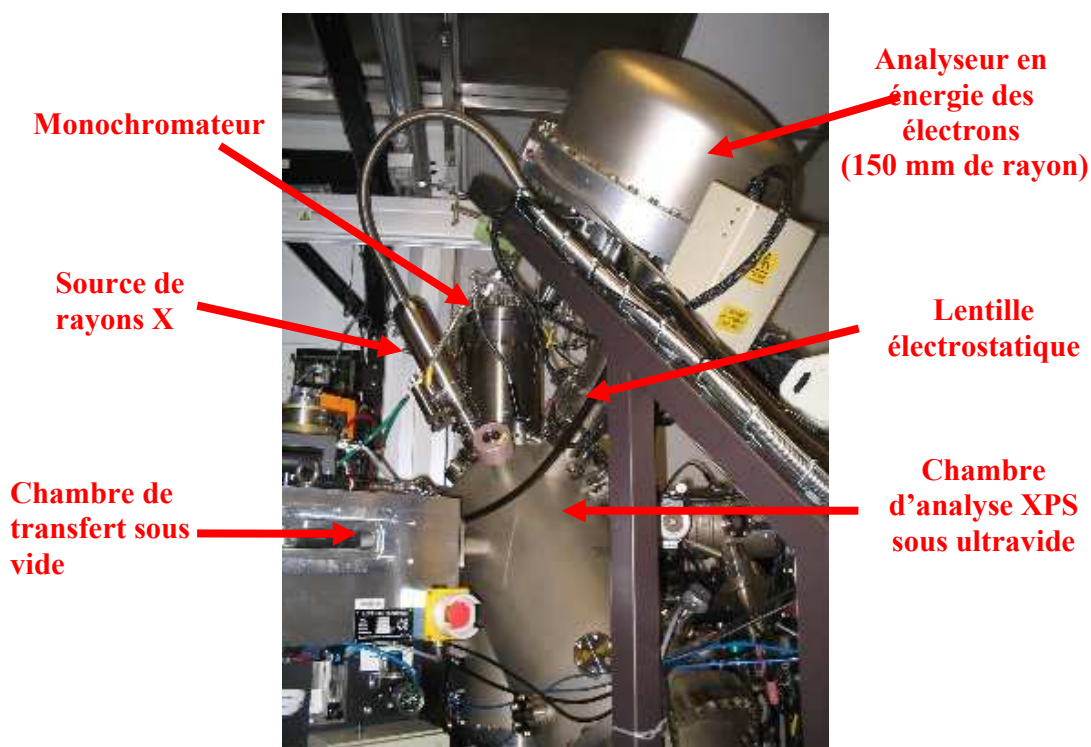


Fig. 2.3 : L'analyseur XPS de plaques de 200 mm (le détecteur de photoélectrons n'est pas visible).

L'émission de rayons X est produite par le bombardement d'une anode métallique par des électrons suffisamment énergétiques (10-15 keV) pour arracher par collisions des électrons des couches profondes du métal (Al ou Mg). L'atome émet un photon X lorsqu'un électron d'une couche externe comble la lacune créée. La raie principale $K\alpha_1$ de la source Mg a une énergie de 1253,6 eV mais son spectre d'émission est composé d'une multitude de raies moins intenses et plus énergétiques ($K\alpha_i$, $K\beta$) sur un fond continu de rayonnement de freinage. La seconde source X est une source Al $K\alpha$ (1486,6 eV), dont le faisceau est rendu monochromatique (et focalisé) par diffraction de Bragg sur des cristaux courbes (monochromateur sur la Fig. 2.3).

Les électrons émis par l'échantillon sont analysés en énergie par un analyseur hémisphérique (angle de 45° entre l'entrée de l'analyseur et la surface). Ce type d'analyseur ne dirige vers sa fente de sortie (derrière laquelle est placée un détecteur compteur d'électrons de type *channeltron*) que les électrons correspondant à une énergie de passage E_p ($\pm \Delta E$) donnée. Puisque la résolution ΔE est proportionnelle à E_p , on ne reconstitue pas un spectre XPS en balayant l'énergie de passage mais plutôt en balayant le potentiel retardateur d'une lentille électrostatique placée en amont de l'analyseur, de façon à enregistrer des spectres XPS à énergie de passage constante (fixée à 20 eV).

Interprétation des spectres

La Fig. 2.4 montre le spectre XPS enregistré avec la source non-monochromatique Mg d'un échantillon d' Al_2O_3 . Afin d'en interpréter les différentes contributions, il faut examiner les différents phénomènes se déroulant durant l'analyse XPS.

Nous avons déjà mentionné que l'effet principal de l'irradiation X du matériau était l'effet photoélectrique qui crée donc un atome (/ion) dans un état excité en lui arrachant un électron. Il existe en fait dans la plupart des cas (composés avec des électrons non appariés) deux états finaux possibles ayant des résultantes de spin différentes et les pics photoélectriques apparaissent donc sous forme de doublets (appelés multiplets de spin). Notons qu'en fonction de la résolution énergétique du système d'analyse, ces doublets ne sont pas forcément résolus (c'est le cas du doublet Al $2p$ avec notre XPS par exemple). Quoi qu'il en soit, l'état final excité se désexcite en transférant un électron d'un niveau supérieur à la place libre créée. L'énergie ainsi libérée donne lieu à différents processus [Duc-1998b] :

- émission de photon X par fluorescence ;
- apparition de pics Auger lorsque l'énergie est cédée à un autre électron des niveaux profonds (alors appelé électron Auger, et identifié par les 3 couches mises en jeu pour son émission, KLL ou LMM par exemple), qui peut ainsi être éventuellement détecté.

Les photoélectrons émis peuvent subir des collisions inélastiques avec les couches électroniques externes des atomes durant leur transport dans le solide, contribuant ainsi au fond continu du spectre (cf Fig. 2.4) ; mais aussi avec les électrons libres et ainsi exciter des plasmons de surface et de volume, ce qui provoque l'apparition de pics de pertes d'énergie associés au pic photoélectrique principal. Ces pics de pertes correspondent à des énergies plus faibles que l'énergie cinétique des photoélectrons du pic principal et apparaissent donc du côté des plus grandes énergies de liaison. En effet, on représente souvent un spectre XPS avec l'énergie de liaison en abscisse (c'est-à-dire en fait « $1253,6 \text{ eV} - E_c$ » pour une source Mg ou

« $1486,6 \text{ eV} - E_c$ » pour une source Al, avec E_c est l'énergie cinétique des électrons détectés en eV).

Notons qu'avec les sources de rayons X non monochromatiques, l'effet photoélectrique est également produit par les raies satellites ($K\alpha_i$, $K\beta$) de la source, de sorte que chaque pic photoélectrique est accompagné de ses pics satellites (ou fantômes) à des énergies cinétiques supérieures (puisque les raies satellites de la source sont plus énergétiques). Ces pics apparaissent donc à des énergies de liaison inférieures sur un spectre XPS (voir Fig. 2.4).

La raie satellite la plus intense de la source Mg se situe à une dizaine d'eV de la raie principale à 1253,6 eV, ce qui correspond malencontreusement typiquement à l'écart en énergie entre les deux composantes des multiplets de spin $4d$ des métaux de transition (W, Ta...). Les satellites du doublet Cl $2p$ tombe également au même endroit que le pic B $1s$ par exemple. Nous avons donc dû mesurer précisément l'intensité et la position des pics satellites de la source Mg dans nos conditions de fonctionnement afin de pouvoir soustraire correctement leurs contributions. Nos mesures faites grâce au pic O $1s$ d'un échantillon de quartz montre que les deux principales raies satellites à considérer sont la raie $K\alpha_3$ à 1262 eV (dont l'intensité vaut 7,9 % de celle de la raie $K\alpha_1$) et la raie $K\alpha_4$ à 1263,7 eV (5,6 % de la raie principale).

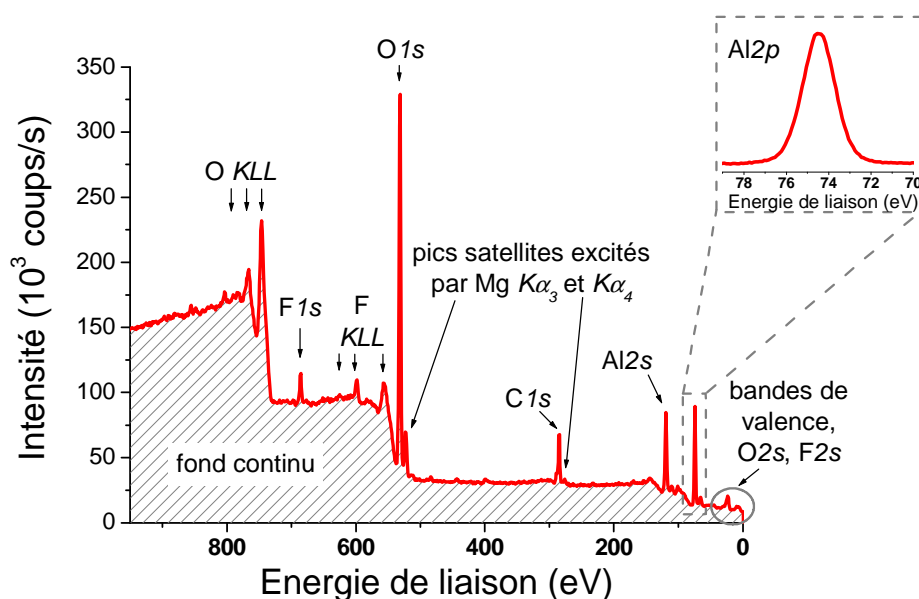


Fig. 2.4 : Spectre XPS d'un échantillon d' Al_2O_3 analysé avec la source Mg $K\alpha$ non monochromatique.

Les « véritables » pics photoélectriques sont identifiables, et identifiés, par leur énergie de liaison. Celle-ci correspond en effet à la différence entre l'énergie de l'état final ionisé et celle de l'état initial, elle est donc caractéristique d'un élément et tabulée [Moulder-1992]. Notons toutefois que deux phénomènes peuvent conduire à un décalage global en énergie des spectres dans la pratique :

- le fait que les énergies cinétiques soient mesurées par rapport au niveau de Fermi du spectromètre, et non par rapport au niveau d'énergie du vide (il faut donc prendre en compte le travail de sortie du spectromètre) ;
- le fait qu'un potentiel de surface positif puisse se développer en surface des échantillons isolants suite à l'arrachage d'électrons, et ainsi « ralentir » les photoélectrons.

Dans la pratique, on choisit donc souvent un pic comme référence d'énergie pour recalibrer tout le spectre ; il s'agit généralement du pic C 1s à 285 eV. Dans ce travail de thèse nous avons le plus souvent utilisé comme référence le pic Al 2p dans un environnement Al₂O₃ à 74,5 eV (Fig. 2.4).

Enfin, la grande force de l'XPS vient du fait que l'énergie de liaison d'un électron de cœur est modifiée en fonction de l'environnement chimique de l'atome en question (en raison de la déformation des orbitales électroniques). Ce « déplacement chimique » comme on l'appelle, permet dans une certaine mesure une identification des liaisons chimiques en surface. Notons que les éléments H et He ne sont pas détectables par XPS puisqu'ils ne possèdent qu'une seule couche électronique (1s).

Analyse semi-quantitative des spectres XPS

Après soustraction du fond continu par la méthode semi-empirique de Shirley, chaque pic XPS est déconvolué en ses différentes composantes (correspondants aux différents environnements chimiques) en ajustant le spectre calculé au spectre enregistré. La forme de chaque composante est représentée par une combinaison de profil gaussien et lorentzien (~ profil de Voigt), et sa surface est proportionnelle à la concentration atomique de l'élément considéré (dans l'environnement chimique en question).

En effet, pour un échantillon homogène d'épaisseur infinie (grande devant la profondeur analysée), l'intensité I^∞ d'un pic XPS est proportionnelle à [Duc-1998a] :

$$I^\infty \propto N \cdot \sigma_{Scof} \cdot \lambda \cdot T \cdot \xi \quad \text{Eq. 2-2}$$

avec N la densité volumique d'atome ; σ_{Scof} le facteur de Scofield (proportionnel à la section efficace différentielle de photoémission, grandeur tabulée [Scofield-1976]), λ le libre parcours moyen des photoélectrons dans l'échantillon, T et ξ la fonction de transmission du spectromètre et l'efficacité du détecteur à l'énergie considéré, respectivement (fonctions connues pour un appareil XPS donné).

Les valeurs de λ ne sont cependant a priori pas connues. Pour estimer la concentration relative d'un élément A , on fait l'hypothèse que la variation de λ avec l'énergie cinétique E_c du photoélectron suit une loi en $E_c^{0.6}$. On peut alors calculer le pourcentage atomique C_A de A par :

$$C_A = \frac{\frac{I_A}{\sigma_A \cdot T_A \cdot \xi_A \cdot E_A^{0.6}}}{\sum_i \frac{I_i}{\sigma_i \cdot T_i \cdot \xi_i \cdot E_i^{0.6}}} \quad \text{Eq. 2-3}$$

où la sommation au dénominateur est effectuée sur tous les éléments i détectés. Néanmoins, ces concentrations ne sont précises qu'à 20-30 % près en raison de l'approximation faite sur les λ_i (et l'incertitude sur les facteurs de Scofield). Rappelons de plus que ce calcul suppose un échantillon homogène, et ne tient pas compte des éléments H et He.

Notons enfin qu'en combinant les équations 2-1 et 2-2, on peut montrer que si une couche d'épaisseur t écrante le signal de l'échantillon homogène sous-jacent, l'intensité I d'un pic de l'échantillon s'écrit :

$$I = I^\infty \times \exp\left(\frac{-t}{\lambda \cos \theta}\right) \quad \text{Eq. 2-4}$$

avec λ le libre parcours moyen des photoélectrons dans la couche d'épaisseur t . Il est alors possible d'estimer l'épaisseur t de la couche (à condition de mesurer ou connaître I^∞).

Analyse topographique chimique

Nous avons détaillé ci-dessus le principe de l'analyse d'une surface plane par la technique XPS. La technique de l'analyse topographique chimique a été développée pour avoir accès à la composition chimique des flancs verticaux d'une structure, en particulier des flancs de grilles gravées par plasma [Bell-1996]. Brièvement, elle est basée sur des effets géométriques d'ombrage : en positionnant un réseau de lignes soigneusement choisi (hauteur et espacement entre les lignes) perpendiculairement à l'axe de l'analyseur d'électrons, les seuls photoélectrons détectés sont ceux provenant des sommets et des flancs des lignes. Nous focalisons pour cela le faisceau de la source de rayon X monochromatique (de diamètre ~ 1 mm) sur des réseaux de lignes de taille $3 \times 3 \text{ mm}^2$ (typiquement des lignes de $300 \mu\text{m}$ de large et espacées de $200\text{-}300 \mu\text{m}$).

Si les lignes en question sont des grilles en silicium qui ont été gravées à l'aide d'un masque en SiO_2 par exemple, il est de plus possible de séparer les contributions des photoélectrons provenant du masque de ceux provenant des flancs de la grille. Il suffit pour cela d'envoyer des électrons très lents sur l'échantillon à l'aide d'un canon à électrons pour qu'une charge électrostatique se développe en surface des matériaux isolants (ici le masque en SiO_2). Les pics XPS correspondants aux photoélectrons venant des zones isolantes chargées sont alors séparés des pics correspondants aux photoélectrons venant des flancs conducteurs de la grille (dans laquelle les charges s'écoulent) [Bell-1996]. Cette technique puissante permet ainsi l'analyse de la composition des couches de passivation formées sur les flancs de divers motifs gravés [Czuprinski-1998, Pargon-2004]. Nous l'utiliserons dans ce but au chapitre 5.IV.3.

Analyse XPS résolue en angle

L'équation 1-1 implique que si l'on est capable de modifier l'angle de détection des photoélectrons émis par une surface, la profondeur analysée est également modifiée : plus l'analyseur détecte les photoélectrons émis à un angle rasant par rapport à la surface, plus la mesure est sensible à la proche surface (profondeur analysée $\sim 3\lambda \cos \theta$). Le système d'analyse XPS qui est connecté au réacteur DPS II offre la possibilité d'analyser les

photoélectrons émis dans différentes directions (analyse résolue en angle). L'originalité de ce système (spectromètre Thermo Electron Theta 300) est de pouvoir collecter simultanément les photoélectrons émis à différents angles grâce à un système de lentilles magnétiques à grande ouverture numérique, plutôt que de modifier mécaniquement l'angle de détection par rotation de l'échantillon (qui se trouve être ici des substrats de silicium de 300 mm de diamètre !). Nous en verrons une application au chapitre 4.1.1.

2.II.2. La technique de l'échantillon flottant

La technique dite « de l'échantillon flottant » est une puissante technique qui a été mise au point récemment au laboratoire [Joubert-2004] pour permettre l'analyse par XPS de la surface des parois des réacteurs de gravure. Les parois en Al_2O_3 du réacteur ne pouvant pas être analysées directement par XPS, l'idée de base était de parvenir à reproduire les conditions auxquelles sont soumises ces parois durant un procédé de gravure sur un échantillon d' Al_2O_3 pouvant être transporté (sous vide) vers l'analyseur XPS en même temps que le substrat gravé. Joubert *et al* [Joubert-2004] ont montré qu'en surélevant l'échantillon d' Al_2O_3 de quelques millimètres au-dessus du substrat, l'autopolarisation du substrat pouvait être totalement écrantée de sorte que le potentiel de l'échantillon d' Al_2O_3 soit le même que celui des parois flottantes du réacteur. Dans ces conditions, le substrat peut être bombardé et gravé par des ions de grande énergie (~ 100 eV, rarement plus de 200 eV dans un ICP) alors qu'en même temps l'échantillon flottant est soumis au même bombardement que les parois du réacteur, c'est-à-dire par des ions d'une quinzaine d'eV (correspondant au potentiel plasma).

Autopolarisation de l'échantillon

L'échantillon d' Al_2O_3 utilisé pour simuler les parois du réacteur est un morceau de quelques cm^2 d'une plaque de silicium sur laquelle une couche de 30 nm d' Al_2O_3 a été déposée par ALD (pour *Atomic Layer Deposition*). Cet échantillon est fixé (et surélevé) sur le substrat à graver par 4 petits cylindres de KaptonTM, un matériau adhésif isolant résistant aux plasmas réactifs (voir Fig. 2.5). Les cylindres sont confectionnés et positionnés sur l'échantillon de façon à garantir une parfaite reproductibilité et un espacement contrôlé de 4 mm entre le substrat et l'échantillon. Un tel espacement s'est avéré suffisant pour toutes les expériences menées dans le réacteur DPS. En effet, lorsqu'une tension RF d'amplitude V^{RF} est appliquée sur le porte substrat, la plaque située dessus s'autopolarise de sorte que la chute de potentiel dans la gaine lui faisant face est $V^{DC} = 0,83 \times V^{RF} + V_P$, où V_P est le potentiel plasma (voir chapitre 1.1.2). Avec un échantillon d' Al_2O_3 de surface S , flottant à une hauteur d au dessus de la plaque, la tension V_{RF} va chuter localement au travers ce « vide », qui est équivalent à une capacité $C = \epsilon_0 S / d$ (avec ϵ_0 la permittivité du vide). Puisque l'on peut aussi définir une capacité équivalente C_{gaine} pour la gaine entre l'échantillon et le plasma [Lieberman-2005], alors l'amplitude RF équivalente entre l'échantillon et le plasma, V_{gaine}^{RF} , vérifie (association de 2 capacités en série) :

$$V_{gaine}^{RF} = \frac{C}{C + C_{gaine}} V^{RF}. \quad \text{Eq. 2-5}$$

La chute de potentiel dans la gaine entre l'échantillon et le plasma s'obtient donc par $V_{\text{gaine}}^{DC} = 0,83 \times V_{\text{gaine}}^{RF} + V_P$. Pour que cette chute de potentiel tende vers V_P , et qu'ainsi l'échantillon d' Al_2O_3 flottant soit bombardé par des ions à la même énergie que les parois du réacteur, il faut donc que $C_{\text{gaine}} \gg C$, où encore que d soit grand devant l'épaisseur de la gaine d_{gaine} entre l'échantillon et le plasma (puisque $C_{\text{gaine}} = \epsilon_0 S / d_{\text{gaine}}$). La physique du plasma distingue 2 types de gaine différents (deux façons d'évaluer l'épaisseur de gaine) selon qu'elle fasse face à une paroi au potentiel flottant, ou qu'il s'agisse d'une gaine « active » face à une électrode polarisée RF, comme nous l'avons vu au chapitre 1. L'échantillon flottant est en fait un cas intermédiaire :

- si $V_{\text{gaine}}^{DC} \gg T_e$ (cas des gaines « haute-tension » ; T_e est la température électronique du plasma en V), la loi de Child permet d'estimer l'épaisseur de la gaine pour un plasma électropositif : $d_{\text{gaine}} = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_D \left(\frac{2V_{\text{gaine}}^{DC}}{T_e} \right)^{3/4}$;
- si $V_{\text{gaine}}^{DC} \sim V_P \sim$ quelques T_e (cas des gaines « flottantes »), l'épaisseur de la gaine vaut quelques longueurs de Debye λ_D ; nous prendrons le cas extrême $d_{\text{gaine}} = \lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 T_e}{en_e}}$ (n_e est la densité électronique du plasma).

Nous avons tracé sur la Fig. 2.5 l'évolution de V_{gaine}^{DC} en fonction de l'écart d entre le substrat et l'échantillon flottant pour ces deux situations (résolution numérique pour la première). Nous avons considéré des conditions de plasma typiques dans le réacteur DPS [Hebner-1999] : $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ et $T_e = 3 \text{ eV}$, avec une autopolarisation assez importante du substrat (énergie des ions $\sim 200 \text{ eV}$).

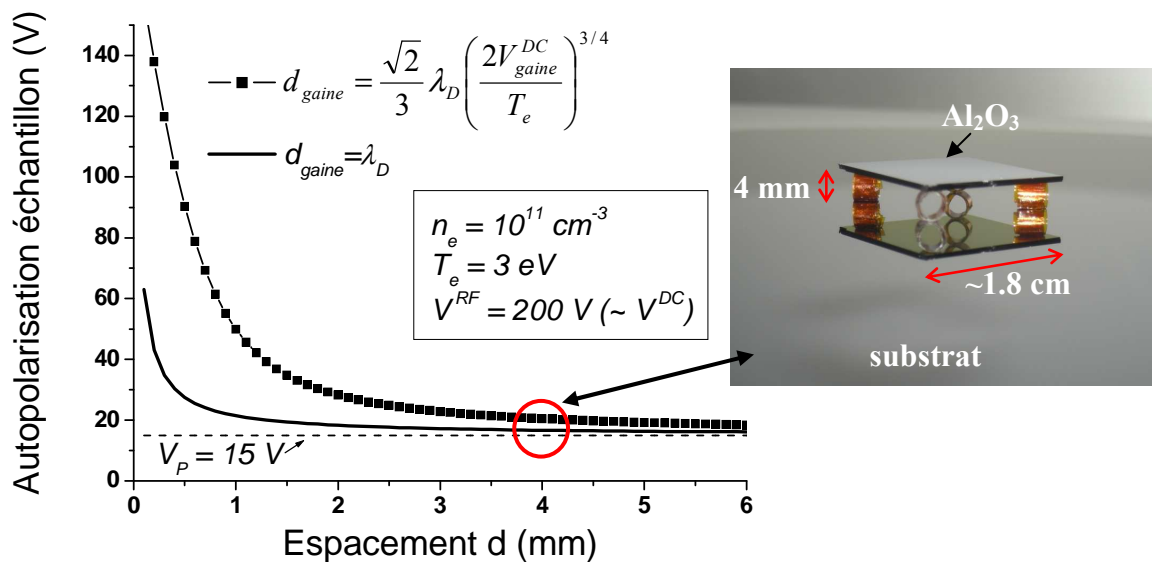


Fig. 2.5 : Potentiel (en V) de l'échantillon flottant d' Al_2O_3 en fonction de son espacement par rapport au substrat gravé (calculé pour deux modèles d'épaisseur de gaine).

La Fig. 2.5 montre que la chute de potentiel dans la gaine faisant face à l'échantillon d' Al_2O_3 flottant décroît rapidement avec l'espacement entre le substrat et l'échantillon, pour les deux situations simulées. Le cas réel se situe en fait entre les deux courbes, ce qui confirme qu'avec un espacement de 4 mm entre l'échantillon d' Al_2O_3 et le substrat autopolarisé, on peut considérer l'échantillon d' Al_2O_3 comme électriquement flottant, à l'instar des parois du réacteur ; d'autant plus que celles-ci sont en fait bombardées par des ions d'énergie différentes à différents endroits dans le réacteur comme mentionné dans le chapitre précédent [Sobolewski-2007, Agarwal-2008, Kogelschatz-2004a].

Notons que l'on déduit simplement à partir de l'Eq. 2-5 que l'espacement nécessaire pour écranter l'autopolarisation du substrat est proportionnel à la fois à la longueur de Debye λ_D et à l'amplitude V^{RF} appliquée. Ce résultat intuitif implique que des espacements plus importants sont nécessaires pour des plasmas moins denses. Dans le réacteur DPS, nous avons vérifié expérimentalement que les échantillons flottants ne sont bombardés que par des ions de faible énergie [Joubert-2004].

Température de l'échantillon

L'échantillon flottant (30 nm d' Al_2O_3 sur 600 μm de silicium) est isolé électriquement, mais aussi thermiquement, du substrat gravé : sa température n'est donc pas constante. Tant que la température T de l'échantillon reste inférieure à la température T_0 des parois du réacteur ($T_0 = 80^\circ\text{C}$), on peut supposer que le dépôt qui va se former à sa surface est représentatif du dépôt se formant à la surface des parois du réacteur, mais il ne faudrait pas que T dépasse T_0 [Zhou-2005]. Mais puisque les échanges thermiques se produisent principalement par rayonnement vers les parois du réacteur, T à l'équilibre sera toujours $> T_0$ puisque l'échantillon reçoit de l'énergie par le bombardement ionique. Le flux d'ion aux parois pouvant être élevé dans un ICP, éventuellement jusqu'à 10 mA/cm^2 , la puissance P_{ion} reçue par le bombardement ionique (avec l'énergie des ions $\sim V_p$, soit ~ 15 eV) par l'échantillon de surface $S = 3$ cm^2 peut atteindre 0.5 W. Nous avons résolu l'équation de la chaleur simplifiée (Eq. 2-6) pour examiner comment se dissipe cette puissance et comment évolue la température de l'échantillon avec la durée d'exposition au plasma :

$$mC \frac{\partial T}{\partial t} = 2\alpha\sigma S(T^4 - T_0^4) + P_{ion} \quad \text{Eq. 2-6}$$

Dans cette équation, m est la masse de l'échantillon, C sa capacité calorifique massique ($C = 0,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$), et le premier terme du membre de droite correspond au transfert de chaleur par rayonnement, avec α l'émissivité de l'échantillon et $\sigma = 5,67.10^{-12} \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-4}$ la constante de Stefan-Boltzmann. Nous avons choisi une émissivité $\alpha = 0,5$ pour l'échantillon (Al_2O_3 d'aspect « métallique » sur une face, et silicium cristallin dopé sur l'autre face ; le facteur 2 dans l'Eq. 2-6 vient du transfert de chaleur par ces 2 faces). Notons qu'en raison de la faible épaisseur t de l'échantillon et de la grande conductivité thermique du Si ($\lambda \sim 150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), la résistance thermique de l'échantillon est faible ($R_{th} = t / \lambda.S \sim 0,01 \text{ K.W}^{-1}$) et sa température est donc uniforme (pas de gradient de température entre les deux faces).

La Fig. 2.6(a) montre la température T de l'échantillon déduite de l'Eq. 2-6 en fonction de la durée d'exposition au plasma, pour différents flux d'ions (de 1 à 10 mA/cm^2).

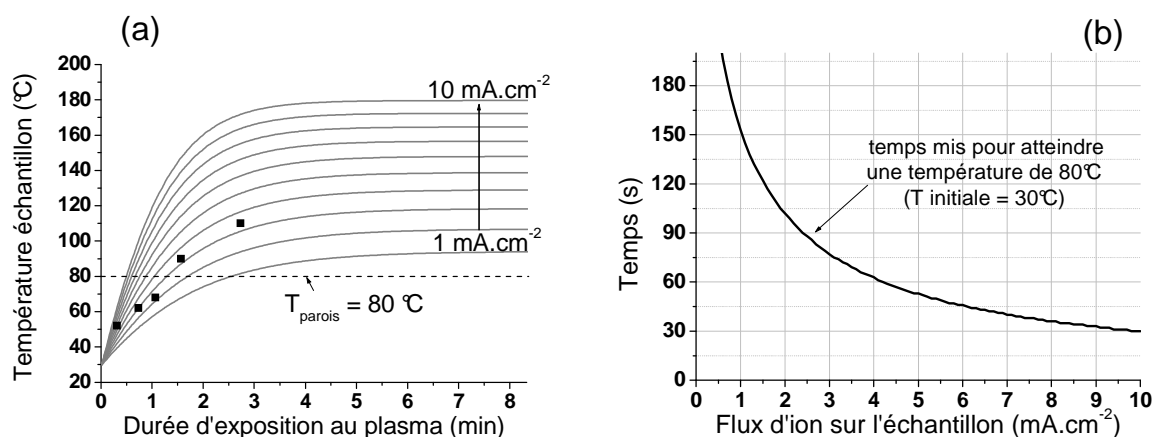


Fig. 2.6 : (a) Température de l'échantillon flottant en fonction de la durée d'exposition au plasma, calculée pour différents flux de Bohm (traits plein), et mesurée pendant la gravure de Si en plasma HBr/Cl₂/O₂ (■) ; (b) Durée d'exposition au plasma au-delà de laquelle la température de l'échantillon dépasse celle des parois, calculée en fonction du flux de Bohm.

La température de l'échantillon à l'équilibre se situe donc entre 100 et 180°C pour des conditions de gravure typiques, mais l'inertie du système est telle que le temps mis pour atteindre la température des parois (80 °C) est toujours supérieur à 30 s comme le montre la Fig. 2.6(b). Cette durée dépend bien entendu de l'historique de l'échantillon (en particulier, l'échantillon chauffe dès qu'il est introduit dans le réacteur, même sans plasma) mais nous avons pu constater que ces prédictions sont en accord avec les mesures de température effectuées sur l'échantillon grâce à des capteurs collés à sa surface. La Fig. 2.6(a) montre les températures mesurées durant la gravure de silicium en plasma HBr/Cl₂/O₂. Notons que l'évolution de la température de l'échantillon flottant est indépendante de sa surface : c'est le rapport m/S qui intervient.

Dans la pratique, nous nous sommes toujours limités à des temps de gravure courts (< 45 s) et nous laissons si nécessaire la plaque reposer pendant plusieurs minutes dans la chambre de transfert sous vide pour permettre à l'échantillon flottant de refroidir. En prenant toutes ces précautions, nous pensons que le dépôt formé sur l'échantillon flottant est représentatif du dépôt formé sur les parois du réacteur, même si la mesure est locale. En effet, il faut bien garder à l'esprit qu'il existe dans le réacteur d'importants gradients à la fois électriques (cf ci-avant : les différentes parties du réacteur sont bombardées par des ions d'énergies différentes) et chimiques (fort gradient de densités d'espèces dus en particulier au gradient de température [Abada-2002, Cunge-2008b]), de sorte que l'épaisseur des dépôts varie en fonction de la position dans le réacteur [Kogelschatz-2004a].

Analyse XPS de l'échantillon

Après le procédé de gravure plasma, la plaque sur laquelle est fixé l'échantillon flottant d'Al₂O₃ est transférée sous vide vers l'analyseur XPS et la composition chimique du dépôt formé sur l'échantillon peut être déterminée. Pour ces acquisitions, nous utilisons la source Mg $K\alpha$ non monochromatique. En effet, l'échantillon flottant étant isolant, et isolé électriquement, les charges électrostatiques créées en surface par la photoémission ne s'écoulent pas et la position des pics XPS dérivent lentement. Nous avons constaté qu'en utilisant la source non monochromatique, les électrons secondaires émis par cette source

atteignent la zone analysée et suffisent à compenser les charges et stabiliser la position des pics. Avec la source monochromatique, les électrons secondaires n'atteignent pas la zone analysée (ils sont perdus dans le monochromateur) et il faudrait utiliser le canon à électrons pour compenser les charges électrostatiques.

Après gravure, l'échantillon d' Al_2O_3 est généralement recouvert d'un dépôt au travers duquel une partie des photoélectrons émis par les atomes Al et O de l'échantillon sont perdus. Nous verrons que ces dépôts contiennent généralement de l'oxygène, et il peut parfois être difficile de séparer la contribution de l'échantillon et celle du dépôt au signal total d'oxygène puisque les décalages chimiques (voir ci-dessus) ne sont pas toujours bien marqués sur le pic O $1s$. Toutefois, puisque le signal d'Al provenant de l'échantillon est lui clairement identifiable, nous pouvons séparer les différentes contributions de l'oxygène par la procédure suivante :

- avant la gravure du substrat, l'échantillon d' Al_2O_3 est analysé et le rapport des concentrations $[Al]^{ref} / [O]^{ref}$ (noté R^{ref}) est calculé ;
- après la gravure, l'échantillon d' Al_2O_3 est analysé par XPS, puis l'épaisseur t du dépôt formé sur celui-ci est mesurée par microscopie électronique à balayage (ou réflectométrie).

On peut alors déduire de l'Eq. 2-4 que la concentration relative d'oxygène provenant de l'échantillon d' Al_2O_3 est $[O] = [Al] / R$ avec $R = R^{ref} \times \exp(-t/\cos\theta \times (1/\lambda_{Al} - 1/\lambda_O))$, où $\theta = 45^\circ$ est l'angle entre l'analyseur et la normale à la surface, et λ_{Al} et λ_O sont les libres parcours moyens des photoélectrons émis par Al (et O, respectivement) dans le dépôt d'épaisseur t .

Par exemple, si un dépôt de 2 nm de SiOCl_x est formé sur un échantillon d' Al_2O_3 stœchiométrique ($R^{ref} = 2/3$), on obtient alors $R = 1$ puisque $\lambda_{Al} \sim 3$ nm et $\lambda_O \sim 2$ nm dans un matériau de type SiOCl_x [Quases-Tougaard]. La concentration relative d'oxygène provenant de l' Al_2O_3 est donc égale à celle de l'aluminium (le signal XPS de l'oxygène est plus écranté par le dépôt que le signal de l'aluminium). La concentration relative d'oxygène dans le dépôt SiOCl_x , $[O]_{dépôt}$, est donc : $[O]_{dépôt} = [O]_{totale} - [Al] / R$. Nous avons utilisé cette procédure pour évaluer la quantité d'oxygène dans les dépôts à chaque fois que cela était nécessaire.

2.II.3. Autres diagnostics de surface

Dans le cadre de cette thèse, nous avons également utilisé toute une panoplie de techniques de caractérisation de surface plus classiques :

- la microscopie électronique à balayage (ou MEB) pour l'observation d'état de surface, de profil de gravure ou encore pour la mesure d'épaisseur (les empilements de matériau étudiés étant alors clivés et observés de profil) avec une résolution spatiale de quelques nanomètres ;
- l'ellipsométrie pour la mesure d'épaisseur de couches minces ;
- la réflectométrie/interférométrie. Chacun des 3 réacteurs de gravure est équipé d'un tel système de « détection de fin d'attaque », qui permet de suivre la variation de la réflectivité d'un substrat (en fonction de la longueur d'onde) au cours d'un procédé plasma. Moyennant quelques précautions, il est possible de les utiliser pour estimer des épaisseurs ou des vitesses de gravure.

Nous avons également eu la possibilité d'obtenir quelques images TEM (*Transmission Electron Microscopy*) à haute résolution d'empilements de grilles Si / TiN / HfO₂ gravés dans nos réacteurs (collaboration avec le laboratoire grenoblois CNRS/LMGP).

2.III. Les diagnostics de la phase gazeuse

2.III.1. La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est un diagnostic particulièrement adapté à l'étude des plasmas puisqu'elle permet, à priori, de détecter toutes les espèces neutres et ionisées de la phase gazeuse du plasma. Nous verrons toutefois que l'interprétation et l'analyse des données obtenues sont délicates dans les deux modes de fonctionnement (détection de neutres ou d'ions).

Le spectromètre installé sur le réacteur LAM est un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire EQP500 de la société Hiden Analytical. Les divers éléments le constituant sont (Fig. 2.7) :

- un extracteur à pompage différentiel fixé au niveau de la paroi flottante du réacteur (orifice de 100 μm de diamètre) ;
- une cage d'ionisation ;
- un filtre en énergie ;
- un filtre de masse quadripolaire ;
- un détecteur de type « *channeltron* » (chaque ion arrivant sur le détecteur déclenche une avalanche d'électrons qui est détectée comme une impulsion de courant).

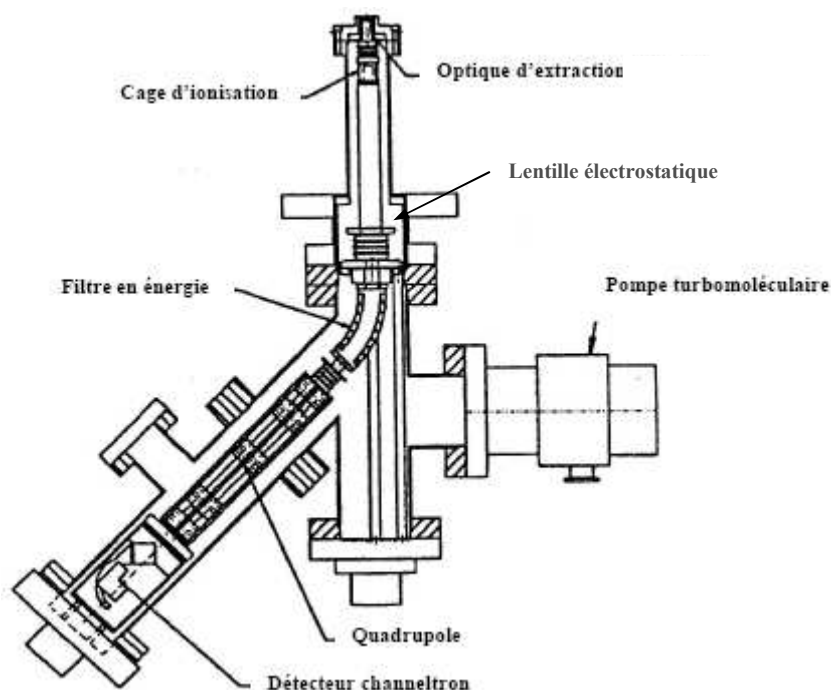


Fig. 2.7 : Schéma du spectromètre de masse.

Mode de détection de neutres

Dans ce mode (appelé RGA pour *Residual Gas Analysis*), l'extracteur est polarisé positivement pour repousser les ions du plasma et les neutres pénétrant dans le spectromètre sont ionisés par impact électronique avec des électrons dont l'énergie a été fixée à 70 eV dans nos expériences. Ces électrons sont produits dans la cage d'ionisation par le chauffage par effet Joule d'un filament de tungstène. Les ions ainsi créés sont accélérés par un système de lentilles électrostatiques de façon à tous traverser le filtre en énergie avec la même énergie. Les ions sont ensuite filtrés en fonction de leur masse (ou plutôt leur rapport masse/charge) par le quadrupole. Il s'agit d'un système de 4 barreaux qui créent un champ électrique quadripolaire alternatif superposé à un champ électrique quadripolaire statique dans lequel seuls les ions d'une certaine masse ont une trajectoire stable et traversent le filtre.

La difficulté de ce mode RGA vient du fait qu'il est difficile de connaître l'origine des ions que l'on détecte. Par exemple, un ion SiF_3^+ peut provenir de l'ionisation du radical SiF_3 mais aussi de l'ionisation dissociative de SiF_4 . De plus, ces deux espèces neutres peuvent provenir directement du plasma, mais peuvent également avoir été créées par réaction chimique dans la tête du spectromètre ($\text{SiF}_3 + \text{F} \rightarrow \text{SiF}_4$ par exemple). En effet, même si à très basse pression ces réactions ne se produisent pas en volume, de telles recombinaisons peuvent se produire sur les surfaces de la chambre d'ionisation. Le flux d'ion SiF_3^+ ne reflète donc pas la densité de SiF_3 dans le plasma. Ces artéfacts peuvent être limités grâce à la méthode d'ionisation près du seuil (l'énergie des électrons est ajustée pour ioniser SiF_3 mais pas SiF_4) et en utilisant un système de pompage différentiel à plusieurs étages avec obturateur de faisceau (roue crantée) [Singh-1999, Agarwal-2004].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le mode de détection de neutres uniquement pour comparer les variations relatives de densités d'espèces stables entre deux plasmas identiques mais effectués dans des conditions de parois différentes. De plus, pour s'affranchir des fluctuations du flux d'électrons émis par le filament d'une mesure à l'autre (ainsi que de la dérive de l'efficacité du détecteur), nous enregistrons simultanément deux signaux : un premier correspondant à une espèce existant dans le gaz avant d'allumer le plasma (SF_6 par exemple), et un deuxième correspondant à l'espèce stable qui nous intéresse et qui est créée dans le plasma (SiF_4 par exemple). Pour des conditions plasmas données, la densité de la première espèce (SF_6) avant de démarrer le plasma est constante, et on peut donc utiliser l'intensité du signal correspondant pour ajuster le niveau du deuxième signal pendant le plasma. Cette procédure permet de comparer de façon fiable des densités de neutres pour différentes conditions de parois de réacteurs.

Mode d'analyse des ions

Dans ce mode de détection, l'extracteur est polarisé négativement (typiquement à environ -10 V) pour permettre le transport des ions dans le système et il est possible de reconstituer la distribution en énergie de chaque ion grâce au filtre en énergie. Pour cela, les potentiels des lentilles électrostatiques sont balayés et le nombre d'ions traversant le filtre en énergie (à une énergie de passage fixe) puis le filtre en masse (à rapport masse/charge fixe) est déterminé. La surface sous la distribution en énergie est proportionnelle à la densité de l'ion dans le plasma. Le spectromètre est capable d'enregistrer en 2-3 secondes des distributions en énergie avec une résolution de 0,1 eV, et nous avons ainsi pu suivre les variations temporelles de la densité de l'ion Al^+ dans les plasmas de chlore par exemple (chapitre 5.IV.6).

Dans un plasma inductif, les distributions en énergie de tous les ions présentent généralement un maximum à l'énergie correspondant au potentiel plasma, ce que l'on vérifie pour 3 ions ayant des masses très différentes (27, 135 et 303 amu par exemple, qui correspondent aux ions Al^+ , SiCl_3^+ et Si_2Cl_7^+ , respectivement, voir chapitre 5). Cette valeur est alors utilisée comme l'énergie de passage dans le filtre en énergie lors de l'enregistrement des spectres en masse des ions [Cunge-2002]. La transmission d'un analyseur quadripolaire décroissant avec la masse des ions, il est préférable de corriger les spectres pour ne pas sous-estimer les masses lourdes (Cunge *et al* [Cunge-2002] ont mesuré la fonction de transmission de ce spectromètre). Dans la pratique, le potentiel plasma est modulé pendant un procédé de gravure en raison du couplage capacitif de la puissance RF sur le porte substrat (pour autopolariser le substrat, voir chapitre 1). Par conséquent, la distribution en énergie des ions s'étale et peut devenir bimodale lorsque le temps de transit des ions dans la gaine faisant face à l'extracteur devient comparable à une période RF à 13,56 MHz [Sobolewski-2004, Tinck-2008]. Dans ces conditions, le fait de fixer une valeur pour l'énergie de passage dans le spectromètre conduit à ce que la sensibilité ne soit pas la même pour tous les ions. De plus, indépendamment de ce problème, nous avons observé que même lorsque la distribution en énergie présente un seul pic, sa position peut dériver lentement au cours du temps en raison de l'érosion progressive du dépôt sur le toit du réacteur sous l'antenne RF (qui modifie donc le couplage inductif de la puissance au plasma [Sobolewski-2005]). Et lorsque le plasma débute dans un réacteur initialement propre, nous avons observé que la position du maximum de la distribution en énergie des ions peut changer brusquement de valeur (de plusieurs volts, et de façon reproductible) pendant la gravure du silicium par plasma de Cl_2 . Les spectres en masses des ions présentés dans ce travail ont été enregistrés sur des plages de temps d'une trentaine de secondes durant lesquelles les distributions en énergie des ions sont stables.

Sonde de flux ionique

Une sonde de flux ionique Scientific System, localisée dans la paroi du réacteur à une position symétrique par rapport à l'orifice d'entrée du spectromètre de masse, mesure la valeur du courant d'ions aux parois (flux de Bohm de tous les ions quittant le plasma) en temps réel. En égalisant ce flux d'ions total avec la surface de tous les pics d'un spectre de masse des ions, il est possible de convertir l'échelle du spectre de masse (nombre d'ions par seconde) en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. On peut donc ensuite comparer de façon absolue différents spectres de masse (chapitre 5.III).

La sonde de flux est une sonde capacitive qui n'est donc pas sensible à l'éventuelle formation de dépôt sur sa surface : le principe de la mesure consiste à charger de façon capacitive une électrode d'un cm^2 située dans la paroi du réacteur (à l'aide d'une impulsion de courant RF à 10 MHz) et ensuite à observer la décharge de cette capacité par le flux d'ions arrivant du plasma sur cette surface [Braithwaite-1996].

2.III.2. L'absorption UV large bande

Généralités sur la spectroscopie optique d'absorption

La spectroscopie optique d'absorption fait partie des spectroscopies dites « actives » pour lesquelles on utilise une source de lumière pour détecter les espèces du plasma ; par opposition aux spectroscopies « passives » qui consiste à analyser la lumière émise par le plasma. Dans ce dernier cas, la lumière provient de la désexcitation des espèces du plasma (la plupart des processus inélastiques impliquant une collision avec un électron produisent des espèces dans des états excités) et ne reflète pas la densité des espèces dans leur état fondamental [Kogelschatz-2006]. On ne peut obtenir des informations quantitatives par émission optique qu'en développant des techniques d'actinométrie complexes [Donnelly-1996]. Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons utilisé que des techniques quantitatives (à l'exception de la fluorescence induite par laser présentée plus loin) qui sondent les espèces dans leurs états fondamentaux.

Les techniques de spectroscopie optique d'absorption sont basées sur la loi de Beer-Lambert qui relie l'intensité de la source de lumière transmise au travers du réacteur en présence de l'espèce absorbante, ($I_t(\lambda)$), à l'intensité lumineuse transmise sans cette espèce, ($I_0(\lambda)$) :

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left(- \int_{\text{chemin optique}} \alpha(\lambda, r) dr \right) \quad \text{Eq. 2-7}$$

Dans cette équation, α est le coefficient d'absorption (m^{-1}) de la transition considérée et r la position le long du faisceau (λ étant la longueur d'onde du rayonnement). La technique d'absorption ne donne que des informations moyennées le long du chemin optique et on définit en fait une longueur d'absorption ℓ à travers le plasma de sorte que l'équation 2-7 s'écrit :

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\langle \alpha(\lambda) \rangle \cdot \ell) \quad \text{Eq. 2-8}$$

avec $\langle \alpha(\lambda) \rangle$ le coefficient d'absorption moyenné sur le chemin optique, que nous noterons simplement α par souci de simplicité dans la suite du manuscrit. Pour le type de plasma haute densité / basse pression que nous étudions, il est généralement possible de supposer que ℓ est égale au diamètre du réacteur. Par conséquent, les mesures de $I_t(\lambda)$ et $I_0(\lambda)$ permettent de remonter au coefficient d'absorption α , qui est relié aux densités et températures des espèces absorbantes, comme nous le verrons dans le reste de ce chapitre.

Dispositif expérimental

Le montage expérimental réalisé pour les expériences d'absorption UV large bande dans le réacteur LAM (schématisé dans la Fig. 2.8.) est décrit en détails par Kogelschatz *et al* [Kogelschatz-2004b].

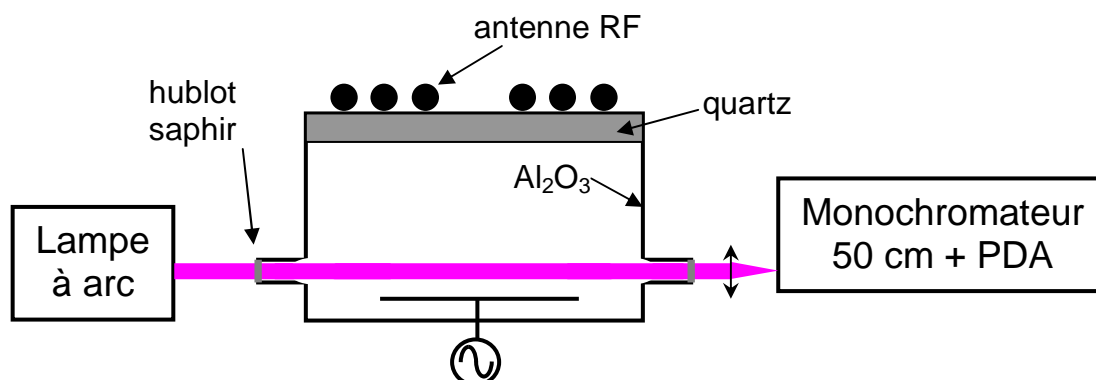


Fig. 2.8 : Schéma du réacteur LAM et du dispositif d'absorption UV large bande.

Brièvement, pour l'absorption large bande entre 250 et 400 nm (domaine ultraviolet UV), nous utilisons une lampe à arc haute pression de xénon (150 W UV-enhanced d'Oriel, avec collimateur) comme source de lumière continue. Le faisceau d'un centimètre de diamètre traverse le réacteur en son centre à environ un centimètre au dessus du substrat à travers de deux hublots en saphir. Ces hublots sont éloignés du plasma par 2 tubes en aluminium anodisé de facteur d'aspect 5:1 (10 cm de long et 2 cm de diamètre interne) pour limiter la formation de dépôt sur leurs surfaces, ce qui nuirait à la justesse des mesures. Nous avons systématiquement mesuré l'intensité lumineuse transmise avant et après plasma pour vérifier que la transmission des hublots n'avait pas changé pendant la mesure (ou éventuellement pour corriger certains spectres d'absorption). La lumière transmise au travers le réacteur est diaphragmée puis focalisée à l'aide d'une lentille sur la fente d'entrée d'un monochromateur de 50 cm de focale (Acton 500i). La lumière dispersée par l'un des 3 réseaux de diffraction qui l'équipe (600 traits/mm blasé à 450 nm ; 1200 traits/mm blasé à 300 nm ; ou réseau holographique avec 2400 traits/mm optimisé à 250 nm) est détectée par une caméra optique à 1024 pixels (barrette de photodiodes, ou PDA pour *Photodiode Array Detector*, Oriel Instaspec II).

Dans le réacteur DPS, le faisceau d'un centimètre de diamètre traverse le réacteur environ 10 cm au dessus du substrat, soit environ au milieu du plasma (via des tubes de 5 cm de long et 1 cm de diamètre). En raison d'un espace plus limité autour du réacteur, la lumière transmise est focalisée par une lentille de 25 mm de focale sur un faisceau de fibres optiques UV pour être transportée jusqu'au monochromateur. Globalement, le flux de photons détecté est plus faible avec ce montage, et le rapport signal sur bruit est donc légèrement moins bon (pour un temps de mesure comparable).

L'échelle en longueur d'onde est précisément calibrée dans le domaine 250-285 nm à l'aide des spectres d'émission de diverses lampes à cathode creuse (Fe, Ti, B) et des raies d'émission atomique de nos plasmas (Si ou Al par exemple). La résolution spectrale du système atteint 0,04 nm (largeur à mi-hauteur de la raie 271,9 nm du fer) avec le réseau 2400 traits/mm et une fente d'entrée de 30 μm sur le monochromateur.

Les spectres d'absorption sont enregistrés en combinant quatre acquisitions [Booth-1998] :

- $P(\lambda)$, émission du plasma sans la lampe;
- $L_P(\lambda)$, plasma et lampe allumés;
- $L_0(\lambda)$, lampe sans plasma;
- $B(\lambda)$, le bruit de fond total, plasma et lampe éteints.

Pour minimiser les incertitudes liées aux fluctuations de l'intensité de la lampe et de sa distribution spectrale, nous laissons la lampe à arc se stabiliser pendant 1 h avant d'enregistrer les spectres et nous effectuons les quatre acquisitions aussi vite que possible. Par conséquent, les quatre étapes sont exécutées dans l'ordre indiqué ci-dessus, de sorte que la séquence $L_P(\lambda) + L_0(\lambda)$ puisse être enregistrée en moins de 25 s avec un bon rapport signal/bruit, même dans le réacteur DPS (voir Fig. 2.10(b) / annexe A). En agissant ainsi, nous minimisons les fluctuations de la ligne de base dans nos mesures, qui sont la principale source d'incertitude en absorption large bande [Booth-1998, Kogelschatz-2004b]. Pour s'affranchir complètement de cette incertitude, des sources de lumière UV extrêmement stables doivent être utilisées, comme les diodes électroluminescentes (DEL) par exemple [Cunge-2007].

Les spectres d'absorption, ou plutôt de transmission dans ce cas, sont ensuite simplement calculés par :

$$\frac{I_t}{I_0}(\lambda) = \frac{L_P(\lambda) - P(\lambda)}{L_0(\lambda) - B(\lambda)} \quad \text{Eq. 2-9}$$

Exploitation des spectres d'absorption

Le spectre d'absorption enregistré (Eq. 2-9) est en fait la convolution du spectre d'absorption de la transition considérée (Eq. 2-8) et de la fonction d'appareil du dispositif expérimental. La résolution spectrale de notre système est au minimum 50 fois plus large que la largeur typique d'une raie atomique dans un ICP, ce qui a pour conséquence de fortement « aplatis » les bandes d'absorption [Kogelschatz-2004b]. Par conséquent, l'absorption UV large bande n'est pas vraiment la technique la mieux adaptée pour la détection des atomes, même si elle a été utilisée avec succès pour mesurer les densités de Si et Al pendant la gravure du silicium en plasma à base de chlore [Kogelschatz-2005]. Nous avons préféré nous restreindre à la détection d'espèces moléculaires avec cette technique et utiliser d'autres techniques pour détecter les espèces atomiques (absorption résonante ou absorption laser, voir plus loin).

Dans le cas des espèces moléculaires, ce sont des transitions électroniques qui sont excitées par un rayonnement UV, et les bandes d'absorption enregistrées sont composées d'un très grand nombre de raies rotationnelles (la population de l'état fondamental est répartie sur de nombreux niveaux vibrationnels et rotationnels). On fait alors généralement l'approximation que ces raies sont faiblement absorbées de façon à linéariser l'équation 2-8 (épaisseur optique $\alpha \cdot l \ll 1$). Dans ces conditions, la surface W sous la bande d'absorption ne dépend plus que de la grandeur $\int \sigma(\lambda) d\lambda$ appelée « section efficace d'absorption intégrée » et définie comme suit :

$$W = \int \left(1 - \frac{I_t}{I_0}(\lambda) \right) d\lambda \approx \int \alpha(\lambda) \cdot l d\lambda = N_0 \cdot l \cdot \int \sigma(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. 2-10}$$

avec N_0 la densité d'espèces absorbantes (la population du niveau électronique supérieur de la transition est négligeable).

Puisque l'opération de convolution avec la fonction d'appareil conserve la surface sous la bande d'absorption [Kogelschatz-2004b], on peut estimer N_0 à partir des spectres enregistrés (connaissant $\int \sigma(\lambda) d\lambda$).

Si la transition radiative vers le fondamental est le seul mécanisme de dépeuplement du niveau excité, et si la bande d'absorption n'est pas trop étalée (centrée autour de λ_0), on peut montrer que la section efficace d'absorption intégrée est approximativement égale à [Booth-1998] :

$$\int \sigma(\lambda) d\lambda \approx \frac{g_{e'}}{g_{e''}} \frac{\lambda_0^4}{8\pi\tau'} \frac{q_{v''v'}}{c} \quad \text{Eq. 2-11}$$

où $g_{e'}$ et $g_{e''}$ sont les facteurs de dégénérescence des niveaux électroniques supérieur (e') et inférieur (e''), respectivement ; τ' la durée de vie (radiative) du niveau supérieur, et $q_{v''v'}$, le facteur de Franck-Condon entre le niveau vibrationnel v'' du niveau e'' , et le niveau vibrationnel v' du niveau e' (et c la vitesse de la lumière dans le vide).

Par exemple, la section efficace d'absorption de la transition $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ du radical AlCl (autour de 261,4 nm) intégrée sur toutes les bandes vibrationnelles vaut $1,9 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ [Kogelschatz-2005]. Nous avons également procédé de cette façon pour mesurer les densités de SiCl et SiCl₂ [Kogelschatz-2004b].

Pour l'estimation de la densité de Cl₂, la procédure est même encore plus simple puisque les mesures d'absorption peuvent être calibrées en remplissant le réacteur de gaz Cl₂ à une pression connue (il suffit alors de comparer la surface de la bande d'absorption dans le plasma et dans le gaz). Il convient toutefois d'être prudent avec cette façon de procéder pour la molécule Cl₂ puisque son continuum d'absorption dans l'UV s'étale entre 250 et 450 nm [Neuilly-2002] et que nous ne pouvons couvrir au maximum qu'une plage de 80 nm avec le réseau de 600 traits/mm (Fig. 2.9). Il n'est donc pas possible de calculer la surface totale sous la bande d'absorption ; et il n'est pas non plus possible de se contenter de comparer le maximum du taux d'absorption puisque la forme de la section efficace d'une molécule dépend de la température du gaz. Par contre, il se trouve que les valeurs de la section efficace de Cl₂ vers 300 nm et 360 nm sont approximativement égales et indépendantes de la température du gaz (dans la gamme 290 K – 850 K [Gibson-1933]). Par conséquent, le taux de dissociation γ de Cl₂ dans le plasma peut être estimé à partir du taux d'absorption A à 300 nm ou 360 nm ($A = 1 - I/I_0$) mesuré avant (dans le gaz), et après l'allumage du plasma (voir Fig. 2.9) :

$$\gamma = 100 \times \left(1 - \frac{A_{\text{plasma}}}{A_{\text{gaz}}} \frac{T_g}{T_0} \right) \quad \text{Eq. 2-12}$$

Le facteur T_g/T_0 est une correction qui tient compte de la dilatation du gaz lorsqu'il passe de $T_0 = 330 \text{ K}$ (sans plasma) à $T_g > T_0$ pendant le plasma (la mesure de T_g est discutée plus loin). Ainsi, dans le cas de la Fig. 2.9 qui correspond à un plasma de Cl₂ à 68 mTorr avec 700 W RF effectué dans le réacteur LAM avec des parois couvertes de carbone, le taux de dissociation γ

est de l'ordre de 5 % ($A_{\text{gaz}} \sim 1,5 \%$, $A_{\text{plasma}} \sim 1,1 \%$ et T_g est estimée à 430 K). Nous verrons au chapitre 5 que ce faible taux de dissociation (à 700 W RF !) s'explique par une forte probabilité de recombinaison du chlore atomique sur des parois en carbone.

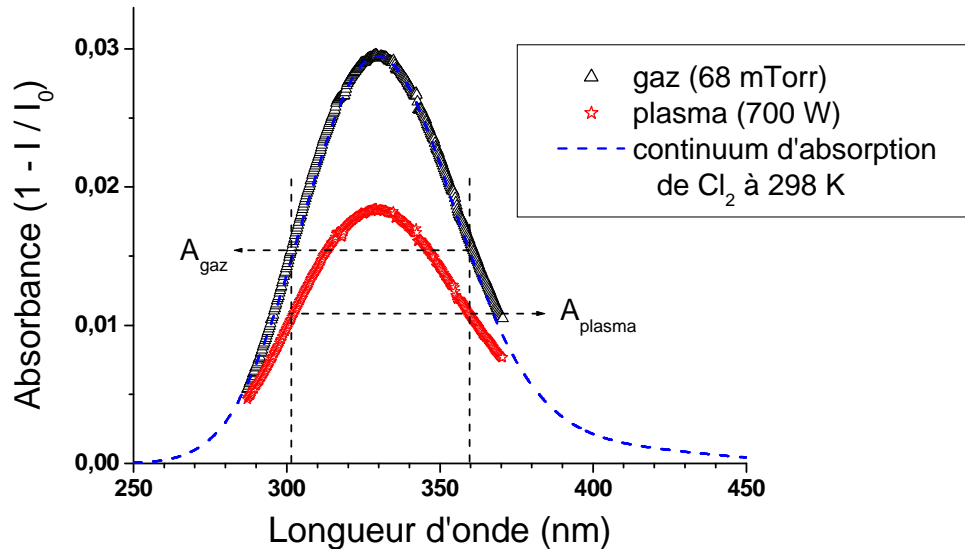


Fig. 2.9 : Profils d'absorption de Cl_2 mesurés par absorption large bande dans le réacteur LAM rempli de Cl_2 à 68 mTorr dans le gaz et après démarrage du plasma (700 W RF). La section efficace d'absorption de Cl_2 à 298 K (d'après [Gibson-1933]) est montrée pour comparaison.

La densité de Cl_2 , qui est de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à 68 mTorr et 330 K (loi des gaz parfait), étant proportionnelle au taux d'absorption A à 300 ou 360 nm, on peut donc estimer une densité de Cl_2 d'environ $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dans le plasma.

Notons toutefois que l'incertitude sur ces mesures est grande puisque le spectre d'absorption n'est pas enregistré en entier et qu'il n'est pas donc possible de corriger les fluctuations de la ligne de base. Nous n'avons utilisé cette méthode que dans le cas où l'absorption était suffisamment forte (haute pression) pour que la mesure puisse être faite rapidement. Pour détecter de plus faibles quantités de Cl_2 (jusqu'à des densités de 10^{13} cm^{-3}), il est nécessaire d'utiliser des sources de lumières plus stables (laser YAG triplé [Cunge-2006, Ramos-2007] ou DEL [Cunge-2007]).

Cas d'un milieu absorbant optiquement épais

Nous venons de voir comment utiliser les mesures d'absorption UV large bande pour remonter aux densités des espèces absorbantes lorsque le taux d'absorption est faible (milieu absorbant optiquement mince). Toutefois, il ne s'agit là que d'une approximation qui simplifie grandement le traitement des données, mais qui peut également mener à une importante sous-estimation de la densité de l'absorbant. Lorsque cette approximation n'est pas valable, la seule solution est de faire une simulation du spectre d'absorption et de le comparer aux spectres mesurés. Le problème c'est qu'il n'y a aucun moyen de savoir *a priori* si l'approximation du milieu absorbant optiquement mince est valable, sauf à avoir préalablement calculé le spectre !

Nous nous sommes particulièrement intéressés au radical BCl créé dans les plasmas de BCl_3 car les taux d'absorption observés étaient élevés (souvent $> 5\%$). Nous avons donc calculé le spectre d'absorption de la séquence vibrationnelle $\Delta v = 0$ de la transition $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ de BCl autour de 272 nm. Pour une espèce moléculaire, le coefficient d'absorption α (cf Eq. 2-8) est en fait la somme des coefficients d'absorption de toutes les transitions qui constituent la bande étudiée (transition entre un niveau rotationnel de l'état inférieur et un niveau rotationnel de l'état supérieur); chacune ayant sa propre fréquence et probabilité de transition. Le calcul détaillé du spectre d'absorption de BCl vers 272 nm se trouve en annexe A. Brièvement, à partir des constantes spectroscopiques des états électroniques $^1\Pi$ et $^1\Sigma^+$ de la molécule $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}$ glanées dans la littérature, nous avons estimé ces constantes pour les trois autres isotopes de la molécule BCl. A partir de ces constantes, les niveaux d'énergies des molécules et ensuite les fréquences de chacune de transitions de la séquence vibrationnelle $\Delta v = 0$ sont calculés (en respectant les règles de sélection). La probabilité de ces transitions peut ensuite être estimée, moyennant quelques hypothèses, à partir des facteurs de Hönl-London et de Franck-Condon du système $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$, et de la durée de vie radiative de l'état excité. Une densité donnée de molécule BCl est ensuite répartie entre les niveaux vibrationnels et rotationnels des différents isotopes. A ce stade, on peut alors calculer ce qu'on appelle le spectre bâton de la transition, où la hauteur de chaque bâton est représentative de la population du niveau concerné et de sa probabilité de transition. La Fig. 2.10(a) montre par exemple le spectre bâton des 3 branches P, Q et R de la transition rovibronique (0,0) de l'isotope $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}$ (répartition de population dans les niveaux rotationnels selon une distribution de Boltzmann à 800 K). Il suffit ensuite de multiplier chaque bâton par son profil de raie normalisé (profil Doppler de forme gaussienne et de largeur déterminée par la température du gaz T_g dans nos conditions plasmas), et d'ajouter toutes les transitions pour obtenir le coefficient d'absorption global α de la transition. Le spectre d'absorption alors obtenu ($\exp(-\alpha \cdot \ell)$, voir Eq. 2-18) est convolué avec la fonction d'appareil de notre dispositif expérimental pour pouvoir être comparé aux spectres enregistrés. La Fig. 2.10(b) montre un exemple d'ajustement entre spectre mesuré et calculé (avec comme seul paramètre la densité totale de BCl et sa répartition sur les différents niveaux, plus de détails dans l'annexe A).

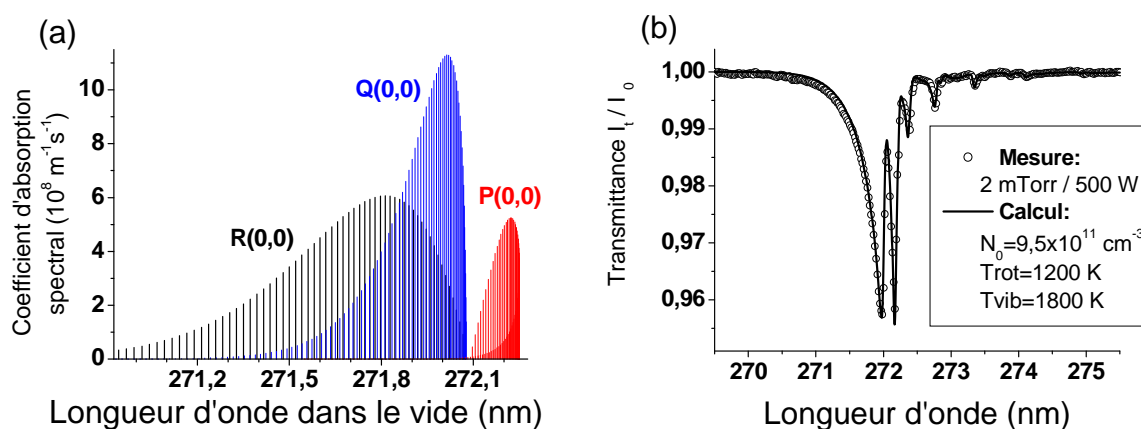


Fig. 2.10 : (a) Coefficient d'absorption spectral calculé pour les branches P, Q et R de la transition rovibronique (0,0) de $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}$ $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$. (b) Spectre d'absorption mesuré et calculé des radicaux BCl dans un plasma de BCl_3 à 2 mTorr et 500 W. La résolution spectrale est de 0,04 nm.

Nous avons alors pu vérifier que l'hypothèse d'un milieu absorbant optiquement mince n'était pas toujours justifiée, et qu'elle pouvait conduire à une erreur d'un facteur 2 sur la densité estimée de BCl en phase gazeuse (voir annexe A). La Fig. 2.11(a) montre la variation de densité de BCl dans un plasma de BCl₃ pur en fonction des conditions expérimentales.

De plus, comme le calcul du spectre d'absorption tient compte de la répartition de population dans l'état fondamental, il devient alors possible d'obtenir des renseignements supplémentaires sur les mécanismes de production et de perte de ces radicaux. Dans le cas de BCl, nous avons ainsi pu vérifier que la distribution de population entre les niveaux vibrationnels suivait une répartition de Boltzmann, et qu'une température vibrationnelle pouvait donc être définie. La Fig. 2.11(b) montre les températures vibrationnelles et rotationnelles de l'état fondamental de BCl ; mais aussi de l'état excité A ¹Π (déduites de l'analyse de son spectre d'émission), ainsi que la température du gaz (mesurée par une autre technique détaillée plus loin). Ces résultats nous ont permis de conclure que la molécule BCl est créée « chaude » par dissociation de BCl₂ ou BCl₃ en phase gazeuse, et qu'elle est perdue très rapidement (bien avant de se thermaliser avec le gaz). Il est probable que des réactions d'abstraction en phase gazeuse (de type BCl + Cl₂ → BCl₂ + Cl) soient responsables de son important taux de perte. L'étude détaillée est décrite en annexe A.

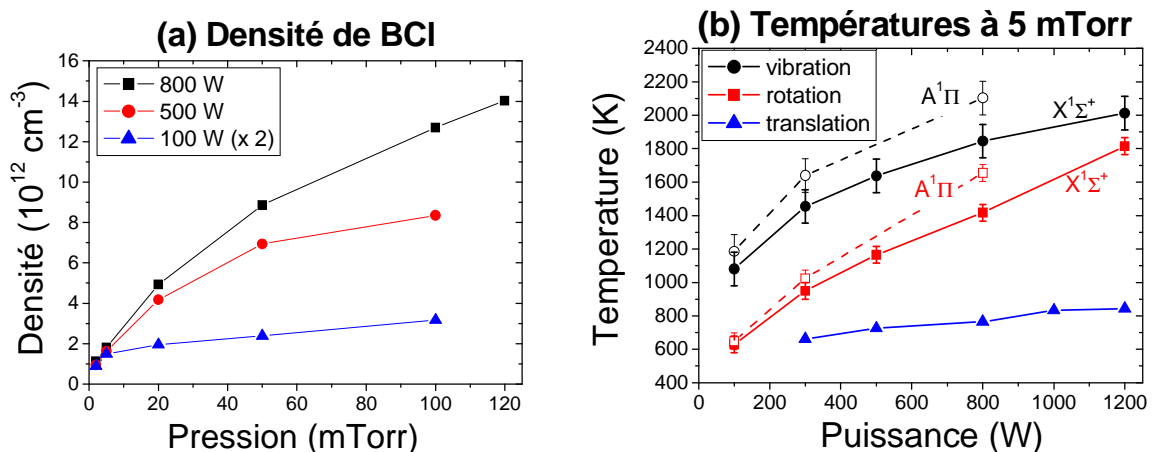


Fig. 2.11 : (a) Densité de BCl et (b) températures vibrationnelle et rotationnelle des états A ¹Π et X ¹Σ⁺ de BCl dans des plasmas de BCl₃ pur dans diverses conditions de pression et puissance. La température du gaz mesurée par absorption laser est également montrée.

En résumé, le calcul du spectre d'absorption permet non seulement de s'affranchir de l'approximation (pas toujours justifiée) d'un milieu absorbant optiquement mince, mais également d'exploiter la forme de la section efficace d'absorption. Par contre, ce type de calcul peut s'avérer assez lourd, en particulier pour les molécules triatomiques [Bulcourt-2004].

2.III.3. L'absorption résonante

L'absorption résonante est le nom donné à la technique de spectroscopie d'absorption lorsque la source de lumière utilisée n'est plus un continuum comme en absorption large bande, mais est une raie de résonance de l'espèce que l'on veut détecter ; elle ne s'applique donc qu'aux atomes. Pour la détection d'atomes dans les plasmas, cette raie de résonance est le plus souvent générée par une lampe à cathode creuse (cas de Ti [Leroy-2004] et Ni [Xu-2007]), mais des microdécharges à pression atmosphérique ont également été utilisées pour la détection d'atomes absorbant dans l'UV profond (H, N et O [Hori-2006]).

Dispositif expérimental

Nous avons utilisé une lampe à cathode creuse de bore pour mesurer la densité de bore atomique (dans son état fondamental) dans les plasmas de BCl_3 dans le réacteur DPS. Le dispositif expérimental est montré sur la Fig. 2.12.

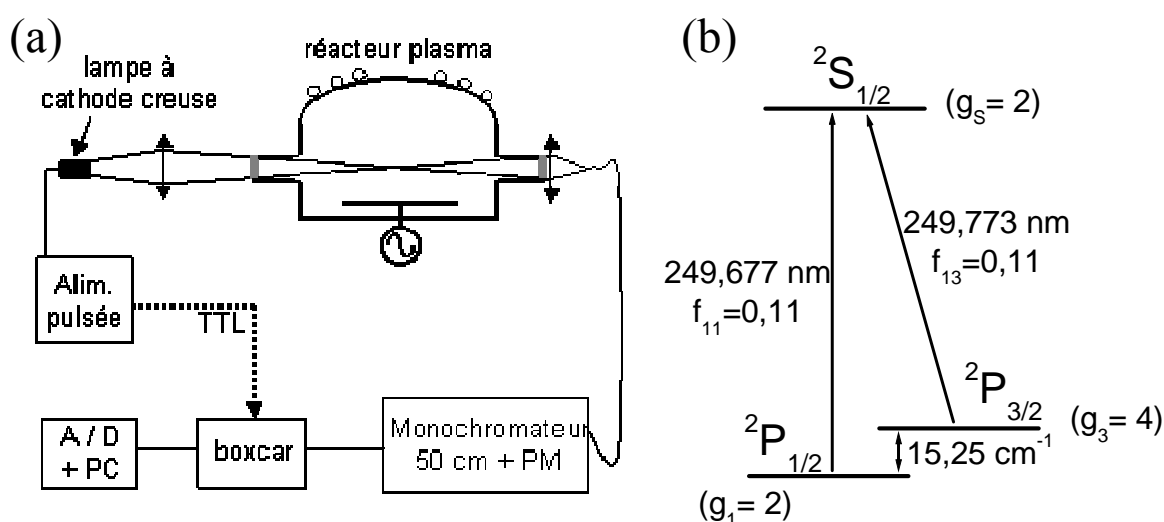


Fig. 2.12 : (a) Dispositif expérimental pour les mesures par absorption résonante dans le réacteur DPS. (b) Diagramme de Grotrian simplifié du bore atomique B I.

Le faisceau de la lampe à cathode creuse est focalisée au centre du réacteur et la lumière transmise est injectée dans un faisceau de fibres optiques et dirigée vers la fente d'entrée du monochromateur (même dispositif que pour l'absorption large bande dans le réacteur DPS, voir plus haut). Le bore possède deux raies de résonance séparées d'environ 0.1 nm autour de 249 nm (Fig. 2.12) mais ces raies peuvent être résolues en utilisant le réseau 2400 traits/mm et des fentes d'entrée de $20 \mu\text{m}$ sur le monochromateur. Nous avons positionné le réseau de sorte que seule la transition $^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}$ à 249,68 nm soit détectée par le tube photomultiplicateur (PM, de marque Hamamatsu) en sortie du monochromateur. Par conséquent, à chaque instant, le courant en sortie du PM est proportionnel à l'intensité transmise totale de la raie 249,68 nm (à sa surface). Pour améliorer le rapport signal / bruit et effectuer des mesures résolues en temps, nous alimentons la lampe par un générateur de courant pulsé (pulse de $85 \mu\text{s}$ à une fréquence de 200 Hz) [Leroy-2004]. En injectant le signal de sortie du PM (tension aux bornes d'une résistance de $80 \text{ k}\Omega$) dans deux « boxcar » différents, on peut donc enregistrer simultanément l'intensité transmise et l'émission du

plasma. En effet, un « *boxcar* » est un dispositif (analogique) qui intègre sur une courte durée (15 μs ici) une portion d'un signal périodique et délivre une tension continue (0-10 V) proportionnelle à cette intégrale. Nous avons positionné la porte d'intégration (ou le « tiroir ») du premier « *boxcar* 1 » pendant l'impulsion de lumière, et le deuxième tiroir pendant la période éteinte de la lampe, comme indiqué sur la Fig. 2.13(a). Par conséquent, avant que le plasma ne soit allumé, le « *boxcar* 1 » fournit l'intensité de la lampe transmise en absence d'espèces absorbantes (L_0), et le « *boxcar* 2 » le bruit de fond (B). Quand le plasma de BCl_3 est allumé, le « *boxcar* 1 » fournit l'intensité de la lampe partiellement absorbée par les atomes $\text{B}(^2\text{P}_{1/2})$ créés dans le plasma ($L_P(t)$), et le « *boxcar* 2 » l'émission du plasma ($P(t)$). Ces signaux sont digitalisés et enregistrés dans un ordinateur (Fig. 2.12). En comparant L_0 au début et à la fin du plasma, on vérifie que la transmission des hublots n'a pas dérivé pendant la mesure. Le taux d'absorption en fonction du temps $A(t)$ est alors simplement calculé par :

$$A(t) = 1 - \frac{i_t}{i_0} = 1 - \frac{L_P(t) - P(t)}{L_0 - B} \quad \text{Eq. 2-13}$$

La Fig. 2.13(b) montre que l'incertitude sur la mesure de A est de $\pm 0,01$ unité d'absorption avec une résolution temporelle de 50 ms (10 périodes de 5 ms sont moyennées par les « *boxcar* »). Nous allons voir que cela correspond à une incertitude d'environ $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ sur la densité de bore dans l'état fondamental.

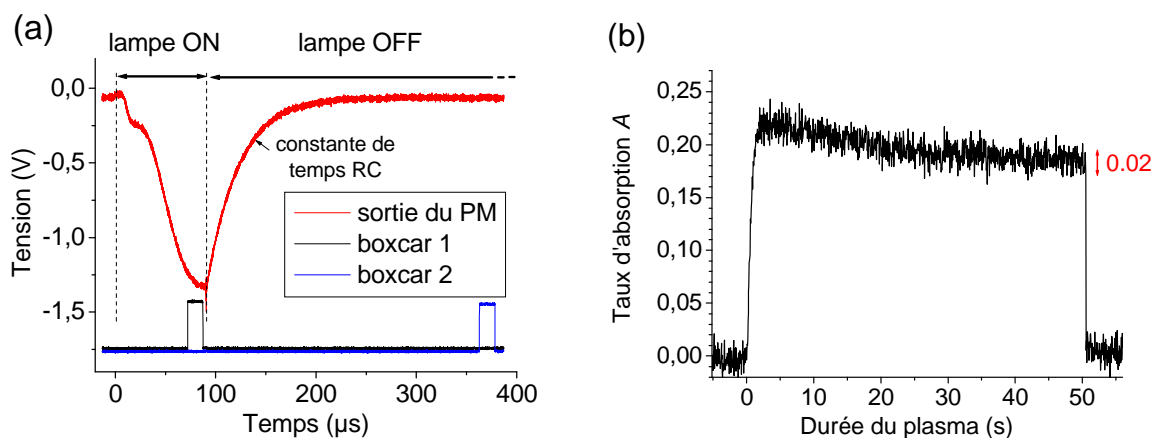


Fig. 2.13 : (a) Signaux enregistrés en sortie de PM à l'aide d'un oscilloscope synchronisé sur la fréquence de pulsation de la lampe. A la fin du pulse, la décroissance exponentielle est due à la constante de temps RC (résistance 80 k Ω + câbles coaxiaux). (b) Taux d'absorption A de la raie du bore à 249,68 nm dans un plasma de BCl_3 pur (2 mTorr et 800 W) en fonction du temps.

Calcul de la densité de bore

Les signaux que l'on mesure sont intégrés (par le monochromateur) sur un petit domaine spectral autour de la transition $^2\text{S}_{1/2} - ^2\text{P}_{1/2}$, donc par exemple si on note $I_0(\lambda)$ le profil spectral de la lampe, on mesure en fait la grandeur $i_0 = \int I_0(\lambda) d\lambda$. La loi de Beer-Lambert (Eq. 2-8) nous permet donc d'écrire le taux d'absorption A [Mitchell-1971] :

$$A = \frac{\int I_0(\lambda) \cdot (1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot \ell)) d\lambda}{\int I_0(\lambda) d\lambda} \quad \text{Eq. 2-14}$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ pour une transition individuelle (transition atomique ou transition entre 2 niveaux rotationnels d'une molécule) s'écrit $\alpha(\lambda) = k^{abs}(\lambda) \cdot N \cdot \Phi(\lambda)$, avec N la population du niveau inférieur de la transition, $\Phi(\lambda)$ le profil de raie normalisé et $k^{abs}(\lambda)$ le coefficient d'absorption spectral. L'expression de ce coefficient d'absorption spectral est plutôt connue en fonction de la fréquence ν ($\nu = c / \lambda$) du rayonnement [Sadeghi-2004] :

$$k^{abs}(\nu) = \frac{h\nu_0}{c} B_{ik} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\pi e^2}{mc} f_{ik} \quad \text{Eq. 2-15}$$

La première expression est écrite en fonction du coefficient d'absorption d'Einstein B_{ik} (nous l'avons utilisée dans l'annexe A pour le calcul du spectre de BCl), mais pour les transitions atomiques on utilise plutôt la deuxième expression en fonction de la force d'oscillateur f_{ik} de la transition (grandeur tabulée [NIST-2008]). Dans l'Eq. 2-15, h est la constante de Planck, ν_0 la fréquence centrale de la transition ($\nu_0 = c / \lambda_0$), c la vitesse de la lumière dans le vide, e la charge élémentaire et m la masse de l'électron. Pour passer d'une grandeur spectrale exprimée en fréquence à l'équivalent exprimé en longueur d'onde, il faut la multiplier par λ_0^2 / c .

Dans notre gamme de pression, le profil de raie est principalement déterminé par l'effet Doppler et sa forme est gaussienne [Sadeghi-2004], on peut donc finalement écrire :

$$\alpha(\lambda) = \frac{\lambda_0^2}{c} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\pi e^2}{mc} f_{ik} \cdot N \cdot \frac{2\sqrt{\ln(2)/\pi}}{\Delta\lambda_D} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_D}\right)^2\right) \quad \text{Eq. 2-16}$$

avec $\Delta\lambda_D$ la largeur Doppler (largeur à mi-hauteur) définie par :

$$\Delta\lambda_D = \frac{2\lambda_0}{c} \sqrt{2 \ln(2) \frac{RT_g}{M}} \quad \text{Eq. 2-17}$$

où M la masse molaire de l'atome, T_g la température du gaz et R la constante des gaz parfaits.

Notons qu'en fait le bore existe sous deux formes isotopiques (^{10}B et ^{11}B) et que ces noyaux ont chacun un spin nucléaire et le bore présente donc une structure hyperfine. Toutes ces composantes devraient donc être théoriquement prises en compte dans le calcul, mais la séparation isotopique et la structure hyperfine de la transition $^2\text{S}_{1/2} - ^2\text{P}_{1/2}$ ne sont pas résolues, même à la température ambiante [Hannaford-1977]. On peut donc considérer une transition unique avec une force d'oscillateur $f_{ik} = 0,11$.

Le paramètre manquant pour calculer le taux d'absorption A avec l'Eq. 2-14 est donc le profil spectral de la lampe $I_0(\lambda)$. Il s'agit généralement de la principale inconnue avec la technique d'absorption résonante puisque la température du gaz dans la lampe à cathode creuse n'est *a priori* pas connue, mais aussi parce que la raie de résonance peut être

autoabsorbée dans la lampe, en particulier si la lampe est pulsée avec un très fort courant pendant la durée de l'impulsion. Nous avons mesuré ce profil spectral au 6^{ème} ordre de diffraction d'un réseau avec 1200 traits/mm dans un monochromateur de 2 mètres de distance focale. La lumière de la lampe pulsée (à 200 Hz) est injectée dans le monochromateur par des fentes de 10 μm à l'aide d'une lentille (montage $2f$ - $2f$). La lumière dispersée est détectée par un PM et échantillonnée à 3,2 kHz par un convertisseur analogique-digital pendant que le réseau balaye lentement le domaine spectral. Le profil de lampe peut donc être reconstitué à haute résolution (l'échelle est calibrée à partir de la séparation connue entre les deux raies de résonance du bore, voir Fig. 2.12). Pour déterminer la résolution spectrale du système, nous avons tout d'abord fait fonctionner la lampe en régime continu à faible courant (pas d'autoabsorption). Dans ces conditions, le profil des raies émises par la lampe est gaussien, et nous avons mesuré une largeur à mi-hauteur (FWHM) $\Delta\lambda$ de 2,4 pm. Ce profil résulte de la convolution entre le profil de raie de la lampe (déterminé par l'effet Doppler, largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_D$) et la fonction d'appareil du monochromateur. En supposant cette fonction d'appareil gaussienne de largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_{mono}$, alors la largeur à mi-hauteur mesurée vérifie $\Delta\lambda = \sqrt{\Delta\lambda_D^2 + \Delta\lambda_{mono}^2}$. La température du gaz dans la lampe valant typiquement 700 K dans ces conditions [Hannaford-1977], nous pouvons donc déduire une résolution spectrale $\Delta\lambda_{mono} = 1,9 \pm 0,3$ pm (puisqu'on a $\Delta\lambda_D \sim 1,4$ pm FWHM à 700 K, cf Eq. 2-17).

Lorsque la lampe est pulsée, les profils des raies ressemblent toujours à des gaussiennes et nous avons estimé leur largeur à mi-hauteur à 2.8 pm. Par contre, le rapport d'intensité entre les 2 raies partant du niveau $B(^2S_{1/2})$ est d'environ 1,6, alors qu'il devrait être de 2. En effet, ce rapport d'intensité correspond au rapport des deux probabilités de transition (coefficient d'émission d'Einstein) vers les niveaux $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$, c'est-à-dire $(g_3.f_{11}) / (g_1.f_{13})$, avec g le poids statistique des niveaux et f les forces d'oscillateurs des transitions, voir Fig. 2.12(b). Sans autoabsorption, le rapport d'intensité des deux raies est donc de 2 (la raie à 249,77 nm est plus intense que celle à 249,68 nm), comme nous l'avons constaté lorsque la lampe fonctionnait en continu. Le fait que le rapport d'intensité soit inférieur à 2 lorsque la lampe est pulsée indique clairement que les raies de résonance sont autoabsorbées. Toutefois, il s'agit d'autoabsorption par un milieu homogène (les atomes de bore qui émettent la lumière et ceux qui l'absorbent dans la cathode creuse sont à la même température), de sorte que le profil spectral de la lampe ne doit pas être « creusé » en son centre, mais doit plutôt être une « gaussienne aplatie ». Ce type de profil est encore bien approximé par une gaussienne (conformément à nos observations). Puisque nous connaissons la résolution spectrale du monochromateur, nous pouvons conclure que le profil spectral $I_0(\lambda)$ de la lampe pulsée peut être représenté par une fonction gaussienne de largeur à mi-hauteur 2,1 pm. Notons qu'une telle largeur à mi-hauteur correspondrait à une température de 1500 K pour des atomes de bore (mais il ne s'agit pas de la température du gaz dans la lampe !).

Par conséquent, en combinant les Eqs. 2-14, 2-16 et 2-17, nous pouvons maintenant calculer le taux d'absorption A en fonction de la densité N de $B(^2P_{1/2})$ dans le plasma. De plus, en raison du faible espacement ΔE entre les 2 sous-niveaux $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ du bore atomique à l'état fondamental ($\Delta E = 15,25 \text{ cm}^{-1} = 1,9 \text{ meV}$, voir Fig. 2.12(b)), ces niveaux sont en équilibre thermodynamique avec le gaz à la température T_g . Par conséquent, le rapport des populations de ces deux niveaux est : $N_{2P_{3/2}} / N_{2P_{1/2}} = g_3 / g_1 \times \exp(-\Delta E / kT_g)$, et la densité totale N_0 de bore dans l'état fondamental s'écrit : $N_0 = N(1 + g_3 / g_1 \times \exp(-\Delta E / kT_g))$. Nous

avons tracé sur la Fig. 2.14(a) le taux d'absorption A de la raie à 249,68 nm du bore en fonction de N_0 , avec la température du gaz T_g comme paramètre. Notons qu'avec notre incertitude sur la mesure de A , nous pouvons négliger la dépendance en température des courbes $A(N_0)$ pour $A < 0,4$ (ce qui correspond à nos mesures). La Fig. 2.14(b) montre la densité de bore atomique déterminée dans divers plasmas de BCl_3 pur à partir de ces abaques.

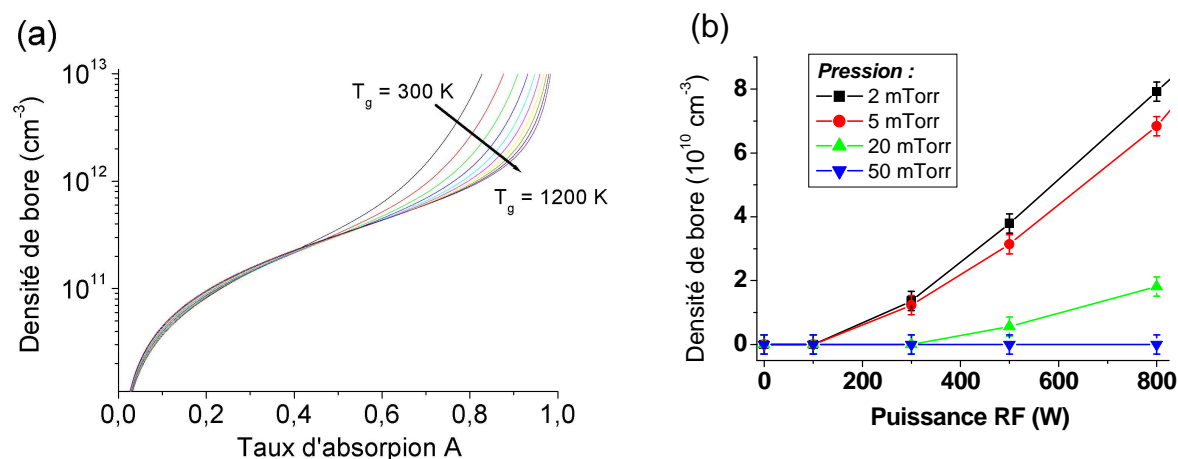


Fig. 2.14 : (a) Taux d'absorption de la raie à 249,68 nm du bore en fonction de la densité et température des atomes de bore dans le réacteur. (b) Densité de bore atomique dans l'état fondamental ($\text{B}(^2\text{P}_{1/2}) + \text{B}(^2\text{P}_{3/2})$) mesuré à l'état stationnaire dans des plasmas de BCl_3 pur dans diverses conditions.

2.III.4. La spectroscopie laser

Nous avons utilisé diverses diodes laser monomode à cavité externe (Toptica série DL 100 ; puissance $\sim 10 \text{ mW}$; longueur d'onde : 396 nm, 772 nm et 811 nm) pour enregistrer le profil de raie des atomes d'aluminium et d'argon dans les plasmas, à la fois par absorption et par fluorescence induite par laser (LIF pour *Laser Induced Fluorescence*). Nous avons vu que la largeur Doppler $\Delta\lambda_D$ des transitions atomiques dans un plasma ICP est typiquement de l'ordre de $\sim 1 \text{ pm}$ (Eq. 2-17), ce qui correspond à une largeur spectrale exprimée en fréquence $\Delta\nu_D$ de l'ordre de $\sim 1 \text{ GHz}$ ($\Delta\nu_D = c / \lambda_0^2 \times \Delta\lambda_D$). Le grand intérêt de ces diodes lasers stabilisées est que leur largeur spectrale est seulement de l'ordre de quelques MHz ($\ll \Delta\nu_D$) et il est donc possible de reconstituer le profil de la raie atomique en balayant la longueur d'onde du laser autour de la longueur d'onde de la transition étudiée. Nous avons en particulier utilisé cette technique pour mesurer la température du gaz dans divers plasma.

Spectroscopie d'absorption

Le principe de la technique est le même pour la détection des atomes d'argon et d'aluminium, nous présentons donc uniquement le cas de la mesure du profil d'une raie d'argon absorbée par les atomes métastables $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$, qui permet de déduire la température du gaz. En effet, lorsque l'on injecte un faible pourcentage d'argon dans un plasma, on peut montrer que les atomes métastables d'argon (créés par collisions entre un électron et un atome d'Ar) sont en équilibre thermodynamique avec le gaz [Clarenbach-2003]. Une analyse

détaillée du cas des plasmas de BCl_3 figure dans l'annexe A. Par conséquent, en mesurant la largeur Doppler de la raie 811,53 nm ($2p_9 \leftarrow 1s_5$ en notation de Paschen, cf Fig. 2.15) absorbée par les atomes métastables $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$, on peut déduire la température du gaz T_g par l'Eq. 2-17.

La Fig. 2.15 montre le montage entièrement couplé par fibre optique utilisé pour mesurer la température du gaz dans le réacteur DPS. La diode laser (DL) est réglée sur la raie d'argon à 811,53 nm et son faisceau est divisé par un séparateur de faisceau (BS pour *Beam Splitter*). La réflexion sur la face d'entrée du BS (qui représente environ 4 % de la puissance incidente) est injectée dans une fibre optique et le faisceau divergent à la sortie est collimaté par une lentille appropriée pour produire un faisceau parallèle d'environ 1 cm de diamètre qui traverse le réacteur par les mêmes tubes et hublots utilisés précédemment pour les autres mesures d'absorption (cf Chap. 2.III.2 et 2.III.3). La puissance du faisceau laser dans le réacteur est estimée à environ $1 \mu\text{W}\cdot\text{mm}^{-2}$ et les effets de saturation optique sont donc négligeables [Sadeghi-2004]. La lumière transmise est focalisée sur un faisceau de fibre optique et son intensité est mesurée par une photodiode (PD1). Son signal est enregistré et moyenné par un oscilloscope numérique. Le faisceau laser principal passe au travers un interféromètre Fabry-Pérot confocal (FP, 20 cm de long). Lorsque la longueur d'onde du laser (balayée autour de 811,53 nm à une fréquence de répétition de 40 Hz) correspond à un mode propre de la cavité Fabry-Pérot, un pic d'intensité transmise est détecté par la photodiode PD2. Les modes propres sont séparés de 375 MHz avec cette cavité (c'est « l'intervalle libre » de l'interféromètre).

Pour les mesures d'absorption laser dans le réacteur LAM, la réflexion du laser sur le BS est atténuée et passe ensuite 2 fois au travers du réacteur à 1 mm au dessus du substrat (par les tubes et hublots saphir) avant d'être détectée par PD2 (voir schéma de la Fig. 2.17).

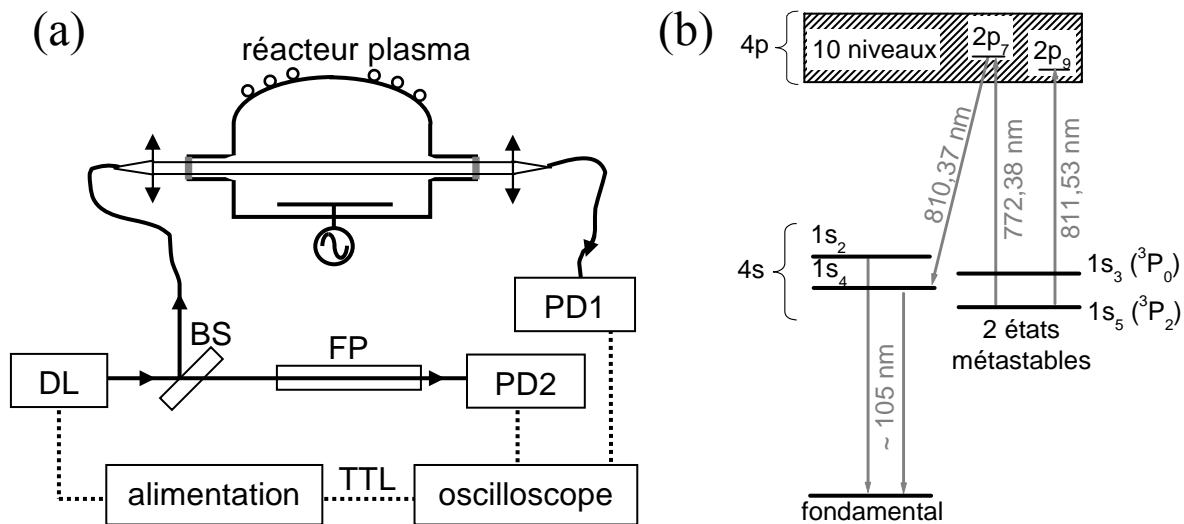


Fig. 2.15 : (a) Dispositif expérimental pour les mesures par absorption laser dans le réacteur DPS.
(b) Diagramme de Grotrian simplifié de l'argon Ar I.

Les profils d'absorption sont obtenus en effectuant 4 acquisitions différentes, comme décrit dans le cas de l'absorption large bande (Eq. 2-9). Un exemple de ces 4 signaux obtenus sur l'oscilloscope pendant un plasma de SF_6 dans le réacteur DPS (avec 5 % d'Ar, à 4 mTorr

et 800 W RF) est donné sur la Fig. 2.16(a). La variation linéaire de l'intensité du faisceau laser pendant le balayage en longueur d'onde est propre au fonctionnement de ce type de diode laser [Petridis-2001]. Par contre, les petites ondulations sur les signaux L_P et L_0 ne sont observées que lorsque le laser traverse le réacteur, et uniquement avec le réacteur DPS (il s'agit d'un effet d'interférence entre les faces de deux éléments optiques distants d'environ 5 cm). Quoi qu'il en soit, leur présence n'empêche pas le calcul du profil d'absorption $\ln(I_t/I_0)$ via l'Eq. 2-9, comme montré sur la Fig. 2-16(b).

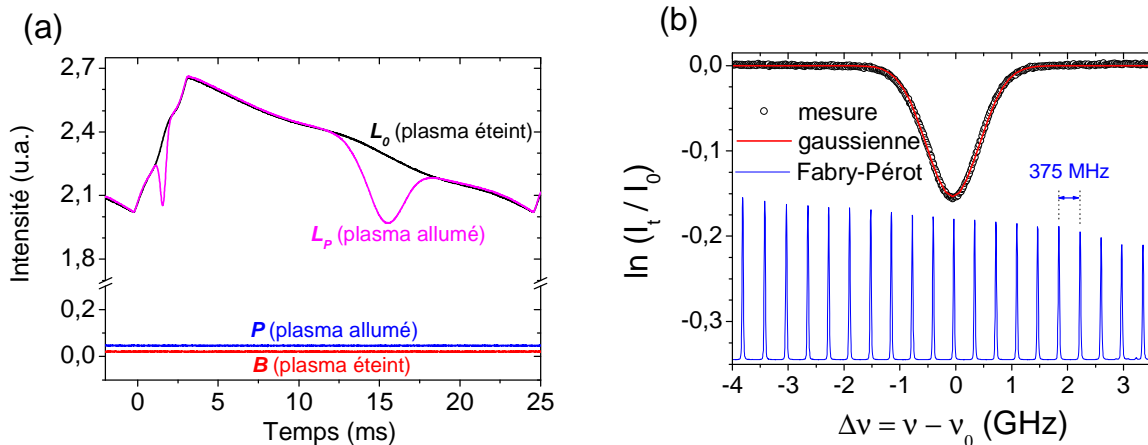


Fig. 2.16 : (a) Les 4 signaux mesurés sur l'oscilloscope : L_0 (laser sans plasma), L_P (laser avec plasma), P (plasma sans laser) et B (sans plasma ni laser) dans un plasma de SF_6 (4 mTorr, 800 W). (b) Profil d'absorption $\ln(I_t/I_0)$ de $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ obtenu à partir de (a). Les pics du Fabry-Pérot permettent la calibration relative en fréquence de l'échelle temporelle de l'oscilloscope.

Nous avons vu dans les paragraphes précédents (Eqs. 2-8, 2-15, 2-16) que $\ln(I_t(\nu)/I_0(\nu)) = -\alpha(\nu) \cdot \ell = -k^{abs} \cdot N \cdot \ell \cdot \Phi(\nu)$; la Fig. 2.16(b) correspond donc au profil de la raie d'absorption. L'échelle en fréquence a été précisément linéarisée grâce aux pics du signal du Fabry-Pérot (espacés de 375 MHz). Notons que la calibration en fréquence n'est pas absolue mais seulement en relative (décalage en fréquence $\Delta\nu$ par rapport au centre ν_0 de la raie). Comme attendu dans un ICP, le profil de la raie est bien gaussien (élargissement Doppler) et on peut donc déduire de sa largeur à mi-hauteur la température du gaz (par l'Eq. 2-17). Dans l'exemple de la Fig. 2.16, la largeur à mi-hauteur de 1.11 GHz correspond à une température $T_g = 710$ K. Nous avons estimé une incertitude de 20 K sur les mesures de T_g .

A partir de la surface S du profil $\ln(I_t/I_0)$ exprimée en fréquence, on peut également calculer la densité N de $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ à l'aide des Eqs. 2-15 et 2-16 :

$$N = \frac{4\varepsilon_0 mc}{e^2} \frac{S}{f_{ik} \cdot \ell} \quad \text{Eq. 2-18}$$

La force d'oscillateur de la transition $2p_9 \leftarrow 1s_5$ à 811,53 nm valant $f_{ik} = 0,46$, on calcule donc une densité de $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ de $4,2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ pour l'exemple de la Fig. 2.16 ($S = 0,18$ GHz et $\ell = 35$ cm).

Nous avons utilisé cette technique de spectroscopie d'absorption laser dans les deux réacteurs DPS et LAM (sans fibres optiques dans le réacteur LAM, voir Fig. 2.17) :

- sur la transition à 811,53 nm absorbée par les atomes métastables $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ pour mesurer la température du gaz dans divers plasma ;
- sur la transition de résonance $^2\text{S}_{1/2} - ^2\text{P}_{3/2}$ des atomes d'aluminium à 396,15 nm ($f_{ik} = 0,12$) avec une autre diode laser (voir paragraphe suivant).

Fluorescence induite par laser (LIF)

Nous avons mis en place une technique originale de LIF dans le réacteur LAM. Son principe est illustré ici pour la détection de l'aluminium atomique à l'aide d'une diode laser dans le bleu. Le principe de base reste toujours de balayer la longueur d'onde de la diode laser autour de la transition étudiée (transition résonante $^2\text{S}_{1/2} - ^2\text{P}_{3/2}$ de Al vers 396,15 nm dans ce cas) pour reconstituer le profil de cette raie ; sauf qu'on ne s'intéresse plus à l'absorption du faisceau laser mais plutôt à la fluorescence induite par le laser. En l'occurrence pour l'aluminium, il s'agit de collecter les photons émis à la longueur d'onde de 394,40 nm lors de la désexcitation radiative des atomes du niveau $^2\text{S}_{1/2}$ vers le niveau fondamental $^2\text{P}_{1/2}$ (après l'absorption du rayonnement laser à 396,15 nm, voir Fig. 2.17). Le dispositif expérimental mis au point pour cela est montré sur la Fig. 2.17.

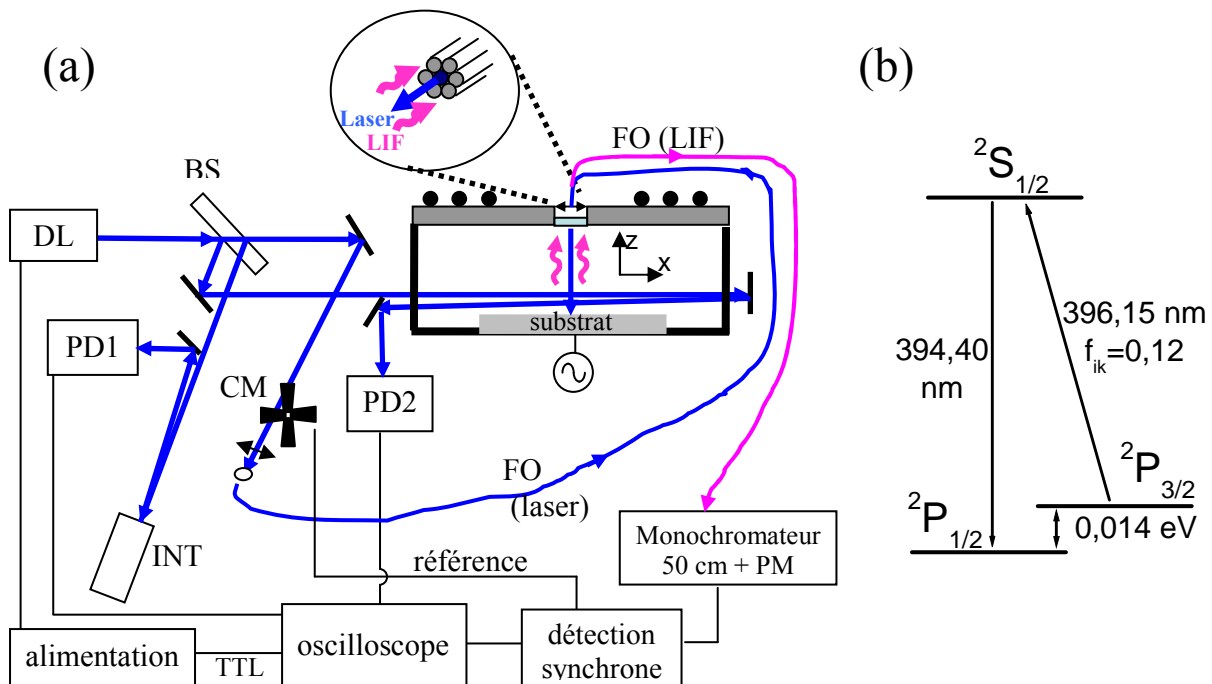


Fig. 2.17 : (a) Dispositif expérimental pour les mesures de spectroscopie laser (LIF et absorption) dans le réacteur LAM. (b) Diagramme de Grotrian simplifié de l'aluminium atomique Al I.

Le faisceau laser est divisé en trois parties par un BS : 2 réflexions peu intenses (une première utilisée pour calibrer la longueur d'onde avec un interféromètre, et l'autre pour les mesures d'absorption, cf paragraphe précédent), et le faisceau principal ($\sim 90\%$ de la puissance initiale). Celui-ci est injecté dans une fibre optique UV (FO) de 0,6 mm de diamètre et dirigé vers le toit du réacteur (Fig. 2.17). La lumière sortant de la fibre (\sim quelques mW) est collimatée par une lentille de 45 mm de focale et entre dans le réacteur par un hublot en saphir

au centre du toit en quartz. Il s'agit en fait du port optique utilisé normalement pour la détection de fin d'attaque par l'interférométrie. La divergence du faisceau dans le réacteur est d'environ 6° de sorte que la taille du faisceau au niveau du substrat est d'environ 15 mm. Les atomes d'aluminium dans le niveau $^2P_{3/2}$ qui traverse le faisceau laser incident (ou le faisceau réfléchi sur le substrat) peuvent absorber un photon et être excités sur le niveau $^2S_{1/2}$ et la LIF à 394,40 nm vient de leur désexcitation radiative vers le niveau fondamental $^2P_{1/2}$ [Scheibner-2002]. Le signal LIF émis dans l'axe du laser est collecté par 6 fibres optiques qui entourent la fibre optique utilisée pour injecter le faisceau laser (Fig. 2.17). Cette configuration est très différente du montage LIF habituellement utilisé dans lequel le signal LIF est détecté perpendiculairement à l'axe du laser pour éviter la superposition des photons du laser et de ceux de la LIF. Quoi qu'il en soit, la fluorescence peut être séparée de la lumière laser réfléchie et/ou diffusée par le substrat en utilisant le monochromateur de 50 cm de focale avec le réseau holographique 2400 traits/mm. Les photons émis à 394,40 nm sont détectés par un PM. Pour éliminer la contribution de l'émission du plasma à ce signal, le faisceau laser est modulé à 1,5 kHz par un hacheur de faisceau CM (pour « *chopper* » mécanique, c'est-à-dire un disque troué tournant à grande vitesse) et le signal en sortie de PM est traité par une détection synchrone. Puisqu'en plus de cette modulation à 1,5 kHz, la longueur d'onde du laser est balayée à ~ 1 Hz autour de la transition, le temps d'intégration de la détection synchrone doit être très petit devant une période de balayage du laser. Nous avons constaté qu'avec une intégration de 3 ms le signal n'est pas déformé et que son niveau de bruit est acceptable pour des signaux de fluorescences faibles (voir chapitre 6). Dans une autre série d'expérience, nous avons utilisé une modulation optique à 20 kHz, ce qui nous a permis d'obtenir un très bon rapport signal/bruit [Despiau-Pujo-2008a]. Notons que cette modulation permet également d'éliminer la fluorescence induite par les faisceaux laser traversant le réacteur de part en part pour les mesures d'absorption (voir Fig. 2.17).

Le profil de raie est obtenu en enregistrant les signaux avec le plasma allumé (I_{ON}) et éteint (I_{OFF}). La Fig. 2.18(a) montre ces signaux pendant la gravure de silicium en plasma de Cl_2 (l'aluminium provient de l'érosion des parois du réacteur, voir chapitre 4). Le faible signal $I_{OFF}(V)$ vient principalement de la lumière laser restante malgré que le monochromateur soit centré à 394,4 nm ; il est donc proportionnel à l'intensité du laser pendant le balayage en longueur d'onde. Nous avons observé dans ces expériences que l'intensité LIF variait environ comme la racine carrée de l'intensité laser, ce qui correspond à un régime de saturation optique [Cunge-1996]. Par conséquent, le profil de raie est calculé par $(I_{ON} - I_{OFF})/\sqrt{I_{OFF}}$. Notons que malgré le fait d'être en régime de saturation avec le faisceau de quelques mW dans le réacteur, l'élargissement de puissance reste négligeable face à la largeur des raies [Sadeghi-2004].

Comme pour le cas de l'absorption, le balayage au cours du temps de la longueur d'onde du laser doit être linéarisé en fréquence pour calibrer les signaux enregistrés. Puisque nous ne disposons pas d'un interféromètre de Fabry-Pérot dans le violet (~ 400 nm), nous avons utilisé pour cela le signal d'interférence produit à longue distance par la superposition des faisceaux réfléchis sur les faces avant et arrière d'un barreau de verre. Notre « interféromètre » (INT sur la Fig. 2.17) est donc en fait un cylindre de 10 cm de long de verre BK7 dont les extrémités parfaitement parallèles sont polies finement (rugosité de surface de qualité optique). Les franges d'interférence enregistrées par la photodiode PD1 (Fig. 2.18(a)) lors du balayage de la longueur d'onde du laser sont alors séparées de 0,98

GHz. La Fig. 2.18(b) montre le profil de la transition $^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}$ de Al obtenu par cette technique de LIF à partir des signaux enregistrés (Fig. 2.18(a)).

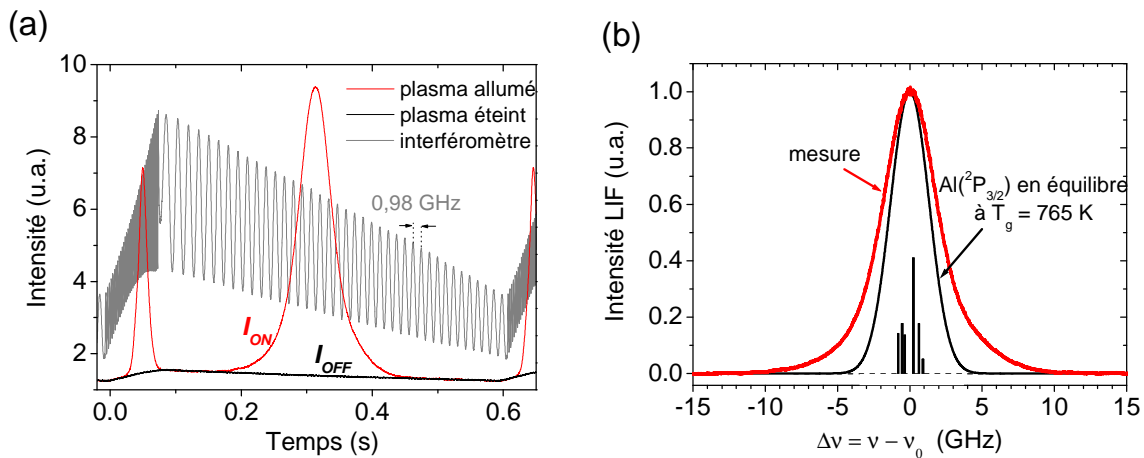


Fig. 2.18 : (a) Les différents signaux enregistrés pour une mesure en LIF : I_{ON} (avec le plasma), I_{OFF} (sans plasma) et l'interférogramme. (b) Profil de la raie à 396,15 nm ($Al(^2P_{3/2})$) obtenu à partir de (a), et profil calculé en sommant les 6 composantes de la structure hyperfine (profils Doppler à 765 K).

Le profil de la raie montré en Fig. 2.18(b) n'est pas une gaussienne, et cela n'est pas dû à la structure hyperfine de la transition (et Al ne possède qu'un isotope stable). En effet, la dégénérescence des niveaux $^2S_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ est levée en raison du couplage du moment cinétique des électrons avec le spin nucléaire de Al, de sorte que la transition $^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}$ possède en fait 6 composantes hyperfines [Scheibner-2002]. Toutefois, l'écart entre les composantes les plus éloignées est inférieur à 1,7 GHz et nous avons constaté qu'à l'équilibre thermodynamique, la somme des 6 profils Doppler (gaussiens) des 6 composantes reste un profil gaussien (en accord avec [Scheibner-2002]). Nous avons tracé sur la Fig. 2.18(b) les positions et intensités relatives des composantes hyperfines, ainsi que le profil calculé en supposant les atomes d'aluminium en équilibre avec le gaz (la température du gaz mesurée dans les mêmes conditions expérimentales en ajoutant 5 % d'argon dans le plasma est de 765 K) et en sommant les 6 composantes. Ceci montre clairement que les atomes d'aluminium $^2P_{3/2}$ ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le gaz dans l'exemple montré Fig. 2.18 (gravure de Si en plasma de Cl_2). Nous discuterons de ce point dans le chapitre 4.

L'intensité du signal LIF est proportionnelle à la population du niveau de départ ($^2P_{3/2}$ ici) mais des procédures de calibration adaptées sont nécessaires pour la calculer de façon absolue. Nous avons principalement utilisée la LIF pour étudier les profils de raies, c'est-à-dire en fait les distributions de vitesse dans le plasma des atomes sondés. L'intérêt majeur du montage de la Fig. 2.17 est qu'il permet d'obtenir simultanément la distribution de vitesse radiale proche d'une surface (en absorption) et axiale au travers le cœur du plasma (en LIF). Le chapitre 6 sur la pulvérisation de l'aluminium est basé sur ce montage.

De même, en mesurant les deux distributions de vitesse des métastables $Ar^*(^3P_2)$, nous avons pu remonter aux gradients de température du gaz dans les ICP [Cunge-2008b]. Pour les mesures de LIF sur $Ar^*(^3P_2)$ nous avons utilisé une diode laser réglée sur la transition $2p_7 \leftarrow 1s_5$ à 772,38 nm et avons détecté la fluorescence émise à 810,37 nm lors de la désexcitation radiative sur le niveau $1s_4$ de l'argon (voir Fig. 2.15).

Chapitre 3. Analyse des dépôts formés sur les parois du réacteur

Nous avons souligné dans l'introduction l'intérêt de plus en plus marqué à mesure que la taille des structures fabriquées diminue de débiter les procédés de gravure dans des conditions de parois du réacteur le plus reproductible possible. Lorsque des empilements de différents matériaux sont amenés à être gravés dans le même réacteur, il devient même incontournable de nettoyer les parois du réacteur entre chaque plaque gravée afin d'éviter les dérives de procédés ; c'est typiquement le cas de la gravure des empilements de grille métallique (silicium / métal / HfO_2) en microélectronique. Il est cependant nécessaire de connaître la composition chimique des dépôts formés sur les parois du réacteur pour développer des procédés plasmas de nettoyage efficaces. Nous avons utilisé la technique de l'échantillon flottant (cf chapitre 2.II.2) pour analyser par XPS les dépôts formés sur les parois après la gravure de tous les métaux les plus prometteurs (TiN, TaN, TaC, MoN, WSi, W, WN) dans des chimies de gravure variées (chlore, brome, fluor). Toutefois, nous allons nous intéresser dans un premier temps au cas de la gravure du silicium en $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$, qui a déjà été longuement étudié (et pour lequel il existe donc des éléments de comparaison), afin d'illustrer la puissance de la technique de l'échantillon flottant et poser les bases des mécanismes élémentaires d'interactions plasma / parois des réacteurs qui reviendront tout au long de ce travail.

Toutes les expériences de ce chapitre ont été effectuées dans le réacteur DPS, dans des conditions de parois initialement propres (c'est-à-dire en fait une surface d'alumine fluorée, comme nous le verrons par la suite).

3.1. Analyse des dépôts formés sur les parois du réacteur

3.1.1. Gravure du silicium

Gravure du silicium par plasma de HBr/Cl₂/O₂

Nous avons gravé des plaques de silicium (vierges, sans motifs) sur lesquelles sont placées des échantillons d'Al₂O₃ flottants dans un plasma de HBr/Cl₂/O₂ avec différents pourcentages d'oxygène. Les conditions opératoires utilisées ici sont celles correspondant à l'état de l'art dans notre réacteur [Pargon-2005], c'est à dire une pression de 4 mTorr avec 250 W RF « source » et 120 W RF « bias » dans un mélange avec 120 sccm de HBr et 40 sccm de Cl₂ (plus de l'oxygène). La composition chimique mesurée par XPS de chaque échantillon flottant (représentatif des parois du réacteur) après 45 secondes de gravure est montrée sur la figure 3.1.

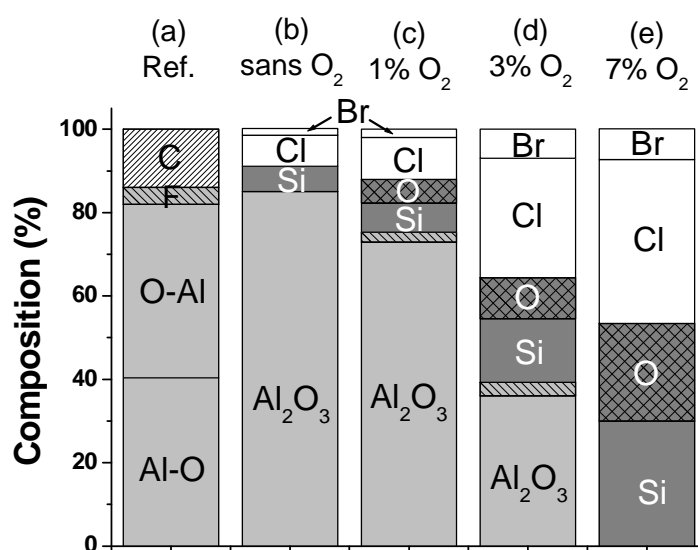


Fig. 3.1 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'un échantillon flottant d'Al₂O₃ avant (a) et après exposition à un plasma HBr/Cl₂/O₂ de gravure du silicium avec 0 % (b), 1 % (c), 3 % (d), et 7 % (e) d'O₂ pendant 45 secondes.

Chaque colonne de la Fig. 3.1 représente le pourcentage atomique de chaque élément détecté dans le volume sondé par XPS, c'est-à-dire sur une profondeur généralement inférieure à 10 nm. Avant exposition au plasma [Fig. 3.1 (a)], l'échantillon d'Al₂O₃ utilisé pour simuler les parois du réacteur est principalement composé d'atomes d'aluminium liés à de l'oxygène (Al-O), et d'atomes d'oxygène liés à de l'aluminium (O-Al). Dans la suite du manuscrit, nous regroupons ces deux contributions sous l'appellation "Al₂O₃" pour plus de clarté. L'échantillon présente également des traces de contamination carbone (en raison de l'exposition à l'air ambiant) et fluor (en raison de la pollution au fluor des sas de chargement de plaque de notre réacteur). Toutefois, ces traces de pollution disparaissent rapidement dès les premières secondes de plasma et ne perturbent en rien les résultats obtenus.

La Fig. 3.1(b) montre qu'après gravure du silicium par le mélange HBr/Cl₂ sans oxygène, l'échantillon flottant n'est recouvert que de quelques espèces de type SiCl_x adsorbées sur sa surface. A l'inverse, lorsque de l'oxygène est injecté en phase gazeuse, un dépôt de type SiOCl_x (riche en chlore, avec un faible pourcentage de Br) croît sur les parois du réacteur, comme l'atteste la diminution de la contribution d'Al₂O₃ au signal enregistré (les photoélectrons provenant de Al sont écrantés par la couche SiOCl_x). Le taux de dépôt de cette

couche est relativement faible avec seulement 1 % d'O₂ dans le plasma mais augmente rapidement avec la quantité d'oxygène en phase gazeuse, jusqu'à dépasser 8 nm/min avec 7 % d'O₂. En effet, on ne détecte pas de photoélectrons provenant d'atomes d'aluminium sur la Fig. 3.1(e), ce qui signifie que l'épaisseur de la couche SiOCl_x est supérieure à la profondeur analysée par XPS. Celle-ci est généralement assimilée à $3\lambda \cos \theta$ (voir chapitre 2.II.1) soit environ 6 nm dans ce cas puisque le libre parcours moyen λ des photoélectrons issus d'atomes d'aluminium (donc d'énergie cinétique ~ 1200 eV) dans le matériau SiOCl_x est estimé à environ 3 nm [Quases-Tougaard] ; et $\theta = 45^\circ$ avec cet analyseur XPS.

Ces résultats sont en accord avec le mécanisme de formation de la couche SiOCl_x qui est l'oxydation des espèces SiCl_x adsorbées sur les surfaces exposées au plasma [Ullal-2002b, Zau-1992, Kogelschatz-2004a]. Pour de faibles quantités d'oxygène en phase gazeuse, cette réaction est limitée par le flux d'oxygène arrivant sur les surfaces, et le taux de dépôt de la couche SiOCl_x est globalement proportionnel au débit d'O₂ injecté [Ullal-2002b]. Sans oxygène dans le plasma, les espèces SiCl_x adsorbées sur les parois sont recyclées dans la phase gazeuse sous forme de molécules volatiles, comme SiCl₄, et ne s'accumule pas [Fig. 3.1(b)]. Nous reviendrons en détail sur ce mécanisme dans le chapitre 5.

Nettoyage des parois du réacteur

En réalité, lors de la gravure d'empilement de grille silicium, une partie significative de la plaque est masquée par des motifs de résine ou de masque dur (de type SiO₂ ou carbone amorphe), et un certain nombre d'étapes de gravure effectuées dans diverses chimies sont enchaînées à la suite pour fabriquer la grille du transistor. Nous avons analysé en détail l'évolution du dépôt sur les parois du réacteur tout au long de ce procédé de gravure. Ces résultats figurent dans l'annexe B. Ils montrent qu'après un procédé de gravure complet d'un empilement de grille silicium, des résidus de silicium sous forme oxydée, éventuellement accompagné de carbone, sont potentiellement déposés sur les parois du réacteur. Celles-ci doivent donc être régulièrement nettoyées par plasma pour éviter que les dépôts ne s'accumulent et finissent par se détacher et former des particules dans le réacteur ; et pour limiter les dérives de procédés (dues à un changement progressif de l'état de surface des parois du réacteur).

Les plasmas de SF₆/O₂ sont connus pour être alors les meilleurs candidats [Ullal-2002a, Cunge-2005] : le fluor est très réactif avec le silicium (formation de SiF₄), et la présence d'oxygène en phase gazeuse permet de nettoyer les éventuels résidus de carbone. De plus, l'injection d'oxygène dans un plasma de SF₆ permet d'augmenter la densité de fluor atomique en phase gazeuse grâce à la formation thermodynamiquement très favorable d'espèces SO_x (x=1-3) [Ryan-1988]. L'efficacité d'un plasma de nettoyage typique en SF₆/O₂ (15 % d'O₂ à 30 mTorr et 800 W RF) est illustrée sur la Fig. 3.2.

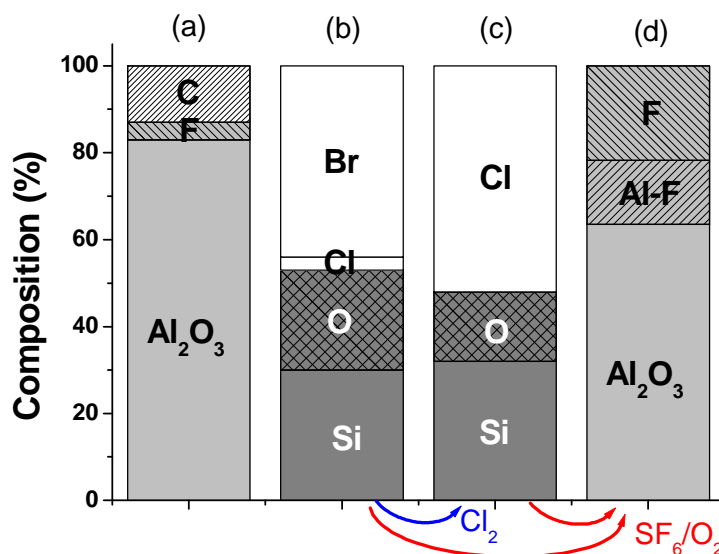


Fig. 3.2 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillons flottants d' Al_2O_3 (a) avant exposition au plasma, (b) après gravure de grille silicium en $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ (cf annexe B), (c) après nettoyage par plasma de Cl_2 du dépôt en (b), et (d) après nettoyage par plasma de SF_6/O_2 des dépôts en (b) et (c).

Nous avons exposé le dépôt SiOBr_x formé après gravure d'un empilement grille silicium (Fig. B.3(d) de l'annexe B) au plasma de SF_6/O_2 pendant 20 s et avons ensuite transféré une nouvelle fois (sous vide) la plaque avec l'échantillon flottant dans l'analyseur XPS. La Fig. 3.2(d) montre que le dépôt a été entièrement retiré, ce qui prouve qu'avec un bombardement ionique modéré (~ 15 eV, correspondant au potentiel plasma) le fluor atomique peut casser les liaisons chimiques Si-O et ainsi nettoyer les parois du réacteur par formation de SiF_4 . En revanche, le chlore atomique généré dans un plasma de Cl_2 (4 mTorr et 800 W RF) ne peut pas casser ces liaisons Si-O, et un tel plasma n'est donc pas efficace pour nettoyer les parois du réacteur après gravure silicium en $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ (Fig. 3.2(c)). Par contre, on peut noter que la substitution de Br par Cl est presque totale dans toute l'épaisseur du film (tout comme la substitution de Cl par Br observée dans l'annexe B). Ceci suggère que les couches de type $\text{SiOCl}_x\text{Br}_y$ déposées par plasma sur les parois du réacteur ne sont pas très denses, et probablement poreuses.

Notons enfin que si le plasma de SF_6/O_2 est efficace pour retirer les dépôts formés sur les parois du réacteur, celles-ci ne sont pas non plus restaurées dans leur état d'origine puisqu'une fine couche d' AlF_x a été formée, comme on peut le constater en comparant les Fig. 3.2(a) et (d). Ce problème récurrent connu de longue date est traité dans le chapitre suivant.

3.1.2. Gravure du métal

Dans un empilement de grille métallique, l'électrode en silicium poly-cristallin n'est pas complètement remplacée par un métal puisqu'il suffit de déposer une fine couche de métal, typiquement 10 nm, entre l'oxyde de grille et la couche de poly-Si pour éviter l'appauvrissement en porteur de charge dans le bas de l'électrode (voir chapitre 1). Par

conséquent, la gravure de l'empilement jusqu'à la couche de métal se fait de façon similaire à la gravure de l'empilement de grille Si décrit dans l'annexe B [LeGouil-2007]. Le métal est ensuite gravé de façon sélective par rapport à l'oxyde de grille, qui peut être un oxyde mince SiO_2 (éventuellement nitruré SiON) ou alors un oxyde à haute permittivité diélectrique (généralement du HfO_2). Dans les deux cas, la chimie de gravure ne sera pas nécessairement identique puisque les plasmas fluorés ne sont pas suffisamment sélectifs par rapport à un oxyde mince SiO(N) , alors qu'ils peuvent être utilisés sur le HfO_2 . Nous avons donc analysé les dépôts qui se forment sur les parois du réacteur pendant la gravure de divers métaux déposés en couche épaisse avec différents plasmas de gravure à base de chlore, brome ou fluor (et à chaque fois nous avons cherché la meilleure façon de nettoyer ces dépôts).

Nous ne discutons ici que le cas de la gravure du métal WSi . L'annexe C présente les analyses XPS des dépôts formés sur les parois du réacteur lors de la gravure des autres métaux étudiés (TiN , TaN , TaC , MoN , W et WN).

Nous utilisons pour cette étude des couches de 50 nm de WSi_x ($x \sim 2$) déposées par plasma (PECVD pour *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) sur des plaques de silicium couvertes d'un oxyde SiO_2 épais. En raison de l'oxydation préférentielle du Si par rapport au W [Pelissier-2008], la surface du métal WSi_x présente un oxyde natif de type SiO_2 . Nous avons effectué les mêmes expériences de gravure avec et sans retrait préalable de cette couche SiO_x et les résultats en terme de dépôt sur les parois du réacteur après gravure sont quasiment identiques. Les Figs. 3.3(b) à (d) comparent la composition chimique de la surface des parois du réacteur après la gravure partielle des plaques de WSi_x par plasma fluoré, chloré et bromé, respectivement, dans les mêmes conditions opératoires (10 mTorr, 800 W RF « source » et 70 W RF « bias »). Nous utilisons la réflectométrie *in-situ* pour arrêter le procédé de gravure lorsqu'environ 40 nm de WSi_x ont été gravés.

Le procédé de gravure en SF_6 pur ne dépose pas de tungstène sur les parois du réacteur (Fig. 3.3(b)), mais génère une couche d' AlF_x (comme sur la Fig. 3.2(d)). A l'inverse, la Fig. 3.3(c) montre que la gravure du WSi_x en plasma de Cl_2 pur forme une fine couche WSi_xCl_y sur les parois du réacteur, et la Fig. 3.3(d) montre qu'un épais dépôt WBr_x couvre l'échantillon flottant après gravure par plasma de HBr pur. Le fait que le dépôt soit plus épais en HBr qu'en Cl_2 et fluor peut être expliqué par la différence de volatilité des différents produits de gravure. En effet, dans un plasma haute densité les produits de gravure volatils du substrat (comme WX_6 et SiX_4 , avec $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) sont rapidement dissociés et/ou ionisés par collisions avec les électrons du plasma et les espèces non-volatiles alors créées peuvent coller sur les parois du réacteur (les temps caractéristiques de diffusion vers les parois sont bien plus faibles que le temps de résidence dans le réacteur, voir chapitre 1). La probabilité de collage est certes différente d'une espèce à une autre mais le redépôt d'ions et radicaux non volatils sur les surfaces est toujours significatif pendant la gravure de silicium ou autres métaux [Stafford-2007]. Une fois adsorbées sur les parois du réacteur, les espèces contenant Si ou W peuvent réagir avec des atomes d'halogènes et former à nouveau des molécules volatiles qui sont éventuellement recyclées dans la phase gazeuse [Lee-1996, Ullal-2002b, Ullal-2002c, Cunge-2005b]. Puisque les parois du réacteur ne sont bombardées que par des ions de faibles énergies, ce sont principalement des processus chimiques qui régissent ces mécanismes. Par conséquent, la probabilité pour qu'un atome W adsorbé sur les parois du réacteur retourne en phase gazeuse dépend fortement de la volatilité / pression de vapeur saturante du produit de gravure saturé. WF_6 étant plus volatil que WCl_6 , lui-même plus volatil que WBr_6 [Pershina-

1995], la plupart du tungstène qui colle sur les parois en plasma de HBr reste sur les parois, ce qui fait qu'au final le dépôt formé est plus épais qu'avec les plasmas de Cl_2 et de SF_6 .

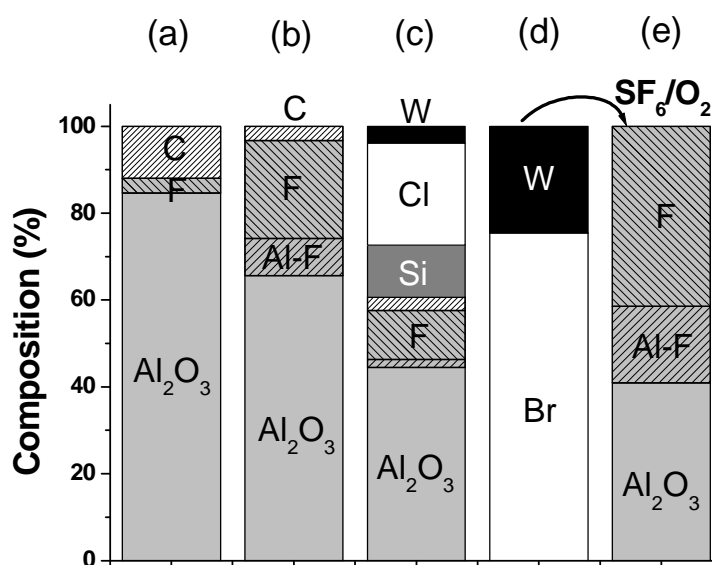


Fig. 3.3 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillons flottants d' Al_2O_3 pendant la gravure du WSi_x : (a) avant gravure, (b) après gravure en SF_6 , (c) après gravure en Cl_2 , (d) après gravure en HBr, et (e) après nettoyage en SF_6/O_2 (15 % d' O_2 à 30 mTorr, 800 W source) du dépôt en (d).

Nous avons évalué l'efficacité de divers plasmas pour nettoyer les dépôts contenant du tungstène déposés sur les parois du réacteur après gravure du WSi_x . La plaque sur laquelle est fixé l'échantillon flottant (avec son dépôt) est donc transférée sous vide dans le réacteur (dont les parois sont couvertes du même dépôt) et exposée à un plasma de nettoyage pendant 20 secondes. L'échantillon flottant est alors à nouveau transféré vers l'analyseur XPS pour vérifier si le dépôt a été nettoyé ou non. Il s'avère que des chimies à base de fluor ou de chlore, ainsi que leurs mélanges, sont capables de retirer ces dépôts. La Fig. 3.3(e) montre par exemple que l'épais dépôt de type WBr_x déposé sur les parois du réacteur après le procédé de gravure en HBr est complètement retiré en moins de 20 secondes par un plasma de SF_6/O_2 . D'ailleurs si le dépôt sur les parois contient des liaisons chimiques Si-O, comme par exemple après la gravure de WSi_x en plasma de Cl_2/O_2 (non montré ici), ce plasma de nettoyage sera le plus efficace puisque nous avons vu auparavant (Fig. 3.2(c)) que le chlore ne grave pas le silicium oxydé avec une énergie de bombardement ionique égale au potentiel flottant.

Notons une nouvelle fois que les plasmas à base de fluor génèrent une couche d' AlF_x sur les parois du réacteur (Figs. 3.3(b) et (e)).

3.1.3. Gravure du HfO_2

Dans cette section nous avons gravé des couches de 10 nm de HfO_2 déposées par ALD sur des plaques de silicium. Différentes chimies ont été envisagées pour graver les oxydes à forte permittivité diélectrique HfO_2 ([Sungauer-2007] et les références incluses), mais seuls

les plasmas à base de chlore semblent prometteurs puisque les plasmas fluorés conduisent à la formation de fluorures d'hafnium HfF_x non volatils [Britten-1996]. Deux types de plasmas peuvent alors être utilisés : les plasmas à base de BCl_3 et ceux à base de chlorocarbène. Hélot *et al* [Helot-2006] ont montré que ces derniers ont tendance à former des dépôts de type CCl_x (avec une faible teneur en Hf) sur les parois du réacteur pendant la gravure du HfO_2 . Nous nous sommes donc focalisés sur les plasmas de BCl_3 .

Il a été montré que les plasmas de BCl_3 pur à basse pression pouvaient graver le HfO_2 de façon sélective (avec une faible énergie des ions) par rapport au substrat de silicium grâce au dépôt sélectif d'une couche de BCl_x sur le SiO_2 et le Si qui stoppe les réactions de gravure [Sungauer-2007]. La Fig. 3.4(b) montre que ce procédé dépose également une épaisse couche de BCl_x sur les parois du réacteur. Nous détectons systématiquement une concentration significative d'oxygène dans ces dépôts. Nous avons attribué cela à l'érosion des parois en Al_2O_3 du réacteur, en particulier aux endroits qui sont soumis à un bombardement ionique énergétique (comme le toit du réacteur sous l'antenne RF). En effet, les plasmas de BCl_3 sont connus pour graver l' Al_2O_3 , de sorte que l'anodisation des parois peut même être localement supprimée [Niturescu-1997].

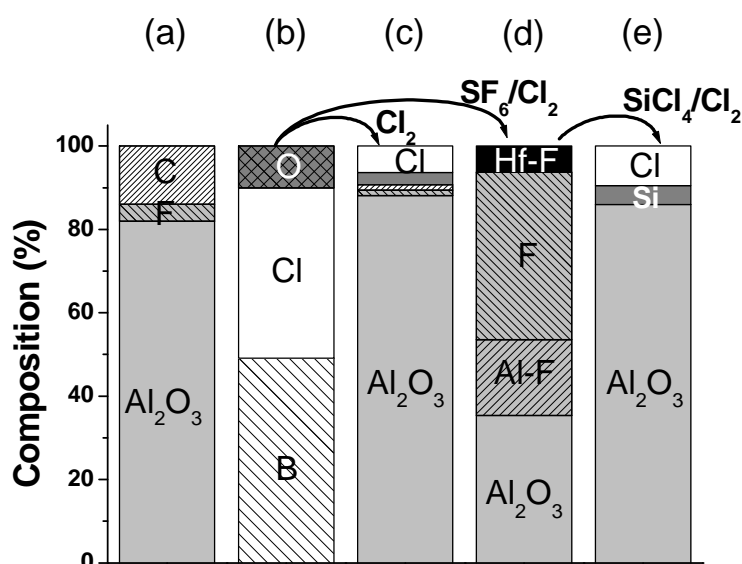


Fig. 3.4 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillons flottants d' Al_2O_3 pendant la gravure du HfO_2 : (a) avant gravure, (b) après gravure en BCl_3 (5 mTorr, 800 W source, 10 W bias), (c) après nettoyage en Cl_2 (4 mTorr et 800 W source), (d) après nettoyage en SF_6/Cl_2 [(5:1) à 4 mTorr, 800 W source] du dépôt en (b), et (e) après nettoyage en $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ (20 % de SiCl_4 à 10 mTorr, 450 W source) du dépôt en (d).

Pour nettoyer la couche BOCl_x déposée sur les parois du réacteur après la gravure du HfO_2 , les plasmas fluorés sembleraient appropriés puisque les molécules BF_3 sont extrêmement volatiles. En effet, la Fig. 3.4(d) montre que la couche BOCl_x est complètement retirée en moins de 20 s par un plasma de SF_6/Cl_2 , mais ce procédé laisse derrière lui des résidus HfF_x sur les parois du réacteur. Cela montre tout d'abord qu'une certaine quantité d'hafnium s'est déposée sur les parois pendant la gravure ; on ne l'observe pas sur la Fig. 3.4(b) car son signal est écranté par l'épaisse couche BOCl_x (nous avons attendu quelques

secondes après la fin de la gravure pour arrêter le plasma). Notons que les fluorures d'hafnium HfF_x ne sont pas volatils et sont extrêmement résistants à la gravure ; seuls les plasmas de $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ se sont révélés efficaces pour les nettoyer des parois du réacteur, retirant par la même occasion la couche d' AlF_x (Fig. 3.4(e)). Par conséquent, *les plasmas fluorés ne doivent pas être utilisés pour nettoyer le réacteur après la gravure d'oxyde à base d'hafnium*. De plus, les plasmas contenant de l'oxygène sont également proscrits pour éviter la formation de résidus solides d'oxyde de bore (et oxyde d'hafnium). La Fig. 3.4(c) montre qu'un plasma de Cl_2 pur (4 mTorr et 800 W RF) peut en revanche nettoyer à la fois la couche BOCl_x et les traces de Hf. Notons que si le HfO_2 est gravé par un plasma chlorocarboné (Cl_2/CO [Helot-2006] ou CH_4/Cl_2 [Nallan-2007] par exemple), le nettoyage du réacteur devra également être effectué par un plasma de Cl_2 ou de $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$, pour les mêmes raisons que celles évoquées ci-dessus.

3.II. Mécanisme de formation des dépôts sur les parois du réacteur

Nous avons analysé la nature chimique des dépôts formés sur les parois du réacteur pendant la gravure de différents matériaux par différents plasma halogénés en utilisant la technique de l'échantillon flottant. Ces analyses nous ont permis d'identifier les principaux facteurs responsables de la formation d'un dépôt sur les parois du réacteur et d'en proposer un mécanisme général simplifié.

D'une façon générale, après un procédé de gravure dans un réacteur ICP, des résidus contenant le matériau gravé (Si, TiN, TaN, TaC, MoN, WSi, W, WN, HfO_2) sont détectées sur les parois du réacteur. Ce constat est propre aux plasmas froids basse pression (< 50 mTorr) haute densité pour lesquels les temps caractéristiques de dissociation, ionisation et diffusion vers les parois de toutes les espèces sont bien plus courts que leur temps de résidence dans le réacteur (même pour des débits de gaz importants / vitesses de pompage élevées). En effet, les constantes des réactions de dissociation et d'ionisation des produits de gravure sont typiquement de l'ordre de $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour une température électronique de 3 eV (voir par exemple [Lee-1996] ou [Meeks-1998]), ce qui correspond à une section efficace de l'ordre de $0,1 \times 10^{-20} \text{ m}^2$. Le temps caractéristique correspondant à ces processus inélastiques est donc de l'ordre de $\tau \sim 10$ ms pour une densité électronique de 10^{11} cm^{-3} (voir chapitre 1.II.1). Le temps caractéristique de diffusion vers les parois du réacteur est quant à lui de l'ordre de $\tau_{diff} \sim 1$ ms dans le réacteur DPS (avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 10 mTorr), alors que le temps de résidence est de l'ordre de $\tau_{pomp} \sim 100$ ms (voir chapitre 1.II.3). D'une façon générale, on a donc bien : $\tau_{diff} < \tau < \tau_{pomp}$ dans les conditions étudiées. Par conséquent les produits de gravure émis par le substrat peuvent être dissociés / ionisés et subir plusieurs collisions avec les parois du réacteur avant d'être pompés hors du réacteur.

Schématiquement, pour des procédés de gravure plutôt « physiques » (c'est-à-dire pour lesquels le bombardement ionique joue un rôle prédominant, dans un régime proche de la pulvérisation), les produits de gravure peu volatils pulvérisés du substrat vont coller avec une forte probabilité sur les parois du réacteur. Pour des procédés de gravure plutôt « chimiques »

(le rôle des neutres est prédominant), les espèces volatiles créées par les réactions chimiques sur la surface du substrat sont rapidement dissociées dans le plasma, les transformant ainsi en espèces généralement non volatiles. Les produits de gravure peuvent aussi être ionisés en raison de la haute densité électronique obtenue dans un ICP. Par conséquent, les espèces volatiles produites par le substrat sont converties en ions/radicaux non volatils qui vont coller sur les parois du réacteur. Une fois adsorbées sur les surfaces exposées au plasma, ces espèces contenant des atomes Si, Ti, Ta, Mo ou W interagissent encore avec les flux de radicaux et d'ions arrivant sur les parois, et peuvent être soit :

- (1) incorporées dans un film résistant à la gravure sur les parois du réacteur (c'est le cas par exemple lorsqu'elles sont oxydées sous forme de SiO_x , TaO_x ou WO_x),
- (2) converties à nouveau en espèces volatiles (par exemple $\text{SiCl}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{SiCl}_4$), et ainsi retourner dans la phase gazeuse, on parle alors de « recyclage » des produits de gravure (c'est dans cette étape qu'intervient la volatilité des produits de gravure).

Ces deux mécanismes sont en compétition sur les parois du réacteur puisque d'une façon générale, après avoir été oxydés (mécanisme 1), les métaux ne peuvent plus être gravés (mécanisme 2) sans bombardement ionique énergétique. Par conséquent, la présence d'oxygène en phase gazeuse joue un rôle déterminant sur la nature chimique et sur l'épaisseur des dépôts formés sur les parois du réacteur. Rappelons d'ailleurs que la nature du masque utilisé pour le procédé de gravure influe sur la densité d'oxygène dans le plasma (un masque en SiO_2 a tendance à l'augmenter, alors qu'un masque en résine ou en carbone amorphe a tendance à la réduire, voir annexe B) et donc sur l'épaisseur du dépôt formé. Typiquement, la formation du dépôt étant limitée par l'oxygène disponible, on constate une linéarité entre sa densité en phase gazeuse et l'épaisseur du dépôt.

Ce schéma simpliste permet d'expliquer tous les résultats obtenus (ainsi que les tendances observées avec les différents gaz) pour la gravure des métaux et des métaux nitrurés (Si, W, WN, TiN, TaN et MoN). Pour les alliages (TaC et WSi_x), il est nécessaire de prendre en compte les deux composants de l'alliage : par exemple le dépôt sur les parois du réacteur après la gravure du WSi_x est plutôt de type WBr_x avec un plasma de HBr, et plutôt de type SiCl_x avec un plasma de Cl_2 .

Il convient toutefois de nuancer ce mécanisme dans des plasmas de gaz dit « polymérisant » comme les plasmas de CH_2F_2 , de BCl_3 ou de SiCl_4 pur. En effet, dans ces plasmas les fragments des molécules mères se déposent à un taux élevé sur les parois du réacteur et la densité des radicaux F ou Cl n'est pas assez élevée pour les recycler suffisamment rapidement. Par conséquent des dépôts de type CF_x , BCl_x ou SiCl_x croissent sur les parois du réacteur, et les produits de gravure peuvent être « noyés » dans ces matrices. C'est le cas par exemple pour le HfCl_x dans le BOCl_x (Fig. 3.4(b)), ou le SiCl_x dans le CCl_x (Fig. B.1(d) dans l'annexe B).

3.III. Nettoyage du réacteur après la gravure d'empilements de grille métallique

3.III.1. Etat des parois du réacteur après la gravure d'empilements de grille métallique

Jusqu'à présent, nous avons analysé les dépôts formés sur les parois du réacteur, ainsi que le meilleur moyen de les nettoyer, lorsque chaque matériau d'un empilement de grille métallique (Si, métal, oxyde de grille) est gravé séparément. Dans cette partie, nous étudions à partir d'un exemple comment évolue le dépôt sur les parois du réacteur pendant la gravure successive des différentes couches de l'empilement.

Nous utilisons ici un empilement poly-Si (50 nm) / TiN (10 nm) / HfO₂ (3,5 nm) sur lequel un masque dur SiO₂ est déposé et des motifs de résine sont préparés par lithographie. Nous avons gravé l'empilement complet dans le même réacteur avec un échantillon flottant sur la plaque pour suivre la composition des parois du réacteur par XPS. La gravure de l'empilement jusqu'à la couche de métal est similaire au cas de la gravure d'un empilement de grille silicium qui est décrit dans l'annexe B [LeGouil-2007]. Les parois du réacteur sont donc couvertes d'une couche de type SiO_xCl_yBr_z à l'issue de la gravure du poly-Si (Fig. 3.5(b)). Les 10 nm de TiN sont ensuite gravés par un plasma de HBr/Cl₂ (comme sur la Fig. C.1(c)) et la Fig. 3.5(c) montre l'analyse XPS des parois après ce procédé. La couche SiO_xCl_yBr_z n'a pratiquement pas été modifiée (mis à part que Cl a remplacé Br, comme évoqué auparavant), et une fine couche de titane a été déposée à sa surface. Enfin, le HfO₂ est gravé par un plasma de BCl₃ (comme sur la Fig. 3.4(b)), et le dépôt finalement formé sur les parois du réacteur est montré sur la Fig. 3.5(d). La contribution principale provient de la couche BOCl_x déposée sur les parois pendant la gravure du HfO₂, mais on peut distinguer une faible contribution des atomes de Si (1,6 %) provenant de la couche SiOCl_x et des traces de Ti (0,9 %). Ces deux contributions sont faibles car les photoélectrons émis par les couches de SiOCl_x et de TiCl_x sont écrantés par la couche de BOCl_x. Cela montre qu'après un procédé de gravure complet les parois du réacteur sont couvertes d'un dépôt de type « composite » : les couches déposées par chacune des étapes du procédé s'accumulent et sont éventuellement mélangées les unes aux autres sous l'effet du bombardement ionique (même à faible énergie) et de la température des parois.

Le procédé de nettoyage du réacteur doit donc être développé en conséquence. Nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser un plasma à base de chlore pour retirer à la fois la couche de BOCl_x et les résidus d'hafnium. Par contre, ce type de plasma ne retire que très lentement les dépôts de type SiOCl_x. *Il est donc nécessaire d'effectuer un nettoyage en deux étapes.* Il est par exemple possible d'effectuer un premier nettoyage en plasma de Cl₂, suivi d'un plasma de SF₆/O₂ pour nettoyer le titane restant et la couche SiOCl_x. La Fig. 3.5(e) montre qu'une telle stratégie permet effectivement de retirer le dépôt de la Fig. 3.5(d) et ainsi de restaurer des parois de réacteur propres (ou plutôt couvertes d'AlF_x, nous discutons ce point plus loin).

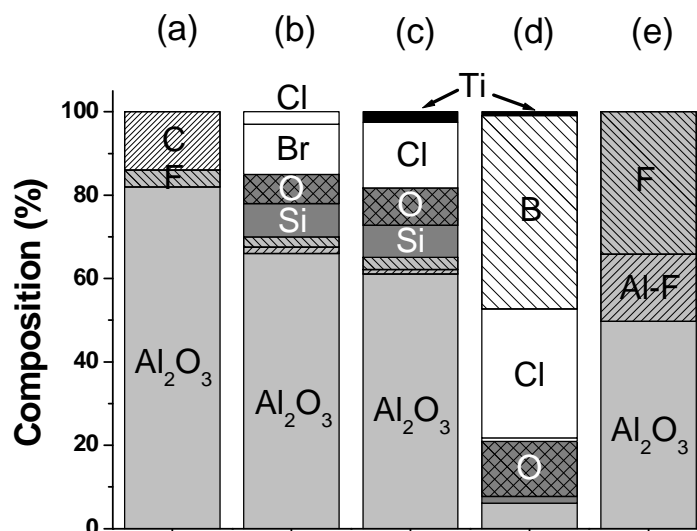


Fig. 3.5 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'un même échantillon flottant d' Al_2O_3 pendant la gravure d'un empilement poly-Si/TiN/ HfO_2 : (a) avant gravure, (b) après gravure du poly-Si, (c) après gravure du TiN, (d) après gravure du HfO_2 , et (e) après nettoyage du réacteur en 2 étapes : Cl_2 puis SF_6/O_2 .

3.III.2. Stratégie de nettoyage par plasma du réacteur

Les parois du réacteur doivent être nettoyées périodiquement par un plasma approprié pour éviter les dérives de procédé et la formation de particules. Lors de la gravure d'un empilement de grille avec un masque dur en SiO_2 ou en carbone amorphe, nous avons vu dans l'annexe B que les parois du réacteur sont pratiquement propres avant la gravure de la partie en silicium de la grille. Le dépôt formé sur les parois du réacteur à l'issue d'un procédé complet de gravure de grille métallique peut alors être considéré comme un dépôt composite créé par l'accumulation des couches formées par la gravure successive du poly-Si, du métal et éventuellement de l'oxyde de grille à forte permittivité s'il y en a un. Par conséquent, il est probable que des nettoyages plasma en plusieurs étapes soient nécessaires pour retirer de tels dépôts (cf Fig. 3.5).

Les analyses présentées dans ce chapitre et dans les annexes B et C ont permis de mettre en avant quatre plasmas de nettoyage pertinents :

- SF_6/O_2 (15 % d' O_2 en volume, 30 mTorr et 800 W RF);
- SF_6/Cl_2 (15 à 50 % de Cl_2 , 4 mTorr et 800 W RF);
- Cl_2 (4 mTorr et 800 W RF);
- $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ (20 % de SiCl_4 , 10 mTorr et 450 W RF).

Notons qu'on obtient les mêmes résultats avec un mélange SF_6/Cl_2 et un mélange CF_4/Cl_2 , mais ce dernier dépose une fine couche de CCl_x sur les parois du réacteur. Nous avons résumé dans le tableau 3.1 l'efficacité de ces quatre plasmas pour nettoyer différents types de dépôts. Pour les dépôts métalliques (à base de Si, Ta, Ti, Mo et W) l'efficacité mentionnée dans le tableau 3.1 correspond au retrait de la forme oxydée du métal (SiO_x , TaO_x , TiO_x , MoO_x et WO_x), c'est à dire la plus résistante à la gravure.

Dépôt	Plasma de nettoyage			
	SF ₆ / O ₂ ^a	SF ₆ / Cl ₂ ^a	Cl ₂	SiCl ₄ / Cl ₂ ^b
Si	√	√	NON	lent
Ta	NON	√	lent	√
Ti	√	√	√	√
Mo	√	√	√	√
W	√	√	√	√
B	NON	√	√	√
Hf	NON	NON	√	√
AlF_x				
YF_x	NON	NON	NON	√
HfF_x				

^a forme une couche d'AlF_x sur les parois du réacteur

^b laisse une fine couche de SiCl_x sur les parois du réacteur

Tableau 3.1 : Efficacité des 4 plasmas de nettoyage pour retirer les parois des dépôts contenant du Si, Ta, Ti, Mo, W, B ou Hf, ainsi que les couches de AlF_x, YF_x et HfF_x.

Ce tableau montre qu'un plasma de SF₆/Cl₂, éventuellement précédé d'un plasma de Cl₂ si un oxyde à base d'hafnium est introduit dans l'empilement, est capable de nettoyer les dépôts formés sur les parois du réacteur après la gravure d'un empilement de grille métallique, mais il forme une couche d'AlF_x sur les parois du réacteur.

Nous allons voir dans le chapitre suivant que l'accumulation d'AlF_x sur les parois du réacteur représente une limitation pour la reproductibilité des procédés. Nous allons également voir qu'une des seules solutions pour nettoyer ces couches d'AlF_x (mais aussi de YF_x et de HfF_x) est d'utiliser un plasma de SiCl₄/Cl₂. Le tableau 3.1 fait d'ailleurs apparaître la grande réactivité de ce plasma qui peut nettoyer rapidement tous les dépôts métalliques étudiés, y compris lorsqu'ils sont oxydés ou fluorés. Par conséquent, ce plasma peut restaurer des parois propres, en Al₂O₃ (et non en AlF_x), en une seule étape. Malheureusement, le nettoyage des dépôts de type SiO_x est lent avec ce plasma (Fig. C.7(f)). Il est donc bien plus efficace d'introduire une première étape en plasma fluoré ; en fait, *l'utilisation de plasma fluoré sera incontournable pour nettoyer les parois du réacteur tant que des couches de type SiO_x y seront formées*. Avec une première étape en plasma de SF₆/Cl₂, le tableau 3.1 indique que la plupart des dépôts sont retirés, en particulier la couche de BOCl_x déposée durant la gravure du HfO₂, les dépôts métalliques et la couche de SiOCl_x déposée durant la gravure du silicium. Par contre, des couches de HfF_x et d'AlF_x vont être générées (Fig. 3.4(d)), mais celles-ci pourront être nettoyées par le plasma de SiCl₄/Cl₂ (Fig. 3.4(e)).

En résumé, nous pouvons conclure que la meilleure stratégie de nettoyage pour restaurer des parois de réacteur propres et des conditions parfaitement reproductibles après la gravure d'un empilement de grille métallique est le procédé en deux étapes : SF₆/Cl₂ suivi de

SiCl₄/Cl₂. Cette stratégie est efficace quels que soient les matériaux constituant l'empilement (poly-Si, TiN, TaC, TaN, MoN, W, WN, WSi, HfO₂) et quels que soient les matériaux de construction du réacteur (Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂).

Chapitre 4. Une limitation à la reproductibilité : la formation d' AlF_x

4.1. Description du problème

4.1.1. Impact des nettoyages périodiques du réacteur en chimie fluorée

Nous venons de voir dans le chapitre précédent que les procédés de gravure par plasma génèrent de façon quasi systématique des dépôts sur les parois internes des réacteurs. En s'accumulant avec le temps, ces dépôts finissent par céder sous l'effet des contraintes thermo-mécaniques subies et se décollent des parois des réacteurs. Les particules alors créées retombent sur le substrat gravé et obligent donc sa mise au rebut (les particules étant bien plus grosses que les dimensions des motifs gravés). De plus, l'accumulation progressive des dépôts sur les différentes parties de la chambre fait que l'état du réacteur évolue dans le temps et est donc à l'origine de dérives de procédé.

Puisqu'il est extrêmement difficile de développer des procédés de gravure qui satisfont les spécifications requises tout en ne déposant rien sur les parois des réacteurs [Xu-2001, Joubert-2004], la solution la plus simple consiste à nettoyer périodiquement par plasma les parois des réacteurs (éventuellement entre chaque substrat gravé). Depuis plusieurs années, les industriels de la microélectronique utilisent des plasmas de nettoyage à base de gaz fluorés pour stabiliser leurs procédés de fabrication des grilles de transistors en silicium (qui est l'étape requérant le contrôle dimensionnel le plus fin). Et l'étude présentée dans le chapitre précédent indique que les plasmas de gaz fluorés seront vraisemblablement indispensables pour nettoyer les réacteurs qui seront utilisés pour la fabrication des transistors à grilles métalliques des prochaines générations de circuits intégrés.

En revanche, nous avons également vu que si les plasmas fluorés sont bien capables de retirer la plupart des dépôts formés sur les parois durant les procédés de gravure, ils ne restauraient pas non plus exactement les parois du réacteur dans leur état initial. En effet, nous avons systématiquement observé l'apparition de liaisons chimiques Al-F dans les analyses XPS des échantillons flottants d' Al_2O_3 après exposition à des plasmas de gaz fluorés.

Dans cette partie, nous étudions plus spécifiquement les modifications de surfaces d'un échantillon d' Al_2O_3 (qui représente les parois du réacteur DPS) induites par l'exposition à un plasma de SF_6/O_2 . Les paramètres choisis sont ceux d'un procédé de nettoyage typique : SF_6 (170 sccm) / O_2 (30 sccm), 30 mTorr et 800 W RF de puissance « source ». La figure 4.1 montre la composition chimique du volume sondé par XPS de l'échantillon d' Al_2O_3 fixé (en contact thermique) sur un substrat de silicium en fonction de la durée d'exposition au plasma. Il s'agit ici du même échantillon qui a transité plusieurs fois sous vide entre le réacteur de gravure DPS et l'analyseur XPS.

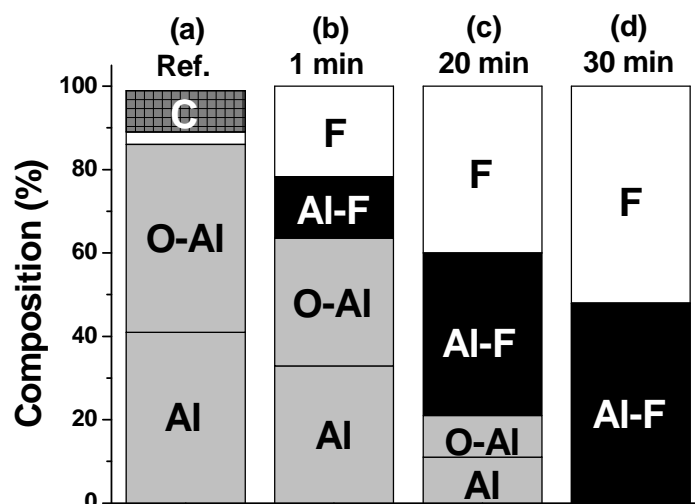


Fig. 4.1 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'un même échantillon d' Al_2O_3 avant (a) et après exposition à un plasma de SF_6/O_2 [15 % O_2 , 30 mTorr, 800 W] pendant 1 min (b), 20 min (c) et 30 min (d).

Avant l'exposition au plasma, on retrouve sur la Fig. 4.1(a) la composition habituelle de l'échantillon Al_2O_3 avec sa contamination carbone due à son exposition à l'atmosphère et les traces de fluor résultant de son passage par le sas de chargement contaminé. Après une exposition d'une minute au plasma de SF_6/O_2 , la surface analysée ne contient que trois éléments : Al, O et F (Fig. 4.1(b)). Le pic XPS $\text{Al}2p$ montre clairement l'apparition d'une deuxième contribution (décalée de 2 eV par rapport au pic Al_2O_3) attribuée aux liaisons chimiques Al-F [Moulder-1992]. Cette contribution augmente avec la durée d'exposition au plasma (Fig. 4.1(c)) jusqu'à ce qu'au bout de 30 min la surface de l'échantillon ne soit plus composée que de matériau AlF_x (Fig. 4.1(d)). Nous avons analysé un échantillon similaire à celui de la Fig. 4.1(b) avec un spectromètre XPS à résolution angulaire (voir chapitre 2.II.1). Ce type d'analyse permet de modifier la profondeur sondée par XPS (en modifiant l'angle de détection θ des photoélectrons) et ainsi d'accroître la sensibilité à la proche surface. La figure 4.2 représente le rapport des concentrations d'aluminium lié au fluor (Al-F) et lié à l'oxygène (Al-O) en fonction de la profondeur sondée. Cette dernière a été assimilée à $3\lambda \cos \theta$ (voir chapitre 2.II.1), où λ est le libre parcours moyen des photoélectrons issus d'atomes d'aluminium (donc d'énergie cinétique ~ 1200 eV) dans le matériau AlF_3 et qui est estimé à environ 2,8 nm [Quases-Tougaard].

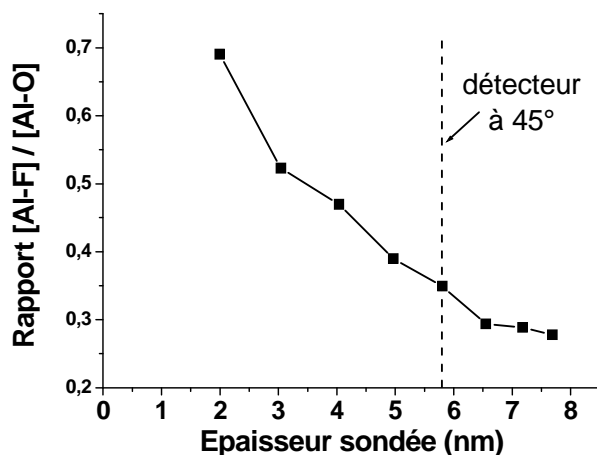


Fig. 4.2 : Rapport [Al-F]/[Al-O] des concentrations atomiques d'aluminium lié à F et lié à O en fonction de l'épaisseur sondée par XPS (on change l'angle de détection des photoélectrons) d'un échantillon d'Al₂O₃ exposé à un plasma de SF₆/O₂.

La contribution de l'aluminium lié au fluor (Al-F) augmente à mesure que l'on sonde une profondeur de plus en plus faible, ce qui montre que l'AlF_x se trouve en surface de l'échantillon. Ces résultats montrent que durant un nettoyage en SF₆/O₂, une couche de type AlF_x croît sur l'échantillon d'Al₂O₃, jusqu'à atteindre une épaisseur de plus de 6 nm après 30 minutes d'exposition (Fig. 4.1(d)). Les plasmas de nettoyage SF₆/O₂ forment donc eux-mêmes des dépôts sur les parois des réacteurs de gravure en Al₂O₃. Ce problème est bien connu des fabricants de réacteurs à plasma qui ont chacun tenté d'y remédier. Afin d'évaluer l'efficacité de ces différentes stratégies, il est toutefois nécessaire de bien comprendre l'origine, c'est à dire le mécanisme de formation, de ces dépôts.

4.1.2. Origine des dépôts AlF_x

Nous avons constaté précédemment la croissance d'une couche d'AlF_x en surface de l'échantillon d'Al₂O₃ exposé au plasma de SF₆/O₂. Il est toutefois très improbable que les atomes de F puissent diffuser sur plusieurs nanomètres dans l'Al₂O₃ cristallin pour former de telles couches d'AlF_x. Nous avons pu le vérifier en exposant des échantillons d'Al₂O₃ à des radicaux fluorés (fluor atomique principalement) dans un réacteur plasma dit « *downstream* » ne contenant aucune partie en aluminium. Dans ce type de réacteur, un plasma de CF₄ ou SF₆ à quelques Torr est créé dans une première enceinte et les radicaux diffusent vers une deuxième enceinte où se trouve le substrat à traiter. L'analyse XPS des échantillons exposés à ces radicaux révèle que leurs surfaces sont fluorées et qu'une deuxième contribution apparaît sur le pic aluminium, mais que celle-ci n'évolue pas en fonction de la durée ou des conditions d'exposition. Cette contribution, située à 1,3 eV du pic Al-O, a été attribuée à l'aluminium dans un environnement alumine fluorée, noté AlOF_x, en accord avec les analyses XPS de Li *et al* [Li-2004]. Donc lors de l'exposition d'Al₂O₃ à des atomes de fluor il y a bien une fluoration de l'Al₂O₃, mais celle-ci n'a lieu qu'en surface : il n'y a pas de formation d'une couche épaisse d'AlF_x comme celle observée précédemment. En effet, la Fig. 4.3 montre que cette composante AlOF_x apparaît également dans le pic XPS Al2p d'un échantillon d'Al₂O₃ exposé à un plasma de SF₆/O₂, mais elle est bien distincte de la composante Al-F.

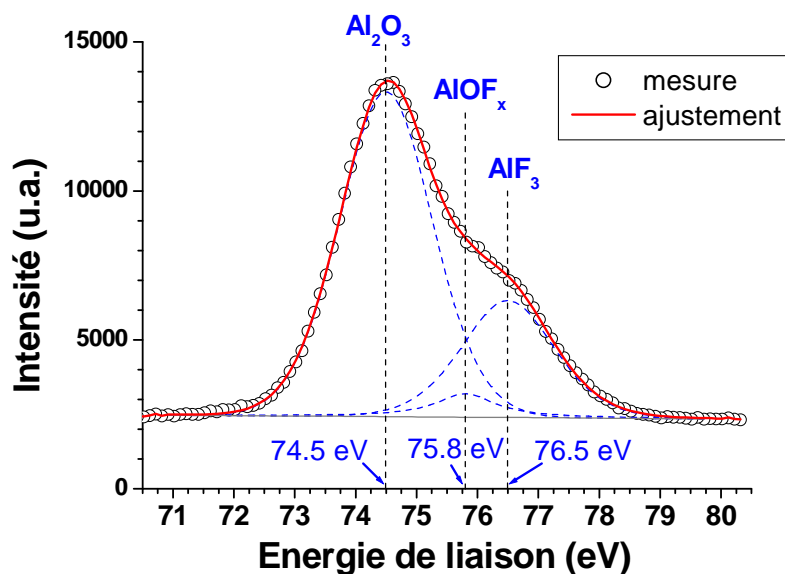


Fig. 4.3 : Déconvolution des différentes contributions au spectre XPS Al₂p d'un échantillon flottant d'Al₂O₃ exposé à un plasma de SF₆/O₂.

En fait, la croissance d'une couche épaisse AlF_x pendant les plasmas fluorés est due au dépôt d'espèces non volatiles AlF_x sur l'échantillon flottant. Nous avons pu mettre cela en évidence en reproduisant l'expérience de la figure 4.1 mais en utilisant cette fois un échantillon flottant d'oxyde d'yttrium (cette céramique est au moins aussi résistante et inerte chimiquement que l'Al₂O₃). Nous avons utilisé des pastilles d'Y₂O₃ pur (fabriquées par frittage de poudre) disponibles dans le commerce, et les avons exposées au même plasma de nettoyage SF₆/O₂. La figure 4.4 montre les analyses XPS d'un même échantillon d'Y₂O₃ avant exposition au plasma (Fig. 4.4(a)) et après 1 min (b) et 20 min (c) d'exposition.

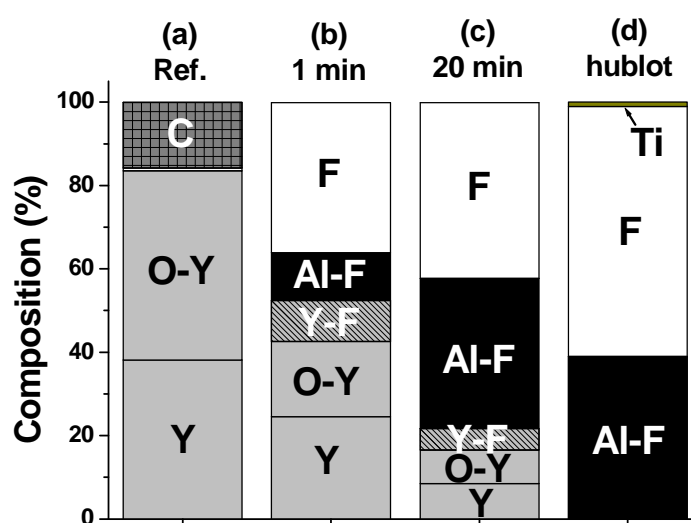


Fig. 4.4 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'un même échantillon d'Y₂O₃ avant (a) et après exposition à un plasma de SF₆/O₂ [15 % O₂, 30 mTorr, 800 W] pendant 1 min (b) et 20 min (c). Le redépôt d'AlF_x est également observé sur les hublots en quartz du réacteur (d).

La figure 4.4 prouve qu'il y a bien dépôt de matériau AlF_x sur les échantillons flottant pendant le plasma de SF_6/O_2 . En effet, après une première exposition d'une minute au plasma (Fig. 4(b)), l'échantillon d' Y_2O_3 est déjà recouvert d'une fine couche d' AlF_x , et la Fig. 4.4(c) montre qu'après une longue exposition, l'épaisseur du dépôt est plus importante, et comparable à celle observée sur l'échantillon d' Al_2O_3 sur la Fig. 4.1(c).

Ces résultats suggèrent que durant un plasma à base de SF_6 , une couche d'alumine fluorée AlOF_x est formée sur les parois en Al_2O_3 du réacteur et que cette couche est simultanément pulvérisée en certaines parties du réacteur. Les espèces AlF_x pulvérisées dans le plasma se redéposent ensuite sur les autres surfaces exposées au plasma (y compris sur nos échantillons flottants). Ces espèces étant non volatiles (la température d'ébullition du matériau AlF_3 est de 1275°C), elles sont principalement produites par des mécanismes de pulvérisation physique de certaines parties spécifiques du réacteur. En particulier, le toit du réacteur situé sous l'antenne RF est bombardée par des ions très énergétiques (jusqu'à 100 eV [Schaepekens-1999]) en raison du couplage capacitif parasite de l'antenne au plasma. On peut aisément le constater sur la figure 4.5 qui montre une photographie du toit en alumine frittée de notre réacteur. La partie située sous l'antenne reste bien plus propre que le reste de la chambre : on distingue clairement la trace blanchâtre (Al_2O_3 fritté) de l'antenne sur le toit bruni (AlF_x).

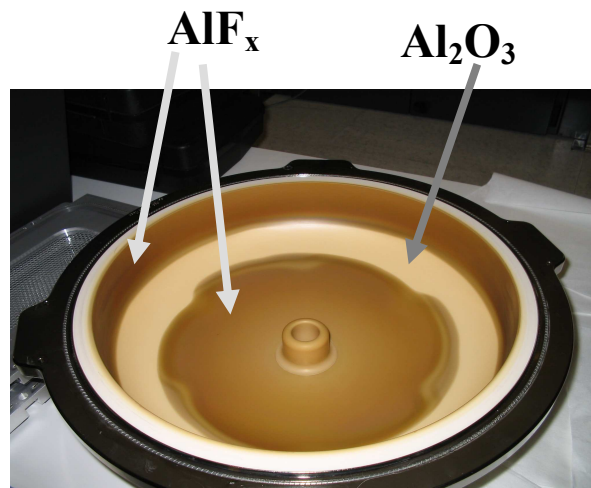


Fig. 4.5 : Photographie de la face interne recouverte d' AlF_x du toit en Al_2O_3 du réacteur DPS.

Les endroits du réacteur bombardés par des ions ayant une énergie cinétique supérieure au seuil de pulvérisation de l'alumine fluorée (toit et/ou autre) sont donc pulvérisés pendant un plasma fluoré et un dépôt d' AlF_x se forme sur toutes les autres parties du réacteur qui sont soumises à des conditions de bombardement moins agressives. L'analyse XPS montrée en Fig. 4.4(d) de la face exposée au plasma d'un des hublots en quartz (SiO_2) du réacteur confirme ce résultat : sa surface n'est composée que de matériau AlF_x (avec une faible teneur en titane), qui couvre le hublot en dépôt épais ($> 100\ \mu\text{m}$) visible à l'œil nu.

En résumé, pendant un plasma de SF_6/O_2 dans nos conditions, des radicaux AlF_x non volatils sont pulvérisés des parois du réacteur, préférentiellement du toit du réacteur en alumine fluorée, et ils se redéposent avec une grande probabilité sur toutes les autres surfaces exposées aux plasmas. Cependant, nous n'avons pas réussi à détecter la molécule AlF par

absorption UV large bande sur la transition $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ à 227,5 nm en raison du trop faible flux de photons traversant le réacteur à cette longueur d'onde. Il ne nous a pas été non plus possible de détecter l'aluminium atomique (par absorption large bande vers 309 nm, ou par absorption laser à 396 nm) en raison de la très forte absorption sur la transition $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ de la molécule S_2 dans les plasmas contenant du SF_6 [Booth-1998], et de son émission intense s'étend sur une large gamme spectrale (de 280 à 600 nm).

4.1.3. Conséquence sur la reproductibilité des procédés

A chaque nettoyage en SF_6/O_2 du réacteur, l' AlF_x va donc s'accumuler sur les parois du réacteur et lorsque le dépôt deviendra trop épais, il pourra s'écailler et générer une contamination particulaire et métallique des substrats gravés [Singh-2003]. L'accumulation progressive d' AlF_x est également responsable de dérives de procédés, par l'intermédiaire de divers mécanismes :

- La plupart des réacteurs ne sont pas entièrement construits d' Al_2O_3 , mais comportent des parties en quartz par exemple, qui vont progressivement se recouvrir d' AlF_3 . La probabilité de recombinaison en surface des radicaux neutres du plasma change donc en conséquence [Kota-1998, Kota-1999] et la chimie du plasma évolue donc dans le temps.
- Durant un procédé de gravure plasma effectué après un nettoyage du réacteur, des quantités variables de fluor retournent dans la phase gazeuse, modifiant ainsi les caractéristiques et la reproductibilité des procédés [Ullal-2003]. Par exemple, nous observons systématiquement la présence de SiF par spectrométrie de masse pendant la gravure de silicium en HBr/Cl_2 dans ce réacteur [Cunge-2002]. Cela prouve que le fluor venant des parois du réacteur participe à la gravure du silicium.

L'accumulation d' AlF_x pendant les nettoyages en plasmas fluorés des réacteurs de gravure contenant des parties en Al_2O_3 représente donc une sérieuse limitation à la reproductibilité des procédés plasma.

Puisque la plupart des réacteurs à couplage inductif contiennent des parties en Al_2O_3 (aluminium anodisé ou céramique), et que le nettoyage par plasma fluoré est d'usage depuis plusieurs années pour la fabrication de grilles de transistors en silicium, ce problème d' AlF_x est connu de longue date par les fabricants de réacteur. Notons d'ailleurs que ce problème existe également chez les industriels où les toits de réacteurs ne sont pas en Al_2O_3 , mais en quartz [Singh-2003, Outka-2004]. Ceci montre que l' AlF_x ne provient pas uniquement de la pulvérisation de la partie du réacteur située sous l'antenne RF, mais aussi d'autres parties (nous avons signalé dans le chapitre 1 que les parois du réacteur pouvaient être bombardées par des ions énergétiques).

Les solutions imaginées par les fabricants pour remédier à ce problème peuvent se regrouper en 3 catégories : (1) réduire la formation d' AlF_x , (2) nettoyer les dépôts AlF_x et (3) éliminer purement et simplement l' Al_2O_3 des réacteurs. Dans les paragraphes qui suivent, nous avons évalué chacune de ces solutions. Dans le chapitre 5, nous introduisons une stratégie de conditionnement innovante des réacteurs de gravure qui permet de supprimer totalement le problème de l' AlF_x , tout simplement en évitant toute exposition des parois du réacteur à des plasmas fluorés.

4.II. Réduire la formation d'AlF_x

Pour réduire la formation d'AlF_x pendant les plasmas fluorés, une des solutions envisagées a été de changer les conditions des plasmas de nettoyage. L'idée brevetée par LAM Research consiste à travailler dans des conditions de pressions plus élevées, 50 mTorr au moins, de façon à réduire l'énergie des ions bombardant les parois des réacteurs et ainsi minimiser le taux de pulvérisation de l'AlF_x [Singh-2003]. Le problème, c'est que les plasmas inductifs à haute pression sont confinés près de leur région de production (sous l'antenne RF) et ne sont donc pas spatialement uniformes dans le réacteur. Par conséquent, le nettoyage de la totalité des parois du réacteur risque d'être plus lent et difficile (des dépôts se forment jusqu'à l'entrée de la pompe turbomoléculaire). De plus, la figure 4.6 montre que cette stratégie n'est pas efficace dans le réacteur DPS ayant un toit en Al₂O₃ (à la différence des réacteurs de LAM Research).

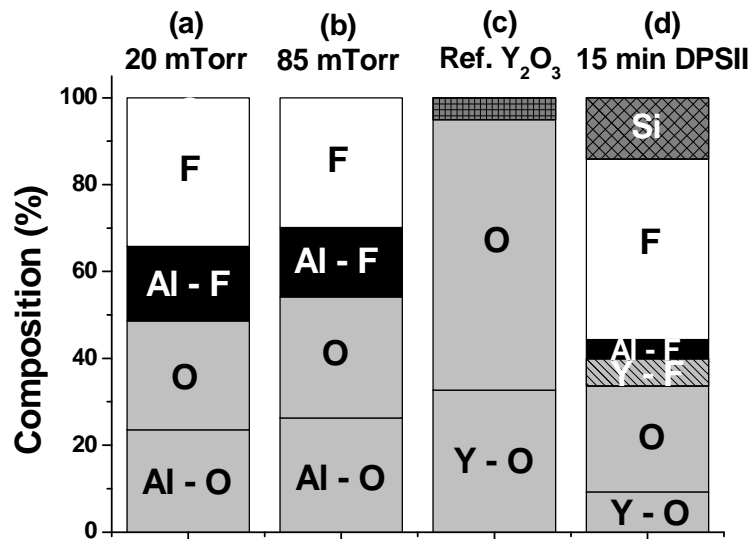


Fig. 4.6 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillons d'Al₂O₃ (a, b) exposés pendant 4 min à un plasma de SF₆/O₂ à 20 mTorr (a) et 85 mTorr (b) ; et d'un échantillon d'Y₂O₃ avant (c) et après exposition à 15 min de plasma de SF₆/O₂ dans un réacteur équipé d'une antenne « anti-pulvérisation » (d).

Cette figure montre que sur deux échantillons d'Al₂O₃ flottants identiques, le taux de dépôt d'AlF_x observé en plasma de SF₆/O₂ est pratiquement identique à 20 mTorr (Fig. 4.6(a)) et à 85 mTorr (Fig. 4.6(b)), c'est à dire la pression recommandée par Singh *et al* [Singh-2003]. Pourtant à 85 mTorr, la gaine est bien collisionnelle. En effet, le libre parcours moyen des ions ($= (\sigma n_g)^{-1}$) dans ce type de plasma à cette pression peut être estimé à environ 0.5 mm puisque la section efficace de collision ion-neutre vaut environ $\sigma \sim 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ d'après [Marakhtanov-2003] et que la densité de gaz vaut $n_g \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ avec une température de gaz de 770 K (mesurée par absorption laser, voir chapitre 2.III.4). Or la gaine sous l'antenne RF est plus épaisse : elle vaut environ 1 mm d'après la loi de Child-Langmuir (voir tableau 1.1)

en considérant une chute de potentiel de 100 V [Schaepkens-1999]. En fait, la gaine est même probablement plus épaisse en raison de la dépendance de l'épaisseur de gaine avec le libre parcours moyen des ions en régime collisionnel [Marakhtanov-2003]. La transition entre régime non-collisionnel et collisionnel se produit en fait autour de 50 mTorr pour les gaines électrostatiques haute-tension sous l'antenne RF (les gaines devant les parois flottantes du réacteur restent toujours non-collisionnelles).

Pour les réacteurs ayant un toit en Al_2O_3 , la seule véritable solution pour réduire la formation d' AlF_x semble être de réduire le couplage capacitif de la puissance RF au plasma. Une nouvelle configuration d'antenne RF, appelée antenne « anti-pulvérisation » (*anti-sputtering coil*) a été introduite sur certains réacteurs à couplage inductif de dernière génération [Chowdhury-2005]. Le réacteur DPSII d'Applied Materials est doté d'une telle configuration, dans laquelle le point chaud de l'antenne (connecté à la sortie haute-tension du générateur) est éloigné du toit du réacteur de quelques centimètres, ce qui réduit considérablement son couplage capacitif au plasma. Nous avons effectué une expérience dans un tel réacteur connecté sous vide à un analyseur XPS (voir chapitre 2.I.3) qui semble montrer que la formation d' AlF_x est effectivement réduite avec une telle antenne. Nous avons exposé un échantillon d' Y_2O_3 (déposé en couche mince par MOCVD) à 15 minutes de plasma de SF_6/O_2 . Sa composition chimique mesurée par XPS avant et après exposition au plasma est donnée par les Figs. 4.6(c) et (d) ; le silicium détecté provenant de la gravure du substrat 300 mm de silicium sur lequel est fixé l'échantillon d' Y_2O_3 . Même si les conditions plasma dans les 2 réacteurs ne sont pas exactement comparables, il apparaît que la quantité d' AlF_x mesurée après 15 min de nettoyage dans le réacteur DPSII (Fig. 4.6(d)) est moindre que celle mesurée après 1 min de nettoyage en SF_6/O_2 dans la DPS (Fig. 4.4(b)). Quoi qu'il en soit, on observe toujours un dépôt d' AlF_x sur l'échantillon d' Y_2O_3 , ce qui montre que la formation et la pulvérisation d'espèces AlF_x ne sont pas totalement supprimées avec ces antennes. De toute façon, il n'est pas envisageable d'éliminer complètement le couplage capacitif dans un réacteur plasma inductif car cela empêcherait l'amorçage de la décharge. Il n'est donc pas non plus possible d'éliminer la pulvérisation du toit des réacteurs.

4.III. Eliminer l' Al_2O_3 des réacteurs

La formation et l'accumulation d' AlF_x à plus ou moins long terme semblent donc inévitables dès lors qu'un réacteur contenant des parties en Al_2O_3 est exposé à des plasmas fluorés. Les problèmes liés à l' AlF_x sont même si sérieux que dans certains réacteurs de gravure de dernière génération, l' Al_2O_3 a été totalement éliminé, de sorte que plus aucune pièce en Al_2O_3 ne soit exposée aux plasmas. Notons qu'une autre raison a aussi motivé ce changement radical et coûteux. En effet, les réacteurs de gravure métal sont régulièrement exposés à des plasmas à base de chlore, qui sont des environnements extrêmement agressifs. En particulier, les plasmas contenant du BCl_3 sont connus pour éroder relativement rapidement les parois de réacteur en Al_2O_3 , jusqu'à supprimer l'anodisation en certains endroits [Nitescu-1997]. Leur remplacement par un matériau plus résistant est donc souhaitable. Du fait de la maîtrise de l'usinage de l'aluminium/alumine (et de son coût relativement faible), les fabricants de réacteur s'orientent plutôt vers des revêtements déposés en couches épaisses ($\sim 100 \mu\text{m}$) sur les pièces en Al_2O_3 . Les contraintes sont fortes pour le choix de ce matériau : propriétés mécaniques adéquates (adhérence, dilatation et conductivité

thermique, faible reprise d'eau), résistance aux attaques physiques et chimiques des plasmas (y compris BCl₃), absence d'éléments contaminants pour l'industrie microélectronique.

Dans les années 1990, Applied Materials a suggéré l'utilisation d'un revêtement à base de carbone [Steger-1992]. Depuis les industriels semblent préférer des matériaux céramiques déposés par torche plasma (pulvérisation de gouttelettes de poudre céramique fondue) [Shih-1998, O'Donnell-2007a]. Les derniers réacteurs commercialisés par LAM Research sont recouverts d'un dépôt à base d'Y₂O₃ [O'Donnell-2007b].

Dans cette section, nous avons évalué divers matériaux potentiellement candidats, y compris l'Y₂O₃ et des matériaux polymères pouvant être déposés en couches épaisses.

4.III.1. Matériaux céramiques

De nombreuses céramiques ont été envisagées (tout du moins brevetées) pour remplacer l'Al₂O₃ des parois de réacteur. Nous nous sommes plus spécifiquement intéressés à l'oxyde d'yttrium Y₂O₃, qui semble être le candidat que les deux principaux fabricants de réacteurs ICP privilégient [O'Donnell-2007b, Han-2008]. Nous avons tout d'abord observé que des dépôts identiques se forment sur les deux oxydes durant la gravure de divers matériaux. En particulier, la figure 4.7 montre qu'un dépôt SiOCl_x de même composition est formé sur les deux matériaux durant la gravure d'une pleine plaque de silicium en plasma de HBr/Cl₂/O₂.

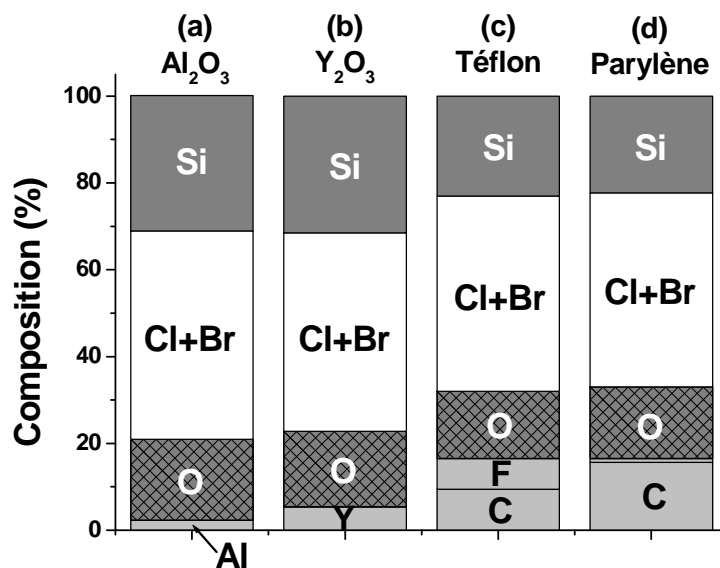


Fig. 4.7 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) de 4 échantillons flottants placés sur une plaque de silicium (a-Al₂O₃, b-Y₂O₃, c-Téflon, d-Parylène) après 20 s de gravure en chimie HBr/Cl₂/O₂ (120:60:10 sccm) à 4 mTorr, 450 W RF « source » et 90 W RF « bias ».

Le matériau Y₂O₃ (massif ou déposé en couche mince) subit des modifications de surface similaires à l'Al₂O₃ lorsqu'il est exposé à des plasmas réactifs. En effet, les échantillons d'Y₂O₃ sont également fluorés après exposition à un plasma de SF₆/O₂ (Figs. 4.4 et 4.6(d)) comme le prouve l'apparition d'une composante Y3d_{5/2} à 159,1 eV dans le niveau

$Y3d$ qui peut être attribuée à un environnement chimique Y-F (la composante $Y3d_{5/2}$ dans l'environnement Y_2O_3 se trouvant vers 157 eV). La grande concentration de fluor dans ces analyses confirme cette interprétation et montre que les surfaces des parois d'un réacteur en Y_2O_3 se transformeraient en une surface de type YF_x après exposition à un plasma de nettoyage fluoré. On peut donc potentiellement s'attendre aux mêmes types de problèmes avec un réacteur en Y_2O_3 qu'avec un réacteur en Al_2O_3 . Mais l' Y_2O_3 est tout de même connu pour être un composé plus stable que l' Al_2O_3 , comme le montre la différence entre les enthalpies de formation des 2 matériaux (1900 kJ/mol pour Y_2O_3 et 1600 kJ/mol pour Al_2O_3). De plus, le point d'ébullition de YF_3 (2230 °C) est bien plus élevé que celui d' AlF_3 (1275 °C) et il est donc probable que le seuil en énergie pour la pulvérisation du matériau YF_x soit plus élevé que celui pour la pulvérisation d' AlF_x . Toutefois, le seul moyen de conclure rigoureusement sur l'existence potentielle de problèmes liés à la formation d' YF_x avec des parois en Y_2O_3 serait d'effectuer des expériences dans un vrai réacteur en Y_2O_3 . Une thèse en cours au laboratoire devrait permettre de répondre à ces questions puisqu'un tel réacteur y sera très prochainement installé et connecté sous vide à un analyseur XPS. A notre connaissance, la seule étude existante a été menée par le fabricant [O'Donnell-2007b], et elle semble indiquer qu'il n'y a pas de contamination yttrium des plaques gravées dans un réacteur en Y_2O_3 . Ce résultat pourrait signifier de façon indirecte qu'il n'y a pas accumulation d' YF_x sur les parois du réacteur. Notons toutefois que les parois recouvertes de céramique par dépôt par torche plasma sont (intentionnellement) très rugueuses. Cela permet de réduire / empêcher l'écaillage, et donc le redépôt sur les substrats, des espèces non volatiles s'accumulant sur ces surfaces [Le-2006]. Il se pourrait donc que le problème de génération de particules lié à l'accumulation d' YF_x soit réduit, mais que les problèmes de dérives de procédés soient toujours présents. Quoi qu'il en soit, ceci montre bien l'intérêt d'effectuer une étude poussée de ce nouveau type de parois de réacteur.

4.III.2. Matériaux polymères

Nous avons étudié deux types de polymères comme matériaux potentiels pour recouvrir les parois des réacteurs de gravure : le Téflon et le Parylène. Dans cette étude, nous avons cherché à mettre en évidence les modifications de surface de ces deux matériaux lorsqu'ils sont successivement exposés à plusieurs cycles de gravure / nettoyage du réacteur.

Téflon

Le Téflon est un polymère fluoré stable de formule $(CF_2)_n$. Le spectre XPS $C1s$ du carbone (Fig. 4.8) montre bel et bien un environnement principal C-F₂ à 291 eV. La composition chimique de surface de l'échantillon avant l'exposition au plasma est donnée en Fig. 4.9(a). Nous l'avons tout d'abord directement exposé au plasma de nettoyage SF_6/O_2 . La Fig. 4.9(b) montre que sa composition de surface n'est que légèrement modifiée. Par contre, on voit clairement sur son spectre $C1s$ les modifications subies : des liaisons C-F, C-F₃ et C-CF_x apparaissent clairement [Posseme-2003]. La formation de cette fine couche réactive qui écranterait partiellement les photoélectrons émis par le Téflon, indique que ce matériau est probablement gravé par le plasma de SF_6/O_2 .

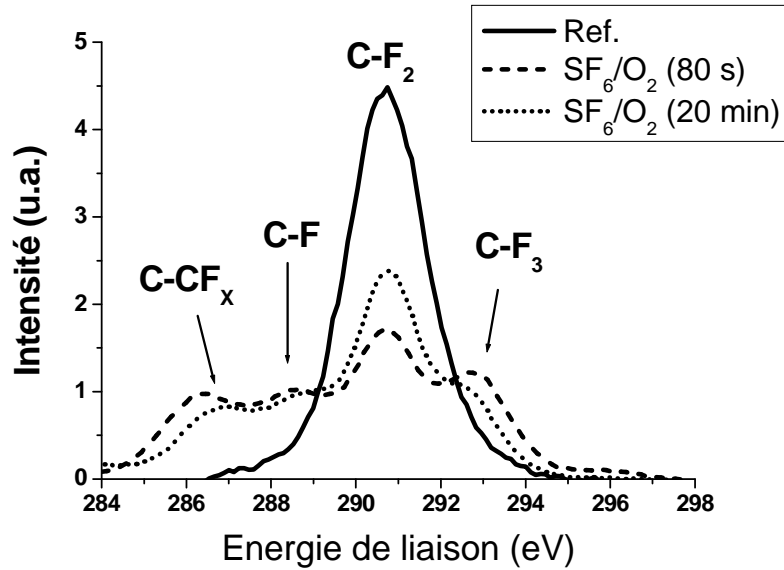


Fig. 4.8 : Spectres XPS C1s du carbone de l'échantillon de Téflon avant et après exposition au plasma de SF₆/O₂ pendant 80 s et 20 min (correspondants aux Figs. 4.9(a), (b) et (d) respectivement).

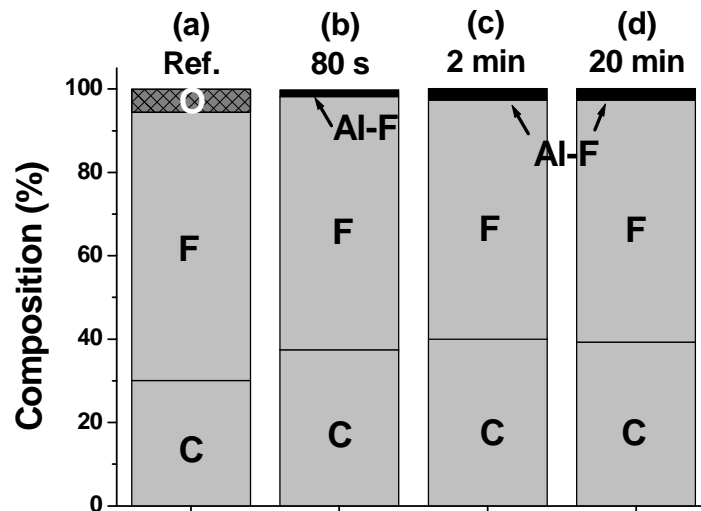


Fig. 4.9 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'un échantillon de Téflon avant (a) et après exposition à un plasma de SF₆/O₂ [15 % O₂, 30 mTorr, 800 W] pendant 80 s ; après gravure Si en HBr/Cl₂/O₂ et nettoyage en SF₆/O₂ (c), et après 20 min d'exposition au plasma de SF₆/O₂ (d).

Nous avons ensuite poursuivi le cycle gravure / nettoyage. Après gravure silicium en HBr/Cl₂/O₂, l'échantillon est recouvert d'une couche SiOCl_x d'épaisseur et de composition équivalentes à celles déposées sur les échantillons d'Al₂O₃ et Y₂O₃ dans les mêmes conditions (Fig. 4.7). La faible différence d'épaisseur observée entre les dépôts sur matériaux céramiques et polymères peut être attribuée à la gravure lente de ces derniers dans les premiers instants du procédé. Cette couche SiOCl_x est ensuite efficacement retirée de la surface de l'échantillon par un plasma de SF₆/O₂ comme le montre son analyse XPS effectuée juste après (Fig.

4.9(c)). En revanche, une différence significative par rapport à l' Al_2O_3 et l' Y_2O_3 est que la quantité d' AlF_x détectée en surface du Téflon après exposition au plasma de SF_6/O_2 est très faible. De plus, cette composition reste inchangée même après une longue exposition de 20 min (Fig. 4.9(d)). La figure 4.8 qui montre les spectres XPS C1s correspondants aux Figs. 4.9(b) et (d) confirme que la modification est minime. Par conséquent, nous pouvons conclure que la surface d'un échantillon de Téflon après exposition au plasma de SF_6/O_2 est restaurée dans son état initial. L'explication la plus probable est que le Téflon soit lentement gravé pendant ce plasma et qu'une couche réactive reproductible se forme à sa surface à l'état stationnaire. Si un réacteur plasma était entièrement recouvert de Téflon, il retrouverait donc son état initial après chaque cycle de gravure/nettoyage et on pourrait s'attendre à une bonne reproductibilité des procédés plasma effectués dans ce réacteur. Puisque cette propriété du Téflon est due au fait qu'il soit gravé pendant le nettoyage en SF_6/O_2 , il est raisonnable de généraliser ce résultat : *si un réacteur est entièrement fait d'un matériau qui est lentement gravé par le plasma de nettoyage, la reproductibilité des procédés devrait être améliorée.* Nous avons vérifié cette hypothèse pour un autre matériau polymère, le Parylène.

Parylène

Le Parylène est un polymère contenant des cycles phényles connectés par des groupes CH_2 qui peut être déposé sous vide en couche épaisse ($\sim 100 \mu\text{m}$) à partir de précurseurs gazeux. Nous avons fait déposer deux épaisseurs de Parylène sur du silicium massif : $70 \mu\text{m}$ et $0,5 \mu\text{m}$. Les films de $70 \mu\text{m}$ ont été utilisés comme échantillons flottants pour simuler les parois des réacteurs et les films de $0,5 \mu\text{m}$ pour mesurer la vitesse de gravure du Parylène par réflectométrie pendant les procédés plasmas (mesures *in-situ*). Nous avons mesuré une vitesse de gravure du Parylène de 7 nm/min durant un plasma de SF_6/O_2 dans nos conditions. Par conséquent, si notre hypothèse s'avère exacte, un échantillon de Parylène devrait revenir à son état initial après un nettoyage en SF_6/O_2 .

L'analyse XPS de l'échantillon flottant avant gravure est montrée en Fig. 4.10(a), le chlore détecté provient de la technique de dépôt du Parylène. Après la gravure de la plaque de silicium (sur laquelle est fixé l'échantillon) en chimie $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$, nous retrouvons toujours le même dépôt SiOCl_x en surface (Fig. 4.7(d)). Nous avons ensuite exposé l'échantillon à la séquence suivante : un nettoyage en SF_6/O_2 (Fig. 4.10(b)), un nettoyage en O_2 (Fig. 4.10(c)), puis un nouveau cycle gravure Si (non montré), nettoyage en SF_6/O_2 (Fig. 4.10(d)) et nettoyage en O_2 (Fig. 4.10(e)).

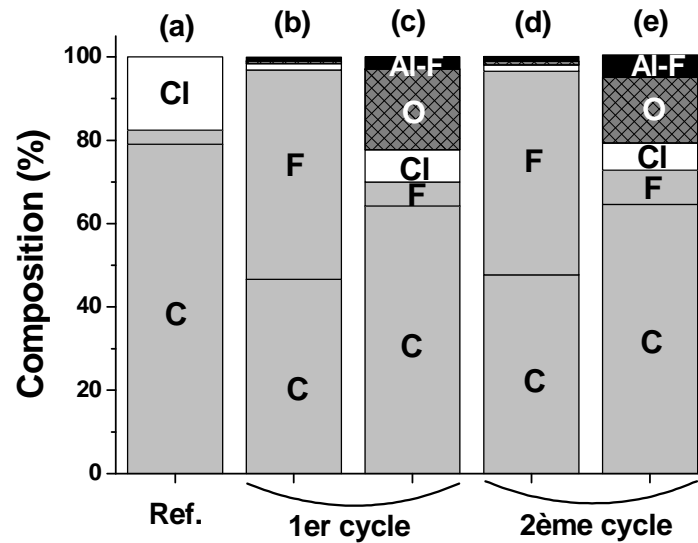


Fig. 4.10 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'un échantillon de Parylène : (a) avant gravure, (b) après gravure du Si en HBr/Cl₂/O₂ et nettoyage en SF₆/O₂, (c) après exposition à un plasma d'O₂, (d) après un deuxième cycle gravure Si en HBr/Cl₂/O₂ et nettoyage en SF₆/O₂, et (e) après exposition à un deuxième plasma d'O₂.

La Fig. 4.10(b) montre qu'en plus de nettoyer le dépôt SiOCl_x, le plasma de SF₆/O₂ fluore fortement la surface de l'échantillon. Le Parylène étant gravé à 7 nm/min dans ces conditions, la présence d'une épaisse couche réactive CF_x à la surface indique que son mécanisme de gravure repose sur la formation des produits de gravure volatils CF₂ et CF₄ [Cunge-1999]. De plus, en comparant les Fig. 4.10(b) et (d), on s'aperçoit que cette surface fluorocarbonée est parfaitement reproductible d'un nettoyage à l'autre. Pour diminuer la quantité de fluor en surface, nous avons utilisé un deuxième plasma de nettoyage en O₂ (100 sccm à 10 mTorr et 800 W), qui grave également le Parylène (à environ 300 nm/min). La couche réactive est alors modifiée (Fig. 4.10(c)) car la gravure procède cette fois par formation d'espèces CO_x. Quoi qu'il en soit, sa nature chimique reste bien inchangée nettoyage après nettoyage (Figs. 4(c) et (e)).

Résumé

Il apparaît donc qu'une chambre de gravure dont les parois seraient recouvertes d'un matériau de type polymère carboné puisse être restaurée dans son état initial après nettoyage en SF₆/O₂ (éventuellement suivi d'un plasma d'O₂) et fournir un environnement plus reproductible pour les procédés plasma qui suivent qu'une chambre en Al₂O₃, simplement parce que ce matériau est lentement gravé pendant les procédés. Par contre, avec une telle stratégie, la durée moyenne entre deux ouvertures du réacteur (dénommée MTBC) serait probablement réduite. En effet, puisque les parois sont érodées entre chaque plaque gravée, il faudrait remettre une couche de polymère lorsque celui-ci serait entièrement gravé, ou lorsque son épaisseur a tellement changé que les procédés dérivent. Si 10 nm de polymère sont gravés à chaque nettoyage, un dépôt de 100 μm aura disparu après 10000 substrats gravés. De plus, le toit du réacteur va poser un problème supplémentaire :

- si celui-ci est également recouvert de carbone, la partie située sous l'antenne RF va s'éroder plus rapidement que le reste de la chambre ;

- et si celui-ci est constitué d'un autre matériau (SiO_2 par exemple), il est probable qu'il se recouvre peu à peu de carbone, conduisant alors à des dérives de procédés.

Il est donc encore une fois délicat de conclure sur la validité d'utiliser un réacteur entièrement en polymère sans l'essayer en réalité, mais nos résultats indiquent que de telles parois de réacteurs pourraient améliorer la reproductibilité des procédés plasmas. Sur la base de ces expériences, nous avons proposé une stratégie innovante de conditionnement des réacteurs de gravure par un matériau carboné entre chaque substrat gravé. Celle-ci est décrite dans le chapitre 5.

4.IV. Nettoyer les dépôts d' AlF_x

Nous avons vu précédemment que la formation et l'accumulation progressive d' AlF_x était inévitable à partir du moment où un réacteur contenant des parties en Al_2O_3 était exposé régulièrement à des plasmas fluorés. De plus, dans beaucoup d'applications industrielles (comme la fabrication des mémoires non volatiles), il est nécessaire de graver des couches minces d' Al_2O_3 ou d'aluminium. Cela conduit à terme à l'accumulation d' AlF_x sur les parois des réacteurs, même si celles-ci ne comportent pas d' Al_2O_3 (par exemple, on ajoute généralement un gaz fluorocarbone à des chimies chlorées pour graver l'Al de façon anisotrope [Wang-2007]). Il serait donc très intéressant de développer un procédé qui puisse retirer l' AlF_3 des parois des réacteurs pour prévenir la formation de particules et les dérives de procédés. Malheureusement, ce matériau est extrêmement stable et résistant à la gravure chimique. A notre connaissance, la seule solution connue à l'heure actuelle réside en l'utilisation de plasmas de BCl_3 [Outka-2004]. Pour les réacteurs où le chlore est indésirable (réacteur capacitif pour la gravure d'oxyde par exemple), l'utilisation de plasmas à base d'hydrogène a été suggérée pour réduire l'effet mémoire du fluor [Barnes-2006], mais rien n'indique que l' AlF_x soit éliminé. Nous ne possédons pas de ligne de gaz H_2 (ou H_2O_2 , NH_3 etc) sur notre réacteur mais nos essais avec des plasmas de HBr ont été infructueux, tout comme ceux avec le Cl_2 ou l'oxygène. Aucun de ces gaz n'attaque (au potentiel flottant) les liaisons Al-F formées sur les parois des réacteurs (ou plutôt sur les échantillons flottants).

4.IV.1 Nettoyage à base de BCl_3

Outka *et al* [Outka-2004] ont souligné la capacité qu'ont les plasmas contenant du BCl_3 à réagir avec les résidus de fluorures d'aluminium AlF_x . Ils affirment que les molécules BCl_3 qui ne sont pas dissociées dans le plasma réagissent avec les espèces AlF_x déposées sur les parois des réacteurs (mais nous n'avons observé aucun effet du gaz BCl_3 seul sur les dépôts d' AlF_x). Ils ajoutent donc de grandes quantités de Cl_2 pour minimiser la dissociation de BCl_3 . On peut également effectuer une dilution avec de l'argon pour contrôler le degré de dissociation des plasmas de BCl_3 . La figure 4.11 illustre l'efficacité de cette chimie pour retirer les dépôts AlF_x des parois des réacteurs. La Fig. 4.11(a) montre la composition chimique typique d'un échantillon flottant représentatif des parois des réacteurs après un nettoyage en SF_6/O_2 . Le dépôt d' AlF_x formé est ensuite exposé à un plasma de BCl_3/Ar (20% de BCl_3 à 20 mTorr et 800 W) pendant 10 s (Fig. 4.11(b)), 20 s (Fig. 4.11(c)) et 40 s (Fig. 4.11(d)).

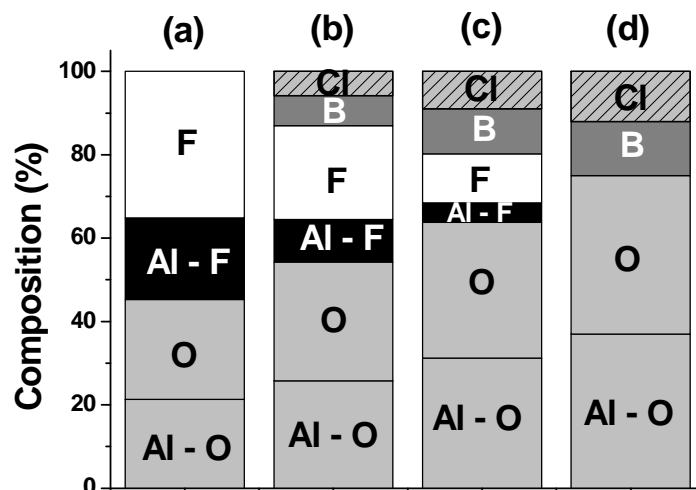


Fig. 4.11 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'un même échantillon d'Al₂O₃ après exposition à un plasma de SF₆/O₂ (a), et exposition à un plasma BCl₃/Ar [20 % BCl₃, 20 mTorr, 800 W] pendant 10 s (b), 20 s (c) et 40 s (d).

La quantité de liaisons Al-F détectée diminue clairement avec la durée d'exposition au plasmade BCl₃, alors que la contribution du substrat d'Al₂O₃ augmente, ce qui confirme donc la gravure des dépôts AlF_x par les plasmas à base de BCl₃. On détecte d'ailleurs les espèces Al et AlCl dans ces plasmas. Nous avons mesuré une densité d'atomes d'aluminium (dans l'état fondamental) d'environ $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ par absorption laser dans le mélange BCl₃/Ar utilisé pour nettoyer l'AlF_x, ce qui est significatif. Il est par contre plus délicat d'estimer la densité d'AlCl puisque son spectre d'absorption dans l'UV est superposé à une transition de l'espèce BCl ($A^1\Pi - X^1\Sigma^+$; $\Delta v = + 2$). Nous ne pouvons donc déduire qu'une limite supérieure pour sa densité. Par exemple, dans un plasma de BCl₃ pur à 50 mTorr et 300 W, la présence d'AlCl est incontestable et sa densité est inférieure à $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Dans les conditions de la Fig. 4.11, l'AlF_x est complètement retiré des parois après un procédé de nettoyage de 40 s. Ce temps de nettoyage est cependant prohibitif pour une utilisation industrielle (mais il peut être optimisé). De plus, la Fig. 4.11(d) montre qu'après un tel nettoyage en BCl₃, une fine couche contenant du bore est déposée sur les parois du réacteur. Celle-ci doit être retirée avant de graver le substrat suivant afin d'éviter la formation de résidus solides résistants tels que l'oxyde de bore, le carbure ou le nitrure de bore (l'apparition de poudre jaunâtre caractéristique des résidus BOC_l_x liée à l'utilisation du BCl₃ est particulièrement à craindre [O'Donnell-2007b]). Par conséquent, il faudrait donc introduire une étape de nettoyage supplémentaire (et qui ne contienne pas de fluor) pour retirer le bore des parois. Les stratégies de nettoyage deviendraient alors plus compliquées et surtout moins rentables (ceci explique probablement le fait que cette chimie brevetée ne soit pas utilisée dans l'industrie). De plus, nous avons vu précédemment que le BCl₃ était connu pour éroder les parois en Al₂O₃ des réacteurs.

En ce qui concerne le mécanisme de gravure de l'AlF_x en plasma de BCl₃, précisons tout d'abord que nous avons observé que BCl₃ est un gaz très polymérisant qui a tendance à former d'épaisses couches BCl_x sur les parois du réacteur. Il est donc nécessaire de fortement

diluer le BCl_3 (avec du chlore ou de l'argon par exemple) pour pouvoir graver l' AlF_x des parois, plutôt que de former un dépôt BCl_x à sa surface. Mais les étapes élémentaires des réactions de gravure dans les plasmas à base de BCl_3 restent assez mal comprises. En particulier, les espèces précurseurs à la gravure (ou au dépôt de BCl_x) ne sont pas clairement identifiées. Les mesures d'absorption UV décrites précédemment (chapitre 2.III.2.) semblent toutefois indiquer que la molécule BCl est très réactive vis-à-vis des surfaces exposées au plasma, et qu'elle pourrait donc jouer un rôle dans leur gravure. Une description détaillée de l'étude qui nous a permis d'arriver à cette conclusion est donnée en annexe A. Brièvement, nous avons établi que les températures vibrationnelles et rotationnelles de BCl sont plus élevées dans l'état excité $A^1\Pi$ (sondé en émission optique) que dans l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ (sondé en absorption), qui sont elles-mêmes plus élevées que la température du gaz (déterminée par absorption laser), cf Fig. 2.11(b). L'excitation électronique directe depuis le fondamental ne modifiant que très peu les distributions vibrationnelles et rotationnelles, nous concluons donc que BCl est créé « chaud » (i.e. avec des distributions rotationnelles et vibrationnelles étalées sur des niveaux élevés) par dissociation de BCl_2 et BCl_3 . De plus, sa densité est relativement faible, de sorte que sa fraction molaire dans le plasma est toujours inférieure à 5 %, cf Fig. 2.11(a). Enfin, puisque la température rotationnelle de BCl n'est pas en équilibre avec la température du gaz, nous déduisons donc que BCl est rapidement perdu dans le plasma. Cela pourrait être dû à une forte probabilité de perte en surface de ce radical puisque les pertes par dissociation et ionisation seraient négligeables d'après les taux de réactions donnés par Meeks *et al* [Meeks-1998]. Cependant, il est également possible que BCl soit perdu par des réactions chimiques d'abstraction en phase gazeuse ($\text{BCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl}$) [Meeks-1998], y compris à basse pression, ce qui nous empêche de conclure catégoriquement sur la réactivité de BCl en surface. Des études sont en cours au laboratoire pour confirmer ces résultats et affiner notre compréhension des plasmas de BCl_3 . En particulier, de nouveaux diagnostics optiques sont mis en place afin de mesurer les densités des espèces BCl_2 et BCl_3 (celles de B et BCl étant connues, voir chapitre 2.III.), ainsi que leurs coefficients de collage sur les parois, pour statuer sur l'importance des différents processus élémentaires. Ces études devraient ainsi permettre de clarifier les mécanismes de gravure de différents matériaux en plasma de BCl_3 , comme les oxydes à forte permittivité [Sungauer-2007] ou l' AlF_x déposé sur les parois des réacteurs.

4.IV.2. Nettoyage à base de SiCl_4

Le SiCl_4 est un gaz très réactif qui n'était pourtant pas traditionnellement utilisé dans la filière microélectronique mais plutôt dans d'autres applications plasmas telles que le traitement de surface, le dépôt, ou la gravure des matériaux III-V. Depuis 2003, son intérêt pour la gravure en microélectronique commence à être rapporté [Shimada-2004, Kamp-2006, Puppò-2007] et son installation sur les réacteurs plasma à couplage inductif commence à se généraliser. Nous avons introduit pour la première fois ce gaz comme un excellent moyen de nettoyage des dépôts formés sur les parois des réacteurs, en particulier des dépôts d' AlF_x [Ramos-2007, Ramos-2008]. L'efficacité de cette stratégie est illustrée sur la figure 4.12, qui montre le spectre XPS $\text{Al } 2p$ d'un échantillon flottant d' Al_2O_3 couvert d' AlF_x avant (Fig. 4.12(b)) et après exposition à un plasma de $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ (Fig. 4.12(c)).

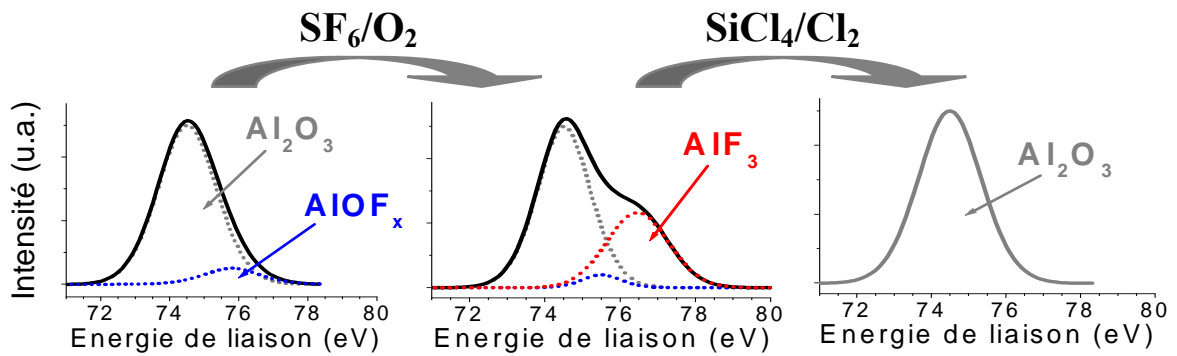


Fig. 4.12 : Spectres XPS Al 2p d'un même échantillon flottant d'Al₂O₃ avant (a) et après exposition à un plasma de SF₆/O₂ (b). La composante Al-F formée disparaît totalement après exposition à un plasma de SiCl₄/Cl₂ pendant 15 s (c).

Aucune liaison Al-F, ou alumine fluorée AIOF_x n'est détectée sur les parois du réacteur (ni non plus de fluor) après le procédé de nettoyage à base de SiCl₄. Nous utilisons un mélange SiCl₄/Cl₂ car un plasma de SiCl₄ pur a tendance à couvrir les parois du réacteur d'une couche SiCl_x plutôt qu'à graver le matériau AlF_x. Cela est due au fait que la dissociation et l'ionisation de SiCl₄ par impact électronique créent des radicaux et des ions qui collent avec une grande probabilité sur les parois du réacteur et s'y accumulent [Cunge-2004a]. Par contre si la densité de chlore atomique est suffisamment élevée, le silicium déposé sur les parois est recyclé et retourne en phase gazeuse sous forme de produits volatils SiCl₂ et SiCl₄, de sorte qu'il n'y a pas accumulation sur les parois [Cunge-2004a, Cunge-2005b]. Nous reviendrons sur ce mécanisme de recyclage dans le chapitre suivant. Quoiqu'il en soit, il est donc nécessaire d'ajouter du Cl₂ au SiCl₄ pour empêcher le dépôt de SiCl_x et permettre la gravure de l'AlF_x.

Nous avons établi qu'un mélange avec 20 % de SiCl₄ à 10 mTorr retire efficacement les dépôts d'AlF_x dans nos conditions (i.e. une puissance d'au moins 600 W dans le réacteur DPSII). Il est également possible de graver un substrat de silicium dans un plasma de Cl₂ pur pour produire des espèces SiCl_x dans la phase gazeuse, et ainsi nettoyer le réacteur sans avoir recours au gaz SiCl₄. Nous avons utilisé cette technique dans le réacteur DPS qui ne possède pas de ligne de gaz SiCl₄. En autopolarisant un substrat de 200 mm de diamètre par l'application d'une puissance RF de 120 W dans un plasma de Cl₂ (100 sccm) à 10 mTorr et 450 W de puissance source, le silicium est gravé à une vitesse V de près de 400 nm/min. La densité atomique du silicium massif étant de $d = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, le nombre d'atomes de Si quittant un substrat de surface S par unité de temps est $V.d.S$, soit $6,3 \times 10^{20} \text{ min}^{-1}$ dans nos conditions. Or par définition 1 sccm de gaz dans les conditions normales de température et pression est équivalent à $1,667 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, qui peut être converti en nombre d'espèce par unité de temps par la loi des gaz parfait. On obtient alors $1 \text{ sccm} \sim 4,48 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$. Par conséquent, en gravant le silicium à 400 nm/min, on obtient un débit équivalent de SiCl_x d'environ 25 sccm dans la phase gazeuse, soit 20 % en volume.

Cette méthode nous a permis de distinguer aisément les effets du chlore de ceux des chlorures de silicium sur la gravure de l'AlF_x. Lorsque l'on ne grave pas le silicium, la figure 4.13(c) montre qu'un dépôt d'AlF_x formé sur un échantillon flottant d'Al₂O₃ n'est pas du tout modifié par une exposition de 60 s au plasma de Cl₂. Seuls quelques atomes de Cl sont chimisorbés à sa surface. En revanche, lorsque le même plasma est effectué en autopolarisant

le substrat de silicium, la Fig. 4.13(d) montre que l' AlF_x est complètement retiré en moins de 15 s. Après un tel nettoyage, les parois du réacteur ne sont couvertes que d'une fine couche de SiCl_x . De plus, la Fig. 4.13(e) montre que la composition et l'épaisseur de cette couche sont indépendantes de la durée du nettoyage, de sorte que les parois du réacteur sont toujours restaurées dans un état reproductible avec ce procédé. Enfin, cette couche à base de silicium ne pose aucun problème pour la gravure du substrat suivant (la totalité du silicium est retiré des parois du réacteur à chaque nouveau cycle, on ne peut pas former de résidus qui s'accumulent).

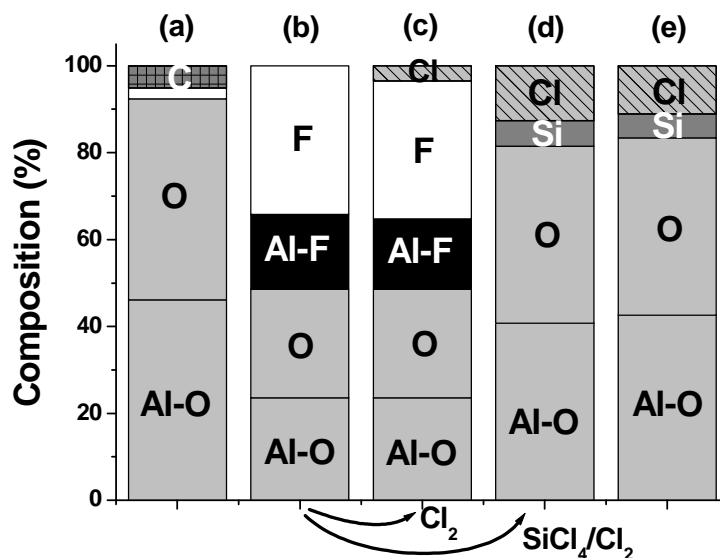


Fig. 4.13 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillon flottant d' Al_2O_3 avant (a) et après exposition à un plasma de SF_6/O_2 (b). Le dépôt AlF_x formé en (b) n'est pas modifié par un plasma de Cl_2 pur de 60 s (c), alors que l'exposition au même plasma en gravant du silicium (équivalent à un mélange $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$) retire l' AlF_x en 15 s (d) ; et la couche de surface SiCl_x est similaire après un procédé de 120 s (e).

Les caractérisations optiques de la phase gazeuse confirme ce résultat : lorsque l'on n'autopolarise pas le substrat de silicium, on ne détecte pas d'aluminium, ni l'espèce AlCl dans le plasma. En revanche, lorsque l'on grave le silicium dans les conditions expérimentales précitées et que des espèces SiCl_x sont présentes en phase gazeuse, on mesure une densité d'aluminium d'environ $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (par absorption laser) et une densité d' AlCl d'environ 10^{10} cm^{-3} (par absorption large bande). Nous obtenons des résultats similaires, c'est à dire présence d'Al et AlCl uniquement lorsqu'on grave le silicium, pour une large gamme de conditions expérimentales, y compris dans le réacteur LAM qui a un toit en quartz. Ceci démontre bien que ce sont les radicaux SiCl_x et les ions SiCl_x^+ qui sont responsables de la gravure du matériau AlF_x . Les parois du réacteur (et l'échantillon flottant) sont électriquement flottantes et sont donc bombardées par des ions ayant une énergie relativement faible, correspondant au potentiel plasma, typiquement une quinzaine d'eV (la partie du toit sous l'antenne RF étant à part). Ce bombardement ionique accroît certainement la vitesse de gravure de l' AlF_x mais il est évident que les espèces SiCl_x sont capables de former des espèces volatiles par réaction chimique avec l' AlF_x puisque sa vitesse de gravure est

significative (entre 10 et 20 nm/min), et que les radicaux Cl (et les ions Cl⁺) seuls ne réagissent pas avec l'AlF_x.

La présence d'Al et AlCl en phase gazeuse semble indiquer que la gravure de l'AlF_x procède par la formation de AlCl₃ (ou du dimère Al₂Cl₆). En tout cas, la mesure du profil Doppler des atomes d'aluminium par spectroscopie laser (chapitre 2.III.4) prouve que l'aluminium est produit en phase gazeuse par dissociation de molécules contenant de l'Al. En effet, on peut voir sur la figure 2.18(b) du chapitre 2, le profil de raie de l'Al(²P_{3/2}) enregistré par fluorescence induite par laser (LIF) lors de la gravure du silicium par un plasma de Cl₂ (50 sccm, 9 mTorr, 700 W puissance « source », 90 W « puissance bias ») dans le réacteur LAM. Cette figure indique que la distribution de vitesse des atomes d'Al n'est pas maxwellienne, et encore moins en équilibre avec le gaz (dont nous avons mesuré la température indépendamment). L'autopolarisation du substrat aurait pu être responsable de l'anisotropie et de la largeur de la distribution de vitesse des atomes d'aluminium (voir chapitre 6), mais nous obtenons des résultats similaires par absorption dans les plasmas de BCl₃ sans appliquer de puissance « bias ». Nous pouvons donc conclure que des atomes d'aluminium rapides sont créés dans le plasma par dissociation de molécules AlCl_x (et qu'ils sont perdus rapidement, avant d'atteindre l'équilibre thermodynamique avec le gaz).

Les sous-produits volatils issus de la réaction de gravure de l'AlF_x par les espèces SiCl_x sont donc vraisemblablement SiF₄ et AlCl₃ (ou Al₂Cl₆). La réaction globale peut donc s'écrire de façon symbolique comme :



Notons que la réaction stœchiométrique $\text{AlF}_3 + 3/4 \text{SiCl}_4 \rightarrow 3/4 \text{SiF}_4 + \text{AlCl}_3$ est endothermique (212 kJ/mol ou 148 kJ/mol selon que AlCl₃ ou Al₂Cl₆ soit formé, respectivement). Ceci explique pourquoi nous soupçonnons que le bombardement ionique à ~15 eV des parois du réacteur, et en particulier le bombardement par les ions contenant du silicium (qui sont majoritaires dans ce type de chimie [Cunge-2002]) joue un rôle important dans la réaction ci-dessus.

Nous avons observé que la chimie SiCl₄/Cl₂ était très réactive (au potentiel flottant) avec de nombreux matériaux, y compris avec les fluorures d'hafnium HfF_x et d'yttrium YF_x réputés pourtant très résistants, tout comme l'AlF_x (voir chapitre 3). Il semble également que les oxydes métalliques puissent être gravés par cette chimie avec un bombardement ionique à faible énergie. Cela peut être intéressant pour la gravure des matériaux à forte permittivité diélectrique de type HfO₂, mais indique aussi que des parois en Al₂O₃ sont susceptibles d'être érodées par les plasmas de SiCl₄/Cl₂. Une thèse vient de débiter au laboratoire afin de mieux comprendre la grande réactivité de SiCl₄. Ajoutons enfin qu'il est également possible de retirer les dépôts AlF_x des parois des réacteurs en les exposant à des espèces SiBr_xH_y (générées par la gravure du silicium en plasma de HBr), mais la réaction est alors bien plus lente. Les interactions plasma-surface dans les décharges de nombreux gaz halogénés (SiCl₄, BCl₃, SiBr₄, CCl₄, etc) manquent encore cruellement de compréhension, et leurs études se révéleraient inévitablement très intéressantes, tant du point de vue scientifique que de celui des applications potentielles.

4.V. Synthèse

Le nettoyage régulier des dépôts formés sur les parois des réacteurs plasma durant les procédés de gravure est nécessaire pour limiter les problèmes de dérive de procédé et contamination particulaire des substrats. L'utilisation de plasma à base de gaz fluoré pour nettoyer les réacteurs résulte en la fluoration de l'alumine de leurs parois. La pulvérisation de certaines parties du réacteur soumises à un bombardement ionique énergétique (sous l'antenne RF par exemple) produit des espèces de type AlF_x non volatiles qui s'accumulent sur les surfaces exposées au plasma, menant donc également à terme à des dérives de procédés et à des problèmes de contamination particulaire et métallique des substrats gravés.

S'il est possible de réduire le taux de formation des dépôts AlF_x , on ne peut pas les éliminer totalement et il faut donc pour s'affranchir de ce problème, soit changer le matériau de construction des parois des réacteurs, soit réussir à nettoyer ces résidus AlF_x .

Nos résultats semblent indiquer qu'avec des parois de réacteur en matériau polymère de type Téflon ou Parylène, la reproductibilité des procédés pourrait être améliorée et le risque de contamination particulaire réduit, mais seulement au prix d'une usure prématurée du réacteur. Les parois céramiques de type Y_2O_3 sont à l'inverse théoriquement plus résistantes à l'érosion que l' Al_2O_3 mais un problème d'accumulation d' YF_x similaire à celui de l' AlF_x n'est pas exclu.

Le nettoyage des résidus AlF_x est faisable en plasma à base de BCl_3 , mais ce procédé érode les parois des réacteurs et laisse derrière lui des résidus de bore qu'il faudrait ensuite retirer. Nous avons introduit ici l'utilisation de plasmas de $SiCl_4/Cl_2$ pour retirer efficacement les résidus AlF_x (et YF_x) et ainsi fournir un environnement parfaitement reproductible pour la gravure du substrat suivant. Par contre, la physicochimie des plasmas de BCl_3 et $SiCl_4$, et les mécanismes de gravure associés restent quand à eux assez mal compris et nécessitent des études supplémentaires.

Chapitre 5. Le conditionnement des parois du réacteur avec du carbone

5.1. Principe

Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'exposer de façon répétée un réacteur contenant des parties en Al_2O_3 à des plasmas à base de gaz fluoré (que ce soit durant un procédé de gravure ou de nettoyage du réacteur) aboutissait à l'accumulation de matériau AlF_x sur les parois du réacteur, et ainsi à des problèmes de dérive de procédés et contamination des substrats. Ces problèmes peuvent être contournés très simplement (en conservant le même réacteur) en déposant une couche protectrice sur les parois du réacteur entre chaque substrat gravé pour empêcher leur exposition aux plasmas fluorés. Pour des raisons de reproductibilité évidentes (décrites précédemment), il est entendu qu'une telle stratégie de conditionnement des réacteurs se place en complément du nettoyage systématique des parois du réacteur entre chaque substrat gravé. De cette façon, la gravure de chaque nouveau substrat débute toujours dans des conditions de réacteur parfaitement reproductibles. Nous avons proposé [Cunge-2005a] l'utilisation d'une couche à base de carbone, exempt de fluor, pour améliorer la reproductibilité des procédés, ainsi que la durée moyenne entre deux ouvertures du réacteur pour nettoyage chimique en voie humide (le *MTBC*) et réduire la contamination particulaire et métallique des substrats gravés.

Le principe de cette stratégie est décrit schématiquement sur la figure 5.1. La première étape consiste à déposer par plasma une fine couche riche en carbone sur les parois (initialement propres) du réacteur. La plaque à graver est ensuite introduite dans le réacteur et le procédé de gravure est effectué, ce qui résulte en la formation d'un dépôt sur les parois en carbone (un dépôt de type SiOCl_x par exemple si l'on grave du Si en Cl_2/O_2). La plaque est retirée du réacteur après la gravure et le dépôt formé sur les parois en carbone est nettoyé selon les recommandations du chapitre 3 (c'est-à-dire généralement par plasma fluoré). Ce plasma de nettoyage n'interagit cependant pas avec l' Al_2O_3 des parois du réacteur qui sont toujours recouvertes de carbone. Le dépôt carboné est finalement retiré du réacteur par un plasma d' O_2 pur, qui est inerte vis-à-vis de l' Al_2O_3 , et un nouveau film de carbone peut être

déposé sur les parois du réacteur pour graver le substrat suivant. Dans le réacteur DPS, il est nécessaire de placer une plaque sur le porte-substrat durant les étapes de dépôt de carbone et nettoyage du réacteur car celui-ci est en matériau polymère (polyimide). Dans les autres réacteurs, le matériau isolant du porte-substrat est de l'oxyde d'aluminium et ils sont prévus pour pouvoir être exposés aux plasmas de nettoyage sans protection du porte-substrat ; c'est le cas de la plupart des réacteurs ICP à l'heure actuelle.

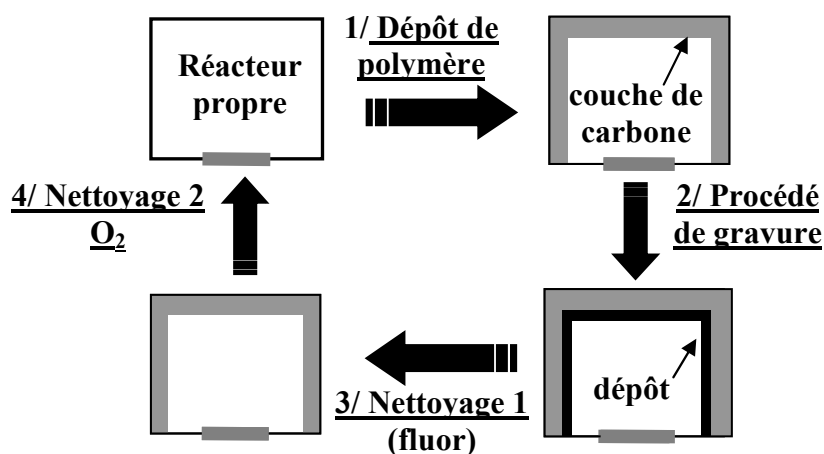


Fig. 5.1 : Principe de la stratégie des parois carbonées : cycle dépôt de carbone / gravure du substrat / nettoyage du réacteur.

Ce type de stratégie de nettoyage et conditionnement des parois que nous avons proposé en 2005 est ce vers quoi tendent progressivement les industriels et fabricants de réacteurs aujourd'hui.

Deshmukh *et al* [Deshmukh-2006] ont suggéré une stratégie similaire avec un dépôt fluorocarbone CF_x pour améliorer la reproductibilité, ainsi que la stabilité, des procédés plasma. En effet, ils ont constaté qu'en contrôlant l'état des parois du réacteur par le dépôt préalable d'un revêtement, les instabilités (de la distribution en énergie des électrons) du plasma liées à l'apparition ou la disparition brusque d'un dépôt sur les parois pouvaient être évitées. Ce problème devient même critique lorsque l'on considère un dépôt conducteur (type métal ou graphite) formé sur le toit du réacteur : l'induction de champ électromagnétique à l'intérieur du réacteur est alors considérablement réduite. Singh *et al* ont également proposé l'utilisation d'un dépôt fluorocarbone riche en fluor [Singh-2004] de sorte qu'après un procédé de gravure de silicium, la couche composite $SiOCl_x-CF_y$ présente sur les parois du réacteur puisse être retirée par un unique plasma d' O_2 dans certaines conditions (le dépôt CF_x agit comme une source de fluor atomique [Ullal-2002c]). L'impact de tels dépôts fluorocarbone sur la reproductibilité et les caractéristiques des procédés n'a pas été étudié en détail, et il n'est pas certain que la formation d' AlF_x soit supprimée en utilisant des dépôts riches en fluor. De plus, des radicaux fluorés peuvent être relâchés dans la phase gazeuse durant le procédé de gravure et éventuellement en modifier ses caractéristiques (vitesse de gravure, sélectivité etc), de façon analogue aux résidus AlF_x [Ullal-2003].

Enfin, Singh *et al* [Singh-2007] ont brevetés l'utilisation d'une couche à base de silicium, de type $SiOCl_x$ déposée par plasma de $SiCl_4/O_2$, pour recouvrir les parois du réacteur. Si une telle stratégie améliore la reproductibilité des procédés plasma en fournissant

un environnement reproductible à chaque gravure, elle n'empêche pas en revanche la formation et l'accumulation d'espèces AlF_x sur les parois du réacteur (puisque le retrait du dépôt $SiOCl_x$ nécessite l'utilisation de plasma fluoré). De plus, signalons que nous avons systématiquement observé une quantité importante d'aluminium dans les dépôts $SiOCl_x$ (susceptible donc de contaminer les substrats) lorsque ceux-ci sont formés en gravant du silicium en Cl_2/O_2 . Nous reviendrons sur ce point à la fin du chapitre.

Dans les paragraphes suivants, nous montrons que la stratégie proposée ici de conditionnement des parois du réacteur avec un dépôt riche en carbone et exempt de fluor, appelée « *stratégie des parois carbone* » par la suite, fournit un environnement parfaitement reproductible d'un substrat à l'autre, tout en protégeant les parois du réacteur des plasmas fluorés et éliminant donc la formation d' AlF_x . Dans un deuxième temps, l'impact de ces « parois en carbone » sur la physico-chimie des plasmas, ainsi que sur les caractéristiques des procédés de gravure, est étudié en détail.

5.II. Validation de la stratégie

Nous avons tout d'abord envisagé et étudié différents types de dépôts carbonés pour couvrir les parois du réacteur. Les seuls gaz contenant du carbone disponible sur le réacteur DPS étant des fluorocarbones, nous avons cherché des conditions opératoires qui minimisent la quantité de fluor (mesurée par XPS) dans le dépôt formé sur les parois du réacteur (sur un échantillon flottant). Nous allons voir ci-après qu'avec un mélange CH_2F_2/HBr il est possible de déposer des revêtements riches en carbone contenant peu de fluor. Pour éliminer totalement le fluor, nous avons tenté de déposer du carbone sur les parois du réacteur en gravant un film de polymère en plasma de Cl_2 . Il s'avère que les dépôts formés sont invariablement très riches en chlore (~ 50 %) et présentent une faible résistance aux plasmas. Nous allons voir plus loin que cela peut être un problème. A l'inverse, les dépôts formés par plasma de méthane CH_4 pur (mais dans un autre réacteur non connecté à un XPS) sont très résistants aux plasmas de gravure, ce qui est un bon point pour la protection des parois (mais qui du coup peut occulter certaines des propriétés intéressantes des parois carbonées que nous allons voir plus loin). Enfin, les dépôts de type CF_x présentent une résistance adéquate aux plasmas, mais ils contiennent du fluor ! Le mélange CH_2F_2/HBr s'avère donc être le meilleur compromis, c'est celui que nous avons utilisé dans toute la suite du manuscrit.

Nous avons ensuite vérifié que le fait de déposer une fine couche de carbone directement sur le porte-substrat n'empêchait pas le maintien électrostatique des plaques déposées par-dessus (l'impédance du dépôt est négligeable devant celle de l'isolant du porte-substrat). Cela n'augmente pas non plus de manière significative le nombre de particules dénombrées sur les faces arrière des substrats, qui reste dans les spécifications requises en microélectronique (soit moins de 15 particules de plus de 200 nm par cm^2).

5.II.1. Reproductibilité

Analyse XPS des parois du réacteur durant un cycle

Nous avons suivi l'évolution de la composition chimique de surface des parois du réacteur (par analyse XPS d'un échantillon flottant) au cours du cycle dépôt / gravure /

nettoyage présenté en Fig. 5.1. Les résultats obtenus lorsque l'on considère un procédé type de gravure de grilles silicium en $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ sont montrés sur la Fig. 5.2. La Fig. 5.2(a) montre l'analyse XPS d'un échantillon d' Al_2O_3 flottant (représentatif des parois du réacteur) après le dépôt de la couche de carbone sur les parois du réacteur. Ce dépôt est effectué par un plasma de CH_2F_2 fortement dilué dans HBr (30 sccm CH_2F_2 / 200 sccm HBr à 10 mTorr et 500 W pendant 60 s) de sorte que la couche déposée contienne peu de fluor, comme montré en Fig. 5.2(a). Des mesures MEB effectuées *ex-situ* ont montré que l'épaisseur du dépôt est d'environ 30 nm (d'où une vitesse de dépôt de l'ordre de 30 nm/min sur l'échantillon flottant). A ce stade du cycle, la plaque de silicium qui maintient l'échantillon est également couverte de carbone et il est donc nécessaire de sortir cette plaque du réacteur pour pouvoir fixer l'échantillon d' Al_2O_3 couvert de carbone sur une nouvelle plaque de silicium pour la prochaine étape (gravure du silicium en $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$). Nous avons vérifié par XPS que cette courte exposition du film de carbone à l'atmosphère de la salle blanche (moins d'une minute) ne modifiait pas sa composition.

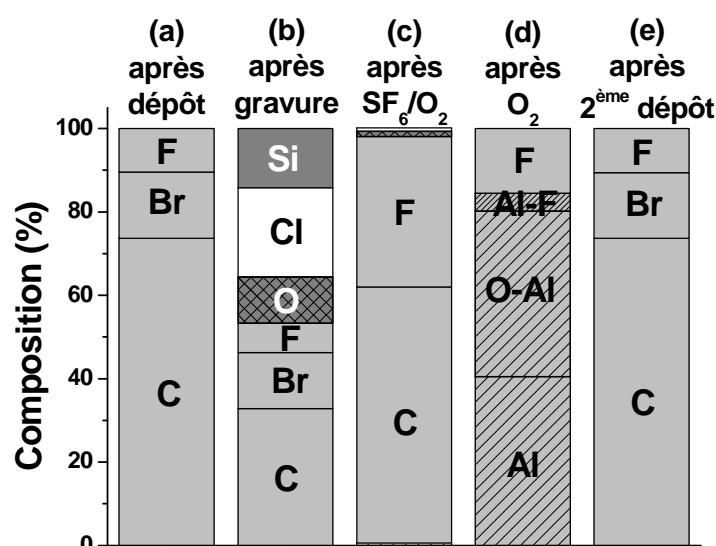


Fig. 5.2 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'un échantillon d' Al_2O_3 flottant : (a) après dépôt du revêtement carbone ($\text{CH}_2\text{F}_2/\text{HBr}$), (b) après gravure d'une plaque de silicium en $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$, (c) après le premier nettoyage par plasma de SF_6/O_2 , (d) après le 2^{ème} nettoyage en O_2 , et (e) après dépôt d'un second revêtement carbone.

La Fig. 5.2(b) montre qu'une couche de type SiOCl_x est déposée sur les parois du réacteur recouvertes de carbone pendant le procédé de gravure du silicium en $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$. La composition chimique du dépôt est similaire à celles des dépôts formés dans les mêmes conditions sur les autres types de parois étudiés (cf chapitre précédent). Nous examinerons en détail l'impact des parois carbonées sur la chimie du plasma et les dépôts formés sur les parois dans les pages suivantes. La Fig. 5.2(c) montre qu'après exposition à un plasma de SF_6/O_2 pendant une trentaine de secondes, la couche SiOCl_x est retirée des parois (en accord avec les résultats du chapitre 3) et que le dépôt carbone sous-jacent est fortement fluoré. En fait, de la même façon que les matériaux polymères étudiés dans le chapitre précédent (Parylène et Téflon), le film carboné déposé par plasma sur les parois du réacteur est gravé par le plasma

de SF₆/O₂. Ceci explique la forte incorporation de fluor dans le dépôt observé en Fig. 5.2(c), qui vient en substitution du Br (et probablement aussi de H). Quoiqu'il en soit, les photoélectrons provenant des atomes d'aluminium (énergie cinétique de 1179 eV) ne sont pas détectés par XPS, ce qui prouve que l'épaisseur du dépôt est encore d'au moins 7 nm (puisque le libre parcours moyen de ces photoélectrons est d'environ 3-3,5 nm dans un tel dépôt carboné [Quases-Tougaard]). Par conséquent, les parois en Al₂O₃ sont protégées de l'exposition aux atomes de fluor pendant le plasma de SF₆/O₂, empêchant ainsi la formation d'AlF_x, comme nous le vérifions dans le paragraphe suivant. L'analyse XPS de l'échantillon flottant après la dernière étape de la stratégie, à savoir le retrait du carbone restant par un plasma d'O₂ pur (100 sccm à 10 mTorr et 800 W RF), est montrée sur la Fig. 5.2(d). Ce deuxième nettoyage est très rapide (~ 10 s) et peut être facilement contrôlé par le suivi de l'émission optique de la molécule CO à 483,5 nm. A la fin du cycle, l'échantillon flottant est parfaitement propre (plus de traces de carbone ni de silicium), seule une légère contamination AlF_x demeure. Nous allons voir ci-après que celle-ci est due à la fluoration de l'alumine dans les premiers instants du plasma de dépôt en CH₂F₂/HBr et à la forte contamination AlF_x préexistante du réacteur, qui libère du fluor pendant le plasma de nettoyage en O₂ et contamine l'échantillon flottant. Par conséquent, on ne détecterait pas de fluor sur les parois à la fin du cycle si l'on utilisait un gaz sans fluor pour déposer le carbone dans une chambre initialement en Al₂O₃ (et non en AlF_x). Quoiqu'il en soit, la Fig. 5.2(e) montre que lorsque le réacteur et l'échantillon flottant sont conditionnés pour un second cycle, le revêtement carbone déposé est rigoureusement identique au premier (Fig. 5.2(a)). Cela signifie *qu'un procédé de gravure effectué après dépôt d'une couche carbonée sur les parois du réacteur débute toujours dans les mêmes conditions de parois, et est donc parfaitement reproductible d'un substrat à l'autre.*

Notons que si nous avons détaillé ici le principe de la stratégie et l'évolution de la composition chimique des parois durant un cycle pour un procédé de gravure « simple » et une étape de nettoyage en SF₆/O₂, nous avons obtenu les mêmes résultats pour des procédés plus complexes comprenant de multiples étapes, par exemple dans le cas de la gravure d'un empilement de grille métallique Si / TiN / HfO₂. Un tel procédé comprend 6 étapes de gravure (voir paragraphe IV), et deux étapes de nettoyage en Cl₂ puis SF₆/Cl₂ ou SF₆/O₂ (conformément au chapitre 3), auxquelles il faut ajouter une courte étape de retrait du carbone en plasma d'O₂.

Evolution du profil de gravure durant 18 cycles

Il est délicat de juger du gain en reproductibilité apporté par la stratégie des « parois carbone » à l'échelle d'un laboratoire. Toutefois, il est bien connu dans l'industrie que lorsqu'un réacteur est remis à pression atmosphérique pour subir un nettoyage par voie chimique liquide (ce qui doit être fait par exemple lorsque trop d'AlF_x s'est accumulé sur les parois du réacteur et que des particules s'en décollent), il est nécessaire d'effectuer un certain nombre de procédé de gravure avant que celui-ci ne dérive plus que dans des limites acceptables. Cela correspond en fait au temps nécessaire pour que les parois du réacteur atteignent à nouveau un état pseudo-stationnaire (dans lequel une fine couche d'AlF_x est formée en surface). Cet effet est en particulier connu sous le nom de *first wafer effect*. Nous avons vérifié que cette dérive peut être totalement supprimée par l'utilisation de parois en carbone.

Pour cela, nous avons donc d'abord effectué un nettoyage par voie liquide du réacteur, et avons ensuite gravé *juste après ce nettoyage* 18 substrats de silicium à la suite en utilisant à chaque fois des parois en carbone. La Fig. 5.3(a) montre les profils de gravure obtenus pour la première plaque gravée, et pour la 18^{ème}. Il s'agit de profils reconstruits à partir d'images MEB des grilles gravées. On constate qu'il n'y a pas de différence détectable entre les 2 profils de grille aux incertitudes de mesures près (i.e. ~ 3 nm avec ce MEB). La Fig. 5.3(b) montre d'ailleurs que la composition chimique de surface du dépôt carboné au 1^{er} cycle est identique à celle mesurée par XPS au 18^{ème} cycle. Ces résultats montrent l'efficacité de la stratégie des parois carbone en ce qui concerne la reproductibilité des procédés (et l'élimination du *first wafer effect*).

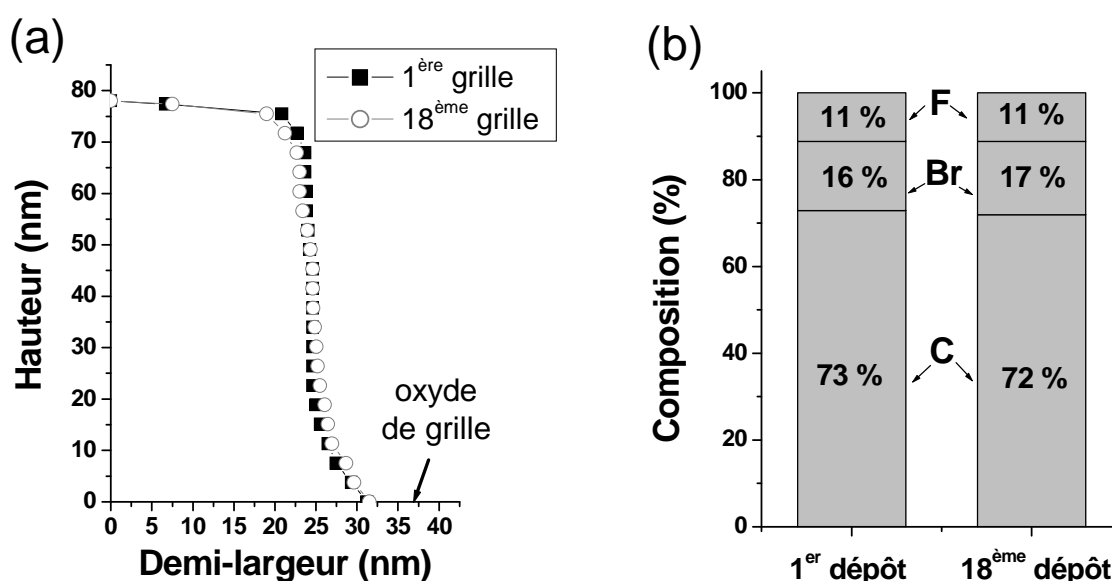


Fig. 5.3 : Enchaînement de plusieurs cycles dépôt de carbone/gravure/nettoyage après un nettoyage mécano-chimique du réacteur : (a) Reconstruction du profil de gravure de la 1^{ère} et de la 18^{ème} plaque gravée (grille de 50 nm, seul le flanc droit est montré) à partir d'images MEB (dont l'incertitude correspond à 2 fois la taille des symboles), et (b) Composition chimique des parois (échantillon d' Al_2O_3 flottant) avant chacune de ces gravures, la reproductibilité est excellente.

5.II.2. Protection des parois

Avec la stratégie des parois carbone, nous avons vu précédemment que les parois en Al_2O_3 du réacteur n'étaient exposées qu'aux plasmas de dépôt ($\text{CH}_2\text{F}_2/\text{HBr}$) et de nettoyage (O_2) de la couche de carbone, empêchant ainsi la formation et l'accumulation d'espèces AlF_x . La figure 5.4(a) montre l'évolution du spectre XPS Al 2p d'un même échantillon flottant d' Al_2O_3 avant et après exposition à plusieurs cycles successifs de dépôt / gravure / nettoyage (cf Fig. 5.1). Nous avons effectué cette expérience après un nettoyage mécano-chimique en voie liquide du réacteur afin de se placer dans des conditions initiales de parois véritablement propres, en Al_2O_3 (et non AlF_x). Après 18 cycles, donc 18 plaques gravées (les mêmes que celles du paragraphe précédent), nous avons renouvelé l'expérience mais cette fois en utilisant

la stratégie standard qui consiste simplement à nettoyer le réacteur (en SF_6/O_2) entre chaque plaque (sans dépôt carboné). Les évolutions des pics Al $2p$ des 2 échantillons flottants utilisés (analyse XPS au début de chaque cycle) sont comparées Fig. 5.4.

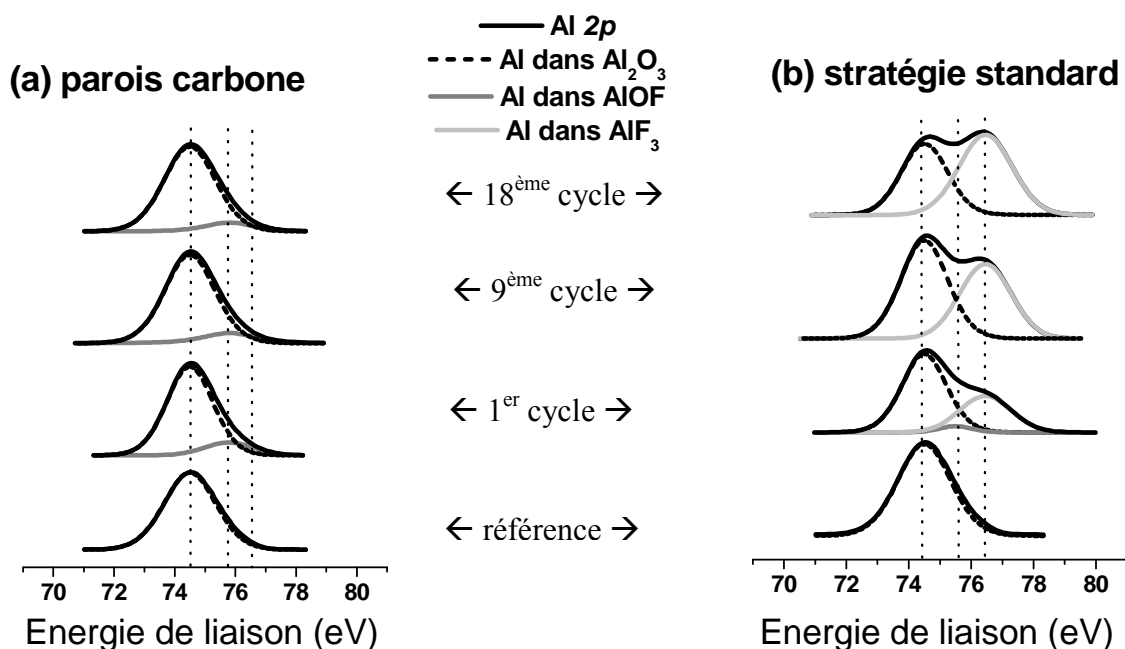


Fig. 5.4 : Evolution du spectre XPS Al $2p$ d'un échantillon flottant d' Al_2O_3 avec le nombre de substrat gravé (a) avec la stratégie des parois carbone, et (b) avec la stratégie standard (gravure et nettoyage entre chaque plaque).

La Fig. 5.4(a) montre qu'après le premier cycle avec la stratégie des parois carbone, une faible contribution de type alumine fluorée (voir la Fig. 4.3 du chapitre 4 pour plus de détails sur le spectre XPS Al $2p$) est observée sur l'échantillon flottant. Si l'on compare avec l'état de l'échantillon flottant qui n'avait pas été recouvert de carbone (stratégie standard) et qui montre déjà une importante quantité d' AlF_x (dans les mêmes conditions), on peut conclure que cette légère fluoration est due au fait que l'on utilise un plasma $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{HBr}$ pour déposer le carbone sur les parois du réacteur. Notons que le fait que l'on mesure une plus faible quantité d' AlF_x après un cycle en Fig. 5.4(a) qu'en Fig. 5.2 est due à l'absence d' AlF_x sur les « vrais » parois du réacteur au début de cette expérience. Quoi qu'il en soit, le point important est que la surface de l'échantillon reste inchangée après 18 cycles dépôt / gravure / nettoyage, comme on peut le constater en comparant les spectres après 1, 9 et 18 cycles. En revanche, avec une stratégie standard (Fig. 5.4(b)) ou une stratégie de conditionnement du réacteur en plasma de SiCl_4/O_2 , la quantité d' AlF_x augmente entre chaque plaque gravée durant les nettoyages du réacteur en SF_6/O_2 . Par conséquent, vu le mécanisme de formation de l' AlF_x décrit dans le chapitre précédent, on peut conclure que la partie du réacteur située sous l'antenne RF (qui est la source de production principale d' AlF_x dans ce réacteur) est effectivement protégée avec la stratégie des parois carbone. On peut donc espérer qu'il en soit de même pour l'ensemble des parois du réacteur, de sorte que la durée moyenne entre deux nettoyages par voie liquide du réacteur (*MTBC*) soit augmentée de façon significative avec cette stratégie (pas d'accumulation d' AlF_x). Notons qu'un autre avantage est que la stratégie

des parois carbone est applicable quel que soit le matériau de construction du réacteur puisque les parois sont toujours protégées des plasmas halogénés par une couche de carbone. Les parois ne sont exposées qu'à des plasmas d' O_2 qui sont inertes vis-à-vis de tous les matériaux céramiques. Le vieillissement des réacteurs lié à l'accumulation d' AlF_x (YF_x), à la formation de micro-arcs électriques ou à l'usure et la perte d'anodisation est donc éliminé avec cette stratégie.

Nous venons donc de voir que l'utilisation de la stratégie des « parois carbone » permettait d'améliorer la reproductibilité des procédés plasma tout en protégeant les parois du réacteur des plasmas (agressifs) de gaz halogénés. Par contre, il est évident que cela suppose :

- que le revêtement carbone soit déposé sur *toutes* les surfaces exposées aux plasmas à l'intérieur du réacteur ;
- que le revêtement initial soit suffisamment épais et résistant à la gravure pour rester sur ces surfaces durant tout le procédé de gravure et de nettoyage qui suit (ce qui comprend donc plusieurs étapes dans des chimies différentes).

Nous avons signalé dans le chapitre précédent que le point critique se trouve être la partie du toit du réacteur située sous l'antenne RF puisqu'elle est bombardée par des ions énergétiques. Les cinétiques de dépôt à cet endroit sont généralement plus lentes, alors que celles de gravure sont plus rapides [Kogelschatz-2004a]. La question centrale est donc de savoir s'il reste encore du carbone sous l'antenne RF à la fin du nettoyage du réacteur. Nous avons vu dans le chapitre 3 que les nettoyages du réacteur s'effectuaient soit en chimie chlorée, soit en chimie fluorée. Puisque l' Al_2O_3 est lentement gravé par les plasmas à base de chlore, il suffit dans ce cas d'utiliser une technique de spectroscopie optique pour chercher la présence de sous-produit de gravure tel que Al ou AlCl (voir chapitre 4) afin de savoir s'il reste du carbone sous l'antenne. C'est un test simple que nous avons utilisé à chaque fois que cela était nécessaire.

En revanche, il est plus compliqué de savoir à quel moment le dépôt de carbone sous le toit du réacteur est entièrement gravé dans les chimies fluorées : on sait que ces plasmas créent des espèces de type AlF_x par pulvérisation de l' Al_2O_3 du toit du réacteur mais on ne peut pas les détecter dans les plasmas contenant du SF_6 (cf chapitre 4). Pour répondre tout de même à cette question, nous avons effectué des expériences dans le réacteur LAM, dont le toit n'est pas en Al_2O_3 mais en quartz. Dans ce type de réacteur, les espèces SiF et SiF_4 ont été détectées dans des plasmas fluorés (à base de SF_6 [Ullal-2002b, Kogelschatz-2004a] ou fluorocarbone [Schaepkens-1999]) en l'absence de plaque de silicium dans la chambre et proviennent donc de l'érosion du toit en SiO_2 . Nous avons donc développé un procédé qui dépose sur les parois du réacteur LAM un revêtement carboné de même composition chimique, et à la même vitesse, que dans le réacteur DPS pour obtenir des résultats comparables. En particulier, nous avons ajusté la puissance RF injectée pour avoir la même densité de puissance (W/m^3) dans le réacteur, et le gaz CH_2F_2 utilisé dans la DPS est remplacé par un mélange CH_4/CF_4 dans la LAM. Nous avons vérifié que les caractéristiques des procédés dans les deux réacteurs étaient similaires.

Nous avons alors utilisé la spectrométrie de masse pour détecter la présence éventuelle de l'espèce SiF_4 due à l'érosion du quartz, synonyme du retrait du dépôt carboné à cet endroit, durant les nettoyages en plasmas fluorés. La Fig. 5.5 illustre la technique dans le cas d'un nettoyage du réacteur en plasma de SF_6 après la gravure d'une plaque de silicium en $HBr/Cl_2/O_2$. Pendant ce nettoyage (effectué sans plaque dans le réacteur), la molécule SiF_4 est

aussi le produit de gravure principal du dépôt SiOCl_x formé sur les parois (cf Fig. 5.2). Le spectromètre de masse est utilisé dans le mode de détection de neutre (chapitre 2.III.1), où un faisceau d'électrons de 70 eV ionise les molécules dans la tête du spectromètre, pour enregistrer les variations temporelles de la densité de SiF_4 en suivant l'intensité du signal de l'ion SiF_3^+ à la masse 85 amu. Nous avons vérifié que les évolutions des signaux des ions SiF_3^+ et SiF_4^+ suivaient les mêmes tendances (autrement dit les ions SiF_3^+ proviennent essentiellement de l'ionisation dissociative de SiF_4), mais le SiF_4 est détecté avec un meilleur rapport signal sur bruit comme SiF_3^+ lorsque des électrons de 70 eV sont utilisées [Winters-1991]. Les fluctuations du flux d'électrons émis par le filament de tungstène d'une mesure à l'autre sont corrigées en enregistrant simultanément le signal correspondant à la molécule SF_6 dont le niveau avant de craquer le plasma doit être identique pour une pression donnée (voir chapitre 2.III.1). La Fig. 5.5 compare les variations de la densité de SiF_4 pendant le nettoyage du réacteur en SF_6 effectué après 60 s de gravure de silicium par plasma de $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ dans les mêmes conditions dans un réacteur initialement propre et initialement couvert de carbone (25 nm d'épaisseur au niveau du substrat).

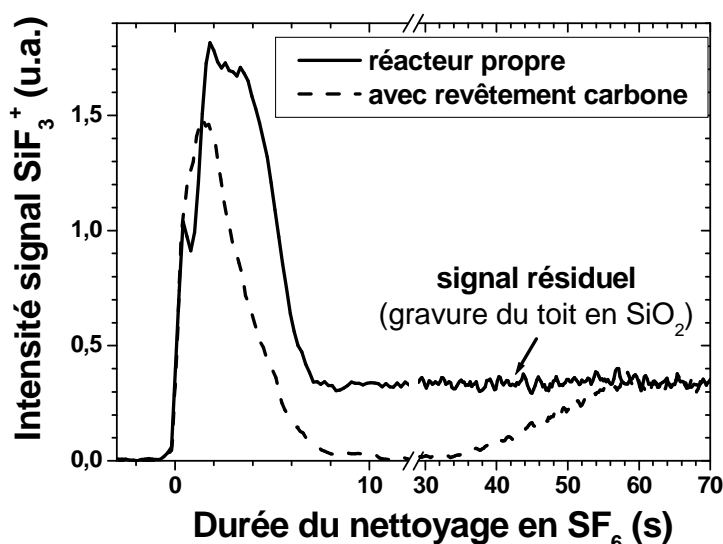


Fig. 5.5 : Evolution temporelle du signal RGA à la masse 85 amu (SiF_3^+ provenant de SiF_4) pendant le nettoyage du réacteur en SF_6 après 60 s de gravure silicium en $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ (3 sccm d' O_2) dans un réacteur propre et recouvert de carbone (expériences effectuées dans le réacteur LAM).

Dans les deux cas, la densité de SiF_4 augmente au démarrage du plasma de SF_6 puis diminue rapidement lorsque la couche SiOCl_x disparaît des parois. Par contre, lorsque la gravure est effectuée en réacteur initialement propre, la Fig. 5.5 montre que la densité de SiF_4 ne tombe pas à zéro (même pour de longues durées de nettoyage) mais reste à un niveau constant. Cette concentration résiduelle de SiF_4 dans le réacteur est due à l'érosion du toit du réacteur, comme indiqué précédemment. A l'inverse, avec des parois initialement recouvertes de carbone, la densité de SiF_4 retombe à zéro une fois que la couche SiOCl_x est complètement retirée (après environ 8 s), ce qui montre que le dépôt carboné protège toujours le toit du réacteur après le nettoyage de la couche SiOCl_x . Au bout d'une trentaine de secondes, la densité de SiF_4 augmente à nouveau mais très lentement, jusqu'à atteindre le niveau de

« signal résiduel », à mesure que le revêtement carbone est progressivement gravé du toit du réacteur par le plasma de SF₆. Ceci montre que le film de carbone est bel et bien déposé sur toutes les surfaces du réacteur exposées au plasma, et que celles-ci restent protégées durant tout le procédé de gravure du silicium et de nettoyage du réacteur en SF₆ (< 30 s). Grâce à ce type de mesure, nous avons pu vérifier que pour toutes les expériences présentées dans la suite de ce chapitre, l'ensemble des parois du réacteur étaient toujours protégées par une couche de carbone jusqu'à la fin du cycle, quitte à devoir augmenter l'épaisseur initialement déposée (dans la fourchette 20 à 80 nm d'épaisseur au niveau du substrat).

5.III. Impact sur la physico-chimie des plasmas chlorés

La stratégie des « parois carbone » permet donc de fournir un environnement parfaitement reproductible pour chaque procédé plasma, tout en protégeant les parois du réacteur des plasmas halogénés. Par contre, nous savons aussi que d'une façon générale, et c'est d'ailleurs bien là l'objet de ce travail de thèse, la physico-chimie des plasmas est extrêmement sensible à la nature chimique des parois du réacteur. Il est donc important de se poser la question de l'impact des parois carbonées sur la physico-chimie du plasma et par suite sur les caractéristiques des plasmas de gravure.

Notons tout d'abord que même dans le cas de plasma dits « fortement polymérisants » (c'est-à-dire qui recouvrent rapidement les parois du réacteur d'un dépôt épais) comme BCl₃ ou CH₂F₂ par exemple, l'influence de la nature chimique initiale des parois sur la composition du plasma et ses caractéristiques de gravure reste importante. L'explication la plus vraisemblable est que malgré la forte polymérisation sur les parois flottantes du réacteur, la partie du toit située sous l'antenne RF reste, elle, vierge de dépôt (en raison du bombardement ionique énergétique) et reste donc en Al₂O₃ ou en carbone par exemple. Cette partie du réacteur semble donc piloter en grande partie la chimie du plasma. Nous reviendrons sur ce point capital plus loin. Notons aussi que la nature chimique des couches déposées sous l'antenne joue également un rôle dans le couplage de la puissance RF au plasma [Sobolewski-2005] et peut aussi en modifier les caractéristiques. Il est donc délicat de conclure d'une façon générale sur l'impact des parois en carbone sur la physico-chimie des plasmas.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes essentiellement focalisés sur les plasmas de Cl₂ pur et les mélanges HBr/Cl₂/O₂ (et plusieurs études ont débuté au laboratoire pour analyser l'impact sur les chimies à base de fluor, de type SF₆/CH₂F₂, ou de BCl₃ et de SiCl₄). Ces analyses ont été effectuées dans le réacteur LAM par spectrométrie de masse et spectroscopies d'absorption, en comparant les résultats obtenus avec des parois en carbone, et avec des parois de référence. Afin de s'affranchir des dérives inhérentes aux procédés effectués dans un réacteur initialement « propre » (c'est à dire en fait en AlF_x), les parois de référence choisies sont des parois recouvertes d'une couche SiOCl_x, formée par gravure préalable d'une plaque de silicium en plasma de Cl₂/O₂ (10 % d'O₂ à 5 mTorr, 400 W RF « source » et 120 W RF « bias » pendant 60 s). Cette stratégie est similaire au conditionnement par plasma de SiCl₄/O₂ décrit dans le chapitre 1.III.

Dans cette partie, nous étudions donc l'impact de la nature chimique des parois du réacteur (carbone ou SiOCl_x) sur la physico-chimie des plasmas chlorés.

5.III.1. Mécanismes de perte du chlore atomique sur les parois

Nous avons tout d'abord mesuré la densité de chlore moléculaire Cl_2 par absorption UV large bande dans un plasma de Cl_2 pur à 68 mTorr (700 W RF, sans plaque) effectué dans le réacteur avec les parois recouvertes soit de SiOCl_x , soit de carbone ; et le taux de dissociation γ du gaz dans ces deux conditions de parois a été calculé (voir Eq. 2-12 du chapitre 2.III.2). Le gaz est dissocié à plus de 70 % dans le réacteur recouvert de SiOCl_x , alors que dans les mêmes conditions il n'est dissocié qu'à environ 5 % dans le réacteur recouvert de carbone (Fig. 2.9). A plus basse pression (20 mTorr et 700 W RF), des mesures par absorption laser (et dont l'incertitude est bien moins grande qu'en absorption large bande pour la détection de Cl_2 [Cunge-2006]) montrent que $\gamma > 90$ % dans le réacteur en SiOCl_x et $\gamma = 55$ % dans un réacteur recouvert de chlorocarbone [Ramos-2007]. En fait, dans les mêmes conditions opératoires, un plasma de Cl_2 est au moins deux fois plus dissocié dans un réacteur recouvert de SiOCl_x que dans un réacteur carboné. En mesurant précisément la pression, la température du gaz et la densité de Cl_2 , il est possible d'utiliser la loi des gaz parfaits pour calculer la densité absolue de chlore atomique dans la phase gazeuse (car Cl et Cl_2 sont les espèces neutres majoritaires). La mesure de température du gaz par absorption laser (cf chapitre 2.III.4) est certes effectuée à l'état stationnaire mais on peut supposer que sa variation temporelle suit celle de la densité électronique (déduite de la mesure résolue en temps du flux d'ions aux parois, cf chapitre 2.III.1) puisque dans une décharge haute-densité le gaz est essentiellement chauffé par les collisions (élastiques et inélastiques) électrons - neutres (la contribution des collisions ions-neutres tel que l'échange de charge est généralement beaucoup plus faible). Nous pouvons donc également remonter aux variations temporelles de la densité de chlore atomique dans les plasmas de Cl_2 , voir l'annexe D pour plus de détails.

Quoi qu'il en soit, ces mesures indiquent que pour un même plasma de Cl_2 pur, la fraction molaire de Cl atomique est bien plus élevée dans un réacteur avec des parois SiOCl_x qu'avec des parois carbone. Cette différence est directement associée à la probabilité de recombinaison des atomes de Cl, qui est bien plus faible sur une surface SiOCl_x que sur une surface carboné [Kota-1998] (il en est de même pour les atomes de Br [Cunge-2003, Xu-2002]). Avec un modèle simple à zéro-dimension (cf annexe D), on peut estimer une probabilité inférieure à 1 % sur des parois SiOCl_x , et supérieure à 10 % sur des parois carbone, pour la réaction de recombinaison $\text{Cl}_{(s)} + \text{Cl}_{(s/g)} \rightarrow \text{Cl}_{2(g)}$, où les indices s et g signifient respectivement « adsorbé sur une surface », et « en phase gazeuse ».

Cette tendance est également observée pendant la gravure du silicium à plus basse pression en utilisant la spectrométrie de masse pour analyser la nature chimique du flux d'ions sur les parois du réacteur. La Figure 5.6 compare les spectres en masse des ions enregistrés à l'état stationnaire pendant la gravure de substrats de silicium dans un plasma de Cl_2 à 5 mTorr (300 W RF « source », 90 W RF « bias ») dans un réacteur aux parois couvertes de SiOCl_x , ou de carbone. La Figure 5.7 montre le même résultat dans un plasma de Cl_2 à 20 mTorr. La Fig. 5.6 montre qu'à basse pression le rapport des densités $\text{Cl}_2^+/\text{Cl}^+$ est environ 30 fois plus grand dans un réacteur recouvert de carbone que dans un réacteur recouvert de SiOCl_x .

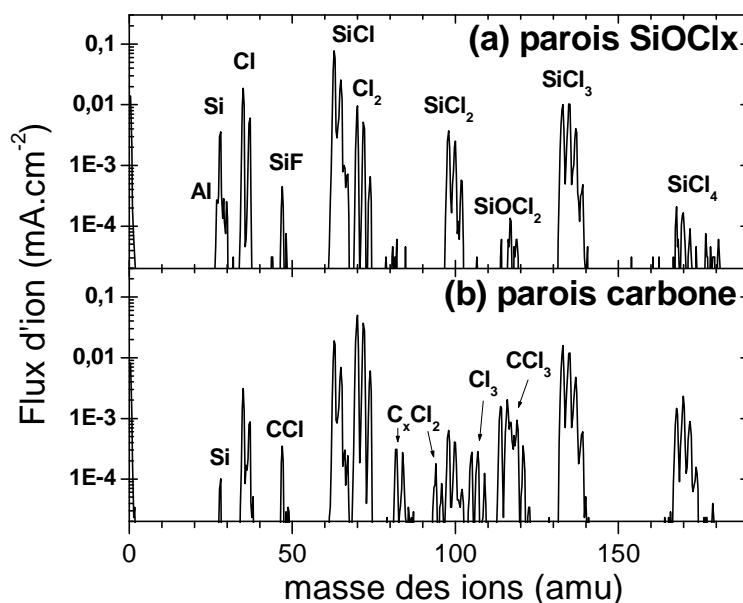


Fig. 5.6 : Spectres de masse (calibrés en flux ionique et à la même échelle) des ions bombardant les parois du réacteur durant la gravure de silicium par plasma de Cl_2 à 5 mTorr (50 sccm, 300 W source, 90 W bias) dans un réacteur aux parois recouvertes de SiOCl_x (a) ou de carbone (b).

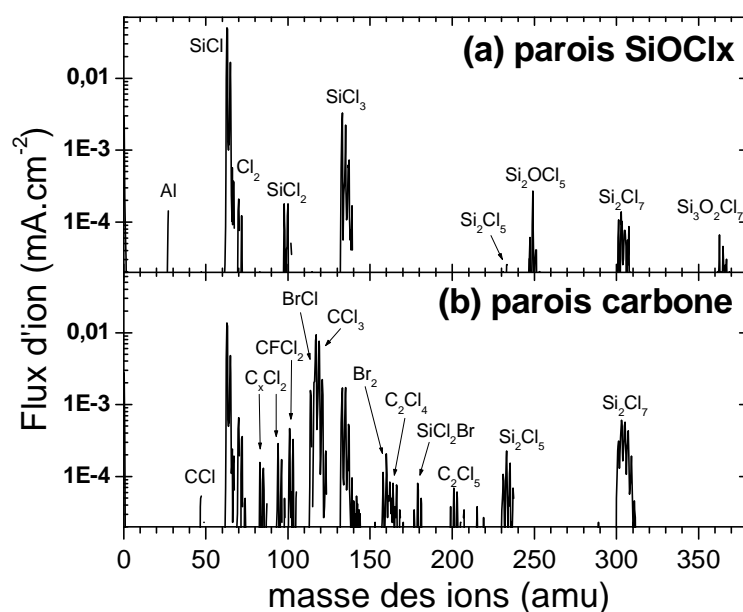


Fig. 5.7 : Identique à la Fig. 5.6 mais dans pour un plasma de Cl_2 à 20 mTorr.

Toutefois, il apparait clairement sur les Figs. 5.6 et 5.7 que la différence de probabilité de recombinaison de Cl sur les deux types de parois n'est pas seule responsable de la plus faible densité de Cl en parois carbone. En effet, avec les parois carbone il existe un mécanisme supplémentaire de perte du chlore atomique en surface : la gravure du revêtement carboné, qui consomme des atomes de Cl et réduit en conséquence sa densité (alors que le

revêtement SiOCl_x n'est gravé qu'en présence de bombardement ionique énergétique [Kogelschatz-2004a]). Cette gravure est mise en évidence par la présence de nombreux pics C_xCl_y dans les spectres de masse des ions enregistrés avec des parois carbone sur les Figs. 5.6(b) et 5.7(b). Puisque le dépôt carboné contient également du brome et du fluor, il n'est pas non plus étonnant d'y observer les pics correspondants à BrCl , Br_2 ou CFCl_2 . De façon similaire, des pics C_xBr_y apparaissent dans les spectres de masse des ions enregistrés durant la gravure du silicium en plasma de HBr pur en parois carbonées (non montré ici).

Par conséquent, nous pouvons conclure que les taux de perte du chlore atomique et du brome atomique sur les parois du réacteur (qui incluent les réactions de recombinaison homo- et hétéro-nucléaire et les réactions chimiques) sont bien plus élevés dans un réacteur recouvert de carbone que dans un réacteur recouvert de SiOCl_x , réduisant ainsi considérablement les densités de Cl et Br en phase gazeuse.

Les Figs. 5.6 et 5.7 montrent qu'en plus de la plus grande densité de Cl_2 et l'apparition d'espèces C_xCl_y dans le plasma, il y a un autre impact des parois carbone sur la chimie du plasma : la distribution des produits de gravure du silicium est décalée vers des produits de gravure plus lourds, de type SiCl_4 ou Si_2Cl_6 . En effet, même si le spectre en masse des ions d'un plasma ne reflète pas la distribution des espèces neutres correspondantes (voir chapitre 2.III.1), la présence d'ions Si_xCl_y^+ et $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Cl}_z^+$ dans les Figs. 5.6 et 5.7 attestent de la présence d'espèces neutre de fortes masses dans la phase gazeuse (jusqu'à 500 amu, voir l'annexe E). Nous allons voir toutefois dans le paragraphe suivant que leurs densités dans le plasma sont très faibles (on les observe car leurs taux d'ionisation sont probablement élevés), certainement en raison d'une grande probabilité de perte sur les parois. Quoi qu'il en soit, la densité de ces oligomères, qui sont probablement produit sur les parois du réacteur (par recombinaison de produits SiCl_x par exemple), est nettement plus grande en parois carbone. Nous allons voir que cela est dû à une densité d'oxygène parasite plus faible dans un réacteur recouvert de carbone que dans un réacteur recouvert de SiOCl_x , ce qui a pour conséquence de modifier le cycle de vie du silicium dans les plasmas à base de Cl_2 , et donc aussi la densité de chlore atomique en phase gazeuse.

5.III.2. Oxygène et cycle de vie des produits de gravure dans le plasma

Afin d'analyser le rôle que joue la nature chimique des parois du réacteur sur le cycle de vie des produits de gravure et la chimie des plasmas de Cl_2 , il est nécessaire de bien comprendre cet effet et le rôle de l'oxygène dans ce mécanisme. Nous allons donc tout d'abord nous intéresser à des mélanges $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ avec différents pourcentages d'oxygène avant de revenir sur les plasmas de Cl_2 pur (et en considérant toujours le cas de la gravure de plaques de silicium).

Gravure du silicium en plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$

Il est connu depuis longtemps que l'ajout d'une faible quantité d'oxygène dans un plasma de Cl_2 a pour effet d'augmenter la vitesse de gravure du silicium. Ce phénomène a été expliqué pour la première fois, à notre connaissance, par Zau et Sawin [Zau-1992]. Cet ajout d'oxygène résulte en la formation d'une couche de SiOCl_x sur les parois du réacteur, réduisant ainsi la probabilité de recombinaison du chlore atomique sur les parois dont la densité en phase gazeuse augmente alors, de même que la vitesse de gravure du silicium.

Depuis il a été montré que le mécanisme de formation de cette couche est l'oxydation des produits de gravure SiCl_x adsorbés sur les parois du réacteur [Ullal-2002b, Kogelschatz-2004a]. Dans les plasmas froids basse pression haute densité, le taux de pompage des espèces est faible devant leurs taux de réactions et de transport vers les parois, de sorte que les produits de gravure volatils produits par le substrat sont rapidement dissociés/ionisés en phase gazeuse sous forme de radicaux/ions qui vont coller avec une grande probabilité sur les parois du réacteur (voir chapitre 3). Sans oxygène en phase gazeuse, ces espèces SiCl_x adsorbées sur les parois ne restent pas sur les parois mais sont recyclées sous forme de produits volatils (type SiCl_4) qui retournent dans le plasma. En revanche, avec des atomes d'oxygène dans le plasma, le silicium déposé sur les parois peut être oxydé sur les surfaces au lieu de retourner en phase gazeuse. En effet, tant que l'on considère de faibles quantités d'oxygène, il est bien établi que la densité de produits de gravure en phase gazeuse décroît rapidement avec la quantité d'oxygène [Cunge-2004b, Cunge-2005b], et nous avons constaté dans le chapitre 3 que le taux de dépôt de la couche SiOCl_x est proportionnel au pourcentage d'oxygène injecté (régime de dépôt limité par la quantité d'oxygène).

Dans cette section, nous utilisons la technique proposée par Kogelschatz *et al* (dans le même réacteur [Kogelschatz-2004a]) pour estimer la quantité de silicium déposée sur l'ensemble des parois du réacteur (et non plus seulement localement sur un échantillon flottant) après gravure d'une plaque de silicium en plasma de $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$. Elle consiste à exposer la couche SiOCl_x déposée sur les parois à un plasma de SF_6 et à suivre par spectrométrie de masse la variation temporelle de la densité de l'espèce SiF_4 en phase gazeuse. Le signal typiquement obtenu est montré sur la Fig. 5.5. Il suffit alors d'intégrer la densité de SiF_4 sur le temps pour estimer la quantité de silicium déposée dans le réacteur. La Fig. 5.8 compare les quantités relatives de Si déposées en 60 s de gravure dans un réacteur initialement propre ou recouvert de carbone en fonction du débit massique d'oxygène injecté dans le plasma de $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ (120 sccm HBr, 40 sccm Cl_2 , 4 mTorr, 200 W RF « source », 120 W RF « bias »). La Fig. 5.8 montre également la quantité de carbone restant sur les parois à l'issue du procédé, que nous avons estimé avec la même technique : dès que la densité de SiF_4 retombe à zéro pendant le plasma de SF_6 (cf Fig. 5.5), celui-ci est interrompu et on effectue un deuxième nettoyage en plasma d' O_2 durant lequel on enregistre simultanément par spectrométrie de masse les variations de la densité de CO (utilisées pour estimer la quantité de carbone restant sur les parois) et la densité d' O_2 (pour normaliser l'intensité du signal de CO).

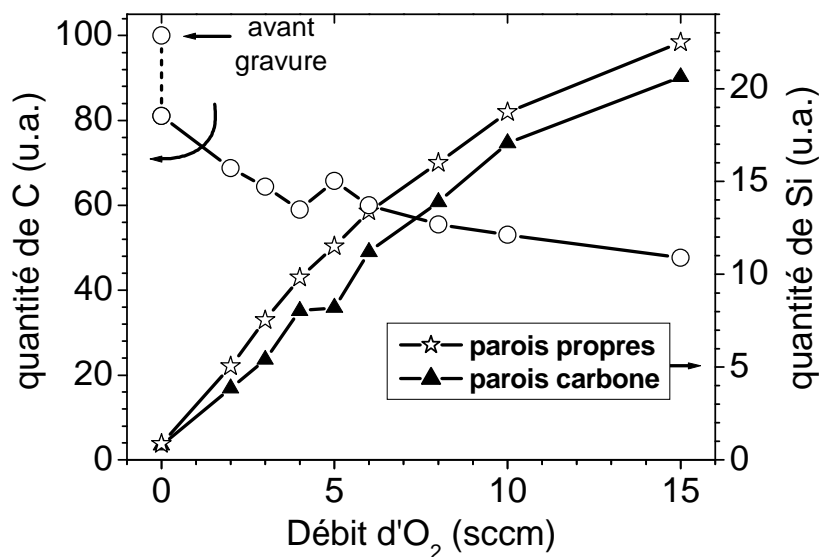


Fig. 5.8 : Evolution de la quantité de Si déposée sur les parois du réacteur (▲) et de la quantité de carbone restant sur les parois (O) après gravure de silicium en HBr/Cl₂/O₂ avec différents débit d'O₂ dans un réacteur aux parois couvertes de carbone. Quantité de silicium déposée sur les parois lorsque le même procédé est effectué dans un réacteur propre.

La Fig. 5.8 montre que la quantité de silicium déposée sur les parois carbone après une minute de gravure augmente avec le débit d'oxygène dans le mélange de gaz, en accord avec la discussion précédente. Par contre, on observe également qu'en même temps la quantité de carbone restant sur les parois du réacteur diminue. Puisque la gravure du dépôt carboné au travers une épaisse couche de SiOCl_x est improbable, ce résultat suggère que le dépôt de SiOCl_x n'est pas uniforme dans le réacteur, et qu'à faible débit d'O₂, une surface significative de carbone reste exposée au plasma, modifiant ainsi ses caractéristiques. Nous avons déjà signalé que le dépôt de SiOCl_x était inhibé au niveau du toit sous l'antenne RF puisque cette partie du réacteur est bombardée par des ions énergétiques [Kogelschatz-2004a]. Par conséquent, le carbone sous le toit du réacteur n'est lui-même pas recouvert de SiOCl_x (à moins qu'un fort débit d'O₂ ne soit injecté) alors qu'en même temps un dépôt de SiOCl_x se forme sur le revêtement carbone sur les autres parties du réacteur (et sur nos échantillons flottants). Donc lorsque la quantité d'oxygène augmente, l'épaisseur *et la surface* de la couche SiOCl_x augmentent (d'où l'augmentation de la quantité de Si dans la Fig. 5.8), mais parallèlement la vitesse de gravure du revêtement carbone sur le toit du réacteur (encore exposé aux atomes d'oxygène) augmente également, ce qui explique pourquoi la quantité de carbone restante diminue avec le débit d'O₂. Cependant, au-delà d'un certain débit d'O₂, le taux de dépôt de la couche SiOCl_x devient tellement grand que celle-ci recouvre tout le réacteur (y compris le toit du réacteur) après les 60 s de gravure. Cette transition se produit pour un débit d'O₂ d'environ 5 sccm (elle correspond aux irrégularités des courbes sur la Fig. 5.8) et peut être détectée expérimentalement. En effet, si l'on effectue un plasma d'O₂ juste après une gravure de Si avec beaucoup d'oxygène (> 5 sccm), on ne détecte pas de molécules CO (il n'y a donc pas de carbone visible dans le réacteur) ; alors que si on effectue un plasma de SF₆, la densité de SiF₄ retombe à *zéro* après le retrait du SiOCl_x, ce qui prouve qu'il reste du carbone *sous la couche SiOCl_x* au niveau du toit du réacteur. Ces résultats montrent

l'importance de cette partie du réacteur sur le contrôle de la chimie du plasma. Il s'agit d'un effet dit de « *loading* » : en raison du bombardement ionique énergétique du toit du réacteur, les réactions chimiques se produisent à un taux élevé sur cette surface, ce qui produit / consomme des radicaux à un taux important. Donc même si la partie du toit qui est bombardée par des ions énergétiques à une faible surface, son impact sur la chimie du plasma est conséquent.

Enfin, la Fig. 5.8 montre aussi que la quantité de silicium déposée sur les parois après gravure dans un réacteur propre est *toujours* plus élevée que celle déposée dans un réacteur recouvert de carbone. Ceci démontre que, dans ce dernier cas, la densité d'oxygène dans le plasma HBr/Cl₂/O₂ est plus faible. En fait, puisque le dépôt de SiOCl_x n'est pas uniforme, cela prend un certain temps de recouvrir le revêtement carbone de SiOCl_x même à fort débit d'O₂ (de plus une fine couche de SiOCl_x est perméable aux atomes d'oxygène [Kogelschatz-2004a] et la gravure du carbone peut se faire au travers de celle-ci au début du plasma). Pendant ce laps de temps, le carbone exposé au plasma est rapidement consommé (ce qui explique la faible quantité de carbone restant sur les parois aux forts débits d'O₂) et la densité d'oxygène est réduite, diminuant ainsi la quantité totale de silicium déposée sur les parois carbone (même à forts débit d'O₂). Puisque le taux de dépôt de SiOCl_x sur les parois est limité par la quantité d'oxygène en phase gazeuse, on peut estimer à partir de la Fig. 5.8 que tant qu'une partie des parois carbone reste exposée au plasma, environ 20 % de l'oxygène injecté dans le réacteur est consommé par la gravure des parois carbone (il ne s'agit bien sur que d'un ordre de grandeur).

Notons que l'on retrouve aussi sur cette figure le fait que le revêtement carbone est érodé par les plasmas de HBr et Cl₂ (sans oxygène en phase gazeuse, 20 % du revêtement carboné est consommé par le mélange HBr/Cl₂).

Gravure du silicium en plasma de Cl₂ pur

Nous venons de voir que dans un mélange gazeux comprenant de l'O₂, la densité d'oxygène est plus faible dans un réacteur carboné que dans un réacteur propre puisque l'oxygène atomique est consommé par la gravure rapide du revêtement carbone. *De la même façon, la densité d'oxygène parasite dans un plasma de Cl₂ pur est réduite avec la stratégie des parois carbone.* Dans ces conditions, il n'y a aucune accumulation de silicium sur les parois du réacteur (ce que nous constatons par analyse XPS d'un échantillon flottant), qui est alors recyclé intégralement dans la phase gazeuse. Ceci explique pourquoi on n'observe aucune espèce contenant de l'oxygène dans les spectres en masse des Figs. 5.6 et 5.7 en parois carbone, contrairement aux spectres en parois SiOCl_x ; et pourquoi la densité de SiCl₄ (et Si₂Cl₆) est plus élevée en parois carbone. L'annexe E présente de façon détaillée la méthode que nous avons utilisée pour vérifier tous ces mécanismes et analyser l'impact de la nature des parois sur la physicochimie des plasmas de Cl₂ pendant la gravure du silicium.

Brièvement, nous avons mesuré (avec une résolution temporelle de 0,1 s) la densité de la majorité des espèces existant en phase gazeuse pendant la gravure de silicium par plasma de Cl₂. La densité de Cl₂ est mesurée par absorption laser, la densité de SiCl₄ par spectrométrie de masse (la mesure est rendue quantitative par calibration directe en mesurant le signal obtenu pour une pression connue du gaz SiCl₄) et les densités de Si, SiCl et SiCl₂ par absorption UV large-bande. Connaissant la pression totale et la température du gaz (mesurée par absorption avec une diode laser), il est possible de remonter aux densités de Cl et SiCl₃. La densité de SiCl₃ est obtenue à partir de la hausse de la densité de SiCl₄ observée juste après

l'extinction du plasma (au début de la post-décharge) et qui est attribuée à la recombinaison des espèces SiCl_x ($x < 4$) sur les parois du réacteur sous forme de SiCl_4 (cf annexe E). Finalement, connaissant les densités de SiCl_x ($x = 0 - 4$) et de Cl_2 , il est possible d'estimer la densité de Cl par la loi des gaz parfaits (on néglige ici les espèces C_xCl_y et Si_2Cl_6 car elles n'existent pas après l'extinction du plasma, ce qui suggère que leurs probabilités de collage sur les parois sont fortes, et donc leurs densités très faibles dans le plasma).

Avec des parois carbonées, la somme des densités de toutes les espèces SiCl_x est alors en parfait accord avec la densité totale de silicium qui est estimée à partir de la vitesse de gravure du silicium, ce qui est remarquable. Cela signifie que le raisonnement suivi (avec ses approximations) est correct, et confirme donc plus particulièrement qu'avec des parois carbone *tout* le silicium se trouve en phase gazeuse : l'effet du recyclage est maximal. Dans le cas des parois SiOCl_x , il est nécessaire d'introduire un terme de perte du silicium en surface pour respecter le bilan de matière du silicium : il correspond à l'oxydation (par l'oxygène parasite provenant des parois SiOCl_x) des espèces SiCl_x adsorbées sur les parois du réacteur.

Puisque les densités de toutes les espèces neutres dans le plasma sont connues, il est possible de calculer leurs fractions molaires. La Fig. 5.9 montre les résultats obtenus avec des parois recouvertes de carbone, et des parois recouvertes de SiOCl_x durant la gravure de silicium par plasma de Cl_2 à 20 mTorr et à 68 mTorr (les densités des produits de gravure sont regroupées sous le sigle " SiCl_x ").

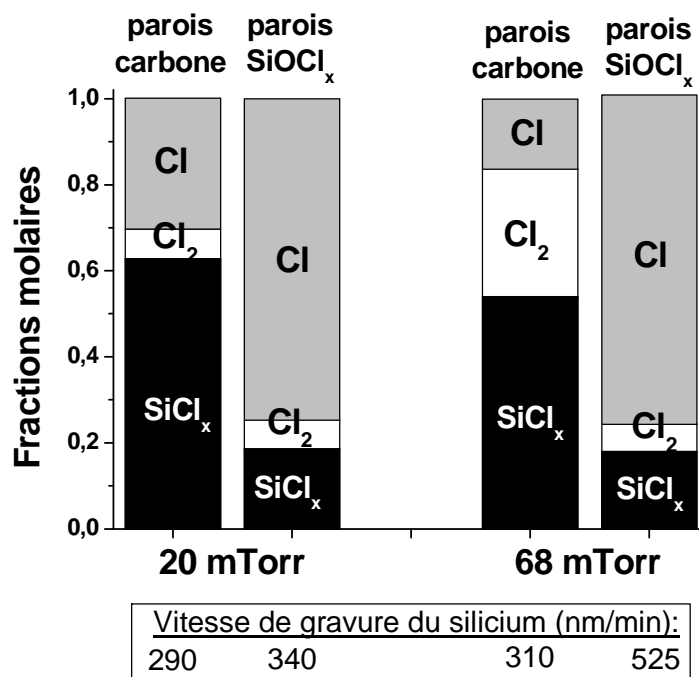


Fig. 5.9 : Fraction molaire en phase gazeuse de Cl , Cl_2 et SiCl_x en fonction des conditions de parois pendant la gravure du silicium par un plasma de Cl_2 pur à 20 mTorr et 68 mTorr (50 sccm Cl_2 , 700 W RF « source », 90 W RF « bias »).

Avec des parois en carbone, qui préviennent donc la présence d'oxygène parasite dans la phase gazeuse, tout le silicium arrivant sur les parois du réacteur est recyclé, et on constate que les densités de produits de gravure en phase gazeuse sont très importantes. Le SiCl_4 est en

fait produit par les parois à une telle fréquence que cette espèce est très largement le produit majoritaire en phase gazeuse, ce qui est plutôt inhabituel dans un plasma basse pression haute densité où les taux de dissociation et d'ionisation de SiCl_4 sont élevés. Par conséquent, une grande partie du chlore injecté dans le réacteur sous forme de Cl_2 se trouve en fait sous forme de molécules SiCl_4 , dont la fraction molaire dépasse 60 % à 20 mTorr. La densité de chlore atomique s'en trouve donc réduite d'autant, ce qui explique probablement la plus faible vitesse de gravure du silicium en parois carbone par rapport aux autres conditions de parois (voir ci-après). De plus, en raison du recyclage du silicium, la vitesse de gravure effective du substrat est diminuée par le flux de silicium arrivant continuellement sur la plaque.

En résumé, le cycle de vie des produits de gravure (qui est contrôlé par la densité d'oxygène en phase gazeuse) a un impact très significatif sur la chimie du plasma alors que la recombinaison des atomes de Cl sur les parois ne joue qu'un rôle mineur. Pour preuve, malgré la forte probabilité de recombinaison de Cl sur des surfaces carbonées, la densité de Cl_2 reste faible à 20 mTorr (et comparable à celle mesurée en parois SiOCl_x). La physicochimie du plasma résulte donc d'une compétition entre les réactions de recombinaison du chlore atomique et le recyclage des produits de gravure sur les parois du réacteur. Par exemple, avec des parois SiOCl_x , la probabilité de recombinaison du Cl est faible, et la densité d'oxygène parasite est suffisamment élevée pour fixer une grande partie du silicium sur les parois du réacteur, de sorte que la fraction molaire de chlore atomique atteint 75 %. La Fig. 5.9 montre d'ailleurs que les vitesses de gravure sont plus grandes en parois SiOCl_x qu'en parois carbone (alors que les densités de produits de gravure en phase gazeuse sont paradoxalement plus faibles, ce qui pouvait paraître troublant au premier abord).

Notons tout de même que si le cycle de vie des produits de gravure est un mécanisme déterminant à prendre en compte pour comprendre l'impact des parois sur la chimie des plasmas, son effet peut être atténué en travaillant à basse pression et / ou avec de forts débits de gaz. L'étude précédente a intentionnellement été effectuée dans des conditions qui exaltent ce phénomène : avec un débit de Cl_2 de 50 sccm dans ce réacteur, les temps de résidence des espèces dans la gamme de pression étudiée sont de l'ordre de grandeur de la seconde, alors que leur diffusion vers les parois se fait sur une échelle de temps de l'ordre de la ms (et la fréquence de collisions inélastiques des neutres avec les électrons est plutôt de l'ordre de 100 par seconde).

5.III.3. Flux d'ions sur les surfaces exposées au plasma

Les spectres de masse des ions tracés sur les Figs. 5.6 et 5.7 montrent que la nature chimique des ions qui bombardent les surfaces exposées au plasma (parois du réacteur et substrat à graver) est modifiée avec des parois carbone. Cependant, les modifications restent mineures à basse pression, en accord avec les travaux de Xu *et al* [Xu-2001, Xu-2002] qui soulignent que la sensibilité du plasma à la nature chimique des parois du réacteur augmente avec la pression dans le réacteur. De plus, les mesures par sonde capacitive du flux d'ions aux parois montrent que pour toutes les chimies et conditions opératoires étudiées, la valeur totale du flux d'ions n'est que légèrement diminuée (de 20 % au maximum, souvent moins) dans un réacteur recouvert de carbone, par rapport à des parois propres ou couvertes de SiOCl_x (une exception à cette règle sont les plasmas de BCl_3 pour lesquels le flux d'ions *augmente* légèrement en parois carbone, certainement parce que la densité de l'espèce précurseur à la

formation d'ions négatifs augmente). Ceci est due à la fois (1) au changement de la chimie du plasma, qui joue sur sa température électronique, et (2) au couplage de la puissance entre l'antenne RF et le plasma qui peut être modifié lorsque des dépôts conducteurs sont formés sur les parois [Sobolewski-2005], impactant ainsi directement la densité électronique du plasma. Même si le revêtement carbone formé sur les parois n'est sûrement pas réellement conducteur, cette dernière explication est renforcée par le fait que la valeur absolue du flux d'ions en parois carbone semble être corrélée à l'épaisseur du dépôt carboné sous l'antenne RF. De toute façon, dans les sources haute-densité le flux d'ion est élevé et les vitesses de gravure sont généralement plus sensibles aux variations de densités des espèces radicalaires qu'aux variations de l'énergie ou du flux des ions.

5.III.4. Résumé

En résumé, la densité de chlore atomique dans un plasma de Cl_2 pur est déterminée par l'équilibre entre son taux de création (par collisions inélastiques électrons – neutres en phase gazeuse) et son taux de perte (sur les parois). Dans un réacteur haute densité, la fréquence de création de Cl dépend en fait assez peu de la nature chimique des parois du réacteur (même si celles-ci influent sur la composition du plasma et sa densité électronique) et la densité de Cl est principalement contrôlée par les pertes sur les parois du réacteur. Nous avons recensé trois mécanismes de perte de Cl, qui peuvent éventuellement être en compétition sur un même site d'adsorption sur les parois :

- la recombinaison pour former des molécules Cl_2 ;
- l'érosion des parois (carbone, quartz ou SiOCl_x), produisant des espèces de type CCl_x ou SiCl_x par exemple (voire aussi des espèces contenant de l'oxygène) ;
- le recyclage des produits de gravure du silicium, qui est contrôlé par la quantité d'oxygène en phase gazeuse.

Nous avons vu que chacun de ces mécanismes conduit à une perte de Cl atomique plus importante avec des parois en carbone qu'avec des parois en SiOCl_x , de sorte qu'au final sa fraction molaire est réduite d'un facteur 5 par exemple dans un plasma de Cl_2 à 68 mTorr dans les mêmes conditions, affectant ainsi considérablement la vitesse de gravure du substrat (cf Fig. 5.9).

D'une façon générale, on peut donc s'attendre à ce que la densité des espèces (halogènes) réactives soit réduite avec des parois carbone, tandis que le flux d'ions bombardant le substrat ne change que modérément. Par conséquent, la stratégie des parois carbone fournit donc des conditions plasma avec un rapport flux d'ions sur flux de neutres plus élevé que les autres stratégies de conditionnement (parois propres ou couvertes de SiOCl_x). Nous allons voir ci-après que cela peut constituer une aide pour graver des structures avec une bonne anisotropie. Des équipes ont montré via des algorithmes de simulation de profil de gravure que ce rapport « ions sur neutres » était de première importance pour le contrôle du profil de gravure du silicium [Tuda-1997, Jin-2003], et d'une façon plus générale pour les matériaux dont le mécanisme de gravure est fortement exalté par le bombardement ionique. En particulier, l'augmentation de ce rapport permet de réaliser des gravures plus anisotropes, au détriment d'une vitesse de gravure réduite [Hwang-1999].

Les autres conséquences des parois carbone sur la chimie du plasma sont une densité d'oxygène plus faible (pour des conditions opératoires données, avec ou sans introduction

volontaire d'oxygène dans la décharge) et la présence d'espèces carbonées en phase gazeuse. Nous étudions dans la partie suivante l'effet que cela peut avoir sur la vitesse de gravure et la sélectivité des procédés, ainsi que sur l'anisotropie de gravure de grilles en silicium ou métalliques.

5.IV. Impact sur les procédés de gravure

Les procédés de gravure étudiés dans cette partie ont été développés dans le réacteur DPS avec des parois conditionnées par le dépôt préalable d'une couche SiOCl_x par gravure d'une plaque de silicium en plasma de Cl_2/O_2 (10% d' O_2 , 10 mTorr, 450 W RF « source », 120 W RF « bias »). Nous allons comparer de façon systématique les caractéristiques obtenues lorsque ces mêmes procédés sont effectués dans le réacteur DPS avec des parois couvertes de carbone.

5.IV.1. Impact sur la vitesse de gravure du silicium

Nous avons vu dans l'annexe B que la gravure de grilles de dimensions < 100 nm sur des substrats de grande taille nécessitait l'introduction d'un procédé en plusieurs étapes pour obtenir à la fois un bon contrôle dimensionnel et une bonne sélectivité vis-à-vis de l'oxyde de grille [Detter-2003]. La vitesse de gravure du silicium durant chacune de ces trois étapes ("principale", "atterrissage" et "surgravure", cf annexe B) est mesurée par réflectométrie *in-situ* à 505 nm sur des empilements poly-Si (150 nm) / SiO_2 (10 nm). Le tableau 5.1 compare les résultats obtenus avec des parois SiOCl_x et avec des parois carbone. On peut constater que les vitesses de gravure sont fortement réduites avec des parois en carbone. En accord avec la discussion précédente, cet effet est attribué à la plus faible densité d'atomes Cl et Br dans un réacteur aux parois couvertes de carbone. Nous allons voir que si cette faible densité d'espèces réactives pose un problème vis-à-vis de la productivité du procédé, elle permet également de graver de façon anisotrope des grilles métalliques. On peut déjà constater sur les profils de gravure du tableau 5.1 (obtenus après enchaînement des trois étapes de gravure sur un empilement masque dur SiO_2 / poly-Si (100 nm)/ SiO_2 (1,2 nm)) que l'anisotropie de gravure est aussi bonne en parois carbone que SiOCl_x . Le fait que les profils soient similaires dans les deux conditions de parois, alors que la chimie du plasma est fortement modifiée est dû au fait que le mécanisme de gravure du silicium est fortement assisté par les ions. La seule différence notable est donc le temps total mis pour graver ces grilles (~ 35 s en parois SiOCl_x contre ~ 60 s en parois carbone).

Etape du procédé	Parois SiOCl _x	Parois carbone
“principale”	V = 140	V = 75
“atterrissage”	V = 240 S = inf	V = 120 S = 120
“surgravure”	V = 90 S = inf	V = 90 S = 440

Profil de gravure	Parois SiOCl _x	Parois carbone

Tableau 5.1 : Vitesse de gravure (V en nm/min) du polysilicium, et sélectivité (S) par rapport à l'oxyde de grille SiO₂ des différentes étapes du procédé de gravure standard (cf Chap. 3), et profils de gravure correspondants, pour 2 conditions de parois différentes. « inf » pour sélectivité infinie signifie que la vitesse de gravure du SiO₂ est trop faible pour être mesurée correctement.

5.IV.2. Impact sur la sélectivité vis-à-vis de l'oxyde de grille

Cas d'un oxyde mince SiO₂

Durant la gravure de grille polysilicium sur oxyde de grille SiO₂ ultrafin, l'oxyde de grille n'est exposé au plasma que durant les étapes d' "atterrissage" et de "surgravure" (cf annexe B). La vitesse de gravure durant ces deux étapes de films de 10 nm d'oxyde thermique SiO₂ a été mesurée par ellipsométrie spectroscopique *ex-situ*. Les résultats obtenus avec des parois SiOCl_x et carbone figurent dans le tableau 5.1. Avec des parois SiOCl_x, la sélectivité est tellement élevée qu'elle ne peut être mesurée correctement (sélectivité « infinie »), ce qui est dû au fait que ce procédé de gravure a été optimisé pour ce type de parois. En parois carbone, la sélectivité par rapport à SiO₂ est réduite, ce qui est attribué à la fois à la plus faible densité d'oxygène et à la présence de carbone dans la phase gazeuse (comme montré précédemment), qui sont deux facteurs connus pour augmenter la vitesse de gravure de SiO₂ [Desvoivres-2000, Bell-1996]. Quoi qu'il en soit, sa vitesse de gravure reste inférieure de 2 ordres de grandeur à la vitesse de gravure du silicium (sélectivité du pas de surgravure de 440) dans un réacteur carboné, ce qui est largement suffisant pour graver des grilles sur des oxydes ultrafins. En effet, le profil de gravure montré dans le tableau 5.1 prouve que l'intégrité d'un oxyde de 1,2 nm peut être maintenue en parois carbone (résultats obtenus sans modification du procédé de gravure développé en parois SiOCl_x).

Cas d'un oxyde à haute permittivité diélectrique HfO_2

L'introduction des oxydes à forte permittivité se fait conjointement à celle des grilles métalliques et c'est donc la sélectivité du procédé de gravure du métal qu'il faut considérer ici. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au cas d'une grille en TiN sur un oxyde HfO_2 . La gravure anisotrope du TiN nécessite généralement un mélange HBr/Cl_2 : un procédé riche en HBr génère de la pente dans la couche métallique, alors qu'un procédé riche en Cl_2 érode latéralement le TiN [LeGouil-2007]. Nous avons donc pu adapter le procédé de gravure du TiN (développé en parois SiOCl_x) pour obtenir des flancs verticaux en parois carbone simplement en modifiant (augmentant) le rapport Cl_2/HBr . La Fig. 5.10 montre une image TEM à haute résolution du bas d'une grille TiN gravée en parois carbone : l'oxyde HfO_2 de 3,5 nm n'a été érodé du tout par le plasma Cl_2/HBr utilisé pour graver le TiN (100 sccm $\text{Cl}_2/50$ sccm HBr , 10 mTorr, 500 W RF « source », 15 W RF « bias »). Pourtant, afin d'éliminer tous les résidus métalliques, la durée de l'étape de gravure du TiN est souvent plus longue que nécessaire (ici 50 % plus longue par rapport à ce qu'indique la détection de fin d'attaque). Ceci montre que la sélectivité vis-à-vis de du HfO_2 est excellente en parois carbone. On pouvait en fait s'attendre à ce résultat puisque le HfO_2 ne peut pas être gravé en plasma de Cl_2 à température ambiante sans bombardement ionique énergétique (même avec du carbone en phase gazeuse [Helot-2006]).

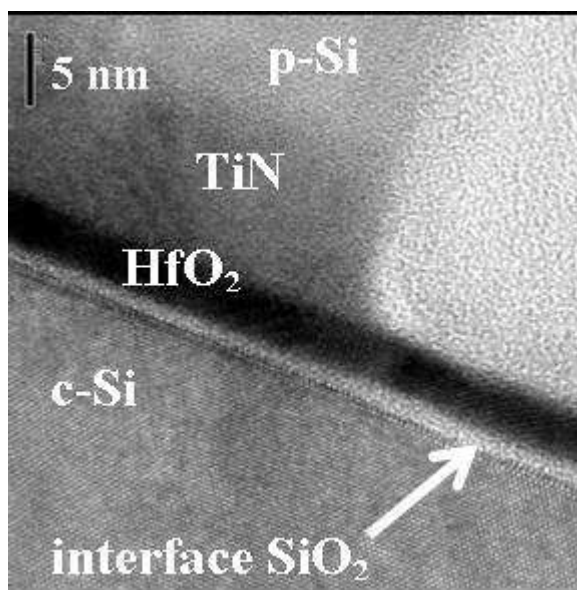


Fig. 5.10 : Coupe TEM à haute résolution du bas d'un empilement de grille poly-Si/TiN/ HfO_2 à l'issue de la gravure du métal, le procédé étant effectué dans un réacteur recouvert de carbone.

Notons qu'un des points clés lors de la gravure de ces empilements de couches minces (en plus de l'anisotropie et de la sélectivité) est de minimiser l'oxydation du silicium cristallin sous la couche de HfO_2 durant l'étape de gravure du métal [Vallier-1999, Vitale-2003, Donnelly-1999]. Cette oxydation « à travers » la couche de HfO_2 génère la formation d'une couche SiO_2 à l'interface ; et ce problème connu sous le nom *silicon recess* devient critique pour les caractéristiques électriques des transistors fabriqués (en particulier lorsque des substrats SOI *silicon-on-insulator* sont utilisés). Cette oxydation est généralement difficile à contrôler car même si les procédés de gravure ne contiennent pas d' O_2 , il y a toujours des atomes et des ions oxygène parasite dans la phase gazeuse en raison de l'érosion des masques

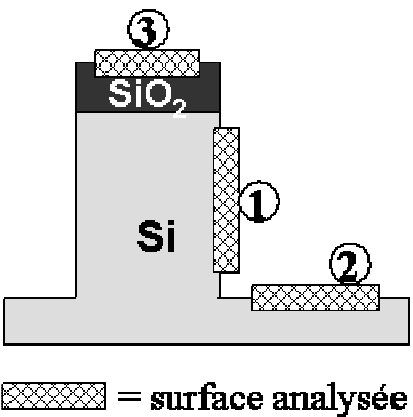
de gravure et des parois du réacteur (voir précédemment), ou même des fuites d'air dans le réacteur [Shimada-2004]. En revanche, nous avons vu qu'en parois carbone l'oxygène était « pompé » par les parois et on peut donc s'attendre à une amélioration en ce qui concerne ce *silicon recess*. La photo TEM de la Fig. 5.10 montre en effet que la réoxydation induite par le plasma du substrat de silicium est très faible en parois carbone. Plus précisément, la Fig. 5.10 montre que l'oxyde SiO_2 à l'interface Si/HfO_2 est d'environ la même épaisseur sous la grille et sous les surfaces exposées au plasma. Nous n'avons pas d'images TEM à haute résolution du même procédé effectué en parois SiOCl_x , mais il semble d'ores et déjà difficile d'obtenir des caractéristiques meilleures que celles montrées en Fig. 5.10.

5.IV.3. Impact sur la passivation des flancs de grille

L'obtention de profils de gravure anisotrope par gravure plasma est subordonnée à la formation d'une couche de passivation sur les flancs des structures pour protéger ces derniers des espèces neutres réactives (dont la distribution de vitesse est isotrope). En ce qui concerne la gravure d'empilements de grille métallique, c'est principalement la nature chimique et l'épaisseur des couches de passivation formées sur les flancs de la partie en silicium de la grille, durant la gravure *du silicium*, qui va déterminer le profil final après gravure de l'empilement complet [LeGouil-2007, Morel-2008]. Les chimies de gravure sont ajustées très précisément pour s'assurer que les couches de passivation formées soient à la fois fines (pour limiter la pente des motifs) et d'épaisseur identique pour les structures isolées ou proches les unes des autres [Detter-2003, Pargon-2005]. Il est donc indispensable d'analyser le mécanisme de passivation des flancs de grilles en parois carbone pour pouvoir adapter facilement les procédés de gravure d'une condition de parois à l'autre.

Nous avons utilisé la technique de l'analyse XPS topographique chimique présentée dans le chapitre 2.II.1 pour comparer les couches de passivation formées sur les flancs du silicium lorsque celui-ci est gravé en parois carbone et en parois SiOCl_x . Le motif spécifique pour cette analyse est créé par lithographie optique sur des plaques de silicium cristallin sur lesquelles on a déposé une couche de 100 nm de masque dur SiO_2 . Pour comparer rigoureusement les couches de passivation dans les deux conditions de parois, nous avons tout d'abord gravé le masque dur, retiré la résine, puis l'oxyde natif en surface du silicium sur ces plaques. La plaque est ensuite sortie du réacteur (et conservée sous vide) et les parois du réacteur sont nettoyées par plasma et enfin conditionnées avec une couche de carbone ou de SiOCl_x . La plaque peut alors retourner dans le réacteur et l'étape de gravure "principale" est effectuée jusqu'à ce qu'une épaisseur de silicium suffisante soit gravée pour effectuer l'analyse topographique chimique. Le tableau 5.2 montre la composition chimique des trois zones différentes que nous avons analysées par XPS, à savoir les flancs des motifs et les surfaces de Si (zone ouverte) et SiO_2 (masque dur).

Nous pouvons tout d'abord remarquer qu'en parois carbone, les couches réactives (aussi appelées couches mélangées ou perturbées) en surface du Si et SiO_2 sont plus riches en brome qu'en chlore, alors que l'inverse est observée en parois SiOCl_x . Ceci est en accord avec la discussion précédente montrant que la densité de Cl est fortement réduite en parois carbone.



Parties analysées par XPS	Parois	Si-Si	Si	O	Cl	Br	C
1 : flancs	$SiOCl_x$	-	27	34	30	9	0
	carbone	-	24	18	32	23	3
2 : Si	$SiOCl_x$	73,5	5	1,5	10	10	0
	carbone	72	5	1	5	16	1
3 : SiO_2	$SiOCl_x$	0	37	48	10	5	0
	carbone	0	37	55,5	2,5	3,5	1,5

Tableau 5.2 : Composition chimique (en %) des différentes régions analysées par XPS (flanc, sommet et fond du motif) après gravure du Si en $HBr/Cl_2/O_2$ avec des parois en $SiOCl_x$ ou carbone.

La composition chimique de la couche de passivation sur les flancs a été calculée en retirant la contribution des photoélectrons provenant du silicium cristallin "Si-Si" (qui traversent la fine couche de passivation). Avec des parois en carbone, sa composition est de type $SiO_xCl_yBr_z$ comme dans la stratégie standard, mais avec un plus faible rapport Cl/Br, une concentration d'oxygène réduite, et une très faible quantité de carbone. Donc le résultat important est qu'en parois carbone, la passivation des flancs des grilles silicium gravées en $HBr/Cl_2/O_2$ repose toujours sur l'oxydation des produits de gravure adsorbées sur les flancs, sans contribution significative des espèces carbonées. Le mécanisme de passivation restant inchangé, il est également possible de contrôler l'épaisseur des couches de passivation sur les flancs (et donc la pente du profil) en ajustant le débit d' O_2 dans la recette de gravure (à l'instar des procédés de gravure en réacteur $SiOCl_x$ [Pargon-2005]). Par contre, pour un même débit d' O_2 , les photos TEM ci-après montrent que les couches de passivation sont plus fines avec des parois en carbone, ce qui est attribué à la plus faible densité d'oxygène (le mécanisme de passivation est limité par la quantité d'oxygène disponible [Detter-2003]). Par conséquent, il faudra injecter un plus grand débit d' O_2 en parois carbone pour obtenir la même épaisseur de couche de passivation qu'en parois $SiOCl_x$ (en accord avec la partie précédente).

5.IV.4. Impact sur le contrôle dimensionnel des grilles métalliques

L'expérience accumulée des dernières décennies a jusqu'à maintenant rendu possible le contrôle dimensionnel précis de grilles en silicium de plus en plus petites, mais il est dorénavant nécessaire d'introduire de nouvelles couches (métal et oxyde de grille haute permittivité) dans les empilements de grilles. La nouvelle problématique qui se pose alors aux industriels est de parvenir à graver correctement ces couches mais sans modifier le profil de la partie en silicium de la grille située juste au dessus. Un des problèmes régulièrement observé est l'attaque latérale du bas de la partie silicium de la grille durant l'étape de gravure du métal (voir Fig. 5.11(b) ci-dessous). Ce défaut est dû au fait que les couches de passivation en bas

du silicium sont naturellement plus fines qu'ailleurs (exposition plus courte au plasma de gravure) et qu'elles ne résistent pas à l'attaque chimique des neutres réactifs présents dans le plasma de gravure du métal qui érodent alors le silicium [LeGouil-2007]. Ceci est d'autant plus vrai qu'il est souvent préférable d'éviter l'oxydation de surface de la couche métallique et que l'on élimine donc l'oxygène dans les étapes de gravure du silicium "atterrissage" et/ou "surgravure" (réduisant ainsi encore plus l'épaisseur des couches de passivation en bas de la grille). Diverses solutions ont été envisagées pour surmonter ce problème [LeGouil-2007, Morel-2008] mais il n'empêche que la voie choisie par le seul industriel qui commercialise à l'heure actuelle des transistors à grilles métalliques consiste à éliminer purement et simplement la gravure du métal ! Celui-ci n'est plus gravé mais déposé dans des tranchées gravées dans un matériau sacrificiel [Scansen-2007]. Toutefois, nous allons voir qu'en fournissant des conditions plasma avec un fort rapport ions sur neutres dans les plasmas chlorés, la stratégie des parois carbone permet d'éliminer ce problème d'attaque latérale du silicium dans certains cas.

Nous nous restreignons ici au cas où la gravure du métal est effectuée en chimie chlorée et choisissons l'empilement poly-Si (50 nm) / TiN (10 nm) / HfO₂ (3,5 nm). Des motifs de résine de résolution allant jusqu'à 50 nm sont créés par lithographie par faisceau d'électrons et ensuite transférés par gravure plasma dans une couche de 50 nm de SiO₂ qui sert de masque dur pour la gravure de l'empilement. Nous avons utilisé le procédé classique décrit précédemment pour graver la couche de silicium de façon anisotrope dans un réacteur aux parois couvertes de carbone (à la différence près que l'oxygène est supprimé dans les étapes "atterrissage" et "surgravure" pour éviter l'oxydation du TiN). La couche de TiN est ensuite gravée par le plasma HBr/Cl₂ déjà évoqué (50 sccm HBr / 100 sccm Cl₂, 10 mTorr, 500 W RF « source », 15 W RF « bias »). L'image TEM du profil de grille obtenu est montrée en Fig. 5.11(a). Pour comparaison, nous avons gravé le même empilement dans le réacteur avec les parois recouvertes de SiOCl_x, et son profil est montré en Fig. 5.11(b). Les recettes de gravure sont les mêmes dans les deux cas, sauf en ce qui concerne la gravure du TiN où le mélange gazeux est 100 sccm HBr / 50 sccm Cl₂ (nous avons expliqué plus haut pourquoi cette recette a été modifiée pour les parois carbone).

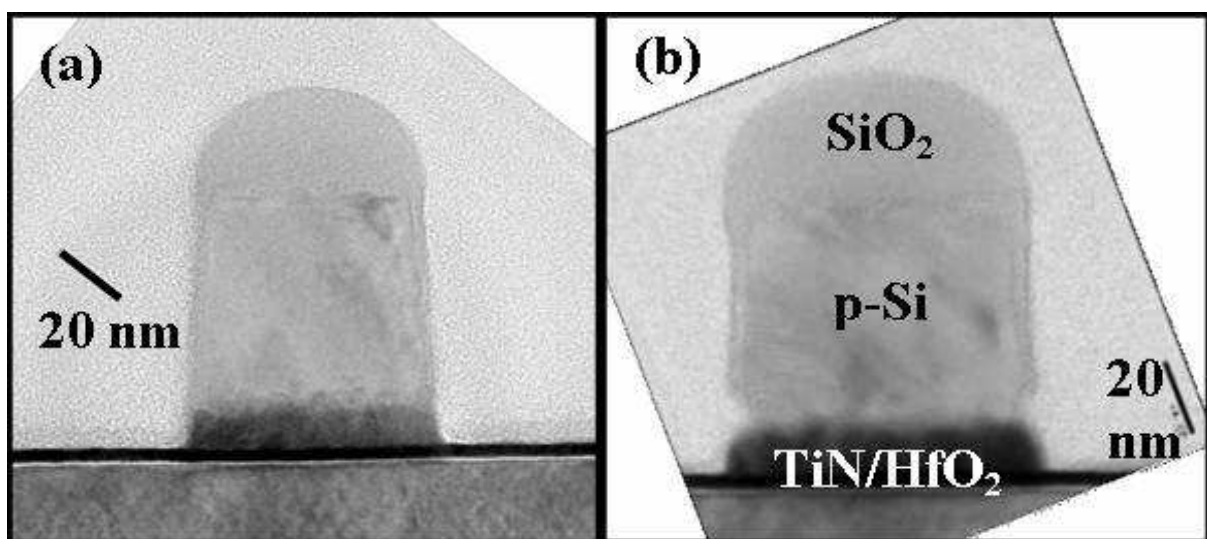


Fig. 5.11 : Coupe TEM à haute résolution de grilles poly-Si/TiN/HfO₂ à l'issue de la gravure du métal, lorsque le procédé est effectué dans un réacteur recouvert de carbone (a) ou de SiOCl_x (b).

Dans les deux stratégies de conditionnement, le TiN est gravé de façon anisotrope et sélective par rapport au HfO₂ sous-jacent (voir la Fig. 5.10 qui est en fait un agrandissement du pied de la grille en Fig. 5.11(a)). Par contre, la grille gravée en parois SiOCl_x présente une forte attaque latérale à l'interface poly-Si/TiN alors que ce phénomène n'est pas observé avec des parois en carbone (malgré le fait qu'on injecte deux fois plus de Cl₂ dans la recette dans ce deuxième cas). Cette amélioration du profil de gravure en parois carbone s'explique par l'augmentation du rapport ions sur neutres. En effet, le mécanisme de gravure du TiN est fortement assisté par les ions ; et les radicaux réactifs, dont la densité est déjà faible en parois carbone, sont préférentiellement consommés par ce mécanisme plutôt que par l'érosion latérale du silicium. En parois SiOCl_x, ce phénomène de *loading* est atténué du fait de la plus grande densité de Cl. Ces résultats suggèrent qu'il est possible de graver des structures de façon anisotrope quasiment sans couches de passivation dans un réacteur avec des parois en carbone, ce qui peut présenter un grand intérêt pour le contrôle dimensionnel de grilles de dimensions nanométriques.

Notons par ailleurs que, comme indiqué précédemment, les couches de passivation sont plus minces en parois carbone que SiOCl_x en raison de la diminution de la densité d'oxygène en phase gazeuse, ce qui se traduit par une meilleure anisotropie de gravure.

5.IV.5. Impact sur la gravure d'oxyde de grille HfO₂

Nous avons utilisé un plasma de BCl₃ pur pour graver le HfO₂ (100 sccm, 5 mTorr, 800 W RF « source », 10 W RF « bias ») [Sungauer-2007]. La Fig. 5.12 montre l'image TEM haute résolution du bas de la grille gravée avec ce procédé en parois carbone (les étapes précédentes étant décrites précédemment).

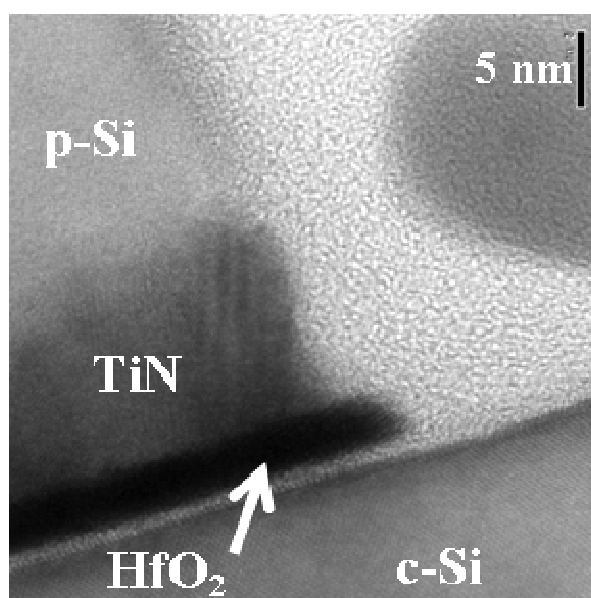


Fig. 5.12 : Identique à la Fig. 5.10 mais après gravure de l'oxyde de grille HfO₂ en BCl₃.

Un « pied » est visible dans la couche de HfO₂, mais les analyses XPS de la surface gravée montrent que le HfO₂ a été correctement gravé puisqu'aucun résidu Hf n'est détecté sur la surface (non montré ici). Le résultat important est que la sélectivité de ce procédé de

gravure par rapport au substrat est excellente (voire infinie) puisque la consommation de silicium est minime. De plus, cette légère consommation est plutôt due à l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde interfacial (le *silicon recess*) durant les étapes de gravure précédentes, voir Fig. 5.10. La perte totale de silicium est donc de toute façon extrêmement faible lorsque l'empilement grille est gravé dans un réacteur aux parois carbone : seulement 2 plans atomiques sur la Fig. 5.12, ce qui est remarquable. Dans un réacteur avec des parois SiOCl_x , les résultats obtenus sont moins bons mais il est difficile de savoir si cela est plutôt dû à une moins bonne sélectivité du plasma de BCl_3 , ou à une croissance plus importante de l'oxyde interfacial durant la gravure du TiN (qui de plus a été faite différemment pour éviter l'attaque latérale du silicium pendant cette étape [LeGouil-2007]). Nous ne comparons donc pas les 2 résultats.

Il a été montré que la sélectivité du plasma de BCl_3 par rapport au substrat est due à la croissance sélective d'une couche de type BCl_x sur les surfaces de Si (et qu'elle pouvait être infinie [Sungauer-2007]) et nous avons remarqué que le taux de dépôt de cette couche sur les surfaces était plus important dans un réacteur carboné, ce qui expliquerait donc cette grande sélectivité. Quoi qu'il en soit, il est délicat de conclure sur le mécanisme exact. On pourrait attribuer cet effet à une modification de la chimie du plasma qui promouvrait le dépôt de BCl_x (par exemple, l'hydrogène relâché en phase gazeuse par les parois carbone devrait avoir cet effet selon Wang et Donnelly [Wang-2006]). Mais nous savons aussi que le taux de dépôt de BCl_x sur les surfaces dépend beaucoup de l'énergie des ions les bombardant [Sungauer-2007], et nous avons déjà signalé qu'il est possible que le revêtement sur les parois du réacteur modifie la distribution en énergie des ions. Des études en cours au laboratoire devraient permettre d'élucider ce point.

5.IV.6. Impact sur la contamination métallique des substrats

Nous avons vu plus haut que les parois carbone protégeaient les parois du réacteur des plasmas halogénés agressifs ; mais à l'inverse elles peuvent aussi protéger le substrat à graver de la contamination métallique par Al pendant le procédé de gravure, un paramètre qu'il est également important de réduire avec la diminution de la taille des dispositifs ($< 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, tous contaminants métalliques confondus [ITRS-2007]).

Pour illustrer le potentiel des parois carbone à minimiser ou éliminer la contamination métallique des substrats, nous avons mesuré le flux d'ion Al^+ bombardant les surfaces exposées au plasma durant la gravure de silicium en plasma de Cl_2 dans le réacteur LAM. Nous avons utilisé le spectromètre de masse pour enregistrer la distribution en énergie des ions Al^+ à la masse 27 amu (avec une résolution en énergie de 0,1 eV) toutes les 2-3 secondes après l'allumage du plasma (voir chapitre 2.III.1). A chaque instant, la surface sous la distribution en énergie est proportionnelle au flux d'ions Al^+ , qui peut ensuite être converti en échelle absolue grâce aux spectres de masses des ions enregistrés à l'état stationnaire (qui sont eux-mêmes calibrés grâce à la mesure du flux d'ions total aux parois). La figure 5.13 compare les variations temporelles du flux d'ions Al^+ mesurés pour différentes conditions de parois.

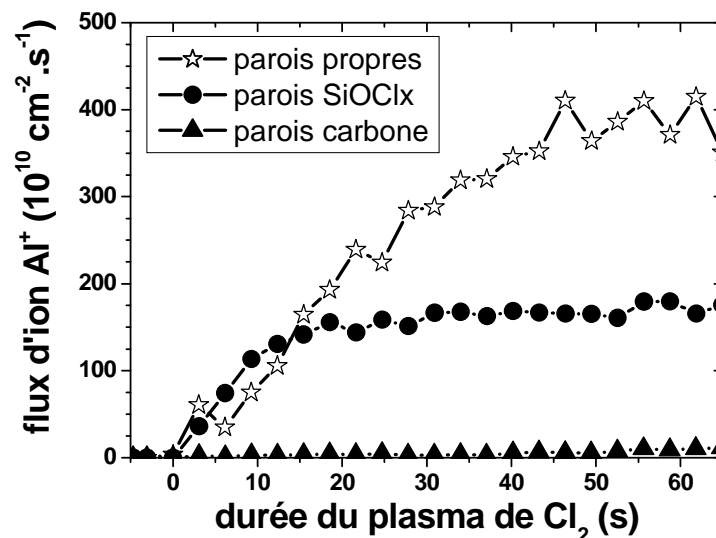


Fig. 5.13 : Evolution du flux d'ions Al⁺ aux parois durant la gravure de plaques de silicium en plasma de Cl₂ (50 sccm, 5 mTorr, 300 W « source », 90 W « bias ») dans différentes conditions de parois.

Lorsque la gravure est effectuée dans un réacteur propre, les parois en alumine sont directement exposées au plasma de Cl₂, et donc aux espèces Cl et SiCl_x qui ont tendance à graver les parois du réacteur (en AlF_x) en formant des espèces AlCl_x (voir chapitre 4), aboutissant ainsi à la formation d'ions Al⁺. A l'inverse, avec la stratégie des parois carbone, la totalité du réacteur est protégée par une couche de carbone et on ne détecte pas d'Al⁺. Après une minute de gravure, quelques ions commencent à passer dans le spectromètre mais à un flux très faible. Ceci démontre que les parois carbone peuvent réduire la contamination métallique des substrats.

La Fig. 5.13 montre également qu'avec des parois couvertes de SiOCl_x, des ions Al⁺ sont détectés dès l'allumage du plasma, et leur densité se stabilise après 20 s de gravure. Ce résultat est plutôt surprenant car les parois sont censées être également protégées avec cette stratégie de conditionnement. Plusieurs causes peuvent en être responsables. En effet, il existe généralement un anneau de garde autour des substrats dans les réacteurs de gravure afin de protéger le porte-substrat et de limiter les effets de bord. Cet anneau de garde est en Al₂O₃ (AlF_x) dans notre réacteur et il peut donc être une source d'aluminium durant les procédés de gravure [Richardson-2000] puisqu'il est soumis à un bombardement ionique énergétique (la continuité du champ électrique fait que la gaine électrostatique déborde nécessairement sur l'anneau de garde [Babaeva-2007]). Cette érosion de l'anneau peut se produire pendant le plasma de gravure du silicium durant lequel la mesure de la Fig. 5.13 est effectuée, mais aussi durant le conditionnement du réacteur qui se fait en gravant du silicium en Cl₂/O₂. Il y a donc de l'aluminium en phase gazeuse pendant l'étape de conditionnement du réacteur et celui-ci peut donc être incorporé dans la couche SiOCl_x déposée sur les parois du réacteur. Ces atomes peuvent ensuite être relâchés (et ionisés) en phase gazeuse, et le signal mesuré en Fig. 5.13 provient de ces deux contributions. On n'observe pas ce phénomène avec des parois carbone puisque même l'anneau de garde est couvert de carbone dans ce cas (le substrat, s'il est présent, n'est pas autopolarisé pendant le dépôt de carbone).

On observe les mêmes tendances avec des diagnostics optiques dans les deux réacteurs LAM et DPS (pour une large gamme de conditions de plasma de Cl_2), c'est-à-dire présence d'Al (absorption laser) et d'AlCl (absorption UV large bande) dès le début de la gravure du silicium en parois propres et SiOCl_x ; et absence de ces espèces en parois carbonées. Typiquement, on mesure une densité d'Al de l'ordre de 10^9 cm^{-3} et une densité d'AlCl d'environ 10^{10} cm^{-3} pendant la gravure de silicium en Cl_2 à 68 mTorr dans un réacteur aux parois recouvertes de SiOCl_x .

Nous avons également mesuré directement la contamination métallique des substrats de silicium après gravure par plasma de SF_6 et HBr dans le réacteur DPS. Le principe de cette mesure est décrit ailleurs [Fucks-1993]. Les conditions plasmas utilisées sont : 100 sccm de gaz, 60 mTorr, 250 W RF « source » et 120 W RF « bias » pendant 10 s. Avant gravure, la contamination aluminium de référence de nos substrats est d'environ $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Après gravure dans un réacteur propre en SF_6 , la contamination passe à $2,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ tandis qu'elle est d'environ $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ après gravure en HBr. Avec des parois SiOCl_x , la contamination Al est d'environ $3,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ après gravure en HBr, soit comparable au résultat en réacteur propre. Par conséquent, la contamination Al d'un substrat augmente de 2 à 3 ordres de grandeur après une courte gravure en HBr ou SF_6 dans un réacteur propre ou couvert de SiOCl_x .

En revanche, quand le même procédé de gravure en SF_6 est effectué dans un réacteur recouvert de carbone, la contamination du substrat n'est que de $5,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, c'est-à-dire identique à la contamination de référence. La stratégie des « parois carbone » permet donc de réduire la contamination métallique d'au moins deux ordres de grandeur par rapport aux autres stratégies de conditionnement (voire même plutôt de complètement empêcher cette contamination).

5.V. Synthèse

Nous avons proposé une stratégie originale de conditionnement des réacteurs de gravure dans laquelle une fine couche de carbone (20-80 nm) exempt de fluor est déposée sur les parois du réacteurs entre chaque substrat gravé. Nous avons vérifié que ce revêtement carboné protège bel et bien l'ensemble des parois du réacteur durant tout le procédé de gravure et tout le procédé de nettoyage qui suit, de sorte que la formation d' AlF_x ou l'usure des parois sont supprimées. Cette stratégie fournit donc un environnement parfaitement reproductible d'un substrat à l'autre tout en réduisant considérablement le risque de contamination métallique des substrats.

Les parois carbone impactent la physicochimie des plasmas chlorés par l'intermédiaire de 3 mécanismes principaux : (1) la probabilité de recombinaison du chlore atomique qui est fortement augmentée par rapport à des parois propres ou conditionnées en SiOCl_x ; (2) l'érosion du revêtement qui forme des espèces de type CCl_x en phase gazeuse et fournit donc un mécanisme de perte du chlore atomique supplémentaire sur les parois ; et (3) la réduction de la densité d'oxygène dans le plasma (par rapport aux autres conditions de parois) qui a pour conséquence d'exalter le phénomène de recyclage des produits de gravure entre les parois et la phase gazeuse, et peut éventuellement mener à des situations où la densité de chlore atomique est très faible devant celle des produits de gravure (généralement non

réactifs). On peut résumer ces effets en disant que dans les chimies à base de chlore les parois carbone fournissent des conditions plasma avec un rapport flux d'ions sur flux de neutres élevé, avec plus de carbone et moins d'oxygène en phase gazeuse.

Nous avons vu que les conséquences de ces conditions particulières sur les procédés de gravure des empilements de grille métallique sont diverses. La vitesse de gravure des matériaux dont la gravure est fortement assistée par le bombardement ionique est réduite mais il est possible de les graver de façon anisotrope pratiquement sans passiver les flancs des structures, ce qui pourrait rendre possible le contrôle dimensionnel au nanomètre près. Les mécanismes de passivation des flancs du silicium restent basés sur l'oxydation des produits de gravure dans les chimies à base de chlore. Il est donc facilement possible d'adapter un procédé de gravure existant à une utilisation dans un réacteur avec des parois carbone. C'est le cas par exemple de la gravure du Si et du TiN en plasma HBr/Cl₂ (/O₂), et du HfO₂ en plasma de BCl₃. La sélectivité de ces procédés par rapport aux couches sous-jacentes est bonne (y compris la sélectivité par rapport à un oxyde mince SiO₂), et la consommation du substrat de silicium (*silicon recess*) est extrêmement faible. Les parois carbone fournissent donc des conditions intéressantes pour la gravure des empilements grilles avancés.

De plus, la tendance actuelle en microélectronique est de remplacer les masques durs SiO₂ par des masques durs en carbone amorphe (notamment pour compenser la faible résistance à la gravure des résines insolées en lithographie à 193 nm). Ces masques sont associés à des procédés de gravure du silicium à base de fluorocarbure, et l'utilisation de parois carbone pourrait être bien adaptée. En effet, dans le procédé d'intégration des masques en carbone amorphe, il n'est plus nécessaire d'effectuer une étape de retrait de la résine en plasma d'O₂ pur comme avec un masque dur (qui grave une bonne partie du revêtement carbone des parois). Il est alors possible d'effectuer le procédé de gravure en entier et en une fois dans le même réacteur avec des parois couvertes de carbone (et ainsi profiter des caractéristiques intéressantes de ces parois). Les résultats préliminaires de la gravure d'un tel empilement dans un réacteur avec parois carbone montrés sur la Fig. 5.14 sont plutôt encourageants.

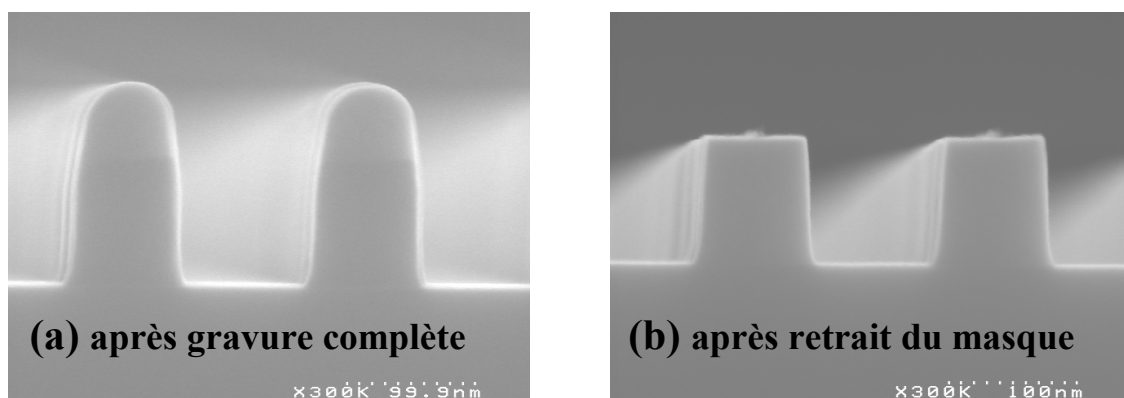


Fig. 5.14 : Images MEB de profils de grille silicium fortement dopée (sur un oxyde SiO₂ de 1,2 nm), gravées en chimie fluorocarbure avec un masque dur en carbone amorphe (et des motifs créés par lithographie 193 nm), à l'issue du procédé de gravure (a), et après retrait du masque et des couches de passivation en plasma d'O₂ (b).

Chapitre 6. Pulvérisation de l'aluminium

Au cours des diverses expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, dont une partie a été présentée précédemment, certains résultats nous ont amené à nous questionner sur le phénomène de la pulvérisation. Citons deux exemples :

- a) nous avons constaté que les espèces pulvérisées d'un substrat par un plasma d'argon pur à 4 mTorr pouvaient se redéposer sur un échantillon d' Al_2O_3 flottant placé sur le substrat (voir annexe C). Le vecteur vitesse de ces espèces peut-il ainsi « se retourner » à une pression de 4 mTorr (Fig. 6.1(a)) ? La même question se pose pour les espèces AlF_x pulvérisées des parois du réacteur qui se redéposent sur toutes les surfaces exposées au plasma (voir chapitre 4).
- b) notre première idée pour déterminer la température du gaz dans les plasmas était d'utiliser l'aluminium que l'on observe systématiquement en phase gazeuse pendant la gravure du silicium (voir chapitre 4) et d'enregistrer son profil Doppler à l'aide d'une diode laser. Mais nous avons pu constater que d'une façon générale le profil de raie de l'aluminium dans ces plasmas n'est pas gaussien. Est-ce lié au bombardement ionique du substrat ? Plus précisément, est-il possible que les atomes d'aluminium se redéposent sur le substrat de silicium gravé et soient pulvérisés par les ions le bombardant, expliquant ainsi le profil non maxwellien observé (Fig. 6.1(b)) ? Ou encore, les ions aluminium accélérés vers le substrat en raison de son autopolarisation peuvent-ils se neutraliser (échange de charge), ou « rebondir » sur le substrat et ainsi se transformer en atome d'aluminium rapide ?

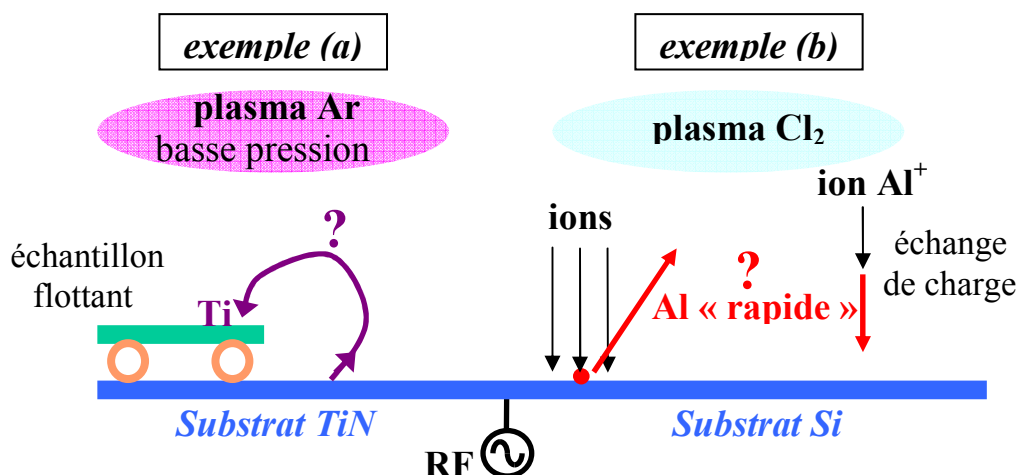


Fig. 6.1 : Schéma illustrant quelques interrogations liées au mécanisme de pulvérisation (voir texte).

Nous avons donc décidé d'étudier les distributions de vitesse d'atomes rapides créés par des mécanismes de pulvérisation, ainsi que la façon dont ces atomes se thermalisent par collisions avec les autres espèces du plasma. Nous détaillons ici le cas de la pulvérisation de l'aluminium par un plasma d'argon. Pour cela nous avons mis en place le dispositif expérimental schématisé sur la Fig. 2.17 (chapitre 2.III.4.) qui permet d'enregistrer les distributions de vitesse des atomes d'aluminium ($\text{Al}(^2\text{P}_{3/2})$) selon deux directions différentes. Dans la suite de ce chapitre, nous noterons "z" la direction perpendiculaire au substrat, et "x" la direction parallèle au substrat. Le système présentant une symétrie de révolution autour de l'axe "z", toutes les directions "x" sont équivalentes.

6.1. Fonction de distribution de vitesse des atomes pulvérisés

Afin que notre mesure reflète le plus fidèlement possible la véritable distribution de vitesse des atomes lorsqu'ils quittent la surface, nous avons utilisé un plasma d'argon à très basse pression pour limiter le nombre de collisions entre les atomes d'Al pulvérisés et les atomes d'Ar du plasma. Le réacteur LAM dans lequel ces expériences ont été réalisées nous a permis de travailler à une pression minimale d'environ 0,45 mTorr (cette pression a été déterminée en extrapolant la courbe débit de gaz / pression à vitesse de pompage constante, et non à partir de l'indication de la jauge baratron, peu fiable pour d'aussi faibles pressions). Les conditions plasma choisies pour cette première partie sont une pression de 0,45 mTorr d'argon, 450 W de puissance RF « source » et 150 W de puissance RF « bias ». Dans ces conditions, nous avons mesuré une température du gaz de 470 K en mesurant le profil Doppler des atomes métastables d'argon par LIF (voir chapitre 2.III.4), ce qui signifie que la densité d'espèces neutres dans le plasma est d'environ $n_g = 9,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. La section efficace de collision élastique Al – Ar est estimée à $\sigma = 35 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ par l'approximation des sphères dures (voir chapitre 1.II.1, les rayons atomiques de Al et Ar valant respectivement 0,145 nm et 0,19 nm). Par conséquent le libre parcours moyen d'un atome Al rapide entre deux collisions avec Ar dans ces conditions vaut au moins 30 cm ($= (\sigma \cdot n_g)^{-1}$). Le réacteur étant un cylindre de 14 cm de hauteur, il s'en suit que la probabilité pour qu'un atome pulvérisé subisse une collision avant d'être détecté est faible. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

Nous avons utilisé des substrats de silicium de 20 cm de diamètre sur lesquels des couches minces d'aluminium (de 300 nm d'épaisseur) ont été déposées par PVD (pour *Physical Vapour Deposition*). L'énergie des ions Ar^+ dans les conditions plasma utilisées est estimée à environ 200 eV à partir de la puissance appliquée et du flux d'ions sur le substrat (flux de Bohm, voir chapitre 1.I.1) en supposant une densité électronique de $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et une température électronique de 6 eV (ces valeurs sont obtenues à l'aide du modèle global pour un plasma d'argon [Lieberman-2005]). Rappelons que la température du substrat est maintenue constante à 50 °C dans ce réacteur.

Les fonctions de distributions de vitesse sont obtenues en balayant la longueur d'onde de la diode laser autour de la transition à 396,15 nm absorbée par $\text{Al}(^2\text{P}_{3/2})$, comme décrit dans le chapitre 2.III.4. Le balayage du laser peut être réalisé sur 40 GHz sans saut de mode (Fig. 6.2). La longueur d'onde centrale λ_0 de la transition est déterminée de façon précise à partir du centre du profil de la raie d'Al enregistré pendant la gravure du silicium par un plasma de Cl_2 à une pression de 20 mTorr. En effet, même si ce profil n'est pas gaussien, il est tout de même centré autour de 396,15 nm puisque la structure hyperfine de la raie n'est pas très étalée (voir Fig. 2.18 du chapitre 2) et que les atomes d'Al sont produits en volume dans le plasma et ont donc une distribution de vitesse isotrope. Ce profil peut donc servir de référence, comme le montre la Fig. 6.2(b). L'écart en fréquence du laser ($\Delta\nu$) autour de cette longueur d'onde λ_0 ($= c / \nu_0$) est converti en vitesse V des atomes le long du laser (V_x ou V_z) par la relation $\Delta\nu/\nu_0 = V/c$ (effet Doppler-Fizeau), c'est-à-dire $V = \lambda_0 \times \Delta\nu$. Notons que les distributions mesurées sont larges (~ 10 GHz, voir Fig. 6.2) par rapport à l'écart entre les composantes de la structure hyperfine de la transition ($\sim 1,7$ GHz au maximum). Nous pouvons donc négliger cette structure hyperfine étant donné le niveau de bruit de nos signaux.

Nous avons mesuré la distribution de vitesse des atomes d'aluminium parallèlement au substrat, appelée « distribution de V_x » par la suite, par spectroscopie d'absorption. Nous avons vu au chapitre 2.III.4 que la forme de la courbe $\ln [I(\nu) / I_0(\nu)]$ qui est enregistrée lors d'une expérience d'absorption correspond à la distribution de V_x , et que sa surface était proportionnelle à la densité d'atomes $\text{Al}(^2\text{P}_{3/2})$. La courbe noire sur la Fig. 6.2(a) montre le profil d'absorption enregistré lorsqu'une plaque entière d'aluminium de 200 mm de diamètre est pulvérisée par le plasma d'Ar. Elle correspond à une densité d' $\text{Al}(^2\text{P}_{3/2})$ moyenne au dessus du substrat d'environ $4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (cf Eq. 2-18). Puisque le faisceau laser traverse le réacteur à 1 mm au-dessus du substrat et que le libre parcours moyen des atomes d'aluminium est d'environ 30 cm, le signal détecté provient principalement de la couche d'aluminium située juste sous le faisceau. En effet, la probabilité pour un atome d'être pulvérisé à un angle rasant par rapport à la surface est très faible. La Fig. 6.2(c) montre deux distributions spatiales typiques de particules pulvérisées : une distribution en $\cos \theta$ (avec θ l'angle par rapport à la normale à la cible) qui correspond à la théorie de la pulvérisation de Thompson [Thompson-1968], et une autre distribution en forme de cœur qui peut être obtenue si l'énergie des ions bombardant la cible est faible [Yamamura-1995], comme c'est le cas dans nos expériences (énergie ~ 200 eV). Pour ces deux distributions spatiales, la probabilité pour un atome d'être pulvérisé à un angle $< 4^\circ$ par rapport à la surface est d'environ 1 % (pour la distribution en forme de cœur, et encore moins pour la distribution en cosinus). Par conséquent, nous avons estimé qu'au moins 95 % des atomes détectés proviennent d'une bande de 3 cm de large située sous le faisceau laser (région « 1 » sur la Fig. 6.2). Nous avons enregistré le profil d'absorption lorsque cette bande de 3 cm est couverte de résine polymère, et donc lorsque

seule la région « 2 » produit des atomes d'aluminium. Ce profil est également tracé sur la Fig. 6.2(a) et il montre que la région « 2 » contribue pour environ 15 % du signal enregistré sur la plaque entière. En fait, cette contribution de 15 % vient principalement d'atomes d'Al pulvérisés de la plaque ayant subi des collisions avec les atomes d'Ar du plasma avant de croiser le faisceau laser. En effet, même si le libre parcours moyen est plus grand que la dimension caractéristique du réacteur (14 cm), la probabilité de collision n'est pas nulle. Certes le nombre d'atomes pulvérisés n'ayant pas subi de collision décroît exponentiellement avec la distance parcouru dans le réacteur, mais sur une distance $Z = 14$ cm, environ 35 % des atomes pulvérisés subissent au moins une collision ($= 1 - \exp(-Z.n_g.\sigma)$ par définition du libre parcours moyen). Par conséquent, pour obtenir la véritable distribution de V_x des atomes pulvérisés, il faut :

- soit soustraire la contribution de 15 % des atomes ayant subi des collisions (c'est la courbe notée « (1 & 2) - 2 » sur la Fig. 6.2(a)) ;
- soit enregistrer le profil d'absorption lorsque seule la région « 1 » produit de l'aluminium (la région « 2 » étant protégée par de la résine) ; ce profil est montré sur la Fig. 6.3(a).

Ces deux façons de procéder aboutissent au même résultat.

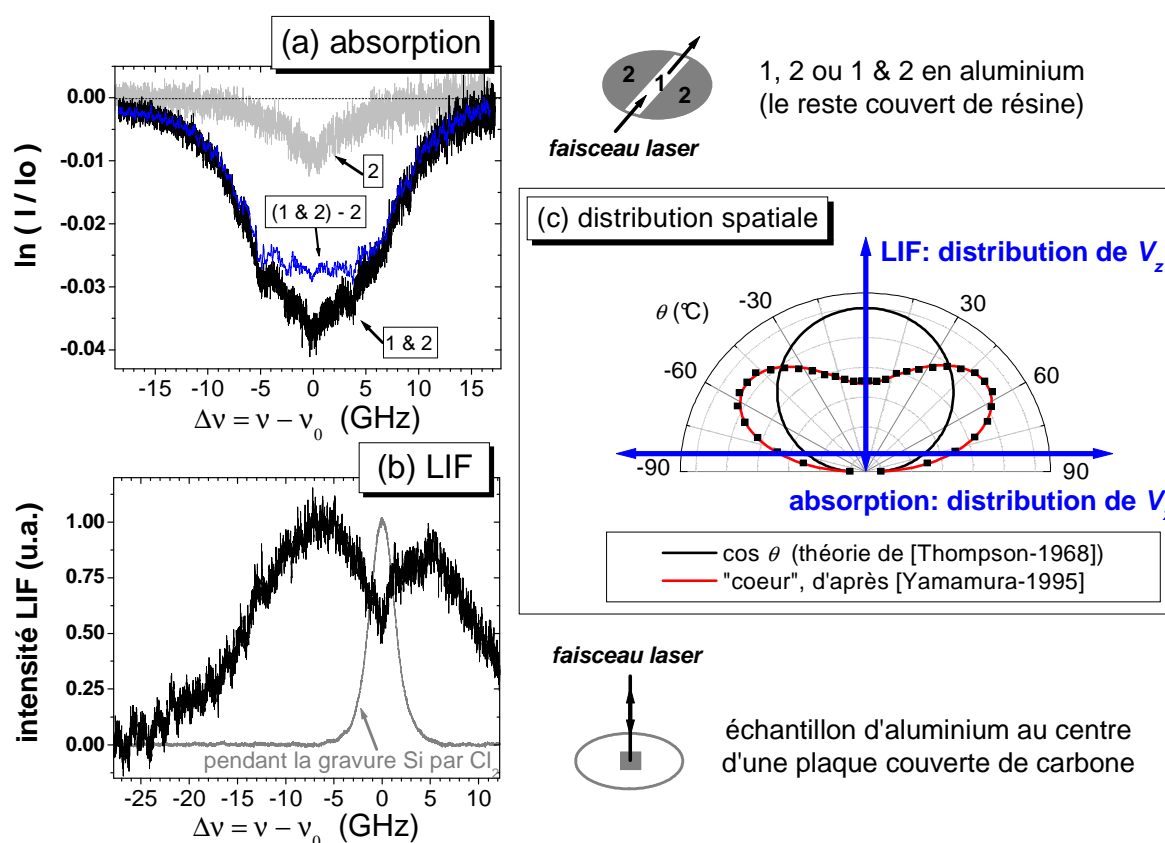


Fig. 6.2 : Profils Doppler des atomes d'aluminium enregistrés (a) parallèlement au substrat par absorption laser pour différentes régions du substrat exposées au plasma (la courbe « (1&2) - 2 » est lissée pour plus de clarté), (b) perpendiculairement au substrat mesuré par LIF pendant la pulvérisation d'un échantillon d'Al (courbe noire) ou la gravure de Si par plasma de Cl₂ (courbe grise). (c) Distributions spatiales des espèces pulvérisées utilisées dans ce chapitre.

La distribution de vitesse des atomes d'aluminium perpendiculairement au substrat (distribution de V_z) est mesurée par LIF de la façon décrite au chapitre 2.III.4. Puisque le profil enregistré avec notre configuration LIF est moyennée le long du faisceau laser, il est important ici de pulvériser un échantillon d'aluminium petit par rapport à la hauteur du réacteur pour que la densité d'Al dans le faisceau laser soit le plus homogène possible (il faut limiter la contribution au signal enregistré des atomes pulvérisés hors de l'axe du laser avec un angle θ significatif, et donc pulvériser un petit échantillon d'Al). Nous avons utilisé un échantillon d'aluminium d'environ 16 mm x 16 mm (de taille comparable au spot laser sur le substrat) collé au centre d'une plaque de silicium couverte de carbone. Le carbone a été choisi en raison de son taux de pulvérisation très faible [Yamamura-1996], ce qui permet de limiter la formation de dépôt sur le hublot en saphir au travers duquel la LIF est détectée (et donc de limiter la dérive de sa transmission à 394 nm). La courbe noire sur la Fig. 6.2(b) montre le profil du signal LIF enregistré. Puisque le mécanisme de pulvérisation produit des atomes se déplaçant du bas vers le haut du réacteur, le signal de LIF pour $\Delta\nu < 0$ correspond aux atomes excités par le faisceau incident (qui « descend » dans le réacteur), alors que le signal pour $\Delta\nu > 0$ correspond à l'excitation par le faisceau se propageant en sens inverse (faisceau réfléchi sur l'échantillon d'Al). Le rapport d'intensité de ces deux composantes est en accord avec le coefficient de réflexion de l'aluminium à 396 nm ($\sim 90\%$). Le signal LIF à $\Delta\nu = 0$, qui correspond aux atomes d'Al ayant leur vecteur vitesse perpendiculaire au faisceau laser, devrait idéalement être nul dans notre expérience de pulvérisation. En fait, trois mécanismes peuvent produire un tel signal : (i) la structure hyperfine de la transition à 396.15 nm, (ii) la divergence du faisceau laser ($\sim 6^\circ$), et (iii) la contribution des atomes d'Al qui ont subi des collisions avec l'argon. Les contributions de (i) et (ii) affectent seulement le signal pour $|\Delta\nu| \leq 1,4$ GHz, et la contribution de (iii) peut être soustraite du signal enregistré. En effet, il est raisonnable de supposer que la distribution de vitesse des atomes ayant subi des collisions avec l'Ar est isotrope et leur distribution de V_z est donc identique à leur distribution de V_x qui a été mesurée par absorption (courbe de la région « 2 » sur la Fig. 6.2(a)). En soustrayant cette contribution au signal LIF de la Fig. 6.2(b), nous obtenons donc la véritable distribution de V_z des atomes pulvérisés. Cette distribution est montrée sur la Fig. 6.3(b) pour $V_z > 0,56$ km/s où les artéfacts de (i) et (ii) n'existent pas (la LIF excitée par le faisceau réfléchi n'est pas montrée).

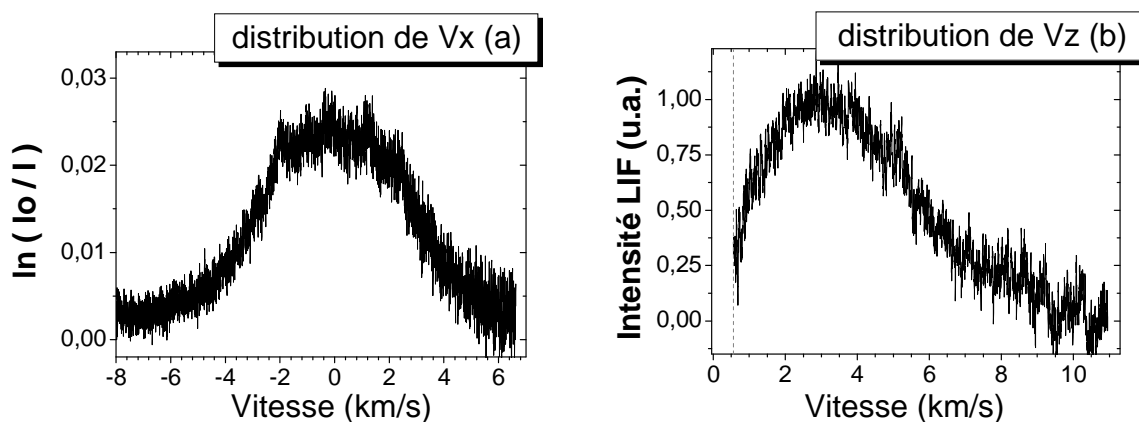


Fig. 6.3 : Distributions de vitesse (extraites de la Fig. 6.2) des atomes d'aluminium pulvérisés (a) parallèlement et (b) perpendiculairement au substrat.

Les distributions de V_x et de V_z d'atomes pulvérisés montrés sur la Fig. 6.3 présentent un intérêt dans la mesure où il s'agit de mesures effectuées dans un réacteur *plasma* (industriel de surcroît) alors que la majorité des études expérimentales du processus de pulvérisation sont faites en utilisant des faisceaux d'ions [Goehlich-2001]. Nous travaillons actuellement à des simulations qui permettraient de comparer nos résultats avec les différentes théories de la pulvérisation (qui manquent de validation expérimentale).

Notons que nous avons effectué des expériences similaires mais en pulvérisant du GaAs par un plasma d'Ar [Despiau-Pujo-2008a]. Nous avons mesuré les distributions de V_x et de V_z des atomes de Ga pulvérisés de la même façon à l'aide d'une autre diode laser réglée sur la transition $^2P_{1/2} - ^2S_{1/2}$ du Ga vers 403,3 nm. Les distributions de vitesse mesurées sont comparées avec les distributions de vitesse prédites par des simulations de dynamique moléculaire [Despiau-Pujo-2008a, Despiau-Pujo-2008b].

6.II. Rendement de pulvérisation

A partir des deux mesures effectuées dans le paragraphe précédent, il est possible d'estimer le flux d'atomes d'aluminium pulvérisés et le rendement de pulvérisation de l'aluminium. Nous obtenons par la spectroscopie d'absorption la densité d'atomes Al($^2P_{3/2}$) pulvérisés au niveau du substrat. Or les niveaux $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ de Al (de poids statistiques g respectifs 4 et 2) ne sont séparés que de $\Delta E = 14$ meV (voir Fig. 2.17) et on peut donc supposer leurs populations N en équilibre à T ($N_{2P_{3/2}}/N_{2P_{1/2}} = g_{2P_{3/2}}/g_{2P_{1/2}} \times \exp(-\Delta E/kT) \approx 1,5$ pour $T \sim 500 - 1000$ K). La densité totale d'aluminium pulvérisé est donc d'environ $5,6 \times 10^9$ cm $^{-3}$. La vitesse moyenne de pulvérisation selon 'z' est évaluée par $\langle V_z \rangle = \int V_z \cdot f(V_z) dV_z$, où $f(V_z)$ est la distribution montré sur la Fig. 6.3(b) (et normalisé). Nous obtenons $\langle V_z \rangle \sim 3,5$ km/s de sorte que l'on peut déduire un flux d'aluminium pulvérisé de l'ordre de 2×10^{15} cm $^{-2} \cdot s^{-1}$. A partir de la vitesse de pulvérisation de l'aluminium dans ces conditions (~ 15 nm/min), on peut estimer un flux d'atome pulvérisé de $1,5 \times 10^{15}$ cm $^{-2} \cdot s^{-1}$; les deux valeurs sont du même ordre de grandeur.

Nous avons estimé précédemment une densité électronique de 6×10^{10} cm $^{-3}$ et une température électronique de 6 eV dans ces conditions plasma, le flux de Bohm vaut donc environ $1,4 \times 10^{16}$ cm $^{-2} \cdot s^{-1}$ (voir tableau 1.1). Le rapport du flux d'Al pulvérisé sur le flux d'ion Ar $^+$ est donc estimé à environ 0,15. Ce rapport correspond au rendement de pulvérisation, noté Y pour *yield*, de l'aluminium par les ions Ar $^+$, c'est-à-dire au nombre moyen d'atomes éjectés par ion incident. Les valeurs de Y pour de nombreux couples solide-ion ont été tabulées et pour l'aluminium pulvérisé par des ions Ar $^+$ de 200 eV, le taux de pulvérisation rapportée se situe autour de 0,2 [Yamamura-1996]. Nos mesures (et nos estimations de n_e et T_e) sont donc cohérentes.

Il est bien accepté que le rendement de pulvérisation varie comme la racine carrée de l'énergie des ions incidents E_i (au-delà d'un certain seuil) [Lieberman-2005]. A une pression donnée, la densité d'aluminium pulvérisé devrait donc être proportionnelle au flux d'ions incident Γ_B et à la racine carrée de E_i . En première approximation, la puissance « bias » appliquée est proportionnelle à l'énergie des ions à pression et puissance RF « source » constantes. Nous avons tracé sur la Fig. 6.4(a) la densité d'aluminium déterminée à partir des

mesures d'absorption dans un plasma d'argon à 2 mTorr et 450 W RF « source » en fonction de la racine carrée de la puissance « bias ». Les points s'alignent globalement sur une droite. Il n'a malheureusement pas été possible d'effectuer des mesures à plus forte énergie des ions pour confirmer cette tendance. De même, à énergie des ions constante, la Fig. 6.4(b) montre que la densité d'aluminium pulvérisée est bien proportionnelle au flux d'ion incident. Notons que pour faire varier le flux d'ion à énergie des ions constante dans un réacteur plasma inductif, il faut faire varier la puissance « source » en gardant constant le rapport puissance « source » sur puissance « bias » (puisque l'énergie des ions est inversement proportionnelle au flux d'ions à puissance « bias » constante).

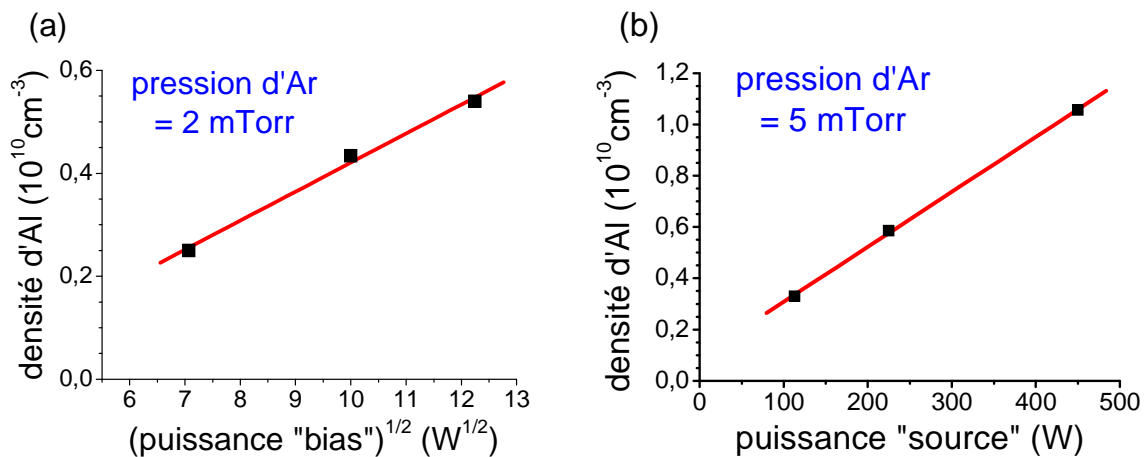


Fig. 6.4 : Densité d'atomes d'aluminium pulvérisés en fonction de la racine carrée de l'énergie des ions (a) et du flux d'ions (b).

6.III. Thermalisation des atomes pulvérisés

6.III.1. Fonctions de distribution de vitesse à haute pression

A 0,45 mTorr, les fonctions de distributions de vitesse V_x et V_z des atomes d'aluminium tracées sur la Fig. 6.2 montrent que la majorité de ces atomes ne subissent pas de collisions et conservent donc la même distribution de vitesse dans le plasma que celle qu'ils possédaient en sortie de la couche d'aluminium. Autrement dit les atomes partent en ligne droite directement sur les parois du réacteur, où leur probabilité de collage est probablement très élevée (et une fois sur la paroi du réacteur, ils y restent puisque l'Ar du plasma ne peut pas les graver). Il est même possible d'observer à l'œil un dépôt brillant d'aspect métallique sur le toit en quartz du réacteur après un certain nombre d'expériences. La durée de vie des atomes d'Al dans le plasma dans ces conditions est de l'ordre de grandeur de $\sim 50 \mu\text{s}$ (déterminé à partir de la vitesse moyenne des atomes, voir Fig. 6.3).

A l'opposé, pour des pressions beaucoup plus élevées de l'ordre de 80 mTorr (c'est-à-dire une pression élevée pour un ICP), la probabilité de collision élastique Al-Ar est grande puisque le libre parcours moyen d'un atome d'Al dans ces conditions est estimé à $\sim 3 \text{ mm}$. Le taux initial de collisions élastiques k_{coll} d'un atome d'Al rapide sortant de la surface à

$\langle V_z \rangle \sim 3500$ m/s est donc très élevé : $k_{coll} \sim n_g \cdot \langle V_z \rangle \cdot \sigma \sim 10^6$ s⁻¹. Le transport des atomes d'aluminium dans le plasma est alors régi par la diffusion. Les atomes d'aluminium peuvent être perdus en phase gazeuse par ionisation, ou par collage sur les parois du réacteur ; le taux de perte correspondant à ces deux mécanismes est évalué à 1000 s⁻¹ au maximum. En effet, le coefficient de diffusion de Al dans Ar est de 160 cm².s⁻¹ à 1 Torr [Rusinov-2007] et les pertes sont donc dominées par l'ionisation à 80 mTorr (voir chapitre 1, Fig. 1.3 et Eq. 1-5). La durée de vie de Al dans le plasma est donc d'au moins 1 ms. Un atome d'aluminium va donc subir plusieurs centaines de collisions élastiques avec les atomes d'Ar avant d'être perdu, c'est plus que nécessaire pour qu'il soit en équilibre thermodynamique avec le gaz. Sa fonction de distribution de vitesse doit donc être maxwellienne.

Nous avons mesuré les fonctions de distributions de V_x et de V_z des atomes d'aluminium pulvérisés d'une plaque d'aluminium par un plasma d'Ar à 80 mTorr avec 450 W de puissance RF « source » et 150 W de puissance RF « bias ». Ces distributions sont montrées sur la Fig. 6.5(a).

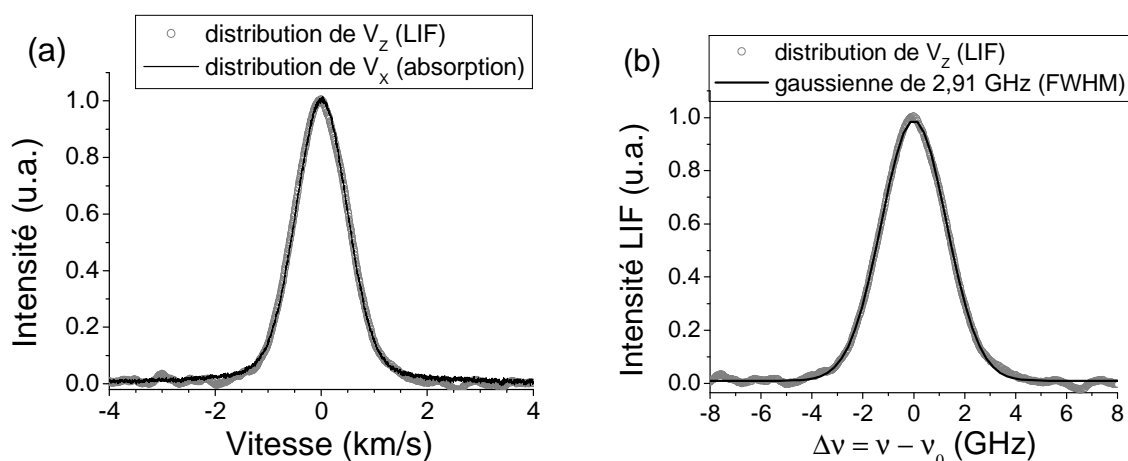


Fig. 6.5 : Distributions de vitesse des atomes d'aluminium dans un plasma d'Ar à 80 mTorr (a), et ajustement gaussien du profil Doppler mesuré par LIF (distribution de V_z).

Les deux distributions mesurées, V_x et V_z , se superposent, ce qui signifie que la distribution de vitesse des atomes d'aluminium est isotrope. La Fig. 6.5(b) montre de plus qu'elles sont gaussiennes, et donc finalement maxwelliennes. La largeur à mi-hauteur de la gaussienne est de 2,91 GHz, elle est liée à la température moyenne des atomes d'aluminium (donc du gaz) par l'Eq. 2-17. Toutefois, la raie d'aluminium possède une structure hyperfine qui élargit légèrement le profil et il est nécessaire de la prendre en compte pour déterminer la véritable température. Les positions et intensités relatives des composantes de la structure hyperfine étant connues (voir Fig. 2.18 et [Scheibner-2002]), on peut alors déduire que la température des atomes d'aluminium dans ces conditions est de 680 K (et non pas 780 K comme on le déduirait de la largeur à mi-hauteur de 2,91 GHz).

Il aurait été intéressant de comparer cette température à la température déduite du profil de raie des atomes métastables d'argon dans les mêmes conditions (voir chapitre 2.III.4) malheureusement à 80 mTorr la densité de Ar*(³P₂) est trop élevée et le taux d'absorption du laser est de près de 100 % au centre de la raie. Notons bien qu'il faut faire la distinction entre ce phénomène et le phénomène de saturation de puissance. La saturation de

puissance se produit lorsque la densité de puissance du laser est suffisamment grande pour que la population du niveau inférieur de la transition soit modifiée par la présence du faisceau laser. Ce phénomène conduit à un élargissement homogène de la raie et donc à l'apparition d'ailes (profil lorentzien) dans le profil de la raie (schématiquement) [Sadeghi-2004]. A l'inverse, lorsque les photons du laser sont fortement absorbés au centre de la raie, l'intensité du faisceau laser varie le long du chemin optique (surtout au centre de la raie) et par conséquent l'intensité du signal LIF est plus faible au centre de la raie : le profil obtenu dans ce cas est une gaussienne « aplatie », qui n'a pas d'ailes. Mais il se peut aussi que ces deux phénomènes se produisent conjointement.

Notons enfin que la distribution de V_x montrée sur la Fig. 6.5(a) possède des « ailes » au pied du profil, celui-ci n'est pas parfaitement gaussien. Ceci s'explique simplement par le fait que la mesure a été effectuée à 1 mm au dessus du substrat. Le libre parcours moyen des atomes pulvérisés étant d'environ 3 mm, une partie du signal provient d'atomes rapides qui n'ont pas encore subi de collision. Cette contribution n'existe pas sur la distribution de V_z mesurée au travers le cœur du plasma (même si le rapport signal sur bruit en LIF ne nous permet pas de le constater clairement).

6.III.2. Processus de thermalisation

Nous avons suivi le processus de thermalisation progressive des atomes d'aluminium pulvérisés à mesure que la pression d'argon dans le réacteur augmente entre 0,45 et 80 mTorr. La densité de gaz n_g étant un paramètre plus pertinent que la pression dans l'analyse de ce processus nous avons mesuré la température du gaz dans les différentes conditions étudiées (à partir du profil Doppler des atomes métastables d'argon, voir chapitre 2.III.4). Le tableau 6.1 regroupe ces mesures.

Pression (mTorr)	Puissance (W)		T_g (K)	Densité de neutres n_g (10^{13} cm $^{-3}$)	Libre parcours moyen (cm) ^a
	source	bias			
0,45	450	150	470	0,9	30
1	450	150	500	1,9	15
2	450	150	590	3,3	8,7
2	250	200	510	3,8	7,5
2	100	200	425	4,5	6,3
5	450	150	615	7,9	3,6
20	450	150	650 ^b	29,7	1
80	450	150	680 ^b	113,6	0,3

^a estimé avec une section efficace de collision Al-Ar de 35×10^{-20} m $^{-2}$

^b déterminé à partir du profil de raie de Al($^2P_{3/2}$)

Tableau 6.1 : Conditions expérimentales des différents plasmas d'Ar utilisés dans cette partie.

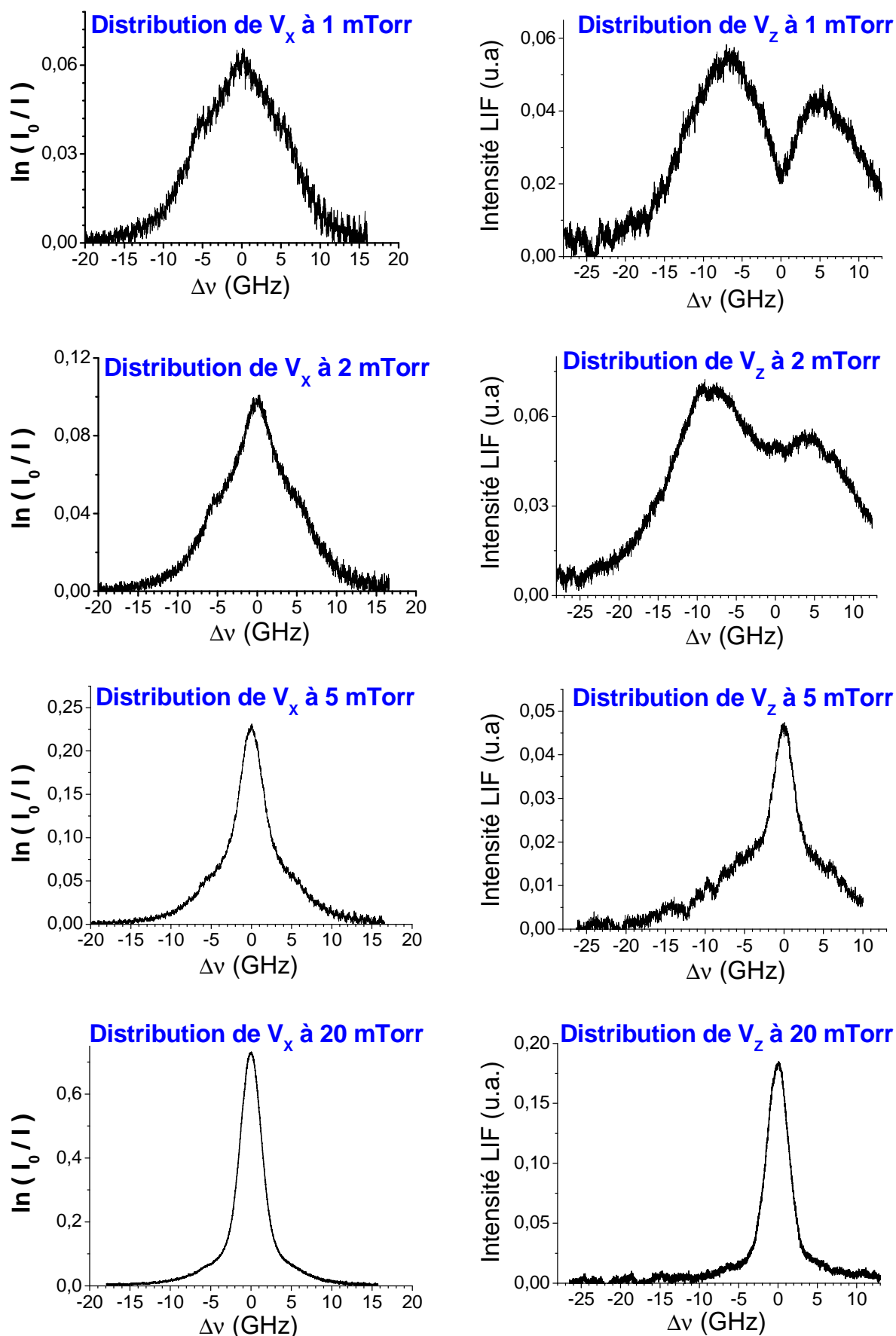


Fig. 6.6 : Distributions de vitesse V_x et V_z enregistrées à des pressions de 1, 2, 5 et 20 mTorr d'Ar. La vitesse V_x ou V_z des atomes d'Al selon l'axe du laser s'obtient par : $V(\text{m/s}) = 396 \times |\Delta v (\text{GHz})|$.

Les distributions de vitesse V_x et V_z des atomes d'aluminium enregistrées dans un plasma d'argon de la même façon que sur la Fig. 6.2 (en particulier même énergie des ions Ar^+ , fixée par les puissances déposées dans le plasma : 450 W de puissance « source » et 150 W de puissance « bias ») à diverses pressions sont montrées sur la Fig. 6.6. Les distributions enregistrées à 1 mTorr sont encore assez proches de celles sur la Fig. 6.2 à 0,45 mTorr, mais la distribution de V_x est tout de même plus « pointue » à 1 mTorr qu'à 0,45 mTorr. Il est possible de le constater clairement en séparant les contributions des régions « 1 » et « 2 » du substrat comme nous l'avons fait à 0,45 mTorr (Fig. 6.2). D'une façon générale, la somme de ces contributions enregistrées séparément correspond globalement au profil enregistré en pulvérisant une plaque entière, quelle que soit la pression dans le réacteur (non montré ici). La contribution relative de la partie du substrat sous le faisceau, qui est majoritaire à basse pression (voir Fig. 6.2), diminue quand la pression augmente, jusqu'à devenir égale au rapport des surfaces des régions « 1 » et « 2 » à 80 mTorr.

En augmentant encore la pression, la Fig. 6.6 montre sans ambiguïté que les larges distributions à basse pression « rentrent » peu à peu dans une gaussienne, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que cette gaussienne à haute pression (Fig. 6.5). Les profils de la Fig. 6.6 peuvent s'interpréter comme la superposition des contributions de deux populations d'atomes d'aluminium (voir Fig. 6.7) :

- une première population (1) qui correspond aux atomes d'aluminium « rapides » qui sont détectés (en absorption ou en LIF) avant d'avoir subi des collisions avec les atomes d'Ar ;
- une population (2) qui correspond aux atomes d'aluminium qui sont détectés après un passage par la phase gazeuse.

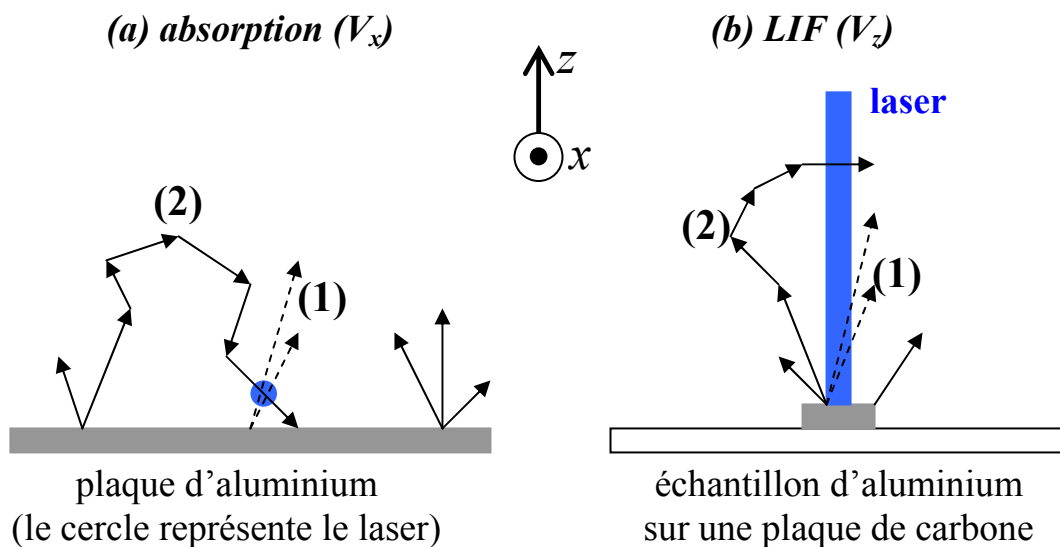


Fig. 6.7 : Représentation schématique des trajectoires suivies par les deux populations (1) et (2) d'atomes d'aluminium pulvérisés (voir texte), observées selon l'axe 'x' pour les montages d'absorption (a) et de LIF (b).

Les distributions de vitesse (de V_x et V_z) de la population (1) sont proches (voire identiques pour les atomes n'ayant subi aucune collision) des distributions de vitesse enregistrées à 0,45 mTorr. A l'inverse, les atomes de la population (2), qui sont passés par la

phase gazeuse, ont nécessairement subi plusieurs collisions avec les atomes d'Ar pour pouvoir revenir dans le faisceau laser. Or il suffit de peu de collisions élastiques pour qu'un atome soit thermalisé : un atome d'aluminium rapide perd environ 50 % de son énergie lors d'une collision avec un atome d'Ar (cf Eq. 1-1 du chapitre 1), il dissipe donc la plus grande partie de son énergie cinétique initiale (> 95 %) en 5 collisions. Les distributions de vitesse (de V_x et V_z) de la population (2) sont donc proches d'une distribution gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est déterminée par la température du gaz T_g .

Chacun des profils de la Fig. 6.6 peut en effet être pratiquement considéré comme la somme d'un profil gaussien (dont la largeur à mi-hauteur est déterminée par T_g , voir tableau 6.1) et d'une des distributions V_x ou V_z de la Fig. 6.2. Lorsque la pression augmente, la contribution de la population (2) aux distributions montrées sur la Fig. 6.6 augmente puisque le taux de collisions Al-Ar augmente, et en même temps la contribution de la population (1) diminue puisque le libre parcours moyen des atomes d'Al dans le plasma diminue. Nous avons envisagé d'effectuer des simulations par la méthode de Monte-Carlo pour analyser finement ce processus de thermalisation.

Notons qu'à mesure que la pression augmente dans le réacteur, les distributions de V_x et de V_z se ressemblent de plus en plus. A 20 mTorr par exemple, voire même déjà à 5 mTorr, les distributions de V_x et de V_z sont pratiquement identiques (Fig. 6.6). Il n'est toutefois pas possible d'en conclure que la distribution de vitesse des atomes d'aluminium est isotrope à ces pressions dans la mesure où le faisceau laser ne sonde pas les mêmes régions du réacteur pour les deux mesures (absorption et LIF).

La Fig. 6.6 montre que l'évolution des distributions de V_x avec la densité de gaz est plutôt progressive, alors qu'une sorte de transition se produit entre 2 et 5 mTorr pour les distributions de V_z . Nous avons enregistré d'autres distributions de V_z à 2 mTorr mais pour des températures de gaz plus froides, ce qui permet d'augmenter légèrement la densité de gaz (et réduire le libre parcours moyen, voir tableau 6.1). Pour cela nous avons diminué la puissance « source » déposée dans le plasma. En effet, nous avons signalé au chapitre 1 que le gaz était principalement chauffé par collisions (élastiques ou non) avec les électrons dans un ICP. Par conséquent, réduire la puissance « source » revient à réduire le taux de collisions électroniques et donc à diminuer la température du gaz (les mêmes tendances sont observées pour des plasmas de gaz moléculaire, voir l'annexe A et [Cunge-2008b]). Ces distributions de V_z enregistrées à 2 mTorr pour différentes valeurs de puissance « source » sont montrées sur la Fig. 6.8. Elles montrent très clairement la façon dont apparaît et évolue la composante thermalisée des atomes d'Al lorsque la densité de gaz diminue. Avec cette figure, l'évolution de la distribution de V_z entre 0,45 mTorr et 80 mTorr, donc entre une distribution anisotrope et une distribution isotrope, est maintenant complète. La Fig. 6.8 montre clairement que la contribution de la population (2) augmente par rapport à celle de la population (1) lorsque la densité de gaz augmente. Nous avons superposé sur cette figure le profil gaussien d'une population d'atomes d'aluminium en équilibre thermodynamique à $T_g = 425$ K pour comparaison.

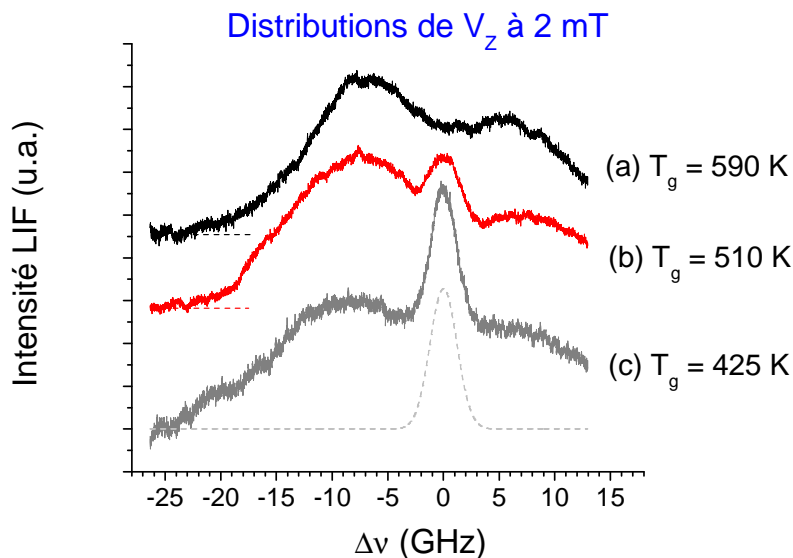


Fig. 6.8 : Distributions de V_z enregistrées par LIF dans un plasma d'Ar à 2 mTorr à différentes températures de gaz (et donc différentes densités de gaz). La vitesse des atomes d'Al selon l'axe du laser s'obtient par : $V_z(\text{m/s}) = 396 \times |\Delta\nu \text{ (GHz)}|$.

Notons que la Fig. 6.8 montre des distributions de vitesse enregistrées pour différentes densités de gaz, mais également pour différentes énergies incidentes d'ion Ar^+ : entre la courbe (a) et la courbe (c), l'énergie des ions a été multipliée par 6 (voir rapport des puissances dans le tableau 6.1). Toutefois, nous avons vérifié expérimentalement que l'énergie des ions n'a qu'une légère influence sur la forme des distributions de vitesse. Ceci est en accord avec la formule de Thompson [Thompson-1968] dans laquelle l'énergie des ions n'intervient que dans un terme correctif qui est souvent négligé en première approximation [Lieberman-2005].

6.IV. Synthèse

En pulvérisant un film d'aluminium à basse pression dans des conditions où le régime de transport des atomes d'aluminium pulvérisés est le vol libre, nous avons pu mesurer par spectroscopie laser les projections de la distribution de vitesse de ces atomes selon deux directions : parallèle et perpendiculaire au substrat pulvérisé. Les distributions de vitesse correspondant aux atomes pulvérisés en sortie du métal ont ainsi pu être obtenues.

Lorsque la densité de gaz augmente, la diffusion intervient dans le mécanisme de transport des atomes pulvérisés et nous avons analysé la thermalisation progressive des atomes d'Al pulvérisé par collisions avec les atomes d'Ar du plasma. La forme des distributions de vitesse enregistrées dans les deux directions pour des densités de gaz croissantes suggère qu'il est possible de considérer deux populations d'atomes différentes durant le processus de thermalisation : des atomes « rapides » qui sont détectés avant de subir des collisions, et des atomes pratiquement en équilibre thermodynamique avec le gaz qui ont subi plusieurs collisions avant de croiser le faisceau laser. La contribution relative de ces deux

populations varie avec la densité de gaz, jusqu'à ce qu'à haute pression (80 mTorr) la seule contribution détectée soit celle correspondant aux atomes d'Al thermalisés.

Revenons maintenant brièvement sur les deux points soulevés au début de ce chapitre qui nous ont amené à nous intéresser à la pulvérisation :

(a) L'observation de dépôts sur toutes les surfaces exposées au plasma lors d'un procédé de pulvérisation à basse pression s'explique simplement par le fait que la direction du vecteur vitesse des particules pulvérisées devient aléatoire en quelques collisions (les distributions de vitesse deviennent rapidement isotropes). Une espèce pulvérisée d'un substrat peut donc se redéposer sur le substrat, même à 4 mTorr.

(b) Le deuxième point concernait le fait que la distribution de vitesse des atomes d'aluminium détectés pendant la gravure du silicium par un plasma de Cl_2 n'est pas maxwellienne. Il se trouve que l'aluminium n'est pas détecté en plasma de Cl_2 pur si l'on ne grave pas de silicium, mais qu'il est détecté (et son profil n'est pas gaussien) en plasmas de BCl_3 ou de $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ sans autopolarisation du substrat. Par conséquent, cela prouve que l'aluminium n'est pas pulvérisé des parois et que l'autopolarisation du substrat n'est pas responsable de la distribution de vitesse non maxwellienne des atomes d'Al. L'aluminium provient de la *gravure* des parois du réacteur qui procède par formation d'espèces AlCl_x qui sont ensuite dissociées par impact électronique dans le volume du plasma (voir chapitre 4). Lors de ce processus, l'aluminium peut partir avec une partie de l'énergie de l'électron sous forme d'énergie cinétique. Puisque les atomes d'aluminium ne sont pas en équilibre avec le gaz, cela signifie que leur durée de vie est si courte qu'ils n'ont pas eu le temps de subir suffisamment de collisions élastiques avec les autres espèces du plasma pour dissiper leur énergie « en excès » par rapport au gaz. Nous avons justement estimé que la durée de vie d'un atome d'aluminium dans un plasma de Cl_2 à 20 mTorr était inférieure à 0,1 ms en raison du faible seuil d'ionisation de Al et des réactions d'échange avec Cl_2 (voir chapitre 1.II.1). Cette durée de vie est comparable à la durée moyenne entre deux collisions élastiques (i.e. l'inverse du taux de collisions élastiques). De plus, le principal mécanisme de perte en volume des atomes d'Al, à savoir la réaction d'échange $\text{Al} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{AlCl} + \text{Cl}$, reforme une molécule AlCl qui pourra ensuite être dissociée à nouveau sous forme d'Al « rapide ». Ce mécanisme contribue aussi au fait que la distribution de vitesse de Al ne soit pas maxwellienne.

Notons que nous avons observé un effet similaire pour la molécule BCl dans les plasmas de BCl_3 (voir annexe A) : cette molécule est perdue avant que sa température rotationnelle soit en équilibre avec le gaz. Dans ce cas aussi, les pertes en volume par réactions bi-moléculaires contribuent très certainement à la courte durée de vie de l'espèce. Ces réactions semblent jouer un rôle important dans la physico-chimie des plasmas contenant du chlore (Cl_2 , BCl_3 , SiCl_4).

Conclusion générale

Le présent travail porte sur l'étude des interactions entre les plasmas de gravure à couplage inductif et les parois du réacteur. Nous avons vu que ces interactions contrôlent en partie la physico-chimie du plasma, et donc les caractéristiques du procédé de gravure, et que d'une façon générale l'état de surface des parois du réacteur évolue dans le temps. Les interactions plasma-parois sont donc intimement liées au manque de reproductibilité des procédés de gravure dans les réacteurs à couplage inductif. L'étude de ces interactions nous a donc également permis d'élaborer des solutions pour améliorer la reproductibilité des procédés plasmas.

Intéressons-nous donc tout d'abord à ce problème de reproductibilité qui devient critique pour structurer la matière à l'échelle nanométrique par gravure plasma. Ce problème est principalement causé par la formation d'un dépôt sur les parois du réacteur lors du procédé de gravure. Nous avons développé une technique basée sur la spectroscopie de photoélectrons X pour analyser la nature chimique des dépôts formés sur les parois du réacteur lors de la gravure de quelques matériaux pouvant être impliqués dans la fabrication des circuits intégrés en microélectronique, en particulier certains métaux (TiN, TaN, TaC, MoN, W, WN, WSi). Pour chacun de ces matériaux nous avons développé des procédés de nettoyage par plasma qui permettent de retirer les dépôts formés sur les parois du réacteur, et ainsi accroître la reproductibilité des procédés. Cette étude montre que l'utilisation de plasmas de gaz fluorés est inévitable pour nettoyer les parois du réacteur après l'étape de gravure de la grille des transistors. Or nous avons montré que l'exposition répétée des parois en Al_2O_3 (ou Y_2O_3) du réacteur à de tels plasmas fluorés conduit à l'accumulation progressive d'un dépôt de type AlF_x (ou YF_x) sur les parois du réacteur. Cette couche est formée sur toutes les surfaces exposées au plasma par le dépôt d'espèces AlF_x non volatiles créées par la pulvérisation de l'alumine fluorée des parois du réacteur en certains endroits, notamment la partie du toit du réacteur située sous l'antenne RF. Cette accumulation d' AlF_x est également responsable d'une dérive des caractéristiques des procédés de gravure.

Nous avons principalement étudié deux solutions pour pallier à ce problème et améliorer la reproductibilité des procédés plasmas. La première consiste à nettoyer ces résidus

AlF_x des parois du réacteur par plasma. Nous avons vu que deux types de chimies pouvaient y parvenir : les plasmas contenant du BCl_3 et ceux contenant du SiCl_4 . Ces deux plasmas s'avèrent particulièrement réactifs (pas seulement envers le matériau AlF_x), mais l'origine de cette grande réactivité reste encore mal comprise (elle n'est pas simplement due au chlore atomique). La deuxième solution proposée est une stratégie de conditionnement dans laquelle les parois du réacteur sont recouvertes d'une fine couche de carbone entre chaque procédé de gravure (en plus du nettoyage des parois du réacteur). Nous avons montré que cette stratégie permettait d'améliorer la reproductibilité des procédés plasmas tout en protégeant les parois du réacteur des plasmas fluorés (évitant ainsi la formation d'un dépôt AlF_x). Nous avons également étudié l'impact de telles parois couvertes de carbone sur les caractéristiques des procédés de gravure, en particulier ceux impliqués dans la fabrication des grilles des transistors en microélectronique.

Ces études liées à la reproductibilité des procédés plasmas nous ont permis de statuer sur des mécanismes plus généraux d'interaction entre les plasmas et les parois du réacteur. En particulier, nous avons clarifié certains mécanismes responsables de la formation de dépôts sur les parois des réacteurs lors des procédés de gravure par plasma. Pour les procédés basés sur la pulvérisation physique du matériau (plasma de gaz inerte comme l'argon, ou de gaz peu réactif vis-à-vis du matériau considéré et où le bombardement ionique joue le rôle principal), nous avons vu que la fonction de distribution de vitesse des particules éjectées en sortie du matériau était anisotrope / directive. Cependant, cette fonction de distribution de vitesse devient rapidement isotrope après quelques collisions avec les espèces neutres du plasma. Par conséquent, les espèces pulvérisées finissent par se déposer sur toutes les surfaces exposées au plasma. Leur probabilité de collage y est certainement assez élevée puisqu'aucune réaction chimique avec les autres espèces du plasma ne peut se produire. Notons en particulier que c'est ce phénomène qui est responsable de la formation et de l'accumulation des espèces AlF_x sur les parois en Al_2O_3 du réacteur.

Lors des procédés de gravure par plasma réactif, les produits de gravure formés sont des espèces volatiles. Toutefois, dans les plasmas basse pression haute densité que nous étudions, le taux de pompage hors du réacteur des espèces est très inférieur à leur fréquence de dissociation ou d'ionisation par collision électronique. Par conséquent, les produits de gravure (ou les molécules du gaz injecté) sont rapidement dissociés (ou ionisés) en espèces non volatiles (ou ions) qui ont une probabilité de collage importante sur les parois du réacteur : leur taux de perte sur les parois est plus grand que leur taux de perte par pompage. Une fois adsorbées sur les parois du réacteur, ces espèces peuvent être soit :

- oxydées et incorporées dans un dépôt résistant à la gravure sur les parois du réacteur ;
- converties à nouveau en espèces volatiles par réactions chimiques avec d'autres radicaux et ainsi retourner dans la phase gazeuse.

Ces deux mécanismes étant en compétition, c'est principalement le rapport entre le flux d'oxygène et le flux d'espèces réactives arrivant sur les parois du réacteur qui joue sur la formation des dépôts sur les parois du réacteur (ainsi que sur la vitesse de dépôt). Réciproquement, ce mécanisme de dépôt/recyclage a donc aussi une influence sur la composition du plasma.

Nous avons analysé l'impact de la nature chimique des parois du réacteur sur la physico-chimie des plasmas à base de chlore. Nous avons développé dans ce but toute une panoplie de diagnostics (notamment optiques) permettant de disposer de données quantitatives sur les espèces présentes en phase gazeuse dans les plasmas de Cl_2 , de BCl_3 et de SiCl_4 (ou pendant la gravure du silicium par plasma de chlore). Nous avons recensé trois mécanismes par lesquelles la nature chimique des parois du réacteur a un impact (plus ou moins direct) sur la composition du plasma :

- la recombinaison du chlore atomique en surface (qui libère plus ou moins de molécules de Cl_2 en phase gazeuse en fonction de la nature des parois) ;
- l'érosion / la gravure des parois du réacteur (qui consomme du chlore atomique ou de l'oxygène pour former des espèces CCl_x ou CO_x dans le cas de parois en carbone par exemple ; ou encore au contraire qui libère de l'oxygène en phase gazeuse dans le cas de parois de type SiOCl_x) ;
- le recyclage des espèces déposées sur les parois du réacteur (qui dépend donc de la quantité relative d'oxygène et d'espèces réactives arrivant sur les parois du réacteur).

Tous ces processus agissent en fait de façon couplée sur la physico-chimie du plasma. Par exemple, lors de la gravure de silicium par plasma de Cl_2 dans un réacteur avec des parois en carbone, la densité d'oxygène est très faible en phase gazeuse en raison de l'érosion des parois du réacteur (qui forme des espèces CO_x) et le recyclage des produits de gravure du silicium sur les parois est donc favorisé, de sorte qu'un plasma de Cl_2 peut contenir essentiellement des espèces SiCl_x . Il est également possible d'envisager que l'influence de la nature chimique des parois sur la composition du plasma soit indirecte : dans certains plasmas (et c'est probablement le cas des plasmas de BCl_3), la densité de Cl_2 en phase gazeuse pourrait être fixée par la probabilité de recombinaison de Cl sur les parois du réacteur, et la densité de Cl_2 contrôlerait ensuite la densité des autres espèces via des réactions d'échange en phase gazeuse ($\text{BCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl}$ par exemple).

Notons de plus que nous avons mis en évidence le fait que la partie du toit du réacteur située sous l'antenne RF joue un rôle particulièrement important dans la mesure où tous les processus chimiques sont exaltés à cet endroit en raison du bombardement ionique énergétique auquel il est soumis (à l'instar du substrat gravé par exemple). Par conséquent, il peut être nécessaire de considérer séparément cette partie des parois du réacteur afin de parvenir à comprendre la physico-chimie complexe des plasmas de gaz moléculaire.

Annexe A

Il s'agit d'un article intitulé « *Absorption spectroscopy in BCl₃ inductively coupled plasma : determination of density, rotational, translational and vibrational temperatures of BCl molecule* », dont je suis co-auteur, qui a été publié dans la revue Journal of Physics D : Applied Physics.

Absorption spectroscopy in BCl₃ inductively coupled plasmas: determination of density, rotational, translational and vibrational temperatures of BCl molecule

R Ramos^{1,2}, G Cunge², M Touzeau² and N Sadeghi^{2,3}

¹ Freescale Semiconductor Inc., 38921 Crolles, France

² Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, CNRS, 38054 Grenoble, France

³ Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Joseph Fourier & CNRS, 38402 St Martin d'Hères, France

Received 22 February 2008, in final form 4 April 2008

Published 9 May 2008

Online at stacks.iop.org/JPhysD/41/115205

Abstract

Broadband absorption spectroscopy experiments have been carried out in low pressure (<120 mTorr) inductive plasmas of pure BCl₃ to study the A ¹Π-X ¹Σ⁺ system of BCl radicals formed in these discharges. We have detailed the simulation code of the absorption spectrum of the transition, which is essential for the correct analysis of the recorded absorption profiles when the absorbing medium is optically thick. A comparison between recorded and simulated spectra provides the absolute line-averaged density of BCl molecules, together with population distributions in rotational and vibrational levels of the BCl (X ¹Σ⁺) ground state. In pure BCl₃ plasmas, the BCl density increases with the discharge power and pressure from 4 × 10¹⁷ m⁻³ to 2 × 10¹⁹ m⁻³ at the maximum, its mole fractions staying always lower than 5%. Rotational and vibrational distributions are found to be close to Boltzmann distributions, with vibrational temperatures ranging from 700 to 2000 K, while rotational temperatures vary between 550 and 1800 K. Using the diode laser absorption technique, the translational gas temperature was also measured from the Doppler width of the 811.5 nm line absorbed by Ar*(³P₂) metastable atoms, with argon added as a trace gas to BCl₃. Our results show that in low pressure conditions (<50 mTorr), vibrational and rotational temperatures of BCl in both excited A ¹Π and ground X ¹Σ⁺ states are not in equilibrium with the gas temperature. It is concluded that rotationally and vibrationally hot BCl radicals are produced mainly by dissociative excitation in the gas phase of heavier BCl₂ and BCl₃ radicals and that they are rapidly lost by diffusion and sticking, with a high probability, on the reactor walls. All these characteristics suggest a very high reactivity of BCl radicals on the surfaces exposed to the plasma.

1. Introduction

Boron trichloride (BCl₃) plasmas, and mixtures with other gases (Ar, Cl₂, N₂, etc), have long been used in a number of microelectronics applications such as Al interconnect definition [1] or III-V [2] and II-VI [3] compound materials

processing. As a matter of fact, BCl₃ is known to be particularly efficient for etching metallic oxides (e.g. Al₂O₃ [4], ZnO [5] or perovskite oxide [6]). Therefore, BCl₃-containing plasmas have recently attracted considerable interest for the selective etching of high-*k* dielectric materials such as HfO₂ [7, 8] or ZrO₂ [9]. Yet, etching reactions and

mechanisms in BCl_3 -based plasmas remain poorly understood. In particular, the etchant species, as well as the precursor radicals responsible for the deposition of a BCl_x polymer on reactor walls [10] and on the etch-stop layers [8], are not accurately identified. Several numerical models have been proposed to improve the fundamental understanding of BCl_3 discharges [11–13] but they considerably lack experimental validation. However, these studies have already underlined the role of surface reactions in plasma physical chemistry, which is observed experimentally [14]. Radicals and ions in plasmas are produced and lost by a number of elementary processes and the measurement of their densities and temperatures is a necessary step to a better understanding (and modelling) of the basic chemistry of BCl_3 plasmas. Mass spectrometry and laser spectroscopy techniques have been used to yield relative densities of both positive and negative ions in BCl_3 -containing discharges [15–18]. Laser-induced fluorescence (LIF) has been used to measure the relative densities of BCl [14, 19] and Cl (two-photon LIF) [20] radicals. However, to our knowledge, *absolute* densities of BCl_3 fragments in BCl_3 -based plasmas have never been published (nor their vibrational and rotational distributions). In this work, we have used broadband absorption spectroscopy (BBAS) to monitor the absolute density of BCl molecules in radio-frequency (RF) inductive BCl_3 plasmas, using the $\text{BCl } A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ absorption spectrum. Furthermore, the BCl radical vibrational and rotational distribution in the $X^1\Sigma^+$ electronic ground state level is obtained by the fitting of the experimental spectra with the calculated ones, which allows estimating rotational and vibrational temperatures. In order to get a complete picture of the kinetics of this radical and discuss its production and loss mechanisms, we have also used diode laser (DL) absorption spectroscopy to measure the gas temperature, that is to say its translational energy. To do that, argon is added as a trace gas to the discharge and the gas temperature is extracted from the Doppler width of the 811.5 nm line absorbed by $\text{Ar}^*(^3P_2)$ metastable atoms [21]. We will show that in low pressure (<50 mTorr) high density plasma conditions rotational temperatures of BCl molecules in the ground and excited states are not in equilibrium with their translational temperature. Such information may be of importance since the gas temperature is often inferred from rotational temperature measurements in plasma [22], and generally by optical emission spectroscopy [23, 24]. Comparisons between rotational and gas temperatures have already been reported in the literature (the authors concluding to either agreement [25] or disagreement [26] depending on the probed specie/transition), but not in the case of inductive discharges.

This paper is organized as follows: the experimental setup, the broadband absorption technique for BCl detection and the laser absorption technique for the gas temperature measurement are described in section 2. The spectroscopy of the $\text{BCl } A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ system is given in detail in section 3. Experimental results are presented in section 4 and finally discussed in section 5. We show that BCl radicals are expected to be highly reactive since they are created in vibrationally and rotationally excited states (by the dissociation of BCl_2 and

BCl_3) and that they are rapidly lost on the surfaces exposed to the plasma.

2. Experimental setup

Experiments are carried out in an inductively coupled industrial plasma source (DPS from Applied Materials, described in detail elsewhere [27]) accepting 200 mm diameter wafers. In all the experiments described below, the wafer temperature is kept at 50 °C by helium backside cooling (monopolar electrostatic chuck), while the Al_2O_3 walls of the reactor are kept at 80 °C, and the ceramic (Al_2O_3) dome (around which the three-dimensional antenna is wrapped) is kept at 60 °C. BCl_3 gas is introduced in the reactor at a flow rate of 100 sccm (sccm denotes cubic centimetre per minute at STP) and absorption spectra are recorded for different plasma pressure (2–120 mTorr) and source power (100–1500 W) conditions, with an SiO_2 wafer and no bias power on the chuck. The plasma formed has a cylindrical shape whose dimensions are around 35 cm diameter and 25 cm high. Since BCl_3 -based plasmas form BCl_x polymers on the reactor walls [10], the BCl density drifts for several seconds when a BCl_3 plasma is struck in a clean reactor. Therefore, each measurement has been carried out after running the plasma for about 40 s to ensure that the chamber walls reached a steady state condition. Also, after each experiment, the reactor walls are cleaned by a 20 s long SF_6/Cl_2 plasma [10], allowing excellent reproducibility of experimental results.

2.1. BCl detection

For the detection of BCl molecules by BBAS on the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ system at around 272 nm, a 150 W UV-enhanced Xe arc lamp (Oriel Instruments) equipped with a collimating lens serves as a continuum source. The 1 cm diameter beam crosses the reactor along its diameter through two sapphire windows approximately 10 cm above the electrostatic chuck (i.e. in the middle of the plasma). The windows are located at the end of high aspect ratio (5 cm long, 1 cm inner diameter) anodized aluminium tubes to prevent BCl_x polymer deposition on their surfaces. The light transmitted through the reactor is focused by a 25 mm focal length lens into a bundle of UV-grade optical fibres to be transported to the entrance slit of a 50 cm focal length monochromator (Acton 500i) equipped with a 2400 grooves mm^{-1} holographic grating. The dispersed light is detected using a 1024-channel photodiode array (Oriel Instaspec II PDA). The wavelength scale is precisely calibrated in the 266–279 nm range with the emission spectrum of a hollow cathode iron lamp. The spectral resolution of this system with a 30 μm entrance slit has been estimated to be about 0.04 nm full width at half maximum (FWHM) from the width of the 271.9 nm Fe line.

Absorption spectra are recorded by combining four signal acquisitions [28, 29]:

- $P(\lambda)$, plasma emission without lamp;
- $L_P(\lambda)$, plasma and lamp on;
- $L_0(\lambda)$, lamp without plasma;
- $B(\lambda)$, background, plasma and lamp off.

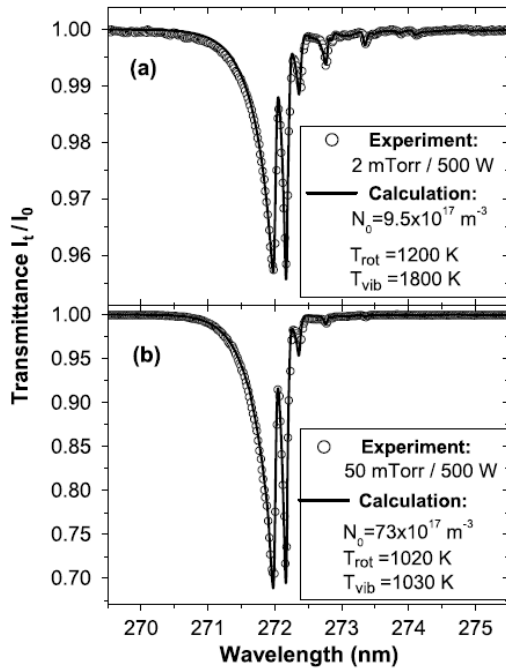


Figure 1. Measured and calculated transmission spectra of BCl radicals in a pure BCl₃ plasma with 500 W RF power at 2 mTorr (a) and 50 mTorr (b). The spectral resolution is 0.04 nm.

In order to minimize the noise due to the fluctuation of both the lamp intensity and its spectral distribution, which are the biggest source of uncertainty in BBAS [28–30], we let the lamp stabilize for 1 h before recording the spectra and carrying out the four acquisition steps as fast as possible. These four steps are executed in the above-cited order, so that the $L_P(\lambda) + L_0(\lambda)$ sequence is typically recorded in less than 25 s. By doing so, we expect a low uncertainty due to baseline fluctuations in the measurements. The transmission spectra are then calculated from

$$\frac{I_t(\lambda)}{I_0} = \frac{L_P(\lambda) - P(\lambda)}{L_0(\lambda) - B(\lambda)}. \quad (1)$$

Figure 1 shows that with this acquisition time (an overall one minute experiment) the signal-to-noise ratio of the absorption spectrum is very high. One striking feature of these spectra is the strong absorbance at the 272 nm molecular band head (30% in figure 1(b)). Furthermore, absorbances exceeding 50% have been observed at higher pressures. In addition, the real absorbance of single rotational lines in this spectrum is expected to be much higher than that measured, since the spectral resolution of our spectrometer is greater than the Doppler-broadened width of the rotational lines [29]. This suggests that at rotational line positions, the absorbing medium is *not* optically thin and that a rigorous calculation of absorption spectra, developed in section 3, is required to avoid misinterpretation of experimental results.

Absorption spectroscopy yields information on the $X^1\Sigma^+$ ground state of BCl. We have also exploited the plasma

emission spectrum (i.e. $P(\lambda) - B(\lambda)$) to estimate vibrational and rotational distributions in the excited $A^1\Pi$ state of BCl.

2.2. Gas temperature measurement

To measure the translational temperature T_{tr} of BCl radicals in the BCl₃ plasma (i.e. the gas temperature), 8% of argon (in volume) was added to the BCl₃ feed stock gas and the gas temperature was deduced from the Doppler profile of the 811.53 nm argon line ($2p9 \leftarrow 1s5$ in Paschen notation) absorbed by Ar*(³P₂) metastable atoms [21]. A single-mode tuneable DL (Toptica DL 100) was used for these measurements.

For most etching processes inductively coupled plasmas (ICPs) operate at a relatively low pressure (about 5–10 mTorr) and medium RF power (a few hundred watts). Under these typical conditions one can expect an electron density of the order of 10^{17} m^{-3} and an electron temperature T_e of about 3 eV [31, 32]. Under these conditions, argon metastable atoms are mainly produced by electron impact excitation of ground state atoms, a process which does not change their velocity distribution. These metastable atoms also undergo metastability exchange collisions with ground state atoms, for which the cross section is about 10^{-18} m^2 [21]. During this reaction, whose rate is about 10^4 s^{-1} at 15 mTorr total pressure, the density of Ar*(³P₂) atoms remains unchanged but their velocity distribution function (vdf) approaches that of the ground state atoms because an atom initially in the ground state is transferred to the metastable state. The main loss mechanisms of metastable argon atoms are quenching by collisions with electrons and neutral molecules and radicals (losses by diffusion to the reactor walls, quenching by argon and self-quenching are negligible [33]). The total electron impact quenching rate coefficient of Ar*(³P₂) metastable atoms (including transfer to the adjacent 4s states, excitation to the higher 4p states and ionization) was reported [34] to be $2 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ for $T_e > 0.3 \text{ eV}$, which corresponds to a mean reaction rate of 10^4 s^{-1} . The rate coefficient for Ar* quenching by the BCl₃ molecule has been evaluated [33] to be $10^{-15} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Hence, under the gas pressure conditions used in this work, the reaction rate ranges between 2×10^4 and $130 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Therefore, the lifetime of Ar*(³P₂) atoms in BCl₃ inductive discharges is quite short ($\sim 30 \mu\text{s}$ at 2 mTorr and $1 \mu\text{s}$ at 100 mTorr), and since during that time they cannot be heated or cooled by a particular process, we can therefore consider that their vdf is the same as that of ground state Ar atoms, which are in thermal equilibrium with the other heavy particles in the plasma. The temperature deduced from our measurements thus provides the gas temperature T_g . Moreover, it has been shown that the addition of Ar gas to the BCl₃ plasma does not modify the properties of the plasma [14]. We thus expect that the gas temperature measured with 8% of Ar in the plasma is close to the gas temperature of the pure BCl₃ plasma. However, in BCl₃ gas the technique is limited to ‘low’ pressure conditions because above 15 mTorr the quenching of Ar*(³P₂) atoms by BCl₃ becomes so important that their density drops below the detection limit of our system.

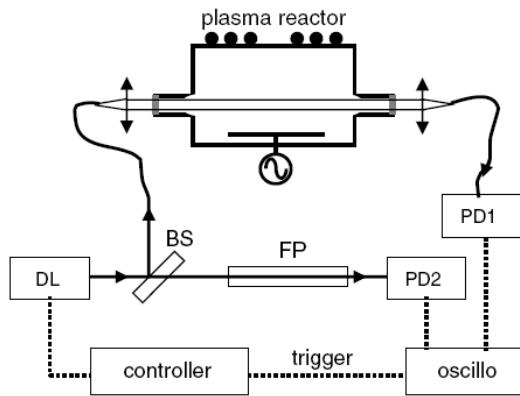


Figure 2. Experimental setup for the gas temperature measurement. The wavelength of the DL is scanned around the 811.5 nm line absorbed by Ar* metastable atoms. The laser beam is separated into two parts by a BS. The diagnostic beam is injected into an optical fibre and collimated to pass through the plasma reactor, while the second beam passes through an FP. Beam intensities are measured by photodiodes (PD).

Figure 2 shows a schematic of the experimental setup. The DL was tuned around the 811.53 nm argon line ($2p9 \leftarrow 1s5$). A 4% reflection from a beam splitter (BS) is injected into an optical fibre and the divergent beam exiting from it is collimated by an appropriate lens to produce a 1 cm diameter parallel beam which crosses the DPS reactor through the same optical ports as for BBAS experiments. The laser power inside the reactor is estimated to be about $1 \mu\text{W mm}^{-2}$ and hence the power saturation phenomenon can be disregarded [35]. The light transmitted through the plasma is focused into a bundle of optical fibres which brings it to a photodiode (PD1). The main laser beam is passed through a 20 cm confocal Fabry–Pérot interferometer (FP) and detected by photodiode PD2. The laser wavelength is scanned at 40 Hz around the absorption wavelength and signals from PD1 and PD2 are simultaneously acquired and averaged by a numerical oscilloscope. The absorption profile is obtained via the same four-step procedure (equation (1)) described in the previous section after precise frequency calibration thanks to the FP peaks with the 375 MHz free spectral range. Since the spectral width of the DL (a few megahertz) is much smaller than the Doppler width $\Delta\nu_D$ of the absorption line (about 1 GHz), the gas temperature is directly deduced from the FWHM of the absorption profile $\ln(I_t/I_0)$ using relation (2) [35]:

$$\Delta\nu_D = \frac{2 \cdot \nu}{c} \sqrt{\frac{RT_g}{M}} \cdot 2 \cdot \ln 2, \quad (2)$$

where ν is the line frequency, M the atomic mass, R the molar gas constant and c the speed of light in vacuum. We have evaluated the uncertainty in the gas temperature measurement to about 20 K.

3. Spectroscopy of BCl $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$

3.1. Absorption spectra

The Beer–Lambert law relates the transmitted intensity $I_t(\lambda)$ of the light beam to its initial intensity $I_0(\lambda)$ by

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left(- \int_{\text{optical path}} \alpha(\lambda, r) dr \right), \quad (3)$$

where α is the wavelength dependent overall absorption coefficient (m^{-1}) of the monitored transition and r is the position along the probe beam. The absorption technique can solely provide the line of sight averaged signal and an equivalent beam path length through the plasma, ℓ , assumed equal to the reactor diameter (i.e. $\ell = 35$ cm), is introduced. Equation (3) can then be written

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\langle\alpha(\lambda)\rangle \cdot \ell), \quad (4)$$

where $\langle\alpha(\lambda)\rangle$ is the line-averaged absorption coefficient. For the molecular absorption spectra of interest in this work, α is the sum of individual transitions between levels $v''J''$ of the electronic ground state $X^1\Sigma^+$, denoted as e'' , and levels $v'J'$ of the excited electronic state $A^1\Pi$, denoted as e' , where v and J are, respectively, vibrational and rotational quantum numbers. α is thus given by

$$\alpha = \sum_{\text{possible transitions}} \alpha_{e''v''J''}^{e'v'J'} \quad (5)$$

with $\alpha_{e''v''J''}^{e'v'J'}$ the absorption coefficient of each individual line.

The band system of BCl at around 272 nm is composed exclusively of the $\Delta v = 0$ vibrational sequence of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition [36]. The closest band systems are the $\Delta v = +1$ sequence at around 265–268 nm and the $\Delta v = -1$ sequence at around 278–280 nm [37]. Spectra recorded in figure 3 show that the $\Delta v = \pm 1$ vibrational sequences do not overlap with the $\Delta v = 0$ sequence analysed in this work. The BCl ($A-X$) spectrum follows the electric dipole selection rules of all $^1\Pi-^1\Sigma^+$ transitions [38]. In the upper $A^1\Pi$ state, the lowest rotational quantum number is $J' = 1$, and due to the coupling between the electronic orbital angular momentum and the rotation of the molecule, each rotational level is degenerate, giving rise to the Λ doubling [38]. However, for $v' \leq 8$ their splitting remains small and can be neglected for the calculation of the transition frequencies [37]. As expected for a $^1\Pi-^1\Sigma^+$ transition, three branches P, Q and R, corresponding to $\Delta J = -1, 0$ and $+1$, must be considered. Both boron and chlorine have two stable isotopes (^{10}B , ^{11}B , ^{35}Cl and ^{37}Cl) and the BCl molecule thus has four isotopes which should also be accounted for in the summation of equation (5).

The absorption coefficient for a single line (atomic line or single rotational line) is given by [35]:

$$\alpha_{e''v''J''}^{e'v'J'} = N_{e''v''J''} \cdot \frac{h\nu_{e'v'J'}^{e'v'J'}}{c} \cdot B_{e''v''J''}^{e'v'J'} \cdot \phi, \quad (6)$$

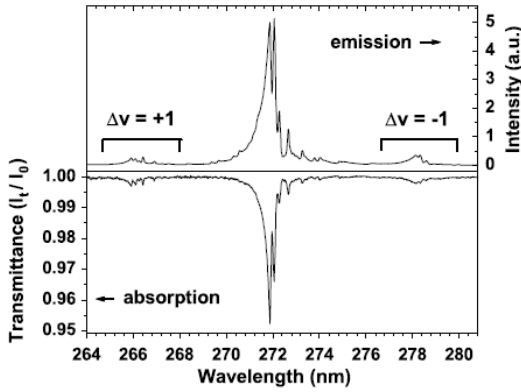


Figure 3. BCl A $^1\Pi$ -X $^1\Sigma^+$ absorption and emission spectra recorded in a 3 mTorr BCl₃ plasma at 1500 W RF power with 0.04 nm resolution.

Table 1. Spectroscopic constants (cm⁻¹) for $^1\Sigma$ and $^1\Pi$ electronic levels of isotope $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}$ and relations to calculate the constants of other isotopes. ρ^2 is the ratio of the reduced mass of $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}$ and the reduced mass of another isotope.

	$^1\Sigma^+$	$^1\Pi$	Isotopic relations ^a
T_e^b	0	367 50.92	T_e
ω_e^b	839.12	849.04	$\rho\omega_e$
$\omega_e x_e^b$	5.11	11.37	$\rho^2\omega_e x_e$
$\omega_e y_e^b$	—	-0.1	$\rho^3\omega_e y_e$
$\omega_e z_e^b$	—	-0.0271	$\rho^4\omega_e z_e$
B_e^c	0.6844	0.7052	$\rho^2 B_e$
α_e^c	0.006 77	0.007 03	$\rho^3\alpha_e$
γ_e^c	0.000 029	-0.000 71	$\rho^4\gamma_e$
D_e^c	1.919×10^{-6}	2.266×10^{-6}	$\rho^4 D_e$
β_e^c	—	0.1715×10^{-6}	$\rho^5\beta_e$
δ_e^c	—	0.0533×10^{-6}	$\rho^6\delta_e$

^a From [38].

^b From [36].

^c From fits of the data of [37].

where $N_{e''v''J''}$ is the density of population (m⁻³) in the lower state of the transition (for electronic transitions, population in the upper state can be neglected), $B_{e''v''J''}$ is the absorption Einstein coefficient of the line (m³ J⁻¹ s⁻²), $\nu_{e''v''J''}$ is the frequency of the transition (Hz) and ϕ is the normalized line profile, ($\int \phi(\nu) d\nu = 1$, unit of ϕ is s).

These four terms are given in detail in the following paragraphs (h being the Planck constant).

3.1.1. Line frequency. Line frequencies $\nu_{e''v''J''}$ of different rotational lines of the A $^1\Pi$ -X $^1\Sigma^+$ band system of BCl are calculated from the energy difference ΔE between the upper and the lower levels of the transition ($\nu(\text{Hz}) = 100 \cdot c \cdot \Delta E(\text{cm}^{-1})$ with c in m s⁻¹). In both the A and X states, the total energy E is given by the sum of an electronic term T_e , a vibrational term $G(v)$ and a rotational term $F(J)$. Each term is calculated from the spectroscopic constants listed in table 1 for the most abundant isotope

$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}$ by [38]

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \omega_e z_e(v + 1/2)^4 + \dots, \quad (7)$$

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots, \quad (8)$$

with

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \gamma_e(v + 1/2)^2 + \dots, \quad (9)$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v + 1/2) + \delta_e(v + 1/2)^2 + \dots. \quad (10)$$

For the other three isotopes, T_e remains unchanged and their spectroscopic constants can be deduced from those of $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}$ using the factor ρ (the square root of the ratio of their reduced masses) [38] as summarized in table 1. Values of ρ are thus 1.0373, 1.0311 and 0.9935 for $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}$, $^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}$ and $^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}$ isotopes, respectively.

3.1.2. Density of population. Calculation of the absorption coefficient (equation (6)) involves the density of population $N_{e''v''J''}$ in different ro-vibrational levels of the lower state of the transition. A density N_0 of BCl molecules in the ground state is first shared among the various isotopes according to their relative natural abundance (i.e. $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}$: 60.7%, $^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}$: 19.4%, $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}$: 15.1% and $^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}$: 4.8%) and then among vibrational and rotational levels. The distribution among vibrational levels is often assumed to follow a Boltzmann distribution (with a characteristic vibrational temperature T_{vib}) even if collisional transfers between vibrational levels are very inefficient, particularly at low pressure. Hence, we rather choose to consider the vibrational distribution as a parameter and to determine it for each spectrum. In contrast, the rotational distribution in each vibrational level generally follows the Boltzmann distribution and a rotational temperature T_{rot} can be defined (it is assumed identical for all vibrational bands). Generally, due to efficient collision induced rotation-translation energy transfers, T_{rot} is close to the gas temperature T_g . So let $N_{v''}$ be the population density in the vibrational level v'' ; the density distribution of its J'' levels, $N_{v''J''}$, is given by

$$N_{v''J''} = N_{v''} \frac{(2J'' + 1) \cdot \exp\left(-\frac{F_{v''}(J'')}{kT_{\text{rot}}}\right)}{Q_{\text{rot}}}, \quad (11)$$

where Q_{rot} is the rotational partition function defined by $Q_{\text{rot}} = \sum_{J''} (2J'' + 1) \cdot \exp(-F_{v''}(J'')/kT_{\text{rot}})$. For an asymmetric diatomic molecule, $Q_{\text{rot}} \cong kT_{\text{rot}}/hcB_e''$ (where k is the Boltzmann constant) [38].

3.1.3. Transition probability. By analogy to atomic transition, the Einstein B coefficient to be used in equation (6) can be written as [35, 39]

$$B_{e''v''J''} = \frac{g_e'}{g_e''} \frac{c^3}{8\pi h} \frac{1}{(\nu_{e''v''J''})^3} \frac{S_{J',J''}}{2J'' + 1} A_{e''v''} \quad (12)$$

with g_e the electronic degeneracy (spin multiplicity and lambda doubling), obtained by $g_e = (2 - \delta_{0,\Lambda})(2S + 1)$, where δ is

the Kronecker symbol. For the BCl molecule, we therefore obtain $g'_e/g''_e = 2/1$. $A_{e''v''}^{e'v'}$ is the Einstein A coefficient from the vibrational level $e'v'$ to the $e''v''$ level (irrespective of the simultaneous rotational transitions), and $S_{J'J''}/2J'' + 1$ is the *normalized* rotational line intensity factor, where $S_{J'J''}$ is the Hönl–London factor. Values of $S_{J'J''}$ for P, Q and R lines of a ${}^1\Pi-{}^1\Sigma$ transition are $(J'' - 1)/2$, $(2J'' + 1)/2$ and $(J'' + 2)/2$, respectively [40].

According to the Franck–Condon principle, the vibrational Einstein A coefficient $A_{e''v''}^{e'v'}$ is related to the electronic Einstein A coefficient between states $A {}^1\Pi$ and $X {}^1\Sigma$, $A_{e''}^{e'}$, as follows [35]:

$$A_{e''v''}^{e'v'} = A_{e''}^{e'} \cdot \frac{v_{v',v''}^3 \cdot q_{v'v''}}{\sum_{v''} v_{v',v''}^3 \cdot q_{v'v''}}, \quad (13)$$

where $q_{v'v''}$ is the Franck–Condon factor of the $A {}^1\Pi-X {}^1\Sigma^+$ system of BCl, which has not yet been published. However, as evidenced from very small differences between ω_e and B_e values of the upper and the lower states of the transition, 1% and 3%, respectively (see table 1), the potential curves of these two states must be very similar and they have their minima for almost the same internuclear separation [36]. This implies that vertical transitions, with $\Delta v = 0$, must be the dominant ones. This is in good agreement with the few values of oscillator strength reported by Hesser [41] and with our experimental observations. Indeed, it can be noticed in figure 3, which shows absorption and emission spectra of BCl ($A-X$), that the intensity of the $\Delta v = 0$ sequence is more than a factor of 10 stronger than the intensity of the $\Delta v = \pm 1$ sequences. The ratio between the area of the $\Delta v = 0$ sequence and the overall area of the three sequences is actually close to 0.9 in both absorption and emission spectra. We therefore assume that the Franck–Condon value for $\Delta v = 0$ bands is $q_{v'v''} = 0.9 \pm 0.1$. Also, we neglect the wavelength dependence of equation (13) and assume that $A_{e''v''}^{e'v'}$ coefficients are directly proportional to $q_{v'v''}$.

Finally, the electronic Einstein coefficient $A_{e''}^{e'}$ can be deduced from the radiative lifetime τ' of the excited state ($A_{e''}^{e'} = 1/\tau'$), provided that the $A {}^1\Pi-X {}^1\Sigma^+$ transition is by far the most dominant emission from the $A {}^1\Pi$ state [28]. In the present case, the only other excited state below $A {}^1\Pi$ is the $a {}^3\Pi$ state but the $A {}^1\Pi-a {}^3\Pi$ transition is spin forbidden and to our knowledge has never been observed. Therefore, we can assume that the $A_{e''}^{e'} = 1/\tau'$ assumption holds. Using the LIF technique, Mandich *et al* [42] measured a radiative lifetime of 18.8 ± 0.4 ns for the $A {}^1\Pi$, $v' = 0$ level, in good agreement with the 19.1 ± 2 ns decay time of the unresolved 0–0, 1–1 and 2–2 band emission intensity measured by Hesser with the phase shift technique [41].

Finally, combining equations (12) and (13) and the above assumptions, the absorption Einstein coefficients of single rotational lines of the studied $\Delta v = 0$ sequence are given by

$$B_{e'v'J'}^{e''v''J''} = \frac{c^3}{4\pi h \tau'} \frac{q_{v'v''}}{(v_{e'v'J'}^{e''v''J''})^3} \frac{S_{J'J''}}{2J'' + 1} \quad (14)$$

with $\tau' = 19.1 \pm 2$ ns, $q_{v'v''} = 0.9 \pm 0.1$ and $S_{J'J''} = (J'' - 1)/2$, $(2J'' + 1)/2$ and $(J'' + 2)/2$ for P, Q and R lines, respectively.

3.1.4. Line profile. In low pressure conditions, the Doppler broadening usually dominates and the normalized line profile ϕ has a Gaussian shape [35]:

$$\phi(\nu) = \frac{2\sqrt{\ln 2/\pi}}{\Delta\nu_D} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_{e'v'J'}^{e''v''J''}}{\Delta\nu_D}\right)^2\right), \quad (15)$$

where $\Delta\nu_D$, the Doppler width (FWHM) in s^{-1} , is given in equation (2). It should be pointed out that experimental spectra result from the convolution of the absorption spectra with the apparatus function [29], which in the present case is about 50 times larger than $\Delta\nu_D$ (0.8 pm at 800 K). Therefore, the shape of the recorded spectra is weakly sensitive to T_g values and we have used the rotational temperature T_{rot} in the calculation of line widths by equation (2). We have checked that the error introduced by this approximation is negligible.

3.2. Comparison with measurement

A computer program based on the calculation developed in the preceding paragraphs has been written under MATLABTM to simulate BCl $A {}^1\Pi-X {}^1\Sigma^+$, $\Delta v = 0$ absorption spectra, I_t/I_0 , with three adjustable parameters: the total density N_0 of BCl in the ground state, the rotational temperature T_{rot} and the vibrational distribution. To convert the calculated transition frequencies to wavelengths in air, the relation $\lambda_{air} = c/n\nu$ is used and n , the refraction index of air, is computed using the Edlen formula [43]. The simulated spectrum is then convoluted with the apparatus function [29] before being compared with the experimental spectra (equation (1)). The assumed apparatus function is a normalized Gaussian, similar to equation (15), with a FWHM of 0.04 nm (see section 2).

Finally, a two step non-linear least squares curve fitting procedure is performed to optimize the parameters N_0 , T_{rot} and the vibrational distribution to fit the simulated spectrum to the experimental one, by minimizing the goodness-of-fit (GOF) value (defined as the sum over the wavelength domain of the square of the residual of the fit). In a first step, the vibrational distribution in $X {}^1\Sigma^+$ is assumed to follow a Boltzmann distribution at T_{vib} and a non-linear least squares curve fitting is done with only three parameters (N_0 , T_{rot} and T_{vib}). In a second step, the distribution of population in the first nine vibrational levels is allowed to vary on top of N_0 and T_{rot} . In figure 1 are shown the recorded spectra for two different experimental conditions and best fit simulations to them (assuming Boltzmann-like vibrational distribution). The agreement is very good and attests to the high degree of confidence in the quantitative information relative to N_0 , T_{rot} and the vibrational distribution deduced from the fit. To estimate the error bars on these results, we have first measured the noise level of the unabsorbed baseline obtained with our arc lamp and calculated the corresponding $GOF_{baseline}$ value (deviation from an ideal, straight, baseline). Then we have assumed that a variation in N_0 , T_{rot} or T_{vib} is detectable only if it induces a change in the GOF value greater than 10 times the $GOF_{baseline}$. This criterion roughly yields uncertainties of the order of 50 K on T_{rot} and 100 K on T_{vib} . For N_0 , the fit uncertainty is about 5–10%, resulting in a total uncertainty in

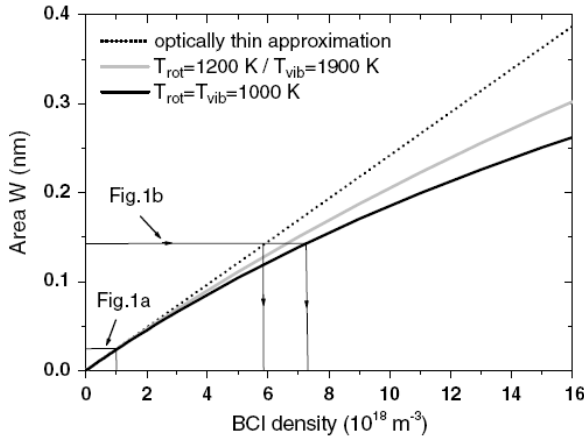


Figure 4. Area W under BCI $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$; $\Delta v = 0$ absorption bands as a function of the BCI ground state density calculated for two different rotational and vibrational population distributions (solid lines) and by assuming that the absorbing medium is optically thin (dotted line). More details in the text.

the absolute BCI density of about 30% by taking into account uncertainties in the lifetime of the excited state and in Franck–Condon factors. The detection limit of our experimental setup is estimated to be $5 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ (corresponding to 0.1% fractional absorption at the 272 nm peak of the band head).

By using the simulation program, we have also calculated the integrated absorption cross section $\int \sigma(\lambda) d\lambda$ of the $\Delta v = 0$ vibrational sequence of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition. This quantity is very useful in absorption spectroscopy when the absorbing medium is optically thin because in this case the area W under the absorption band does not depend on the shape of the absorption cross section. The absolute concentration of absorbers N_0 can thus be determined via the *integrated* absorption cross section defined in relation (16):

$$\begin{aligned} W &= \int \left(1 - \frac{I_t}{I_0}(\lambda)\right) d\lambda \approx \int \alpha(\lambda) \cdot \ell d\lambda \\ &= N_0 \cdot \ell \cdot \int \sigma(\lambda) d\lambda. \end{aligned} \quad (16)$$

Our calculation yields $\int \sigma(\lambda) d\lambda \approx (6.8 \pm 1.4) \times 10^{-29} \text{ m}^3$ for the $\Delta v = 0$ sequence of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition of BCI. The uncertainty has been evaluated from the uncertainties in the lifetime of the excited state and the Franck–Condon factors. This result is in excellent agreement with the approximate formula proposed by Booth *et al* [28], where an average wavelength of the electronic transition, λ_0 , is introduced ($\lambda_0 = 272 \text{ nm}$ in our case):

$$\int \sigma(\lambda) d\lambda \approx \frac{g'_e}{g''_e} \frac{\lambda_0^4}{8\pi\tau'} \frac{q_{v''v'}}{c}. \quad (17)$$

We have established that the hypothesis of an optically thin medium (equation (16)) is valid (i.e. deviation from a rigorous calculation is less than 10% on W) for W values of up to 0.08 nm in the typical temperature range expected in glow discharges (i.e. for BCI densities $< 3.6 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ in our reactor). Figure 4 illustrates the importance of considering

the optical thickness of the studied absorbing medium. It shows the area W under BCI $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$; $\Delta v = 0$ absorption bands as a function of the total ground state BCI density when the *integrated* absorption cross section or the exact calculated absorption cross section is used. Since the latter $W(N)$ curve depends on rotational and vibrational distributions, we have plotted it only for the two cases corresponding to the spectra displayed in figure 1. At 2 mTorr and 500 W RF power (figure 1(a)), the measured surface is $W \cong 0.025 \text{ nm}$ and thus the plasma is optically thin and a BCI density of about 10^{18} m^{-3} is deduced by both techniques. In contrast, at 50 mTorr and 500 W RF power (figure 1(b)), the measured 0.14 nm surface would provide a density of $5.9 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ if the integrated absorption cross section is used, whereas the true density, calculated using the spectra simulation procedure, is $7.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$. A 25% underestimation of the density is thus introduced if the optical thickness of the plasma is ignored. The less the population is spread on the vibrational and rotational levels (low T_{vib} , T_{rot}), the larger is the error introduced. Under our conditions, for which W values up to 0.3 nm have been observed, the error in the BCI density determination by assuming an optically thin medium can reach a factor of 2.

3.3. Emission spectra

Optical emission spectroscopy provides information on species in their excited state, but it cannot be quantitative unless sophisticated actinometry techniques are developed [44]. We have therefore analysed plasma-induced BCI $A^1\Pi$ state emission for the estimation of vibrational and rotational distributions only. The emission spectrum of BCI $A^1\Pi$; $\Delta v = 0$ is the sum of the contribution of every single rotational line, which is proportional to the population in the upper state and to its probability of emission ($A_{e^{v'v''}J''}^{e^{v'J'}}$) provided that the medium is optically thin. We have assumed Boltzmann distributions with two characteristic vibrational (T'_{vib}) and rotational (T'_{rot}) temperatures for the distribution among the vibrational and rotational levels in the excited state. Similarly to the case of absorption, calculated spectra are converted from vacuum wavelength to air wavelength and then convoluted with the apparatus function to compare with the measured emission spectra.

4. Results

4.1. BCI $X^1\Sigma$ ground state

4.1.1. Density. Figure 5 shows the evolution of the total ground state BCI density measured in a pure BCI₃ plasma as a function of the discharge parameters. Figure 5(a) shows that at constant RF power (800 W), the BCI density increases from 1.1×10^{18} to $14 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ when the pressure rises from 2 to 120 mTorr. The variation does not scale with pressure, which means that the BCI mole fraction in the gas phase decreases as the plasma pressure increases. This is attributed to the decrease in the electron temperature and density when the pressure increases [31]. Furthermore, when the pressure increases, the gas temperature increases (see section 4.1.3), which leads to a

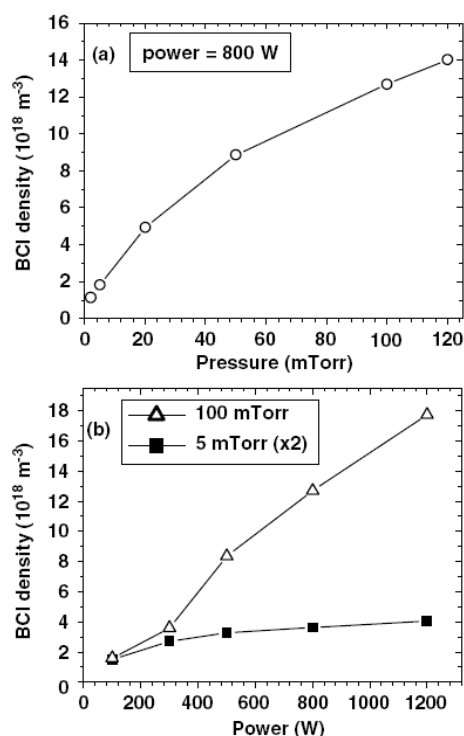


Figure 5. Absolute BCl number density measured in pure BCl₃ plasmas as a function of (a) the discharge's pressure (at 800 W source power) and (b) RF power at 5 and 100 mTorr gas pressure (BCl densities at 5 mTorr are doubled for clarity).

diminution of the gas density. However, given the variety of either surface or gas phase production and loss mechanisms of BCl radicals in a high density BCl₃ plasma [11–13], and the large uncertainty in their rate coefficients [11, 20], any attempt to model the BCl density dependence on the plasma parameters would be questionable. Nevertheless, a systematic measurement of the density of plasma-produced radicals would permit us to settle on sticking and recombination probabilities of BCl_x radicals on the reactor walls and to determine the importance of gas phase abstraction reactions (BCl + Cl₂ → BCl₂ + Cl, for instance). This will be the purpose of a forthcoming paper.

At constant pressure (5 and 100 mTorr in examples shown in figure 5(b)) the BCl density increases with discharge power, in agreement with previous experimental [14] and theoretical [12, 13] observations. At 5 mTorr the variation is sub-linear, but at 100 mTorr, the BCl density varies almost linearly with the discharge power, which is consistent with electron-driven production mechanisms (dissociation of BCl₂ and BCl₃).

4.1.2. Vibrational distribution. As seen in figures 1 and 3, the absorption spectra of BCl radicals exhibit quite a complicated structure, spread over a spectral region of several nanometres. The origin of this complexity is not only the presence of four BCl isotopes. Indeed, even if the isotopic shift grows with the vibrational quantum number, its maximum value for the

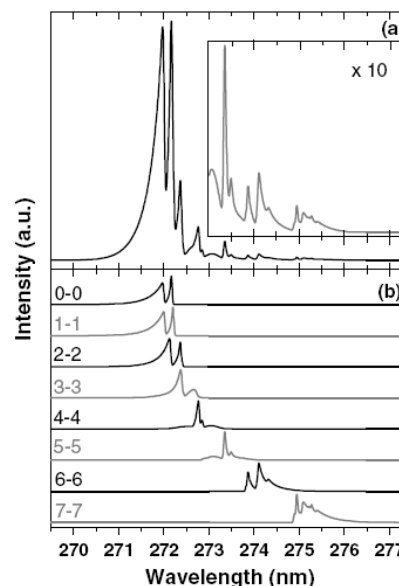


Figure 6. (a) Calculated absorption profile of the $\Delta v = 0$ sequence of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition of BCl assuming Boltzmann vibrational and rotational distributions (with $T_{\text{rot}} = 800$ K and $T_{\text{vib}} = 2500$ K). The insert shows a 10× zoom of the red tail. (b) Contributions of each vibrational level normalized at their maximum (each band is the sum of the P, Q and R branches of the four isotopes). All spectra are calculated with a resolution of 0.04 nm.

$v' = v'' = 8$ band is less than 0.5 nm. It arises mainly from the distribution of the BCl molecule density in vibrationally excited levels of the ground state and from the high rotational temperature observed, which indicates the spread of the population over a large number of rotational levels. Also, the very small difference in the vibrational constants of the upper $A^1\Pi$ and the lower $X^1\Sigma$ states of the transition ($\Delta\omega_e/\omega_e = 1.2\%$) leads to a vibrational congestion and the closeness of rotational constants ($\Delta B_e/B_e = 3\%$) generates two very close band heads. This spectral development is also observed in emission spectra (see figure 3) in which vibrational levels of the $A^1\Pi$ state up to $v' = 7$ have been populated [36, 37]. The fact that for different bands the heads are not all degraded in the same direction also complicates the vibrational analysis. Using the simulation program, we have plotted in figure 6 the contribution of different vibrational levels to the total spectrum. Figure 6(a) shows the overall absorption profile of the $\Delta v = 0$ sequence of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition of BCl calculated assuming Boltzmann distributions in vibrational and rotational levels, with $T_{\text{rot}} = 800$ K and $T_{\text{vib}} = 2500$ K. In figure 6(b), absorption spectra (normalized at their maxima) from each of the first eight v'' levels are plotted. Each plot corresponds to the sum over the four isotopic species of the three P, Q and R branches of the $\Delta v = 0$ band (for the same $T_{\text{rot}} = 800$ K). These plots serve as a guide for the assignment of different features of the recorded BCl spectra and for their detailed vibrational analysis. In particular, it has allowed us to establish unambiguously that in some of our plasma conditions (high source power and low pressure) up

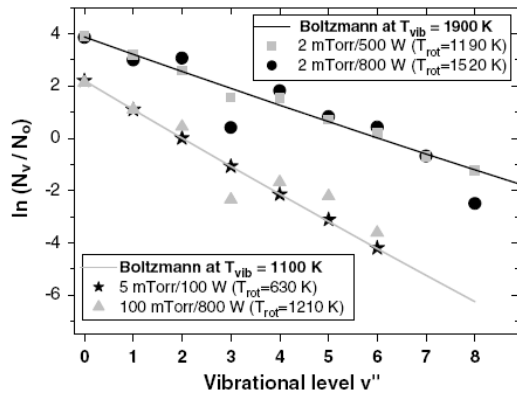


Figure 7. Vibrational distributions of BCl ($X^1\Sigma^+$) measured in a pure BCl₃ plasma under various pressure and power conditions. Solid curves show Boltzmann vibrational distributions for $T_{\text{vib}} = 1100$ K and 1900 K. The three plots captioned in the bottom legend have been shifted for clarity ($\ln[N_v/N_0(\%)] - 2$).

to a few per cent of the total BCl density is in the $v'' = 7$ vibrational level.

As presented in section 3, for the analysis of recorded absorption spectra, we have set the vibrational distribution in the $X^1\Sigma^+$ state as a parameter which has been determined by our fitting procedure for each studied condition. Figure 7 shows four vibrational distributions deduced from the fits in various plasma conditions. Even if uncertainties in the population of each vibrational level are difficult to evaluate, it is clear from figure 7 that vibrational distributions of BCl ($X^1\Sigma^+$) measured in BCl₃ plasmas follow very well Boltzmann distributions, with $T_{\text{vib}} = 1900$ K and 1100 K. In some cases, the $v'' = 3$ level seems under-populated. However, this is probably an artefact of the fitting procedure due to the fact that the two band heads of the $v'' = v' = 3$ transition overlap with band heads of $v'' = v' = 2$ and 4 transitions. Thus, in contrast to all the other transitions, the 3–3 transition does not create a specific feature in the absorption spectrum (see figure 6) and a lower population in $v'' = 3$ can be entirely compensated by higher populations in $v'' = 2$ and $v'' = 4$ levels. We can therefore conclude that, given the precision of our measurements, the distribution of the population among the vibrational levels of the BCl ground state follows the Boltzmann distribution. By considering the dispersion of our Boltzmann plots, we can evaluate the uncertainty in the vibrational temperatures to 100 K, as already stated in section 3. We also underline that these results clearly evidence that vibrational levels are populated up to $v = 7$.

4.1.3. Rotational, vibrational and translational temperatures.

The discharge power and pressure dependence of rotational and vibrational temperatures of the BCl ($X^1\Sigma^+$) molecule, deduced from BBAS experiments and the gas temperature, measured by laser absorption, in the BCl₃ plasma are reported in figures 8 and 9.

Figure 8(a) shows that in 5 mTorr plasmas T_g increases almost linearly from 660 ± 20 K to 850 ± 20 K when the RF power increases from 300 to 1200 W. Gas heating in

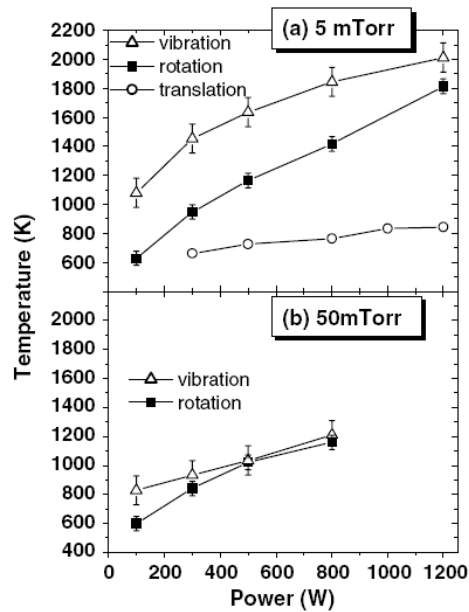


Figure 8. Vibrational, rotational and gas translational temperature measurements of BCl ($X^1\Sigma^+$) radicals in (a) 5 mTorr and (b) 50 mTorr BCl₃ plasmas as a function of the discharge's power. The uncertainty in gas temperature (± 20 K) is less than the size of the circles. Gas temperature measurements at 50 mTorr are not available (see text).

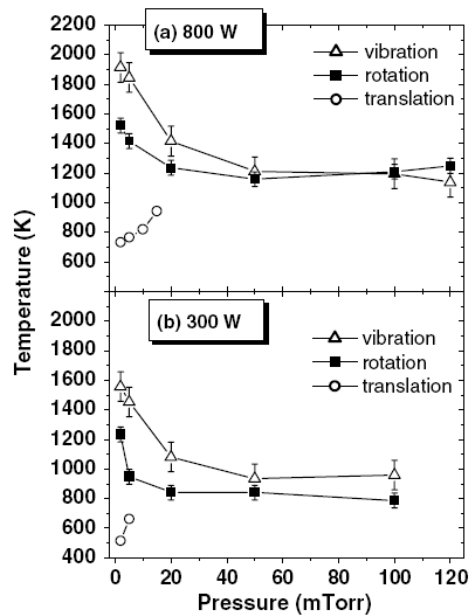


Figure 9. Pressure dependence of vibrational, rotational and gas translational temperatures of BCl ($X^1\Sigma^+$) radicals in the BCl₃ plasma sustained by (a) 800 W and (b) 300 W RF power. The uncertainty in the gas temperature (± 20 K) is less than the size of the circles.

glow discharges occurs only through charged particle–neutral collisions. In our plasmas with $n_e \cong 10^{17} \text{ m}^{-3}$ and $T_e \cong 3 \text{ eV}$, ion–neutral and elastic electron–neutral collisions have a minor contribution to the kinetic energy transfer to neutral particles

Table 2. T_g (± 20 K), T_{vib} (± 100 K) and T_{rot} (± 50 K) of the $A^1\Pi$ ‘excited’ and $X^1\Sigma^+$ ‘ground’ states of BCl at 5 mTorr; 300 and 800 W BCl₃ plasmas.

Temperature (K)	300 W	800 W
$T'_{\text{vib}}(A^1\Pi)$	1640	2100
$T_{\text{vib}}(X^1\Sigma^+)$	1450	1840
$T'_{\text{rot}}(A^1\Pi)$	1020	1660
$T_{\text{rot}}(X^1\Sigma^+)$	950	1420
T_g	660	770

and the main gas heating mechanism is due to the extra kinetic energy carried by neutral particles resulting from electron impact dissociation of molecules. So, in first approximation, the kinetic energy deposited in the gas is proportional to the electron density [22], which rises almost linearly with the discharge power [31]. Figure 8 shows that rotational and vibrational temperatures also increase with RF power in both 5 and 50 mTorr BCl₃ plasmas. The rotational temperature ranges between 550 K at high pressure and low power and 1800 K in low pressure and high power conditions (it increases with RF power and decreases with pressure). Vibrational temperatures exhibit the same trends and are always at least equal to T_{rot} . Indeed, it is clear from figure 8(a) that T_{rot} and T_{vib} of the BCl radical are not in equilibrium at low pressure and are always higher than the gas temperature. This will be discussed in the next section.

Figure 9(a) shows the pressure dependence of T_g , T_{rot} and T_{vib} in BCl₃ plasmas sustained by 800 W RF power. As explained in section 2, the gas temperature could not be measured above 15 mTorr. However, it is clear that in the range 2–15 mTorr, T_g increases with pressure, in accordance with previous studies on inductive discharges [22, 23]. Conversely, T_{rot} and T_{vib} decrease with pressure and tend to stabilize at around 1200 K for pressures above 60 mTorr. As seen in figure 9(b), the same trends can be observed at 300 W RF source power. However, all three temperatures are lower than in the 800 W case and the stabilization of T_{rot} and T_{vib} at around 900 K occurs at a lower pressure.

4.2. T_{rot} and T_{vib} in the $A^1\Pi$ excited state

Assuming Boltzmann rotational and vibrational distributions in the BCl $A^1\Pi$ state, we have analysed the recorded emission spectra to determine the corresponding vibrational (T'_{vib}) and rotational (T'_{rot}) temperatures. The assumption of an optically thin medium, to avoid the spectral distortion by partial absorption of the light on some of the rotational lines, limits the analysis to low pressure or low power plasma conditions (BCl density $< 3.6 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ in our reactor, see section 3). Table 2 compares temperatures of the $A^1\Pi$ and $X^1\Sigma^+$ states measured in the 5 mTorr BCl₃ plasma at 300 W and 800 W RF power. Vibrational and rotational temperatures in the excited state follow the same trends as those of the ground state; however they are systematically higher. The differences are more pronounced in low pressure and high power conditions. This is demonstrated in figure 3 which shows absorption and emission spectra at 3 mTorr and 1500 W RF power. The higher rotational temperature in the excited state is evidenced by the

slower decay of the intensity towards lower wavelengths in the emission than in the absorption spectra, while the difference between the relative intensities of the vibrational bands (see figure 7) suggests a higher vibrational temperature in the $A^1\Pi$ state than in the $X^1\Sigma^+$ state.

5. Discussion

We have seen previously that in our low pressure high density plasmas, the gas heating occurs mainly through electron impact dissociation of neutrals, which produces fragments with high kinetic energy. The evolution of T_g with the discharge parameters is then directly related to the frequency at which fast atoms are produced. An increase in RF power results in an almost linear increase in the electron density and thus in the frequency of excitation of neutrals in dissociative states (the decrease in the neutral density and the modification of collision cross sections may be a second order correction). The gas therefore heats up as seen in figure 8(a). When the pressure rises at constant power (figure 9), the neutral density increases almost linearly, so that the frequency of electron–neutral collision increases, even if the electron density decreases slightly [31]. Furthermore, since the proportion of ionizing collisions is reduced (electron temperature T_e decreases with increasing pressure), the fraction of injected power consumed for gas heating increases with pressure. This has been checked by Abada *et al* [22] in the case of inductive discharges in CF₄. Thus, in the limit of injected power, T_g increases with increasing pressure.

The enhancement of T_{rot} and T_{vib} of BCl ($X^1\Sigma^+$) with the discharge power (figure 8) is also related to the electron–neutral collision frequency. In fact, the high rotational and vibrational levels of the BCl molecule can be populated by both direct electron impact excitation of BCl ($X^1\Sigma^+$; $v'' = 0$; low J'') and dissociative electron impact excitation of heavier molecules, such as BCl₂ and BCl₃. The frequency of both mechanisms increases with electron density, hence with injected RF power. However, the observed T_{rot} and T_{vib} of the excited $A^1\Pi$ state are higher than in the ground state $X^1\Sigma^+$ (table 2). The direct excitation of the ground state should not change the population distribution over J ($\Delta J = 0 \pm 1$) and over v because the main transitions following the Franck–Condon coefficient [41] are for $\Delta v = 0$. Hence, the higher T_{rot} and T_{vib} of the $A^1\Pi$ state suggests that BCl molecules are dominantly created by dissociative excitation of BCl₂ and BCl₃ radicals.

The pressure dependence of T_{vib} and T_{rot} , reported in figure 9 at both 300 and 800 W source power, can be understood in terms of rotational and vibrational cooling in collisions of BCl with heavy particles of the plasma. Figures 8 and 9 clearly indicate that, at least at pressures below 15 mTorr for which T_g could be measured, T_{rot} and T_{vib} of the BCl radical are not in equilibrium with the gas temperature or between themselves. This tendency for a vibrational temperature higher than the rotational temperature has already been reported in CF₄ plasmas for the excited states of several molecules, observed from their emission spectra [24], and for the ground state of the CF molecule [45]. This behaviour is principally due

to the larger cross sections for the collision induced translation–rotation energy transfers than for the translation–vibration transfers.

To understand the non-equilibrium between T_{rot} and T_{g} , one should analyse the mechanisms responsible for the production of rotationally excited BCl molecules and for the relaxation of these molecules to lower rotational levels. One of the production mechanisms is the direct dissociative excitation of heavier BCl_x radicals. In addition, on the basis of the high T_{rot} values measured in the excited $A^1\Pi$ state, we can estimate that the ground state BCl ($X^1\Sigma^+$) molecules can also be formed in high rotational levels by radiative cascades from the $A^1\Pi$ state.

Regarding loss mechanisms of BCl, we must consider diffusion and sticking on the chamber walls and electron impact dissociation and ionization. The results of figure 5 show that BCl mole fractions are very low (<5%), which in a low pressure plasma is typically observed when the radical has a high reactivity towards the surfaces exposed to the plasma [46,47]. In particular, it might suggest that the BCl loss probability on the reactor walls is high. We have also observed that the density of the BCl radicals is almost unchanged when at constant pressure the gas flow rate is decreased from 100 to 25 sccm, thereby increasing the residence time of the radicals by a factor of 4. It tends to confirm that BCl radicals are lost on the reactor walls at a high rate. Therefore, almost all of the boron in the gas phase is in the form of BCl_2 or BCl_3 radicals. By analogy to silicon etching in Cl_2 plasma, in which silicon is cycling between the surfaces and the gas phase in the form of SiCl_4 [46], we believe that the overall quantity of boron in the system may be cycling between the gas phase and the reactor walls. However, by assuming a high loss probability on the reactor walls and a diffusion coefficient of BCl in BCl_3 of $30\,000\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ at 5 mTorr (by analogy to the diffusion coefficient of SiCl in the $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ plasma [47]), the upper limit for the lifetime by diffusion losses is about 2 ms. We calculated from the dissociation/ionization rate coefficients reported by Meeks *et al* [11] that diffusion losses are predominant.

During its lifetime, and by assuming a cross section of $50 \times 10^{-20}\text{ m}^2$, we can estimate that the BCl radical will undergo about 40 collisions with neutrals of the plasma. Therefore, we can conclude that for rotationally excited molecules, 40 collisions may not be sufficient for T_{rot} to reach equilibrium with T_{g} . Moreover, we cannot discard rotational excitation of BCl molecules by direct electron impact during its 2 ms lifetime. These collisions lead to an elevation of T_{rot} . Unfortunately, for BCl we could not find any data relative to the rate coefficient of this process but, for the N_2 molecule, the reported cross section is about $3 \times 10^{-20}\text{ m}^2$ [48]. This would lead to a collision frequency of about 3000 s^{-1} , which is about three times the loss frequency of the BCl radical at 5 mTorr. This latter process can thus slow down the thermalization of T_{rot} with T_{g} .

We underline that the fact that at low pressure T_{rot} is higher than T_{g} demonstrates that the BCl molecules going towards the walls are not reflected back (otherwise their T_{rot} would be equal to the wall temperature). We can then conclude that the sticking probability of this molecule on the wall is large.

The T_{rot} and T_{vib} reported in figures 8 and 9 thus result from partial relaxations during their transport to the reactor walls of initially vibrationally and rotationally ‘hot’ molecules formed by either dissociative excitation of BCl_x or direct electron impact excitation. The observed enhancement of the difference between T_{rot} and T_{g} with the discharge power (figure 8(a)) can be attributed to the increase in electron density, producing more rotationally excited BCl molecules, and the simultaneous lowering of the number of collisions (due to the gas depletion by gas heating) undergone before these BCl molecules reach the reactor walls.

Finally, this also explains why vibrational and rotational temperatures decrease with rising pressure (figure 9). At 50 mTorr, the lifetime of the BCl radical becomes longer and the estimated number of collisions before it reaches the wall is about 200. This is certainly sufficient for an equilibrium between the rotational distribution in BCl and the translational energy of neutral particles. We anticipate that for pressures above 60 mTorr, the gas temperature should be close to 1200 K at 800 W RF power and 900 K at 300 W. Furthermore, it can be shown in figure 9 that the vibrational temperature T_{vib} also reaches equilibrium with T_{rot} and T_{g} for a pressure which seems to be higher than for the rotation–translation equilibrium. It is consistent with the fact that rotation–translation transfers are more efficient than vibration–translation energy transfers. This difference is a consequence of the larger gap between vibrational levels ($\cong \omega_e \cong 840\text{ cm}^{-1}$) than between rotational levels ($\cong 2B_e J \cong 10\text{ cm}^{-1}$) compared with the mean translation energy $\cong 400\text{ cm}^{-1}$. The fact that at low RF power T_{vib} and T_{rot} are closer to T_{g} (figure 9) is probably due to the larger number of collisions with neutral particles because there is less depletion by gas heating at 300 W than at 800 W.

6. Conclusion

BBAS has been used to study the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ band system of BCl radicals created in a low pressure BCl_3 inductive plasma (2–120 mTorr; 100–1500 W). We have detailed a complete spectra simulation code which provides us the absolute line-averaged density of BCl ($X^1\Sigma^+$) molecules, together with their rotational and vibrational distributions. It turns out that under our experimental conditions these distributions are close to Boltzmann distributions, characterized by rotational temperature T_{rot} and vibrational temperature T_{vib} . The measured BCl densities range between $4 \times 10^{17}\text{ m}^{-3}$ in low pressure low power conditions and $2 \times 10^{19}\text{ m}^{-3}$ in high pressure high power conditions. The mole fraction of BCl in the pure BCl_3 plasma is thus very low (<5%). T_{rot} varies between 550 and 1800 K while T_{vib} is in the range 700–2000 K. The gas temperature T_{g} , measured from the Doppler width of the 811.5 nm absorption line of argon added as a trace gas, ranges between 500 and 1200 K. Our results suggest that in BCl_3 plasmas, the BCl radical is mainly produced by dissociative excitation of BCl_2 and BCl_3 molecules and that its nascent rotational and vibrational distributions are ‘hot’. This radical is then lost by diffusion to the reactor walls, in which its sticking probability is large, and by electron

impact dissociation and ionization. As a consequence, in low pressure conditions (<50 mTorr), T_{rot} and T_{vib} of BCl are not in equilibrium with the gas temperature and for pressure <20 mTorr they are always a few hundred kelvins higher than T_{g} . This difference between the measured T_{rot} and T_{g} highlights that, in plasma diagnostics, one must be cautious of the gas temperature deduced from the population distribution in the rotational levels of a molecule. The error introduced by this assumption can be well above the uncertainty attributed to the measurements, particularly when T_{rot} refers to an electronically excited state, monitored from its emission spectrum. The fact that, after being produced with high internal energy by dissociative excitation of heavier radicals, BCl molecules do not equilibrate their rotational temperature with the gas temperature demonstrates that BCl radicals are lost by sticking on the reactor walls.

Acknowledgments

The authors acknowledge the support of the European Commission for the project PULLNANO under Contract No IST-026828 from the Information Society Technologies (IST) within the European Union's Sixth RTD Framework Programme.

References

- [1] Narasinhani M, Sasserath J and Ghanbari E 1992 *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 1100
- [2] Park D, Stievater T H, Rabinovich W S and Green N 2006 *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 3152
- [3] Akita K, Akimato R, Sheng Li B, Hasama T and Takanashi Y 2007 *Japan. J. Appl. Phys.* **46** 200
- [4] Jeong C H, Kim D W, Kim K N and Yeom G Y 2002 *Japan. J. Appl. Phys.* **41** 6206
- [5] Kim H K, Bae J W, Kim T K, Kim K K, Seong T Y and Adesida I 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 1273
- [6] Kim G H and Kim C I 2006 *J. Vac. Sci. Technol. A* **24** 1399
- [7] Sha L, Puthenkavilakam R, Lin Y S and Chang J P 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 2420
- [8] Sungauer E, Pargon E, Melhaoui X, Ramos R, Cunge G, Vallier L and Joubert O 2007 *J. Vac. Sci. Technol. B* **25** 1640
- [9] Pelhos K, Donnelly V M, Kornblit A, Green M L, Van Dover R B, Manchanda L, Hu Y, Morris M and Bower E 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1361
- [10] Ramos R, Cunge G and Joubert O 2008 *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** 181
- [11] Meeks E, Ho P, Ting A and Buss R J 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 2227
- [12] Choi S J and Veerasingam R 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 1873
- [13] Kazumi H, Hamasaki R and Tago K 1997 *Japan. J. Appl. Phys.* **36** 4829
- [14] Hebner G A, Blain M G and Hamilton T W 1999 *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 3218
- [15] Nordheden K J and Sia J F 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2199
- [16] Gaebel C E, Hayes T R and Gottscho R A 1987 *Phys. Rev. A* **35** 2993
- [17] Fleddermann C B and Hebner G A 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1955
- [18] Hebner G A, Fleddermann C B and Miller P A 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 2698
- [19] Fleddermann C B and Hebner G A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 4030
- [20] Hebner G A and Fleddermann C B 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5102
- [21] Clarenbach B, Lorenz B, Krämer M and Sadeghi N 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 345
- [22] Abada H, Chabert P, Booth J P and Robiche J 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4223
- [23] Tonnis E J and Graves D B 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1787
- [24] Cruden B A, Rao M V V S, Sharma S P and Meyyappan M 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8955
- [25] Touzeau M, Viallet M, Zellagui A, Gousset G, Lefebvre M and Peala M 1991 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 41
- [26] Duten X, Rousseau A and Gicquel A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5299
- [27] Ma S, Jain M and Chinn J D 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 1440
- [28] Booth J P, Cunge G, Neuilly F and Sadeghi N 1998 *Plasma Sources Sci. Technol.* **7** 423
- [29] Kogelschatz M, Cunge G and Sadeghi N 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 1954
- [30] Cunge G, Vempaire D, Touzeau M and Sadeghi N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 231503
- [31] Hebner G A, Blain M G, Hamilton T W, Nichols C A and Jarecki R L 1999 *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 3172
- [32] Ullal S J, Godfrey A R, Edelberg E A, Braly L B, Vahedi V and Aydil E S 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 43
- [33] Scheller G R, Gottscho R A, Graves D B and Intrator T 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 598
- [34] Makabe T, Nakano N and Yamaguchi Y 1992 *Phys. Rev. A* **45** 2520
- [35] Sadeghi N 2004 *J. Plasma Fusion Res.* **80** 767
- [36] Herzberg G and Hushley W 1941 *Can. J. Res.* **19** 127
- [37] Bredohl H, Dubois I, Houbrechts Y and Nzohabonayot P 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** 209
- [38] Herzberg G 1950 *Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules* 2nd edn (New York: Van Nostrand)
- [39] Chidsey I L and Crosley D R 1980 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **23** 187
- [40] Kovacs I 1969 *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules* (London: Adam Hilger)
- [41] Hesser J E 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 2518
- [42] Mandich M L, Gaebel C E and Gottscho R A 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 3349
- [43] Edlen B 1966 *Metrologia* **2** 71
- [44] Donnelly V M 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 1076
- [45] Luque J, Hudson E A, Booth J P and Petsalakis I D 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 1206
- [46] Cunge G, Sadeghi N and Ramos R 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 093305
- [47] Cunge G, Kogelschatz M and Sadeghi N 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 4578
- [48] Wong S F and Dubé L 1978 *Phys. Rev. A* **17** 570

Annexe B

Gravure d'empilement de grille silicium : analyse des dépôts formés sur les parois du réacteur

B.1. Influence du masque de gravure

Nous avons vu dans le chapitre 3.I.1 l'influence de la quantité d'oxygène injectée dans le plasma de $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ sur la nature et l'épaisseur du dépôt formé sur les parois du réacteur lors de la gravure d'une plaque entière de silicium. En réalité, lors de la gravure d'empilement de grille silicium, une partie significative de la plaque est masquée par des motifs de résine ou de masque dur de type SiO_2 . Nous allons voir que le type de masque ainsi que son taux de couverture (pourcentage de la surface de la plaque qui est masquée) peuvent modifier la nature des dépôts formés sur les parois des réacteurs. Nous avons gravé en plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ (120 sccm HBr , 60 sccm Cl_2 , 5 sccm O_2 , 4 mTorr, 450 W RF « source » et 90 W RF « bias ») quatre plaques différentes avec des échantillons flottants fixés dessus :

- une plaque vierge
- une plaque couverte à 25 % de masque dur SiO_2
- une plaque à moitié couverte de SiO_2
- une plaque à moitié couverte de masque en résine.

Pour préparer ces plaques, nous utilisons un appareil de lithographie optique sans masque et insolons la résine seulement un champ (zone de $\sim 2 \times 2 \text{ cm}^2$) sur deux, de façon à obtenir au final un damier (moitié résine / moitié Si, ou SiO_2). Les analyses XPS des quatre échantillons flottant après 45 secondes de gravure sont groupées sur la Fig. B.1.

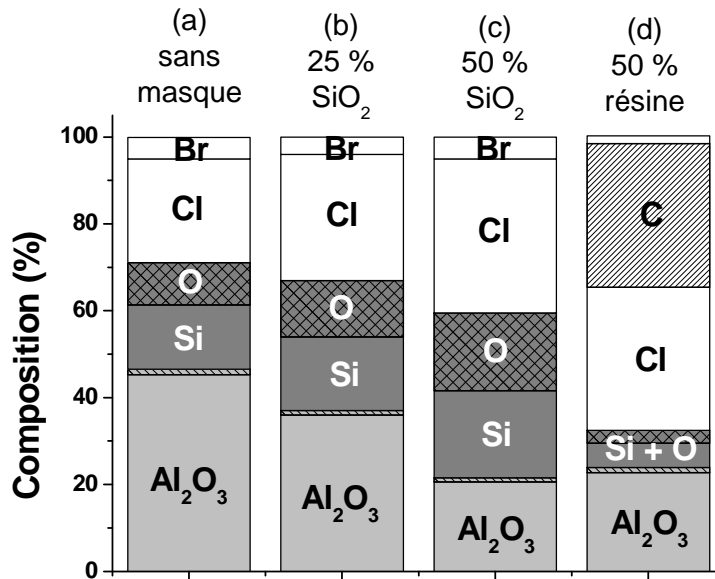


Fig. B.1 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'un échantillon flottant d' Al_2O_3 après exposition à un plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ (3 % d' O_2 , 45 s) de gravure d'une plaque de silicium (a) vierge, (b) avec 25 % de la surface couverte de SiO_2 , (c) avec 50 % de la surface couverte de SiO_2 , et (d) avec 50 % de la surface couverte de résine.

Lors de la gravure de la plaque sans masque, le dépôt formé sur les parois [Fig. B.1(a)] est sensiblement de même composition et épaisseur que celui formé en Fig. 3.1(d), ce à quoi on pouvait s'attendre puisque le pourcentage en oxygène, qui contrôle la formation du dépôt SiOCl_x , est environ identique pour les deux expériences. Par contre, lorsqu'une partie de la plaque est recouverte de masque dur SiO_2 , ce qui a pour effet de réduire la surface de Si gravée, mais aussi de relâcher de l'oxygène en phase gazeuse (par gravure du SiO_2), l'épaisseur de SiOCl_x déposée sur les parois augmente [Figs. B.1(b-c)]. Cette augmentation d'une ampleur surprenante confirme que le mécanisme de dépôt de la couche SiOCl_x est limité par le flux d'oxygène atomique aux parois. Par contre, pour une plaque recouverte à 75 % de masque dur (non montré ici), le dépôt de SiOCl_x devient limité par le flux de SiCl_x disponible.

Dans le cas d'un masque en résine (couvrant la moitié de la plaque), la Fig. B.1(d) montre que la nature chimique du dépôt formé sur les parois est fortement modifiée puisque l'on passe globalement d'un dépôt SiOCl_x à un dépôt CCl_x . Joubert *et al* [Joubert-2004] ont attribué cette modification à une diminution considérable de la densité d'oxygène en phase gazeuse, qui est rapidement consommé par des réactions de gravure formant des espèces stables CO_x en surface de la résine. En conséquence, seule une faible quantité de silicium peut être oxydée et donc fixée sur les parois du réacteur. Le reste du dépôt (autre que SiO_x) est constitué d'espèces SiCl_x noyées dans une matrice CCl_x (espèces créées par gravure de la résine en chimies chlorées [Thomas-1990]). Ce dépôt résulte de l'équilibre entre le flux de radicaux/ions SiCl_x et CCl_x arrivant sur les parois du réacteur, et le recyclage de ces espèces sous forme de SiCl_4 et CCl_4 en phase gazeuse. Ainsi, même si la gravure de la résine est plus lente que celle du silicium, on peut se retrouver au final avec un dépôt CCl_x sur les parois du

réacteur si le taux de la réaction de formation de CCl_4 est plus faible que le taux de la réaction de formation de SiCl_4 .

L'utilisation d'un masque en résine modifie donc largement la nature chimique du dépôt formé sur les parois du réacteur, et plus généralement sur les surfaces exposées au plasma. Cet effet a d'ailleurs été exploité pour graver l'aluminium de façon anisotrope dans des plasmas de Cl_2 : les espèces CCl_x provenant de la gravure du masque en résine passivent les flancs des structures et les protègent de l'attaque latérale par le chlore atomique [Czuprinski-1998]. Pour revenir au cas de la gravure du silicium, le chapitre 5 montre que le fait de passer d'un dépôt de type SiOCl_x à un dépôt de type CCl_x sur les parois du réacteur peut avoir des conséquences considérables sur la physicochimie du plasma. Il est donc important de prendre en compte la nature du masque de gravure dans le développement des procédés de gravure, mais également pour les procédés de nettoyages du réacteur après gravure.

B.II. Gravure d'empilements de grille silicium

A l'heure actuelle, la tendance chez les industriels de la microélectronique, en plus de la complexification des empilements pour améliorer les performances des transistors, est de graver l'ensemble de l'empilement dans le même réacteur afin d'améliorer la productivité des usines. Il est donc nécessaire d'avoir une vue d'ensemble du procédé de fabrication complet pour comprendre comment évolue la surface des parois du réacteur. Notre but ici n'est pas d'être exhaustif ni de rentrer dans le détail des étapes de fabrication mais simplement de mieux appréhender la nature chimique du dépôt formé sur les parois du réacteur à l'issue du procédé de gravure, afin de proposer un plasma de nettoyage approprié.

Pour la réalisation des dispositifs avancés de dimensions inférieures à une cinquantaine de nm, l'utilisation de masque en résine n'est plus satisfaisante et a été abandonnée au profit des masques dits « durs » [Pargon-2005]. Depuis plusieurs années, les masques en SiO_2 sont maintenant utilisés avec succès pour graver les grilles en silicium par plasma à base de chlore. Avec une telle stratégie, les motifs de résine créés par lithographie sont utilisés comme masque pour graver la couche de SiO_2 avant d'être retirés, comme nous le verrons par la suite. Cependant, avec le passage de la longueur d'onde d'insolation de 248 à 193 nm en lithographie pour réduire la taille des motifs insolés, de nouvelles résines sont introduites et ces résines ne sont plus suffisamment résistantes aux plasmas pour supporter la gravure d'un masque en SiO_2 . Par conséquent, avec ces résines on utilise plutôt un nouveau type de masque dur en carbone amorphe [Kitagawa-2006]. Avec de tels masques, les chimies de gravure du silicium sont généralement à base de fluorocarbone (censées de plus réduire les différences de profils observées entre le silicium dopé *n* et *p*).

Nous avons étudié les dépôts formés sur les parois du réacteur durant la gravure d'empilement de grille Si/ SiO_2 avec ces deux stratégies de masquage.

B.II.1. Gravure par plasma à base de chlore (avec masque en SiO_2)

Avant de graver la grille en silicium, il est nécessaire avec cette stratégie de graver en premier la couche anti-réfléctive (notée « ARC » sur le schéma de l'empilement considéré en

Fig. B.2), puis le masque dur en SiO_2 et enfin de retirer la résine restante. L'évolution de la surface des parois du réacteur durant ces étapes, suivie en analysant par XPS un échantillon flottant d' Al_2O_3 placé sur la plaque, est montrée sur la Fig. B.2.

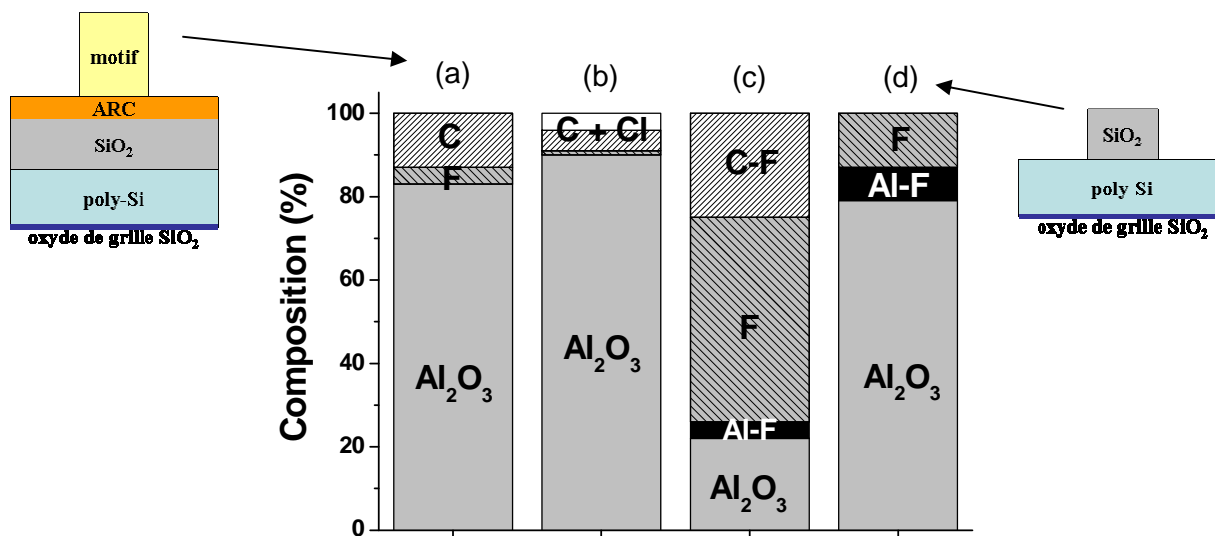


Fig. B.2 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'un même échantillon flottant d' Al_2O_3 (a) avant exposition au plasma, (b) après gravure de l'ARC en Cl_2/O_2 , (c) après gravure du masque dur SiO_2 en CF_4 , et (d) après retrait de la résine en O_2 .

Plasma #	Débit de gaz (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance (W)	
			« source »	« bias »
1	Cl_2 (40) / O_2 (20)	4	360	120
2	CF_4 (70)	4	1500	100
3	O_2 (100)	10	800	40
4	HBr (120) / Cl_2 (40) / O_2 (1,5)	4	250	120
5	HBr (180) / Cl_2 (30) / O_2 (5)	30	640	100
6	HBr (180) / O_2 (2)	65	400	70
7	HBr (100)	5	800	-
8	CF_4 (40) / CH_2F_2 (20) / Ar (100)	7	200	250
9	CF_4 (40) / O_2 (20) / Ar (40)	4	350	120
10	HBr (120) / Cl_2 (60) / O_2 (5) / CF_4 (15)	4	350	120
11	SF_6 (20) / CH_2F_2 (40) / Ar (100)	5	300	40

Tableau B.1 : Conditions opératoires dans le réacteur DPS des différents plasmas utilisés. Les faibles débits d' O_2 (< 5 sccm) sont obtenus à partir d'un mélange He (70 %) - O_2 (30 %).

La couche anti-réfléctive est un polymère organique nécessaire pour la lithographie car elle évite la formation d'ondes stationnaires dans la couche de résine lors de son insolation. Après sa gravure en plasma Cl_2/O_2 (plasma 1 tableau B.1), la Fig. B.2(b) montre que les parois du réacteur sont recouvertes d'une fine couche de type CCl_x . Le masque dur SiO_2 est ensuite gravé en plasma de CF_4 pur (plasma 2 tableau B.1). Cette étape de gravure dépose une couche de plusieurs nanomètres de fluorocarbure CF_x sur les parois du réacteur, en accord avec la littérature [Oehrlein-1994, Cunge-1999]. Toutefois, cette couche est nettoyée pendant l'étape de retrait de la résine en plasma d' O_2 pur (plasma 3 tableau B.1). En effet, les atomes d'oxygène existants dans ces plasmas sont extrêmement réactifs vis-à-vis du carbone (y compris au potentiel flottant), qu'il s'agisse de la résine sur la plaque ou du fluorocarbure sur les parois du réacteur, et forment des molécules CO_x très volatiles. A l'issue de cet étape (Fig. B.2(d)), la fine couche d' AlF_x formée sur l'échantillon flottant pendant le plasma de CF_4 (Fig. B.2(c)) apparaît clairement. Nous allons voir que la formation d' AlF_x (clairement identifiée par l'apparition de liaisons chimiques Al-F) est systématique durant un plasma contenant du fluor dans un réacteur avec des parois en Al_2O_3 , de sorte que les « vraies » parois du réacteur DPS sont en fait plutôt en AlF_x qu'en Al_2O_3 . Ce matériau de type AlF_3 extrêmement stable et résistant à la gravure est à l'origine de dérives de procédés dans les ICP ; le chapitre 4 lui est entièrement consacré, depuis son mécanisme de formation jusqu'aux solutions pour le nettoyer ou éviter sa formation. Par conséquent, le point à retenir de la Fig. B.2 est que juste avant l'étape de gravure de la grille en silicium, les parois du réacteur peuvent être considérées « propres », c'est à dire exempt de dépôt autre qu' AlF_x (Fig. B.2(d)).

La gravure de grilles de dimensions < 100 nm sur des substrats de grande taille (200, 300 mm de diamètre) nécessite l'utilisation d'un procédé en plusieurs étapes pour obtenir un bon contrôle dimensionnel des structures gravées à la fois dans les zones denses et dans les zones isolées, et une bonne sélectivité vis-à-vis de l'oxyde de grille [Desvoivres-2000, Detter-2003]. Les différentes étapes du procédé $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ que nous utilisons pour graver les empilements Si/SiO_2 avec un masque dur en SiO_2 sont les suivantes [Pargon-2005] :

- (1) une étape très courte (~ 4 s) de retrait de l'oxyde en surface du silicium (plasma 2 tableau B.1) ;
- (2) une étape de gravure "principale" qui grave rapidement (> 100 nm/min) le silicium de façon anisotrope (plasma 4 tableau B.1) jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une dizaine de nanomètres de poly-Si à graver ;
- (3) une étape d' "atterrissage" qui est utilisée pour graver le bas de la grille (jusqu'à atteindre l'oxyde de grille en certains endroits de la plaque) de façon certes moins anisotrope mais plus sélective vis-à-vis de l'oxyde de grille (plasma 5 tableau B.1) ;
- (4) une étape de "surgravure" (plasma 6 tableau B.1) très sélective qui permet de terminer la gravure sur toute la plaque (en particulier dans les zones denses) sans détériorer l'oxyde de grille.

La Fig. B.3 montre l'évolution de l'état de surface des parois du réacteur durant un tel procédé de gravure.

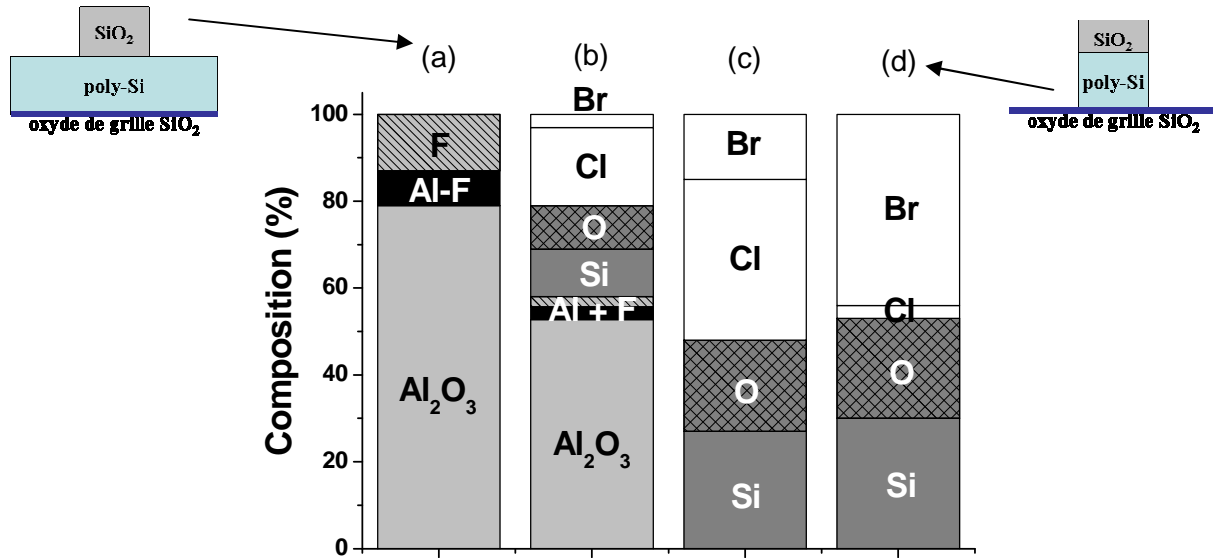


Fig. B.3 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) du même échantillon flottant d' Al_2O_3 que celui de la Fig. B.2 durant la gravure de la grille silicium: (a) identique à Fig. B.2(d), (b) après étape de gravure 'principale', (c) après étape d' 'atterrissage', et (d) après étape de 'surgravure'.

Après les étapes (1) et (2), la Fig. B.3(b) montre que les parois du réacteur sont couvertes d'une fine couche SiOCl_x avec une faible concentration en Br, en accord avec les résultats des paragraphes précédents (la Fig. B.3(a) est identique à la Fig. B.2(d)). Durant l'étape (3) d' "atterrissage" (Fig. B.3(c)) qui comporte une proportion plus importante d'oxygène dans le mélange gazeux, l'épaisseur de la couche SiOCl_x sur les parois du réacteur augmente, jusqu'à dépasser 6 nm (cf chapitre 3.I.1). Enfin, durant la quatrième étape en plasma HBr/O_2 (Fig. B.3(d)), la composition de cette couche passe globalement de SiOCl_x à SiOBr_x (du moins en surface) principalement par substitution du chlore par le brome. En effet, la quantité de silicium restant à graver avec cette étape est trop faible pour recouvrir le dépôt de la Fig. B.3(c) par une couche épaisse de SiOBr_x . De plus, nous avons vérifié expérimentalement la substitution du Cl par Br en exposant une couche SiOCl_x à un plasma HBr sans graver de silicium. Ces résultats sont en accord avec les analyses XPS de la composition et l'épaisseur des couches de passivation formées sur les flancs des grilles silicium [Desvoivres-2001]. En effet, il existe une corrélation entre la nature chimique des dépôts formés sur les parois du réacteur et sur les flancs des grilles (en tout cas pour ce type de chimie de gravure [Kogelschatz-2004c]) même si les flancs des grilles ne sont pas soumis au bombardement ionique de faible énergie contrairement aux parois du réacteur.

A l'issue d'un procédé de gravure par plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ d'un empilement de grille Si/SiO₂ avec un masque dur en SiO₂, les parois du réacteur sont donc couvertes d'un dépôt épais (> 6 nm) de SiOBr_x .

B.II.2. Gravure par plasma à base de fluor (avec masque en carbone amorphe)

Nous avons étudié le cas d'une autre stratégie de gravure de grille silicium associée à un masque dur en carbone amorphe (a-C), et plus en SiO₂. Ce type d'empilement est

certainement amené à se généraliser dans les prochaines générations de dispositifs pour lesquelles la lithographie à 193 nm sera utilisée. Notons qu'en raison de leur « nouveauté », il n'existe pas encore de publications exposant les différentes stratégies de gravure de ces empilements. Nous nous sommes donc appuyés sur des procédés de gravure développés dans notre réacteur [Lazzarino-2005] pour étudier la nature chimique du dépôt formé sur les parois durant la gravure de l'empilement avec masque en carbone amorphe montré Fig. B.4.

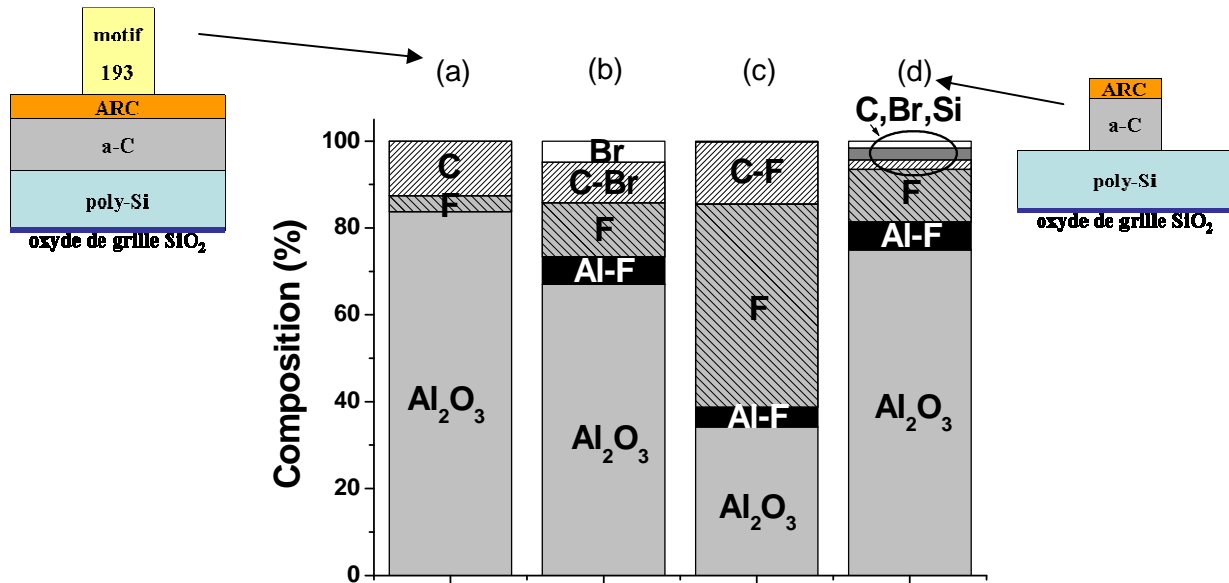


Fig. B.4 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'un même échantillon flottant d' Al_2O_3 (a) au début du procédé, (b) après le traitement de la résine par plasma de HBr, (c) après gravure de l'ARC en CF_4 , et (d) après gravure du masque dur carbone amorphe en HBr/ O_2 .

Les résines 193 étant peu résistantes à la gravure par rapport aux résines insolées à 248 nm, la première étape du procédé de fabrication de la grille est un traitement plasma destiné à améliorer cette propriété. Le mécanisme par lequel ce traitement réalisé en plasma de HBr (ou parfois Ar) permet effectivement d'améliorer la résistance à la gravure des motifs reste mal compris, même si diverses hypothèses ont été formulées [Mahorowala-2005, Pargon-2008]. Quoi qu'il en soit, la Fig. B.4(b) montre que cette étape de 30 s (plasma 7 tableau B.1) dépose une fine couche de type CBr_x sur les parois du réacteur (la Fig. B.4(a) montrant la composition de l'échantillon flottant au début du procédé). En effet, même si le substrat n'est pas autopolarisé durant ce traitement, la résine est lentement gravée par les radicaux H et Br du plasma, de sorte que l'on retrouve des espèces CBr_x (et probablement aussi CH_x) sur l'échantillon flottant. On détecte également une contribution AlF_x sur l'échantillon flottant. Ce sont les « vraies » parois du réacteur qui sont couvertes d'un épais dépôt d' AlF_x (cf chapitre 4) qui agissent comme une source de fluor dans ce procédé.

La couche anti-réfléctive ARC dans cet empilement est une fine couche (~ 20 nm) d'oxyde nitruré type SiON, qui est gravée en chimie fluorocarbone (plasma 8 tableau B.1). La Fig. B.4(c) montre qu'un dépôt fluorocarbone est alors formé sur les parois du réacteur. Pendant l'étape suivante de gravure du masque carbone amorphe en HBr/ O_2 (plasma 9 tableau B.1) le masque est ouvert de façon anisotrope, mais avec une mauvaise sélectivité vis-à-vis de la résine, de sorte que celle-ci soit également entièrement gravée. Il est donc possible

de passer directement à la gravure de la grille en silicium. Notons que là encore, les parois du réacteur sont quasiment propres avant l'étape de gravure grille (Fig. B.4(d)); on détecte seulement des traces de carbone, brome et silicium, ces dernières provenant de l'érosion de la couche SiON au sommet des motifs. Le reste de cette couche est éliminé pendant la courte étape de retrait de l'oxyde natif en surface du silicium (plasma 2 tableau B.1).

La suite du procédé, à savoir la gravure de la grille en poly-Si elle-même, est effectuée par un plasma à base de fluorocarbure lorsqu'un masque en carbone amorphe est utilisé. Nous avons envisagé deux procédés de gravure différents, mais qui aboutissent à la formation d'un dépôt de nature chimique similaire sur les parois du réacteur. La première solution consiste à utiliser un plasma de gravure HBr/Cl₂/O₂ dans lequel on ajoute du CF₄ (plasma 10 tableau B.1). L'analyse XPS de la Fig. B.5(b) montre que le dépôt formé sur l'échantillon flottant dans ces conditions est de type composite CF_x-SiOCl_yBr_z [Ullal-2002c]. La deuxième solution consiste à utiliser un plasma SF₆/CH₂F₂ pour graver la grille (plasma 11 tableau B.1). Cette étape dépose un polymère fluorocarboné contenant un peu de soufre sur les parois du réacteur (Fig. B.5(c)). Toutefois, il est difficile d'être sélectif sur un oxyde mince SiO₂ avec une telle chimie, et on utilise donc une étape en HBr/O₂ (plasma 6 tableau B.1) pour terminer la gravure de la grille. Par conséquent, le dépôt formé sur les parois du réacteur à la fin du procédé est également un composite de type CF_x-SiO_y (Fig. B.5(d)).

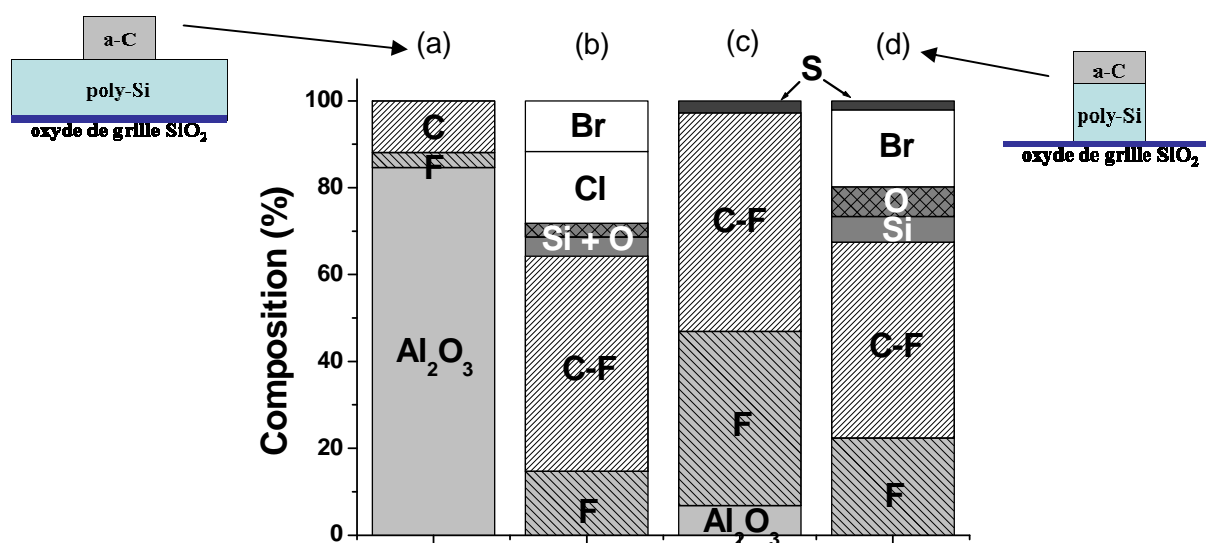


Fig. B.5 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillons flottants d'Al₂O₃ (a) au début du procédé, (b) après gravure du silicium en HBr/Cl₂/O₂/CF₄, (c) après gravure du silicium en SF₆/CH₂F₂, et (d) après étape de 'surgravure' en HBr/O₂ sur le même échantillon que (c).

B.3. Résumé

En résumé, que l'on utilise un masque dur en SiO₂ ou en carbone amorphe, les parois du réacteur sont pratiquement exempt de dépôt avant de commencer la gravure de la grille en silicium. Avec une chimie de gravure HBr/Cl₂/O₂ (et un masque en SiO₂), les parois sont couvertes d'un dépôt SiOBr_x de plusieurs nanomètres à la fin du procédé. Avec une chimie de gravure à base de fluor (et un masque en carbone amorphe), les parois du réacteur sont couvertes d'un dépôt composite de type CF_x-SiOCl_yBr_z.

Annexe C

Gravure de métaux divers : analyse des dépôts formés sur les parois du réacteur

Dans le chapitre 3.I.2 nous avons présenté la nature chimique des dépôts formés sur les parois du réacteur (ou plutôt sur un échantillon d' Al_2O_3 flottant) lors de la gravure du WSi. Dans cette annexe, nous avons regroupé les analyses effectuées lors de la gravure par plasma (avec diverses chimies) de quelques autres métaux pouvant être utilisés dans les empilements de grille métallique en microélectronique.

C.I. Gravure du TiN

Dans cette partie, nous avons gravé des films de TiN de 50 nm d'épaisseur déposés par voie chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*) sur des plaques de silicium couvertes d'une épaisse couche d'oxyde SiO_2 . Le TiN étant fortement oxydé en surface, nous commençons donc par pulvériser cet oxyde natif en utilisant un plasma d'argon, de la même façon que cela est effectué lors de la gravure d'un empilement de grille Si/TiN [LeGouil-2007]. Le dépôt alors formé sur les parois du réacteur (et sur un échantillon d' Al_2O_3 flottant) est montré en Fig. C.1(b) ; la Fig. C.1(a) montrant la composition chimique de l'échantillon flottant avant son exposition au plasma. Le procédé de pulvérisation éjectant des atomes et des ions de titane non volatils de la surface de la plaque, ceux-ci vont directement coller sur les surfaces exposées au plasma avec une grande probabilité. Du Ti est donc déposé sur les parois du réacteur. La Fig. C.1(b) montre également la présence d'une couche de type

AlF_x sur l'échantillon flottant. L'origine du fluor est le dépôt AlF_x existant en couche épaisse sur les « vraies » parois du réacteur (voir chapitre 4).

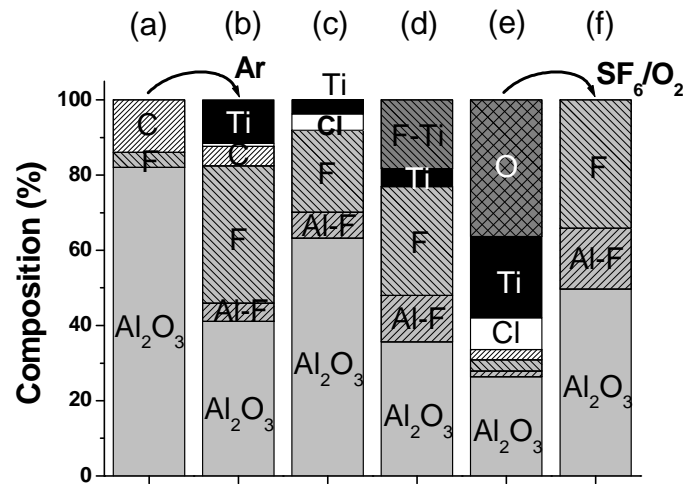


Fig. C.1 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillons flottants d' Al_2O_3 pendant la gravure du TiN : (a) avant gravure, (b) après pulvérisation de l'oxyde natif (Ar à 4 mTorr, 1000 W source, 100 W bias), (c) après gravure en HBr/Cl_2 [(2:1) à 4 mTorr, 500 W source, 15 W bias], (d) après gravure en CF_4 (30 mTorr, 640 W source, 100 W bias), (e) après gravure en Cl_2/O_2 (2.5 % d' O_2 à 30 mTorr, 640 W source, 100 W bias), et (f) après nettoyage en SF_6/O_2 (15 % d' O_2 à 30 mTorr et 800 W source) du dépôt en (e).

Les figures C.1(c) à (e) comparent la nature chimique du dépôt formé sur les parois du réacteur après la gravure partielle des plaques de TiN avec différentes chimies. Nous utilisons la réflectométrie *in-situ* pour arrêter le procédé de gravure lorsqu'environ 40 nm de TiN ont été gravés. La Fig. C.1(c) montre qu'après la gravure du TiN par un plasma HBr/Cl_2 (procédé à basse pression et faible énergie des ions utilisé pour graver le TiN sélectivement par rapport au HfO_2 [LeGouil-2007]), seule une fine couche d'espèces TiCl_x est présente sur les parois du réacteur. Ceci est en accord avec la grande volatilité / pression de vapeur saturante des espèces TiCl_x [Tonotani-2003]. A l'inverse, la Fig. C.1(e) montre que si on ajoute de l'oxygène dans une telle chimie de gravure à base de Cl_2 , une couche TiOCl_x riche en oxygène croît sur les parois du réacteur. Nous pensons que le mécanisme qui conduit à la formation de ce dépôt est similaire au mécanisme de dépôt de la couche SiOCl_x sur les parois du réacteur pendant la gravure du silicium (Fig. 3.1) : sans oxygène dans le plasma, les espèces TiCl_x adsorbées sur les parois du réacteur sont re-gravées par le chlore atomique et retournent en phase gazeuse sous forme de produits volatils ; alors qu'avec de l'oxygène dans le plasma, les espèces TiCl_x adsorbées peuvent être oxydées et incorporées dans un film de type TiO_2 sur les parois du réacteur. Notons tout de même qu'il est préférable d'éviter de graver le TiN par un plasma contenant de l'oxygène puisque cela conduit à la formation de résidus TiO_x sur le substrat et à des profils de gravure très pentus [LeGouil-2007]. Mais de l'oxygène parasite peut exister en phase gazeuse (en raison de l'érosion d'un masque en SiO_2 par exemple, cf Fig. B.1 de l'annexe B) et ainsi former des dépôts de type TiO_x sur les parois du réacteur. Il est donc utile d'étudier le nettoyage par plasma de tels dépôts. Enfin, la Fig. C.1(d) montre qu'après la pulvérisation de l'oxyde de surface et la gravure du TiN par un

plasma de CF_4 , une couche TiF_x est formée sur les parois du réacteur. De plus, comme toujours lorsqu'un plasma fluoré est effectué dans un réacteur avec des parois en Al_2O_3 , une couche d' AlF_x croît sur leur surface (cf chapitre 4).

En résumé, les procédés de gravure du TiN déposent systématiquement des espèces contenant du titane sur les parois du réacteur. Nous avons évalué l'efficacité de divers plasmas pour nettoyer ces dépôts. La plaque sur laquelle est fixé l'échantillon flottant (avec son dépôt) est donc transférée sous vide dans le réacteur (dont les parois sont couvertes du même dépôt) et exposée à un plasma de nettoyage pendant 20 secondes. L'échantillon flottant est alors à nouveau transféré vers l'analyseur XPS pour vérifier si le dépôt a été nettoyé ou non. Il s'avère que des chimies à base de fluor ou de chlore, ainsi que leurs mélanges, sont capables de retirer les dépôts formés sur les parois du réacteur après gravure du TiN, c'est-à-dire les dépôts TiCl_x , TiF_x et TiOCl_x , ce dernier étant le plus résistant à la gravure. Si nous nous focalisons sur le nettoyage de ce dépôt de titane oxydé (Fig. C.1(e)), les plasmas de Cl_2 pur sont moins efficaces que les mélanges Cl_2 avec SF_6 (ou CF_4), qui sont eux-mêmes moins efficaces qu'un plasma SF_6/O_2 . Ces résultats peuvent paraître surprenants au premier abord puisqu'il est connu que les espèces TiF_4 sont beaucoup moins volatiles que les espèces TiCl_4 . Pourtant, le fait que le nettoyage soit plus rapide en plasma SF_6/O_2 qu'en plasma SF_6/Cl_2 dans lequel la densité de fluor atomique est plus faible (en raison de la formation de molécules ClF [Hellriegel-2007]) suggère que la gravure procède plutôt par la formation de TiF_4 . Les données thermodynamiques doivent donc être manipulées avec précaution lorsqu'il s'agit de les appliquer à des réactions dans un plasma froid (hors équilibre thermodynamique local par définition). En particulier, pour ce cas précis de nettoyage de dépôts de type TiO_x , il faut considérer les produits de gravure contenant le titane, mais aussi ceux contenant l'oxygène. En plasma de Cl_2 pur, l'oxygène ne peut être gravé que par la formation de ClO , qui est moins favorable que la formation de SO_x ou CO_x dans des plasmas contenant du SF_6 ou du CF_4 . Le meilleur moyen pour nettoyer les parois du réacteur après la gravure de TiN est donc d'utiliser un plasma SF_6/O_2 (15 % d' O_2 , 30 mTorr et 800 W RF), qui retire rapidement (< 20 s) tous les dépôts contenant du titane (y compris sous forme oxydé) comme le montre la Fig. C.1(f).

C.II. Gravure du TaC

Nous avons utilisé des plaques de silicium couvertes d'une épaisse couche d'oxyde SiO_2 sur lesquelles un film de TaC de 50 nm d'épaisseur est déposé par pulvérisation d'une cible de TaC (PVD pour *Physical Vapor Deposition*). Comme dans le cas du TiN, le TaC présente un oxyde natif que nous retirons systématiquement avant la gravure par pulvérisation dans un plasma d'Ar, de sorte que là encore du tantale et une fine couche d' AlF_x sont observés sur les parois du réacteur (Fig. C.2(b)).

Les figures C.2(c) et (d) comparent les dépôts formés sur les parois du réacteur après la gravure partielle (~ 40 nm) des plaques de TaC par plasma fluoré et chloré, respectivement. La composition chimique de surface de l'échantillon flottant est pratiquement identique avant (Fig. C.2(b)) et après gravure du TaC par un plasma de SF_6 pur (Fig. C.2(c)). L'absence de dépôt concorde avec les valeurs élevées des pressions de vapeur saturante des produits de gravure (principalement TaF_5 et CF_4). En revanche, après gravure du TaC par un plasma de Cl_2 pur dans les mêmes conditions, la Fig. C.2(d) montre qu'un épais dépôt de type CCl_x avec

une faible teneur en Ta croît sur les parois du réacteur. Nous avons observé un comportement similaire après gravure par un plasma de HBr pur (respectivement un mélange HBr/Cl₂) : un épais dépôt de CBr_x (respectivement CCl_x) croît sur l'échantillon flottant (non montré ici). Par contre, dès que l'on ajoute de l'oxygène dans ces plasmas, on ne détecte plus de carbone sur les parois du réacteur en raison de la grande réactivité de l'oxygène avec le carbone (formation de CO_x). Cet effet est vérifié sur la Fig. C.3(b) qui montre le dépôt formé après la gravure du TaC par un plasma de Cl₂/O₂ (le même procédé que pour la Fig. C.2(d) mais avec 10 % d'O₂ en plus). D'un autre côté, l'oxygène étant également très réactif avec le tantale, les espèces TaCl_x adsorbées sur les surfaces exposées aux plasmas sont facilement oxydées. Les parois du réacteur sont alors recouvertes d'une couche d'oxyde de tantale (très clairement identifiée par XPS).

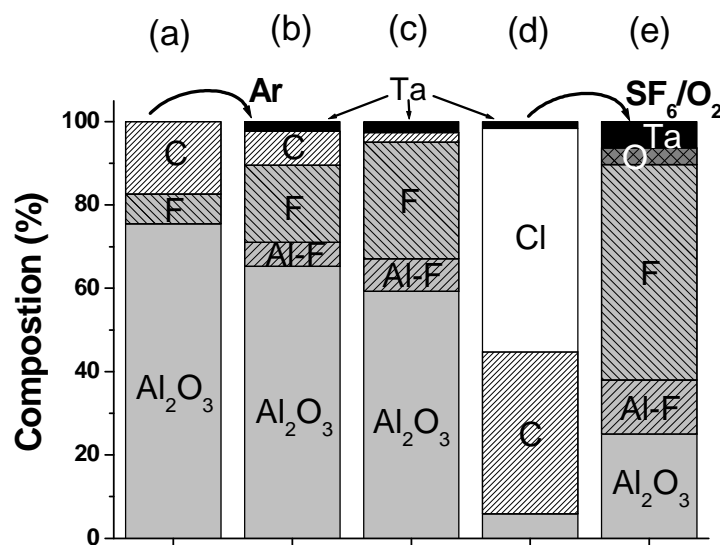


Fig. C.2 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillons flottants d'Al₂O₃ pendant la gravure du TaC : (a) avant gravure, (b) après pulvérisation de l'oxyde natif (Ar à 4 mTorr, 1000 W source, 100 W bias), (c) après gravure en SF₆ (10 mTorr, 500 W source, 40 W bias), (d) après gravure en Cl₂ (10 mTorr, 500 W source, 40 W bias), et (e) après nettoyage en SF₆/O₂ (15 % d'O₂ à 30 mTorr et 800 W source) du dépôt en (d).

En résumé, la gravure du TaC forme sur les parois du réacteur des dépôts contenant du tantale, éventuellement sous forme oxydée si de l'oxygène est présent en phase gazeuse, et éventuellement accompagné d'espèces carbonées si la chimie de gravure comporte du chlore ou du brome (ou un gaz fluorocarbure tel que CH₂F₂, non montré ici). Pour nettoyer ces dépôts, nous avons tout d'abord testé le plasma de nettoyage standard SF₆/O₂. La Fig. C.2(e) montre le résultat obtenu en exposant le dépôt Ta-CCl_x montré sur la Fig. C.2(d) à ce plasma. L'analyse XPS de l'échantillon flottant montre que la couche carbonée a été totalement retirée. En revanche, le tantale a été oxydé et n'est pas du tout nettoyé des parois du réacteur (même pour de plus longues durées d'exposition au plasma de SF₆/O₂). Le réacteur ne peut donc pas être nettoyé par un plasma de SF₆/O₂ après la gravure du matériau TaC. Ceci est dû à la forte affinité de Ta pour l'oxygène. En effet, si l'oxygène est supprimé et que l'on utilise un mélange SF₆/Cl₂ par exemple (15 % de Cl₂, 4 mTorr, 800 W RF), les dépôts contenant du tantale sont nettoyés, même s'il s'agit de dépôts oxydés de type TaO_x (Fig. C.3(c)). Une autre

possibilité pour retirer efficacement les dépôts de tantale des parois du réacteur est d'effectuer un plasma de $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ (un plasma de Cl_2 pur nettoie seulement très lentement les dépôts). Cette solution est illustrée sur la Fig. C.3(d). La différence capitale entre les Figs. C.3(c) et (d) est le retrait de la couche d' AlF_x en plus du dépôt de TaO_x par le plasma $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$. Nous verrons en effet dans le chapitre 4 que l'utilisation de plasma de $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ est une des solutions que nous proposons pour s'affranchir du problème d'accumulation d' AlF_x sur les parois du réacteur. Nous verrons aussi qu'il suffit de graver une plaque de silicium par un plasma de Cl_2 (100 sccm à 10 mTorr, 450 W RF « source » et 120 W RF « bias ») pour « simuler » un plasma $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$; c'est ce que nous avons fait dans le cas de la Fig. C.3(d).

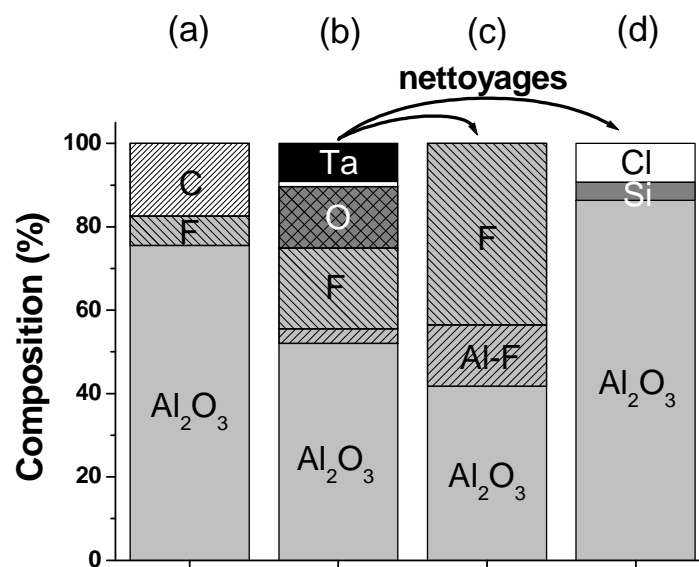


Fig. C.3 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillons flottants d' Al_2O_3 pendant la gravure du TaC : (a) avant gravure, (b) après gravure en Cl_2/O_2 (10 % d' O_2 à 10 mTorr, 500 W source, 40 W bias), (c) après nettoyage en SF_6/Cl_2 [(5:1) à 4 mTorr et 800 W source], et (d) après nettoyage en $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ (20 % de SiCl_4 à 10 mTorr et 450 W source) du dépôt en (b).

C.III. Gravure du MoN

Dans cette partie, des films de MoN de 50 nm d'épaisseur déposés par PVD sur des plaques de silicium couvertes d'un oxyde épais SiO_2 sont gravés partiellement (~ 40 nm) par des plasmas chloré, bromé et fluoré, sans pulvériser l'oxyde natif au préalable. Après la gravure du MoN par un plasma de Cl_2 pur, la Fig. C.4(b) montre que seulement quelques espèces MoCl_x sont adsorbées sur les parois du réacteur. On obtient un dépôt de composition et d'épaisseur similaires après la gravure du MoN en utilisant un mélange Cl_2/O_2 avec 10 % d' O_2 (non montré ici). Par contre, la vitesse de gravure est alors multipliée par 6 (> 120 nm/min) pour les mêmes conditions de plasma grâce à la plus grande volatilité des oxychlorures de molybdène comparés aux chlorures de molybdène. Ce comportement est caractéristique des métaux de transition du groupe 6 (Cr, Mo, W) [Pershina-1995] et a déjà été exploité pour graver le Cr [Nakata-1980], le Mo [Hirata-1981] et le W [Daubenspeck-

1989] en plasma de Cl_2/O_2 (voir paragraphe suivant pour une discussion du cas du tungstène). A l'inverse, le MoN est gravé très lentement en plasma de HBr pur et une épaisse couche de MoBr_x croît sur les parois du réacteur, comme montré Fig. C.4(c). L'analyse XPS de la surface du film (non montrée ici) indique que l'oxyde natif en surface du MoN a été retiré et que seuls les éléments Mo et Br sont présents dans l'épaisseur sondée. Ces résultats suggèrent que la gravure du MoN en plasma de HBr procède plutôt par pulvérisation physique que par réaction chimique (le MoN commence à être véritablement gravé pour des puissances RF d'autopolarisation supérieures à 80 W à 10 mTorr et 500 W RF « source »). Par conséquent, les produits de gravure de type Mo et MoBr_x pulvérisés du substrat collent sur les parois du réacteur avec une grande probabilité.

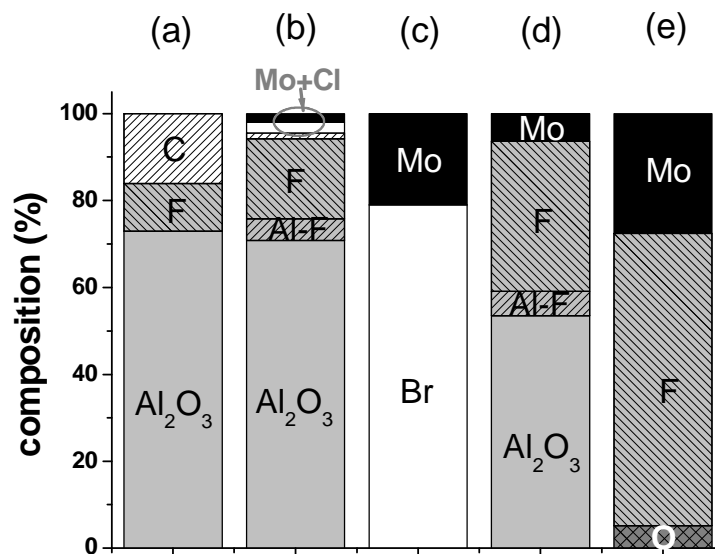


Fig. C.4 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillons flottants d' Al_2O_3 pendant la gravure du MoN : (a) avant gravure, (b) après gravure en Cl_2/O_2 (10 % d' O_2 à 10 mTorr, 500 W source, 40 W bias), (c) après gravure en HBr (10 mTorr, 500 W source, 100 W bias), (d) après gravure en SF_6 (10 mTorr, 500 W source, 40 W bias), et (e) après gravure en CF_4/Ar [(1:2) à 10 mTorr, 500 W source, 40 W bias].

Enfin, la vitesse de gravure du MoN dans des plasmas fluorés est plutôt élevée (entre 40 et 200 nm/min), en accord avec la grande réactivité du fluor avec le molybdène. Pourtant, un dépôt de MoF_x est formé sur les parois du réacteur pendant les procédés de gravure, comme on peut le voir sur la Fig. C.4(d) dans le cas du SF_6 et sur la Fig. C.4(e) dans le cas du CF_4 . Le dépôt de MoF_x sur l'échantillon flottant est bien plus épais après la gravure par plasma de CF_4 dilué dans l'argon qu'après la gravure par plasma de SF_6 pur (les photoélectrons provenant de l'aluminium sont complètement écrantés sur l'analyse XPS montrée en Fig. C.4(e)). Dans le cas où la gravure du MoN est effectuée par un plasma fluorocarboné ($\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$), la Fig. C.5(b) montre qu'un dépôt composite $\text{CF}_x\text{-MoF}_x$ est formé sur les parois du réacteur.

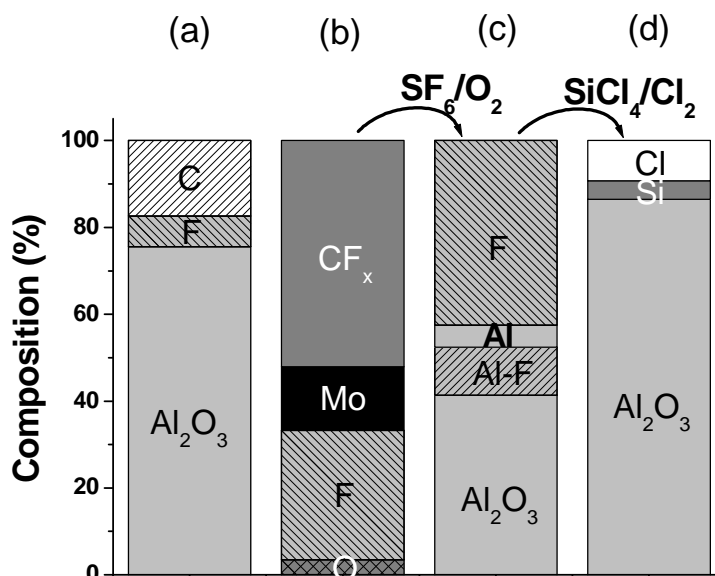


Fig. C.5 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillons flottants d' Al_2O_3 pendant la gravure du MoN : (a) avant gravure, (b) après gravure en $\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ [(8:5:1) à 10 mTorr, 500 W source, 40 W bias], (c) après nettoyage en SF_6/O_2 (15% d' O_2 à 30 mTorr et 800 W source) du dépôt en (b), et (d) après nettoyage en $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ (20 % de SiCl_4 à 10 mTorr et 450 W source) du dépôt en (c).

Ces résultats montrent donc que les procédés de gravure du MoN forment systématiquement des dépôts contenant du molybdène sur les parois du réacteur. Par contre, ces dépôts sont facilement retirés par un plasma de Cl_2 ou de SF_6/O_2 , ce dernier étant le plus efficace, y compris pour nettoyer des dépôts d'oxyde de molybdène intentionnellement déposés sur les parois du réacteur (non montré ici). Il est intéressant de noter qu'un plasma à base de fluor peut donc nettoyer les dépôts formés sur les parois par un procédé de gravure à base de fluor lui aussi. Cela prouve que le taux de dépôt de Mo sur les parois du réacteur résulte d'un équilibre entre le dépôt de produits de gravure type MoF_x , et leur recyclage en phase gazeuse par les radicaux fluors. Ainsi dans un plasma où la densité de fluor est plutôt faible (comme le plasma de CF_4 dilué dans l'argon de la Fig. C.4(e)), le taux de dépôt de Mo sur les parois du réacteur va être plus élevé que dans un plasma de SF_6 (Fig. C.4(d)). De même, pendant le nettoyage du réacteur en plasma SF_6/O_2 , il n'y a pas de source de Mo dans le réacteur et ce plasma retire donc efficacement le Mo déposé au préalable sur les parois du réacteur (de plus la densité de fluor atomique est très grande puisque celui-ci n'est pas consommé par des réactions de gravure sur le substrat).

Un dernier point doit être souligné. Après l'exposition des parois du réacteur à un plasma de SF_6/O_2 , nous avons observé à plusieurs reprises qu'une couche d' AlF_x était formée sur les parois en Al_2O_3 du réacteur. Le chapitre 4 montre que le spectre XPS du niveau de cœur $2p$ de l'aluminium est en effet nettement séparé en deux contributions dans ce cas : une première correspondant aux atomes Al dans un environnement Al_2O_3 , et une autre (décalée de 2 eV en énergie de liaison) attribuée aux liaisons chimiques Al-F. Mais lorsque le réacteur est nettoyé par un plasma de SF_6/O_2 à la suite de la gravure de MoN par plasma $\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$, une troisième contribution est systématiquement observée dans le spectre XPS Al $2p$, avec un décalage chimique de 3,2 eV (par rapport à la composante Al_2O_3). Cette troisième

contribution très décalée est notée "Al" sur la Fig. C.5(c). Bien que nous ne puissions pas clairement identifier l'origine de cette contribution, elle indique une modification de la surface des parois du réacteur au début de la gravure quand le plasma contient des atomes F, H et O. Il faut savoir que les molécules MoF_6 sont déliquescents (c'est-à-dire qu'elles « attirent » et se dissolvent dans la vapeur d'eau H_2O), et qu'il a été constaté que cela conduisait à une corrosion des parois des réacteurs plasma [Kurogi-1982]. Cette nouvelle contribution Al-F (les seuls éléments détectés sur la Fig. C.5(c) sont en effet Al, O et F), que nous n'avons observée *que* dans ce cas précis, est donc certainement liée à la déliquescence de MoF_6 . Quoiqu'il en soit, cette contribution est également facilement éliminée des parois du réacteur par un nettoyage par plasma de $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$, comme montré sur la Fig. C.5(d). Notons qu'en raison de la déliquescence de MoF_6 , les matériaux Mo et MoN sont plutôt gravés par plasma Cl_2/O_2 [Aoyama-2005]

C.IV. Gravure du W et WN

Nous utilisons ici des dépôts de W et WN de 40 nm d'épaisseur déposés par CVD grâce à des précurseurs organo-métalliques (MOCVD pour *Metal-Organic CVD*) sur des plaques de silicium de 300 mm de diamètre couvertes d'un oxyde SiO_2 épais. Pour effectuer nos expériences dans le réacteur DPS qui accepte des plaques de 200 mm, nous avons fixé des quarts de plaque de W et WN sur des plaques de 200 mm de diamètre couvertes d'oxyde SiO_2 épais. Par conséquent, nous gravons simultanément du W (ou du WN) et du SiO_2 , ce qui simule finalement un procédé de gravure de grille métallique avec un masque dur SiO_2 couvrant 45 % de la surface de la plaque.

Nous avons observé les mêmes tendances que pour la gravure du WSi_x (voir chapitre 3.I.2), à savoir que :

- en plasma fluoré, les vitesses de gravure du W et WN sont élevées et il n'y a pas de résidus tungstène sur les parois du réacteur ;
- en plasma de HBr, les vitesses de gravure sont lentes et d'épais dépôts WBr_x sont formés sur les parois du réacteur.

Nous nous focalisons donc ici sur les plasmas Cl_2 et Cl_2/O_2 qui semblent prometteurs pour la gravure de W et WN [Morel-2008]. L'ajout d'oxygène dans Cl_2 est nécessaire pour la gravure de grilles métalliques W car il permet de passiver les flancs des structures et d'éviter l'érosion de la partie en silicium de la grille qui est gravée avant le métal.

Les Figs. C.6(b) et (c) comparent les analyses XPS des parois du réacteur (échantillon d' Al_2O_3 flottant) après la gravure du WN et du W respectivement, par un plasma de Cl_2 pur. Les parois du réacteur restent pratiquement propres après la gravure du W, alors qu'une fine couche de type WNCl_x est observée après la gravure du WN. Cela pourrait indiquer que l'azote joue un rôle similaire à l'oxygène dans la formation des dépôts sur les parois du réacteur.

Avec de l'oxygène dans le plasma, nous avons obtenu des résultats similaires pour les deux métaux ; nous ne montrons donc que le cas du W. La Fig. C.6(d) montre qu'un dépôt $\text{WSi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ est formé sur les parois du réacteur pendant un procédé de gravure en Cl_2/O_2 . Le silicium provient de la gravure du SiO_2 autour du W. Avec 30 % d' O_2 dans le mélange gazeux (Fig. C.6(d)), le dépôt est plus épais et plus riche en oxygène qu'avec 10 % d' O_2 (non montré ici). Nous avons détaillé précédemment le cycle de vie des produits de gravure dans un

plasma exempt d'oxygène : le taux de dépôt du tungstène sur les parois du réacteur résulte d'un équilibre entre le flux de tungstène arrivant sur les parois (neutres + ions) et le flux de tungstène quittant les parois sous forme d'espèces WCl_x volatiles. Mais avec de l'oxygène en phase gazeuse, le tungstène adsorbé sur les parois du réacteur peut aussi être oxydé. Ceci mène à la formation d'une couche d'oxyde de tungstène dont la vitesse de croissance est contrôlée par la quantité d'oxygène en phase gazeuse. Ce même processus explique d'ailleurs pourquoi l'épaisseur des couches de passivations sur les flancs de grilles métallique Si/W augmente avec le débit d'oxygène injecté [Morel-2008]. Ce mécanisme semble donc assez général puisque nous l'avons déjà suggéré ci-avant pour le Si, le Ta et le Ti.

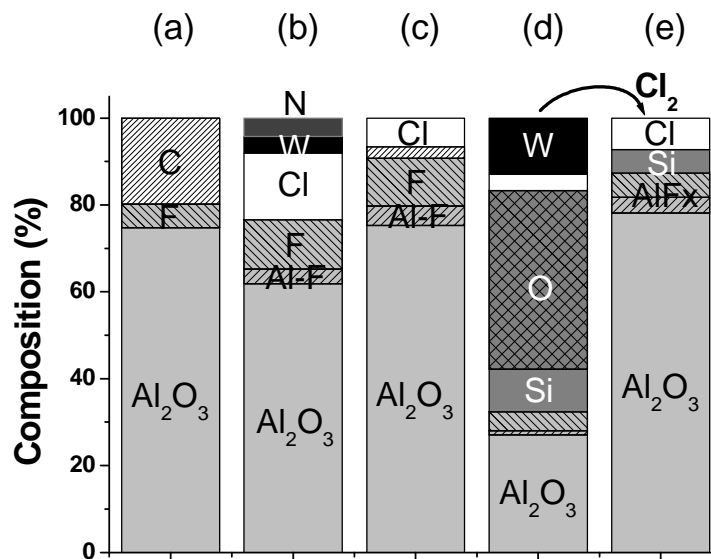


Fig. C.6 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillons flottants d' Al_2O_3 pendant la gravure du W et WN : (a) avant gravure, (b) après gravure du WN en Cl_2 (10 mTorr, 500 W source, 40 W bias), (c) après gravure du W en Cl_2 (10 mTorr, 500 W source, 40 W bias), (d) après gravure du W en Cl_2/O_2 (30 % d' O_2 à 10 mTorr, 500 W source, 40 W bias), et (e) après nettoyage en Cl_2 (4 mTorr, 800 W source) du dépôt en (d).

En ce qui concerne le nettoyage du réacteur, les dépôts contenant du tungstène ne posent pas de problème et peuvent être retirés en utilisant des plasmas chloré ou fluoré, le plus efficace étant le plasma de SF_6/O_2 (forte densité de fluor atomique). Notons qu'un plasma de Cl_2 (4 mTorr et 800 W RF) permet également de nettoyer le plus résistant des dépôts contenant du tungstène, à savoir le WO_x . Mais que des résidus de silicium (probablement sous forme oxydé) restent alors sur les parois du réacteur, comme on peut le constater sur la Fig. C.6(e).

C.V. Gravure du TaN

Nous avons en fait gravé dans cette partie des empilements de grilles Si / TaN / SiON puisque nous ne possédons pas de TaN déposé en couche épaisse. Nous utilisons donc ici des plaques avec un empilement poly-Si / TaN / SiON, les 10 nm de TaN étant déposés par

MOCVD. Comme montré sur la Fig. 3.5 et dans l'annexe B, les parois du réacteur sont seulement couvertes d'une couche de type $\text{SiO}_x\text{Cl}_y\text{Br}_z$ après la gravure du poly-Si (Fig. C.7(a)). L'oxyde natif en surface du TaN est ensuite pulvérisé par un plasma d'Ar, ce qui conduit au dépôt d'une couche contenant du Ta sur les parois du réacteur (Fig. C.7(b)), comme nous l'avons déjà observé pour le TaC ou le TiN. Nous avons ensuite essayé différentes chimies de plasma, à base de chlore, brome ou fluor, pour graver le TaN.

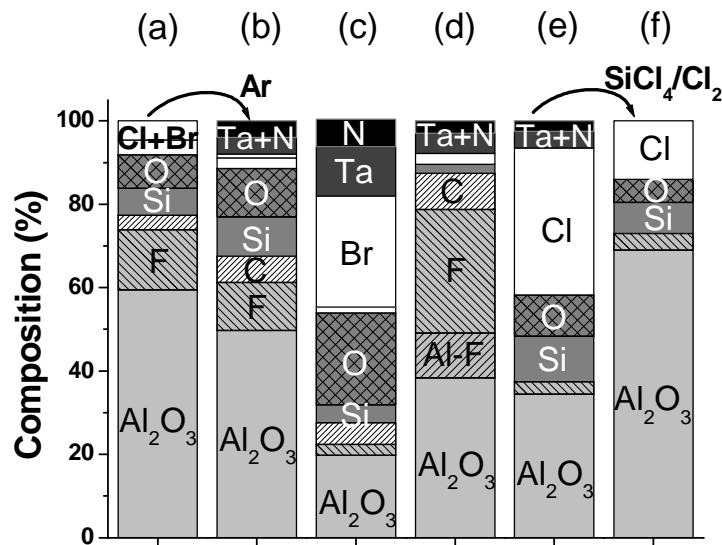


Fig. C.7 : Composition chimique (du volume sondé par XPS) d'échantillons flottants d' Al_2O_3 pendant la gravure d'un empilement poly-Si/TaN : (a) après gravure du poly-Si, (b) après pulvérisation de l'oxyde natif (Ar à 4 mTorr, 1000 W source, 100 W bias), (c) après gravure du TaN en HBr (4 mTorr, 500 W source, 15 W bias), (d) après gravure du TaN en CF_4/Cl_2 [(1:3) à 30 mTorr, 500 W source, 20 W bias], (e) après gravure du TaN en Cl_2 (10 mTorr, 800 W source, 70 W bias), et (f) après nettoyage en $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ (20 % de SiCl_4 à 10 mTorr, 450 W source) du dépôt en (e).

La Fig. C.7(e) montre la composition chimique des parois du réacteur après la gravure du TaN en plasma de Cl_2 pur (procédé sélectif par rapport au HfO_2 selon Bliznetsov *et al* [Bliznetsov-2005]). La différence principale entre les dépôts avant (Fig. C.7(b)) et après la gravure réside en l'augmentation de la quantité de chlore détectée, qui s'explique à la fois par l'incorporation d'atomes de chlore dans la couche SiO_x existante, et par la formation d'une couche TaCl_x riche en chlore en surface des parois (le chlore atomique recycle le Ta déposé sur les parois du réacteur sous forme de molécules TaCl_5 volatiles). La Fig. C.7(d) montre l'analyse XPS de l'échantillon flottant après la gravure du TaN par un plasma de CF_4/Cl_2 . En comparant les Figs. C.7 (b) et (d), il apparaît que la couche de SiOCl_x déposée pendant la gravure du silicium a été retirée pendant la gravure du métal en fluor. Les parois du réacteur ne sont couvertes que d'une fine couche de fluorocarbure contenant du tantale (et une couche d' AlF_x s'est également formée). A l'inverse, après la gravure du TaN en plasma de HBr pur, les parois sont couvertes d'une épaisse couche de type $\text{TaO}_x\text{N}_y\text{Br}_z$ (Fig. C.7(c)). Ce résultat est en accord avec la plus faible volatilité des espèces TaBr_5 par rapport aux espèces TaCl_5 ou TaF_5 , mais cela ne suffit pas pour expliquer qu'une couche de plusieurs nanomètres puisse être déposée sur les parois du réacteur pendant la gravure de 10 nm seulement de TaN. Ceci suggère une nouvelle fois que la présence d'oxygène et d'azote en phase gazeuse catalyse la

formation de dépôt de type $TaO_xN_yBr_z$ sur les parois du réacteur. Notons que nous n'avons pas injecté d' O_2 dans le plasma pendant la gravure, il ne s'agit que d'oxygène parasite provenant de l'érosion du masque dur en SiO_2 , et/ou du dépôt $SiOCl_x$ existant sur les parois avant gravure (cf Figs. C.7(a) et (b)). La présence d'oxygène parasite dans le réacteur pendant la gravure du métal est donc très difficile à éviter.

En résumé, les procédés de gravure du TaN déposent systématiquement des couches contenant du tantale sur les parois du réacteur, y compris lorsque celles-ci sont déjà couvertes d'un dépôt $SiOCl_x$ formé pendant la gravure préalable de la partie en silicium de la grille. Nous avons déjà discuté le nettoyage de ce type de dépôt dans le paragraphe concernant la gravure du TaC. De la même façon, un mélange SF_6/Cl_2 ou CF_4/Cl_2 permet de retirer le tantale ainsi que la couche SiO_x restante (non montré ici). Les plasmas $SiCl_4/Cl_2$ sont également efficaces pour nettoyer les dépôts à base de tantale, mais la Fig. C.7(f) montre qu'ils ne retirent pas la partie $SiOCl_x$ du dépôt (en 20 secondes). En fait, ces plasmas peuvent graver les dépôts de silicium oxydé, mais relativement lentement, ce qui n'en fait donc pas le meilleur choix pour nettoyer le réacteur.

Annexe D

Il s'agit d'un article intitulé « *Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl₂ inductively coupled plasmas : I. without silicon etching* », dont je suis co-auteur, qui a été publié dans la revue Journal of Applied Physics.

Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl₂ inductively coupled plasmas: I. Without silicon etching

G. Cunge

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, CNRS, 17 rue des Martyrs (c/o CEA-LETT), 38054 Grenoble Cedex 9, France

N. Sadeghi

Laboratoire de Spectrométrie Physique (UMR 5588), Université Joseph Fourier-Grenoble, and CNRS, BP 87, 38402 St. Martin d'Hères, France

R. Ramos^{a)}

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, CNRS, 17 rue des Martyrs (c/o CEA-LETT), 38054 Grenoble Cedex 9, France

(Received 19 July 2007; accepted 14 September 2007; published online 6 November 2007)

Laser absorption at 355 nm is used to monitor the time variations of the Cl₂ density in high-density industrial inductively coupled plasma. This technique is combined with the measurement of the gas temperature from the Doppler width of the 811.5 nm line of argon, added as a trace gas and with the measurement of the total gas pressure with a Baratron gauge. These measurements permit to estimate the mole fractions of Cl₂ and Cl species in Cl₂ inductively coupled plasmas in a waferless reactor. The impact of the chemical nature of the reactor wall coatings on the Cl and Cl₂ mole fractions is studied systematically. We show that under otherwise identical plasma conditions, the Cl mole fraction is completely different when the plasma is operated in SiOCl, AlF, CCl, or TiOCl coated reactors, because the homogeneous recombination probability of Cl atoms is strongly surface dependant. The Cl atom mole fraction reached at 100 W radiofrequency power in SiOCl coated reactor (80%) is much higher than that obtained at 900 W in a "clean" AlF reactor (40%). A simple zero-dimensional model permits to provide the recombination coefficient of Cl atoms, γ_{rec} : 0.005 on SiOCl film and about 0.3 on the other three coatings. It is proposed to get benefit of this very high sensitivity of Cl₂ dissociation rate to the wall coating for the control of the chamber wall status from the Cl₂ density measurements in standard conditions. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2803880]

I. INTRODUCTION

Cl₂ based plasmas are widely used to etch silicon,¹ metals and high-*k* dielectric² materials in the semiconductor industry, and other emerging materials for application in the field of UV light emitting diodes³ and spintronics.⁴ Measuring the Cl₂ density in high-density plasmas is important to get a better understanding of their physicochemistry⁵ and to improve plasma models that are widely used for the maturation of plasma reactors.⁶ In fact, even if high-density plasma sources operate at low pressure, the neutral to ion flux ratio to the wafer surface is still about 100–1000. Furthermore, during a silicon etching process, the predominant ions bombarding the wafers are ⁷SiCl_x⁺ (and not Cl_x⁺). Hence, the etch mechanism is neutral assisted ionic sputtering, and the Cl atom flux to the surface will have a significant influence on the etching mechanism and etching rate. However, the direct measurement of the Cl atom mole fraction in the plasma is difficult. Cl atoms can be detected with two-photons absorption laser induced fluorescence (TALIF) technique⁸ but the calibration on an absolute density scale is difficult and always sullied by large error bars.⁹ Detection of Cl by infrared

absorption is not easier since it requires a complex laser system at 11.33 μm wavelength.¹⁰ Hence, the Cl atom mole fraction in high-density plasmas has generally been deduced indirectly from the measurement of the absolute density of Cl₂ molecules (and from the gas temperature and total pressure). Donnelly *et al.*^{11,12} have proposed an actinometry technique combined with extrapolation of the actinometry signal at zero radiofrequency (RF) power (where the gas is almost undissociated) to measure the absolute Cl₂ density in high-density plasmas. However, there is always a significant uncertainty associated with actinometry measurements.¹³ Neuilly *et al.*¹⁴ used broad band absorption spectroscopy (BBAS) of the weak Cl₂ continuum between 250 and 400 nm to measure the absolute density of Cl₂ molecules in a high density inductively coupled plasma (ICP) reactor. Although quantitative measurements were possible with BBAS, the sensitivity of the technique was limited by the baseline fluctuation issue and only partial pressures of Cl₂ above 15 mTorr could be measured with a reasonable accuracy, while time resolved measurement were not feasible. Finally, Donnelly¹⁵ has measured the Cl, Cl₂, and SiCl_x mole fraction by mass spectrometry (MS) analysis (which requires a complicated calibration procedure) during etching of a small Si sample in a helical resonator reactor.

^{a)}Electronic mail: raphael.ramos@cea.fr

From these studies, dissociation fractions ranging from 10% to 70% have been reported under apparently comparable conditions. These discrepancies can be attributed for one part to the difference in reactor wall conditions between the different groups. It is well known^{16–19} that under otherwise identical plasma condition the Cl_2 mole fraction strongly depends on the chemical nature of the reactor walls because the recombination coefficient of Cl atoms at a surface is strongly dependant on the chemical nature of this surface.²⁰ For example, the Cl_2 mole fraction is significantly higher in a SiOCl -coated reactor than in a clean Al_2O_3 reactor^{16–18} or a carbon-coated reactor.^{17,21}

However, it should be underlined that up to now there were no real quantitative studies of the impact of the reactor wall's chemical nature on the absolute radical density in chlorine plasma. When the density of Cl_2 has been measured with a reasonable accuracy¹⁴ the chemical nature of the reactor walls was unknown and vice versa.¹⁶ Furthermore, the total pressure of the plasma is generally unknown because recombination of Cl atoms and gas cooling in the tube that separates baratron gauges from the plasma leads to an erroneous measurement of the pressure.²² Finally, since it is also difficult to measure the gas temperature accurately, there are always significant uncertainties on the Cl and Cl_2 mole fractions reported in the literature, and furthermore there is almost no information on the mole fractions of SiCl_x etch products under true processing conditions (during etching of large area wafers).

In the present paper, we report measurements of the absolute Cl_2 density by a new laser absorption technique at 355 nm.²⁵ When compared to BBAS, the sensitivity is increased by at least one order of magnitude because baseline fluctuations are eliminated, and furthermore time resolved measurements can be performed with a time resolution of 0.1 s (instead of a few minutes for the BBAS), allowing both industrial applications and fundamental studies of Cl_2 plasmas. Furthermore, the exact gas temperature has been determined by adding 5% volume of Ar into the Cl_2 feed gas and by measuring the Doppler width of the 811.5 nm line absorbed by Ar^* metastable atoms by applying the diode laser absorption spectroscopy technique.²⁴ Finally, the pressure in the plasma reactor has been measured, with an acceptable accuracy, with a Baratron gauge deported far away from the plasma, in a region where the gas is at reactor wall temperature. This allowed us to estimate the Cl_2 and Cl mole fractions with a good accuracy in the waferless reactor. Furthermore, we report measurement of the gas dissociation fraction under well defined reactor wall conditions since the reactor wall coatings' chemical nature has been *ex situ* analyzed^{25,26} by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Measurements of the Cl and Cl_2 mole fractions in a waferless reactor will be presented as a function of pressure and RF inductive power in clean reactor (AlF-coated), in SiOCl -coated reactor, in CCl-coated reactor, and in TiOCl -coated reactor. In a companion paper²⁷ we will present measurements carried out in this reactor during etching of 200 mm diameter silicon wafers. It will be shown that silicon is cycling between the wafer, gas phase, and reactor walls, and involved mecha-

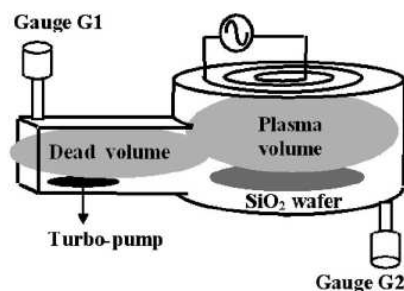


FIG. 1. Detail of the LAM 9400 reactor. The plasma reactor consists of two regions whose volumes are comparable: the plasma region delimited by the wafer holder and the quartz roof and a plasma free region at the bottom of which is located the throttle valve through which the gas is evacuated by the turbomolecular pump.

nisms which, to a large extent, control the plasma chemistry, will be discussed.

II. EXPERIMENTAL SETUP

Experiments are carried out in a LAM 9400 industrial plasma source (designed to etch 200 mm diameter silicon wafers) which was extensively described elsewhere.^{17,23,28} Shortly, it consists of two different volumes as shown in Fig. 1: (i) The plasma region (approximately 38 cm diameter, 14 cm high, and 16 000 cm^3 volume) confined between the electrostatic chuck and the quartz roof below the RF coil and (ii) A “dead” volume (20 cm diameter, 40 cm long, and about 13 000 cm^3 volume) located between one side of the plasma region and the turbomolecular pumping orifice. This “dead” volume is assumed to be plasma free and thanks to the large connection surface ($\approx 300 \text{ cm}^2$) between them, the pressure will be in equilibrium between plasma region and the dead volume. All experiments are carried out at constant pumping speed, that is to say, with the gas flow regulation throttle valve blocked at a fixed position. This introduces a transient pressure variation in the system when the plasma is turned on or off, leading to changes in the gas temperature and/or dissociation rate. Under our pressure conditions (5–70 mTorr) the species mean free path ($\leq 1 \text{ cm}$) is always much smaller than the reactor dimensions, and particles transport is mainly driven by diffusion. Hence Cl atoms created by electron impact dissociation of Cl_2 in the plasma region diffuse towards the dead volume, in which most of them will cool down and recombine into Cl_2 before entering the pumping orifice. For example, in a 20 mTorr plasma, the diffusion coefficient²⁹ of Cl atoms into Cl_2 , D , is about 10 000 $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Considering that the dead volume is a 20 cm diameter and 40 cm long cylinder, the characteristic diffusion time of Cl atoms to the walls surrounding this dead volume is about $\Lambda^2/D \approx 1.5 \text{ ms}$ (where $\Lambda^2 = 15 \text{ cm}^2$ is the characteristic diffusion length of the dead volume³⁰). Since with a Cl_2 flow of 50 SCCM (SCCM denotes cubic centimeter per minute at STP) the residence time inside the reactor is about 0.8 s at 20 mTorr, it follows that a Cl atom created in the plasma region will undergo about 500 collisions with the dead volume walls before being pumped out from the system. Since the recombination probability of Cl on Al_2O_3 at 330 K is about 0.08, we can conclude that the bottom of the

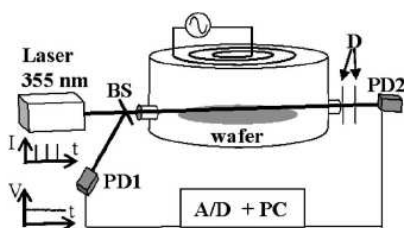


FIG. 2. Schematic of the experimental setup for Cl_2 detection by laser absorption. The 355 nm beam is separated in two parts by a beam splitter "BS." The unabsorbed beam monitors the laser intensity while the second beam passes through the plasma. Beam intensities are measured simultaneously by two photodiodes "PD" in front of which diaphragms "D" are placed.

dead volume region (near the pumping port) contains only Cl_2 molecules at wall temperature. This is a very important point which implies that the turbomolecular pump—whose entrance is located at the end of the dead volume—is always pumping only Cl_2 at 330 K wall temperature. Hence, without wafer (only Cl and Cl_2 in the plasma) we expect that in steady state, the total pressure will be the same both with and without plasma since in both cases Cl_2 gas is introduced in the reactor at a constant rate (50 SCCM) and is also pumped out from the reactor at a constant rate (determined only by the thermal flux of Cl_2 escaping to the entrance orifice of the turbo pump). This is counterintuitive since the gas is dissociated and heated in the plasma region, but this will be verified experimentally in Sec. III A below.

A. Pressure measurement

The gas pressure P is measured at two different positions in the reactor with two baratron gauges (100 mTorr full scale). One of them (G1) is located in the dead volume, near the pumping orifice and the other (G2) is connected to the plasma chamber wall, as shown in Fig. 1. It is important to underline that in low pressure Cl_2 plasmas the baratron gauge G2 can lead to erroneous estimation of the pressure because the design of the gauge is such that the hot Cl atoms of the plasma entering the tube connecting it to the plasma chamber will cool down and recombine into Cl_2 before reaching the gauge's membrane (this is done on purpose to prevent the formation of any deposit on the membrane, which would change its mechanical properties).²² However, the baratron gauge G1, whose connection tube is located in a region of the reactor where only Cl_2 at room temperature is present, provides an accurate measurement of the pressure of the whole reactor volume. Therefore, in the following, we report pressures measured with the gauge G1 of the dead volume. Under low pressure conditions we have observed that the gauge G2 of the plasma region can underestimate the pressure by more than 35%.

B. Cl_2 density measurement

For these measurements, as shown in Fig. 2, the laser beam from a pulsed frequency-tripled YAG (yttrium-aluminum-garnet) laser (Nanolase, 355 nm subnanosecond pulses of $\sim 0.5 \mu\text{J}$ at 10 kHz) is divided in two parts by a beam splitter (BS). One beam is directed to the photodiode

(PD1) to measure the unabsorbed laser intensity $I_0(t)$. The second beam crosses the reactor, through two sapphire windows, 1 cm above the electrostatic wafers holding chuck and is detected by photodiode PD2. 30 nm full width at half maximum band pass filters centered at 350 nm are placed in front of photodiodes. Two 1 mm diameter diaphragms (D) are positioned in front of PD2 to minimize the intensity of the plasma emission reaching it. "Slow" time response operational amplifiers (OA) rectify the 10 kHz laser signals from the photodiodes into almost continuous voltages that are digitalized by analog digital (A/D) converters at 100 kHz sampling rate. Each signal is averaged over 10 000 sampling and then recorded in a personal computer at 10 Hz, providing a time resolution of 0.1 s. Since signals $I(t)$ from PD2 and $I_0(t)$ from PD1 are recorded simultaneously, the absolute density of Cl_2 at time t , $[\text{Cl}_2](t)$, is obtained from the Beer Lambert absorption law

$$I(t) = I_0(t)e^{-\int[\text{Cl}_2(x,t)]\sigma dx}, \quad (1)$$

where σ is the absorption cross section at 355 nm ($1.61 \times 10^{-3} \text{A}^2$) (Ref. 31) and the integral is over the beam path through the reactor. We have shown in a previous publication²³ that the sensitivity limit of the technique is about 0.2 mTorr of Cl_2 with a 100 ms time resolution and without any long-term drifts. However, experiments presented here were performed prior to the final optimization of the system and the typical uncertainty on the Cl_2 densities reported in this work is estimated to be about $3 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ ($\approx 1 \text{mTorr Cl}_2$ without plasma). As a matter of fact, in the range of 1–70 mTorr, we have verified that without a discharge in the reactor the Cl_2 density measured by laser absorption perfectly predicts the gas pressure measured with the Baratron gauges.

C. Gas temperature measurement

The gas temperature T_g in the steady state plasma is measured by diode laser absorption spectroscopy technique.^{24,32,33} For this purpose, a small amount of argon (5% volume) was added to the gas flow and the Doppler width of the 811.5 nm line absorbed by $\text{Ar}^*(^3P_2)$ metastable atoms has been measured. Due to the short lifetime of $\text{Ar}^*(^3P_2)$ atoms in presence of chemically reactive species and also quenching by electrons, the kinetic energy of these atoms is in equilibrium with the kinetic energy of ground state atoms, which in their turn are in close thermal equilibrium with the other heavy particles of the plasma. The experimental setup is shown in Fig. 3. An external cavity diode laser (Toptica DL100) has been used in these experiments. The wavelength of this diode laser is scanned periodically at 10 Hz around the absorption wavelength and the laser beam is split in two parts by a beam splitter. The first beam is attenuated to avoid the saturation of the absorption and then passes twice through the plasma region. The second laser beam is passed through a 20 cm confocal Fabry Pérot (FP) interferometer. The 0.375 GHz free spectral range (FSR) of this FP permits a precise calibration of the wavelength shift of the diode laser. The intensities of the laser beams transmitted through the plasma and through the Fabry Pérot are

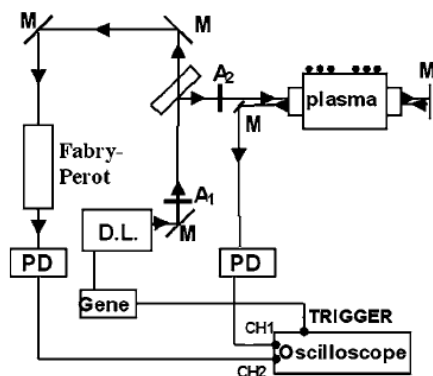


FIG. 3. Schematic of the experimental setup for gas temperature measurements. The wavelength of the diode laser "DL" is scanned around the 811.5 nm line absorbed by Ar^+ metastables. The beam is attenuated by filters "A" and separated in two parts. The diagnostic beam is passing twice through the plasma, while the second beam is passing through a Fabry P erot interferometer. Beam intensities are measured by photodiodes "PD." "M" is for mirrors.

detected with two photodiodes and recorded simultaneously with a digital oscilloscope, which is triggered by the wavelength modulation signal, interfaced to a PC. For each plasma condition, signals with (I) and without (I_0) discharges are stored. The gas temperature T_g in the plasma is related to the full width at half maximum γ (FWHM) of the absorption profile $\ln(I/I_0)$: $\gamma(\text{FWHM}) = (2\sqrt{2}/\lambda_0)\sqrt{kT_g/M}$ (where $\lambda_0 = 811.5$ nm and $M=40$). The uncertainty on the line average gas temperature measured by this technique is typically about 10 K. Temperatures measured with this technique in various plasma chemistries will be presented in a forthcoming paper.

D. Reactor wall conditions

Different measurements have always been carried out under well-defined reactor wall conditions. Four different types of reactor wall coatings are studied: (a) a clean reactor following a SF_6 waferless cleaning plasma;³⁴ (b) a SiOCl coating, which is formed on the reactor walls after the etching of a silicon wafer in Cl_2/O_2 plasma; (c) a TiOCl coating which is formed on the reactor walls after a TiN metal gate etching process³⁵ in Cl_2/O_2 plasma; and (d) a carbon coating deposited on the reactor walls by etching a photoresist wafer in Cl_2 plasma (or by a waferless $\text{CH}_4/\text{CF}_4/\text{HBr}$ plasma), and which is an interesting coating for manufacturing since it ensures process reproducibility with minimal metallic contamination of the wafers.³⁶

The chemical nature of the coatings formed on the reactor walls has been analyzed^{25,26} by XPS in another reactor under exactly identical process conditions. Furthermore, we have verified that the three studied coatings were stable; i.e., their chemical composition is not modified significantly when exposed to a Cl_2 plasma. This is evidenced in Fig. 4 where we show the XPS analysis of the coatings formed on the reactor walls in our experiments: Figs. 4(a) and 4(b) show that the presence of a Cl_2 plasma does not change the chemical composition of a SiOCl layer coated on the reactor

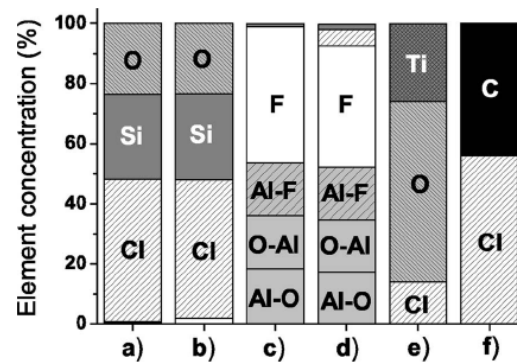


FIG. 4. XPS analysis of the chemical composition of coatings formed on the reactor walls. (a) Silicon oxychloride deposit formed on the reactor walls by etching a silicon wafer in Cl_2/O_2 plasma; (b) identical to (a) but after exposure of the SiOCl coating to a pure Cl_2 plasma (without wafer); (c) "clean reactor" walls obtained after exposure of the Al_2O_3 reactor to a SF_6 plasma: an AlF layer is formed on the walls; (d) identical to (c) but after exposure to a pure Cl_2 plasma without wafer; (e) titanium oxychloride coating formed on the reactor walls by etching a TiN wafer in Cl_2/O_2 plasma; and (f) chlorocarbon coating formed on the reactor walls by etching a photoresist wafer in Cl_2 plasma.

walls, while Figs. 4(c) and 4(d) show that the clean reactor (which is in fact an AlF-coated reactor) is also unchanged when exposed to chlorine plasma.

However, we underline that even if the chemical composition of the coatings formed on the floating reactor walls is stable when exposed to Cl_2 plasma, these coatings can nevertheless be slowly etched from the reactor roof by the Cl_2 plasma, thus releasing some new species in the plasma (SiCl_x radicals and O atoms for a SiOCl coating, for example). Removal of the coating occurs mainly at the reactor roof position that is bombarded by more energetic ions than the floating walls due to the capacitive coupling of the coil to the plasma.³⁶ Hence the reactor roof region behaves differently than the electrically floating Al_2O_3 walls and can have a significant influence on the process stability since it releases parasitic radicals in the gas phase. To get rid of that, the reactor walls were systematically exposed to a 15 s long Cl_2 plasma prior the measurement of the Cl_2 density, allowing to remove the entire coatings from regions of the quartz roof located below the RF coil and thus providing stable reactor wall conditions.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Determination of Cl_2 and Cl mole fractions from time-resolved Cl_2 density, T_g , and gas pressure measurements

Experiments presented in this paper were carried out with a SiO_2 wafer on the electrostatic chuck (to protect it) but it has been checked that without RF bias power applied to this wafer it was not etched by the Cl_2 plasma. The results are thus typical of those obtained in an empty reactor. In this case only Cl and Cl_2 species are present in the plasma gas phase. Figure 5 shows the time variations of the Cl_2 density and of the total gas pressure during a plasma-on plasma-off sequence in a 68 mTorr, 50 SCCM gas flow rate and 700 RF power pure Cl_2 plasma. The experiment starts in a clean

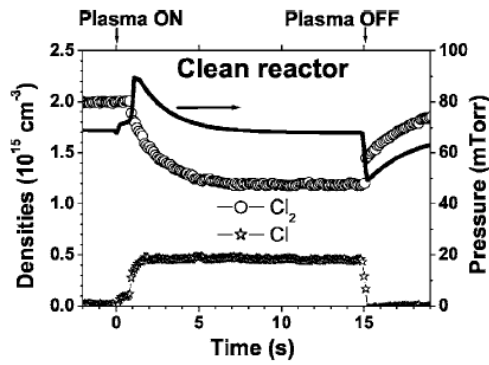


FIG. 5. Time variations of the Cl_2 and Cl densities and of the total pressure in a pure Cl_2 plasma with a SiO_2 wafer on the chuck in a clean (AlF-coated) reactor. Plasma conditions are 50 SCCM Cl_2 flow rate, 68 mTorr initial pressure (constant pumping speed conditions), 700 W source power, and no bias power.

reactor that is to say with AlF-coated reactor walls and a quartz reactor roof, and the reactor walls are heated at 330 K. Under these conditions, when the plasma is off the base pressure of 68 mTorr corresponds to a Cl_2 density of about $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. When time $t=0$ the plasma is struck, due to electron impact dissociation, the Cl_2 density decreases immediately. This Cl_2 gas dissociation together with the rise of T_g to about 400 K lead to a pressure jump up to 90 mTorr about 1 s after the plasma is struck. After this jump, the pressure decreases back to 68 mTorr at steady state, which is reached after about 10 s. Hence the steady state plasma-on pressure is almost exactly identical to the gas pressure without plasma despite the fact that the pumping rate is held constant (the pumping port regulation valve does not move). As discussed previously, this is a consequence of the allocation of the pumping orifice and the connection tube to the pressure gauge in the dead volume of the reactor (see Fig. 1), which exclusively contains Cl_2 at wall temperature. Thus, with or without plasma, the turbopump is always pumping only Cl_2 at 330 K at a constant volume rate. Since the Cl_2 input flow (50 SCCM) is constant, then at steady state the same flux of Cl_2 must be pumped out from the reactor, which means that with or without plasma the steady state pressures must also be identical. On the other hand, after the plasma ignition a few seconds is necessary to reach the steady state pressure because the volumic pumping speed through the orifice is kept constant and consequently the quantity of Cl_2 pumped

out is proportional to the pressure. The time constant to reach the steady state, estimated from the gas flow rate and the chamber volume, is about 2.5 s at 68 mTorr, which corresponds to a typical pumping rate of 0.4 s^{-1} .

Since Cl and Cl_2 are the only neutral particles in the reactor chamber, it is straightforward to deduce the density [Cl] of Cl atoms at steady state from the pressure P in mTorr, the Cl_2 density $[\text{Cl}_2]$ in cm^{-3} , and the gas temperature T_g in K: $P = ([\text{Cl}] + [\text{Cl}_2]) \times (T_g / 9.66 \times 10^{15})$. As an example, Fig. 5 shows that at steady state $[\text{Cl}_2] = 1.19 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $P = 68.2 \text{ mTorr}$, and with the measured gas temperature, $T_g = 400 \text{ K}$, we calculate $[\text{Cl}] = 4.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. The time variation of the Cl atoms density is also plotted in Fig. 5. The Cl density variation were obtained from the measured values of P and $[\text{Cl}_2]$ and by assuming that the gas temperature varies from 330 K without plasma to $T_g = 400 \text{ K}$ with plasma, measured at steady state (Table I), and that in between it varies proportionally to the time variations of the plasma density, deduced from the ion flux measured by a capacitive probe.³⁷ This assumption about the time variation of T_g cannot lead to an important error since the temperature variation does not exceed 20% and the result is almost similar when assuming a sudden temperature rise from 330 to 400 K when the plasma is switched on. However, the time variations of the Cl atom density during the first 5 s of the plasma (when the temperature rises) might contain a larger uncertainty than its steady state value. Finally the mole fractions of Cl_2 and Cl, y_{Cl_2} and y_{Cl} , respectively, are defined as

$$y_{\text{Cl}_2} = [\text{Cl}_2] / N_g, \quad (2)$$

$$y_{\text{Cl}} = 1 - y_{\text{Cl}_2}, \quad (3)$$

where $N_g = (9.66 \times 10^{15}) P / T_g$ is the total gas density in the plasma. With the example shown in Fig. 5 we find that at steady state $y_{\text{Cl}_2} = 0.72$ and $y_{\text{Cl}} = 0.28$. Thus under these conditions, the Cl_2 gas is only weakly dissociated, which is a consequence of the high recombination probability of Cl atoms on Al_2O_3 (indeed AlF as shown in Fig. 4) surface.

Finally, when the plasma is switched off at $t=15 \text{ s}$, Cl atoms diffuse rapidly to the reactor walls where they recombine into Cl_2 . At the same time the gas cools down to 330 K. Hence, after a few hundred milliseconds in the afterglow (a timescale much shorter than the gas residence time) the reactor contains only Cl_2 molecules at 330 K. Figure 5 shows

TABLE I. Steady state plasma pressure, gas temperature, and Cl_2 density as a function of initial pressure (without plasma) in pure Cl_2 plasma (50 SCCM flow and 700 W) with a SiO_2 wafer on the chuck, both in a SiOCl -coated reactor and in a clean reactor.

Initial pressure (mTorr)	SiOCl-coated reactor			Clean (AlF-coated) reactor		
	P (mTorr)	T_g (K)	$[\text{Cl}_2]$ ($10^{14} \times \text{cm}^{-3}$)	P (mTorr)	T_g (K)	$[\text{Cl}_2]$ ($10^{14} \times \text{cm}^{-3}$)
5.2	6.4	473	<0.3	5.6	549	0.53
10	12.3	485	<0.3	11	553	1.13
19.8	23.4	488	<0.3	20.5	524	2.2
41.3	45.2	430	0.85	41.7	451	6.2
68	72.2	380	2.95	68.5	400	11.9

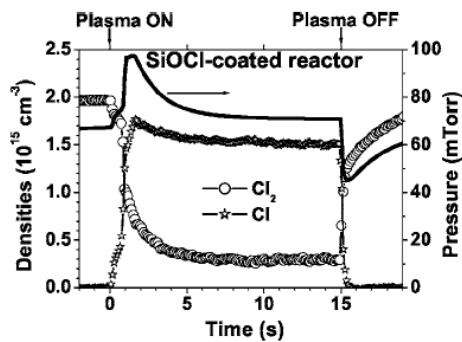


FIG. 6. Identical to Fig. 5 but in a SiOCl-coated reactor.

that, consequently, the pressure drops immediately to 49.2 mTorr after the RF power is switched off. Indeed, Fig. 5 also shows that after about 200 ms in the postdischarge, the Cl_2 density has risen to about $1.45 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, which at 330 K corresponds to a pressure of 49.7 mTorr in excellent agreement with the 49.2 mTorr pressure measured simultaneously with the baratron gauge. Following the fast initial pressure drop (attributed to the recombination of Cl and gas cooling), the pressure will then rise toward 68 mTorr because at $P < 68$ mTorr the pumped amount of Cl_2 is lower than the quantity of Cl_2 gas introduced into the reactor at a flow rate of 50 SCCM.

B. Impact of the reactor wall coatings on Cl and Cl_2 mole fractions

Figure 6 shows the time variation of the Cl_2 density, reactor pressure, and Cl density (deduced as previous section) when the 700 W/68 mTorr Cl_2 plasma is run in a SiOCl-coated reactor. All the plasma operating parameters are the same as in Fig. 5, except the reactor walls conditions. Important differences are observed between Figs. 5 and 6 both for Cl_2 and Cl densities and on their temporal variations. Under otherwise identical conditions, the Cl to Cl_2 density ratio is much higher in the SiOCl-coated reactor (Fig. 6) than in a clean reactor (Fig. 5). The difference is attributed to the higher recombination probability of Cl atoms, γ_{rec} , on Al_2O_3 surface than on SiOCl layer. Therefore, under these conditions the reactor wall coating controls the plasma chemistry of Cl_2 discharges.

Figure 7 illustrates the impact of the Cl_2 gas pressure on the Cl mole fraction in a 50 SCCM flow rate and 700 W RF power plasma operated either in the clean (AIF) reactor or in SiOCl-coated reactor. Measured P , T_g , and Cl_2 densities used to calculate the Cl mole fraction using Eq. (3) are given in Table I. Estimated uncertainties on the Cl mole fractions are also indicated in Fig. 7 (in AIF reactor, the error bars are larger at low pressure where the uncertainty on Cl_2 density measurement is higher). Figure 7 shows that in both reactor wall conditions y_{Cl} decreases slightly with the increasing pressure. This is mostly because the Cl_2 dissociation rate by electron impact collisions is decreasing with increasing pressure,¹⁴ resulting from the decrease in electron density when P increases. Figure 7 shows that at all pressures the plasma gas phase is mainly composed of nonreactive Cl_2

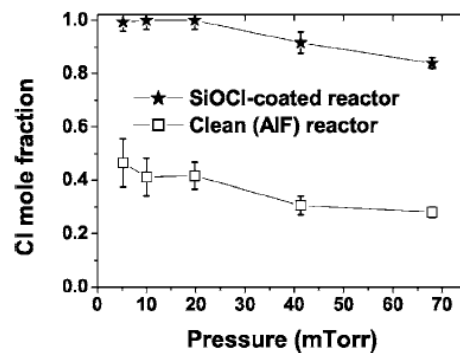


FIG. 7. Pressure dependence of the Cl atom mole fraction in both clean reactor and in a SiOCl-coated reactor. Plasma conditions: 50 SCCM Cl_2 flow rate, 700 W RF power, no bias power, and SiO_2 wafer.

molecules when the plasma is operated in a clean reactor, while the same plasma operated in a SiOCl-coated reactor contains mostly Cl atoms. Thus, as already pointed out, in high-density plasmas and for the whole pressure range of the present investigation, the chemical reactions occurring at the reactor walls control the overall plasma chemistry. It is impressive to see that at the highest pressure investigated the partial pressure of Cl atoms in the SiOCl-coated reactor is about 60 mTorr.

The huge impact of the reactor wall conditions on the plasma chemistry is also evidenced in Fig. 8, which shows the variations of the Cl mole fraction as a function of the RF power in a clean reactor (AIF-coated), in a SiOCl-coated reactor, in a CCl-coated reactor, and in a TiOCl-coated reactor (see Fig. 4). In all four cases, the same Cl_2 plasma at 20 mTorr and 50 SCCM is operated and the Cl_2 density, gas pressure, and gas temperature are measured at different RF power. Table II summarizes the measured values of $[\text{Cl}_2]$, T_g , and P , both in the clean and in the SiOCl-coated reactor. In the CCl-coated and TiOCl-coated reactors, we assumed that the gas temperature was identical to that measured in the AIF-coated reactor. The corresponding Cl mole fractions are then determined from Eq. (3).

Figure 8 evidences that for a given reactor wall condition (thus a given γ_{rec}) y_{Cl} increases when the RF inductive

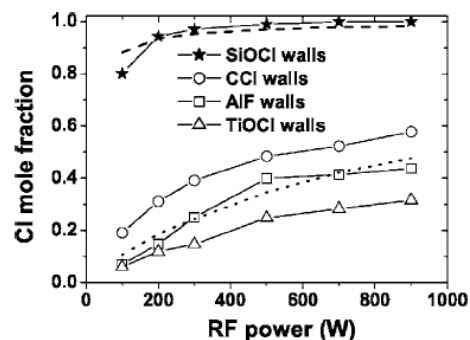


FIG. 8. Source RF power dependence of the Cl atom mole fraction in both clean reactor, in a SiOCl-coated reactor, in a TiOCl-coated reactor, and in a CCl-coated reactor. Plasma conditions: 50 SCCM Cl_2 flow rate, 20 mTorr pressure, no bias power, and SiO_2 wafer. The dashed and dotted lines are the result of a zero-dimensional model [Eq. (4)] with $\gamma_{\text{rec}}=0.005$ and 0.3, respectively.

TABLE II. Steady state plasma pressure, gas temperature, and Cl₂ density as a function of RF power in a pure 20 mTorr, 50 SCCM Cl₂ plasma with a SiO₂ wafer on the chuck, both in a SiOCl-coated reactor and in a clean reactor.

RF power (W)	SiOCl-coated reactor			Clean (AlF-coated) reactor		
	<i>P</i> (mTorr)	<i>T_g</i> (K)	[Cl ₂] (10 ¹⁴ × cm ⁻³)	<i>P</i> (mTorr)	<i>T_g</i> (K)	[Cl ₂] (10 ¹⁴ × cm ⁻³)
100	22.4	365	1.2	20	390	4.6
200	22.6	385	0.32	20	425	3.9
300	22.9	404	<0.3	20.1	454	3.2
500	23	447	<0.3	20.2	481	2.4
700	23.4	488	<0.3	20.5	524	2.2
900	23.4	522	<0.3	20.5	557	2.0

power increases. This is because of the enhancement of the electron impact dissociation rate of Cl₂ with increasing electron density. However, the most important feature in Fig. 8 is the very high sensitivity of the plasma chemistry to the reactor wall chemical conditions. Under otherwise identical plasma operating conditions, the Cl mole fraction is much higher in a SiOCl-coated reactor than when the reactor walls are covered by other materials. In SiOCl-coated reactor, *y*_{Cl} is almost 1 (corresponding to 100% dissociation of Cl₂ molecules) even at low power; whereas when the plasma is operated in AlF, CCl, or TiOCl coated reactors the Cl mole fraction remains below 0.5 even at 900 W RF power. This behavior is again attributed to the very low surface recombination coefficient of Cl atoms on SiOCl material when compared to the three other types of coating materials. From Fig. 8, one can further deduce that the recombination probability of Cl atoms on TiOCl coating that may be formed on the reactor walls during a TiN metal gate etching process³⁵ is the highest of the four types of coatings investigated. We should underline that even if the SiOCl coating leads to a markedly different Cl mole fraction than the three other coatings, these later exhibit also significant differences between them. For example, as seen in Fig. 8, the same plasma chemical composition (i.e., Cl mole fraction about 0.3) is obtained at 200 W RF power in the CCl-coated reactor, at 400 W in a clean reactor, and finally at 900 W in the TiOCl-coated reactor! It is thus obvious that every change in the chemical nature of the reactor walls can lead to a dramatic modification of the plasma chemistry and that Cl₂-based plasma etching processes are inherently exposed to drifts.

The sensitivity of the Cl mole fraction on the recombination probability of Cl atoms at the reactor walls can be captured qualitatively by a simple zero-dimensional model. Assuming that the gas residence time is much longer than the lifetime of a Cl₂ molecule in the reactor and that the steady state pressure is the same with and without plasma, the steady state Cl atoms density in the plasma can be deduced from¹⁴

$$[\text{Cl}] = \frac{330 n_e k_{\text{diss}} [\text{Cl}_2]^0}{T_g k_{\text{rec}} + n_e k_{\text{diss}}}, \quad (4)$$

where *n_e* is the volume averaged electron density, *k_{diss}* is the electron impact dissociation rate of Cl₂ (*k_{diss}*=(3.8

× 10⁻⁸)exp(-3.824/*T_e*) with *T_e* the electron temperature in eV),¹⁴ [Cl₂]⁰ is the density of Cl₂ without plasma, and *k_{rec}* is the recombination rate of Cl atoms on the reactor walls given by¹⁴

$$k_{\text{rec}} = \frac{\gamma_{\text{rec}} \bar{v} S}{8V}, \quad (5)$$

where *γ_{rec}* is the recombination probability of Cl at the surface to form Cl₂, $\bar{v} = \sqrt{8kT_g/\pi m}$ is the thermal velocity of Cl atoms (of mass *m*=35.5), and *S* and *V* are the reactor surface and volume, respectively. This simple zero-dimensional model cannot be used reasonably to model quantitatively our experimental results (especially since our reactor contains a significant plasma-free volume, as discussed previously). However, it is useful to analyze qualitatively the impact of the type of reactor wall coating (thus the value of *γ_{rec}*) on the Cl mole fraction. In order to get an order of magnitude of *γ_{rec}* under the conditions of Fig. 8, we have calculated the Cl mole fraction expected from Eq. (4) with either *γ_{rec}*=0.005 and 0.3. In both cases, we have assumed an electron temperature of about 2.4 eV, independent of RF power and an electron density increasing linearly from 5 × 10⁹ to 4.5 × 10¹⁰ cm⁻³ when the RF power increases from 100 to 900 W. These values are those measured by Ullal *et al.*¹⁶ under similar conditions. We have also assumed an evolution of the gas temperature as in the SiOCl reactor for *γ_{rec}*=0.005 and as in the clean reactor for *γ_{rec}*=0.3 (Table II). The results of this calculation are also shown in Fig. 8 (dashed and dotted lines) and suggest that the recombination coefficient of Cl atoms on SiOCl is indeed very low as expected from the value measured on SiO₂ surfaces (*γ_{rec}* < 0.01 at 330 K).²⁰ In contrast the recombination coefficient of Cl must be about two orders of magnitude higher on carbon, TiOCl, and AlF materials to reproduce our results (in relatively good agreement with the value²⁰ *γ_{rec}* > 0.1 measured at 330 K on Al₂O₃). However, since the zero-dimensional model leading to Eq. (4) is oversimplistic (and since we did not simultaneously measured the electron density and temperature in our experiments) we have not tried to extract the value of *γ_{rec}* on the various types of wall coatings by fitting the experimentally determined Cl mole fractions of Fig. 8. The fact that the recombination probability of halogen atoms on a surface is strongly dependant on the nature and the roughness of this surface has been known for long time.²⁰ However, the mechanisms responsible for this sensitivity re-

main unclear and are still under investigation.^{38,39} One can speculate that the surface is covered by Cl atoms bonded to the surface and that the incoming Cl atom has to break this bond to form a Cl₂ molecule. The recombination coefficient will therefore depend on the strength of the bonding and thus on the nature of the surface.

IV. CONCLUSION

The Cl₂ density, total gas pressure, and gas temperature have been measured in Cl₂ plasmas run in an empty reactor, allowing a precise estimate of the Cl atom density according to the ideal gas law. Experiments have been carried out under a variety of “well defined” reactor wall conditions, demonstrating that the Cl mole fraction in the plasma is extremely sensitive to the chemical nature of the reactor wall coatings. In particular, it was shown that the Cl mole fraction at 100 W RF power in SiOCl coated chamber walls is almost twice the mole fraction obtained at 900 W RF power in a “clean” AlF chamber. Therefore, to a large extent, the Cl density in the plasma is controlled by the reactor walls coating through the surface recombination probability of Cl atoms on the thin layer coated on the chamber walls.

These results demonstrate that in high-density Cl₂ plasmas, the gas phase chemical composition is mostly driven by the nature of the reactor wall coating, explaining why it is difficult to obtain perfect wafer to wafer process reproducibility in Cl₂-based plasmas.^{16,25} On the other hand, this property can be used advantageously to characterize the reactor wall status in order to prevent process drifts.^{23,34,40} Since the measurement of the Cl₂ density by laser absorption is quantitative and reproducible, it can be used to monitor the Cl₂ density in a reference Cl₂ plasma operated before processing a wafer. If the reactor wall conditions are stable, the Cl₂ density measured in this reference plasma should remain unchanged, otherwise a process drift may be expected. For example, in typical gate etching processes, the reactor walls are dry cleaned by plasma between each wafer to ensure a correct wafer to wafer reproducibility. After silicon etching this cleaning step is typically achieved by operating a SF₆-based plasma.^{25,41} In this case a reference Cl₂ plasma can be run just after the SF₆ cleaning to ensure that the reactor is really clean (e.g., that the Cl₂ density measured in the reference plasma is that expected in a clean reactor). In case of a Si/TiN metal gate etching process, for example, Fig. 8 clearly shows that if SiOCl or TiOCl residues remain on the reactor walls after the reactor cleaning step, this will be evidenced by a shift in the Cl₂ density from the value expected in a clean reactor.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the support of the European Commission to the project PULLNANO under Contract No. IST-026828 from the Information Society Technologies (IST) within the European Union’s Sixth RTD Framework Programme. The authors also wish to thank Masahito Mori, Michal Nejbauer, and Martin Kogelschatz for their help in the course of the experiments.

- ¹S. Samukawa, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 316 (1996).
- ²L. Sha and J. P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 88 (2004).
- ³K. Zhu, V. Kuryatkov, B. Borisov, G. Kipshidze, S. A. Nikishin, H. Temkin, and M. Holtz, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4688 (2002).
- ⁴W. T. Lim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3105 (2003).
- ⁵M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **88**, 6207 (2000).
- ⁶T. Panagopoulos, D. Kim, V. Midha, and D. J. Economou, *J. Appl. Phys.* **91**, 2687 (2002).
- ⁷G. Cunge, R. L. Inglebert, O. Joubert, L. Vallier, and N. Sadeghi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2137 (2002).
- ⁸K. Ono, T. Oomori, M. Tuda, and K. Namba, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 1071 (1992).
- ⁹G. Cunge, J. P. Booth, and J. Derouard, *Chem. Phys. Lett.* **263**, 645 (1996).
- ¹⁰A. D. Richards, B. E. Thompson, K. D. Allen, and H. H. Sawin, *J. Appl. Phys.* **62**, 792 (1987).
- ¹¹V. M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1076 (1996).
- ¹²M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, A. Kornblit, and N. A. Ciampa, *J. Appl. Phys.* **84**, 137 (1998).
- ¹³M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **33**, 205 (2006).
- ¹⁴F. Neuilly, J. P. Booth, and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 225 (2002).
- ¹⁵V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **79**, 9353 (1996).
- ¹⁶S. 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).
- ¹⁷G. Cunge, O. Joubert, and N. Sadeghi, *J. Appl. Phys.* **94**, 6285 (2003).
- ¹⁸M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 624 (2004).
- ¹⁹S. Xu, Z. Sun, X. Qian, J. Holland, and D. Podlesnik, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 166 (2000).
- ²⁰G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 270 (1998).
- ²¹S. Xu, T. Lill, S. Deshmukh, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 2123 (2002).
- ²²M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **87**, 1642 (2000).
- ²³G. Cunge, M. Mori, M. Kogelschatz, and N. Sadeghi, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 051501 (2006).
- ²⁴G. Cunge, M. Nejbauer, and N. Sadeghi, *Proceedings of Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics*, Les Houches, France, 2005 (unpublished).
- ²⁵G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert, R. Ramos, and C. Maurice, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 599 (2005).
- ²⁶O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, L. Vallier, M. Kogelschatz, and E. Pargon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 553 (2004).
- ²⁷G. Cunge, N. Sadeghi, and R. Ramos, *J. Appl. Phys.* **102**, 093305 (2007).
- ²⁸M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi, *J. Phys. D* **37**, 1954 (2004).
- ²⁹T. W. Kim and E. S. Aydil, *J. Electrochem. Soc.* **150**, G418 (2003).
- ³⁰P. J. Chantry, *J. Appl. Phys.* **62**, 1141 (1987).
- ³¹L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28**, 131 (1999).
- ³²B. Clarenbach, B. Lorenz, M. Krämer, and N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 345 (2003).
- ³³G. Cunge, M. Kogelschatz, O. Joubert, and N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, S42 (2005).
- ³⁴R. Ramos, G. Cunge, O. Joubert, N. Sadeghi, M. Mori, and L. Vallier, *Thin Solid Films* **515**, 4846 (2007).
- ³⁵A. Le Gouil, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, and B. Pelissier, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 2191 (2006).
- ³⁶R. Ramos, G. Cunge, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, 290 (2007).
- ³⁷N. S. J. Braithwaite, J. P. Booth, and G. Cunge, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 677 (1996).
- ³⁸P. F. Kurunczi, J. Guha, and V. M. Donnelly, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 018306 (2006).
- ³⁹J. Guha, Y. K. Pu, and V. M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, 347 (2007).
- ⁴⁰G. Cunge, M. Kogelschatz, N. Sadeghi, and M. Mori, *CNRS/UJF European Patent No. 05102743.1* (April 7, 2005).
- ⁴¹S. J. Ullal, H. Singh, J. Daugherty, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1195 (2002).

Annexe E

Il s'agit d'un article intitulé « *Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl₂ inductively coupled plasmas : II. during silicon etching* », dont je suis co-auteur, qui a été publié dans la revue Journal of Applied Physics.

Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl_2 inductively coupled plasmas: II. During silicon etching

G. Cunge

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

N. Sadeghi

Laboratoire de Spectrométrie Physique (UMR 5588), Université Joseph Fourier-Grenoble, and CNRS, BP 87, 38402 St. Martin d'Hères, France

R. Ramos^{a)}

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

(Received 19 July 2007; accepted 14 September 2007; published online 6 November 2007)

In an industrial inductively coupled plasma reactor dedicated to silicon etching in chlorine-based chemistry, the density of Cl_2 molecules and the gas temperature are measured by means of laser absorption techniques, the density of SiCl_x ($x \leq 2$) radicals by broadband absorption spectroscopy, the density of SiCl_4 and ions by mass spectrometry, and the total gas pressure with a capacitance gauge. These measurements permit us to estimate the mole fractions of Cl , SiCl_4 , and etch product radicals when etching a 200 mm diameter silicon wafer. The pure Cl_2 plasma is operated in well prepared chamber wall coating with a thin film of SiOCl , AlF , CCl , or TiOCl . The impact of the chemical nature of the reactor wall's coatings on these mole fractions is studied systematically. We show that the reactor wall coatings have a huge influence on the radicals densities, but this is not only from the difference on $\text{Cl}-\text{Cl}$ recombination coefficient on different surfaces. During silicon etching, SiCl_x radicals sticking on the reactor walls are etched by Cl atoms and recycled into the plasma by forming volatile SiCl_4 . Hence, the loss of Cl atoms in etching the wall deposited silicon is at least as important as their wall recombination in controlling the Cl atoms density. Furthermore, because SiCl_4 is produced at high rate by both the wafer and reactor walls, it is the predominant etching product in the gas phase. However, the percentage of redeposited silicon that can be recycled into the plasma depends on the amount of oxygen present in the plasma: O atoms produced by etching the quartz roof window fix Si on the reactor walls by forming a SiOCl deposit. Hence, the higher the O density is, the lower the SiCl_4 density will be, because silicon is pumped by the reactor walls and the SiOCl layer formed is not isotropically etched by chlorine. As a result, in the same pure Cl_2 plasma at 20 mTorr, the SiCl_x mole fraction can vary from 18% in a SiOCl -coated reactor, where the O density is the highest, to 62% in a carbon-coated reactor, where there is no O . In the latter case, most of the Cl mass injected in the reactor is stored in SiCl_4 molecules, which results in a low silicon etch rate. In this condition, the Cl mass balance is verified within 10%, and from the silicon mass balance we concluded that SiCl_x radicals have a high surface loss probability. The impact of the reactor wall coating on the etching process is thus important, but the mechanisms by which the walls control the plasma chemistry is much more complicated than a simple control through recombination reaction of halogen atoms on these surfaces. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2803881]

I. INTRODUCTION

In the semiconductor industry, Cl_2 -based plasmas are widely used to etch silicon,¹ metals, and high- k dielectric² materials. This chemistry is also used for processing other emerging materials for application in the field of ultraviolet light emitting diodes³ and spintronics.⁴ In high-density plasma etching reactors operating at low pressure, even if the neutral to ion flux ratio to the wafer surface is about 100–1000, the etch mechanism is known to be neutral assisted

ionic sputtering. Therefore, the flux to the surface of a highly reactive species, such as Cl atoms, has a significant influence on the etching mechanism and etching rate. The direct measurement of the absolute density of Cl atoms by two-photon absorption laser induced fluorescence⁵ or actinometry^{6,7} techniques requires complicated calibration methods and suffers from large uncertainties associated to these techniques,^{6–10} and the laser absorption method at 11.33 μm wavelength¹⁰ requires a complex laser system. However, in high-density plasmas, in which high dissociation rate for Cl_2 has been reported, the Cl atom mole fraction can be deduced indirectly from the absolute density of Cl_2 molecules, in

^{a)}Electronic mail: raphael.ramos@cea.fr

combination with the gas temperature and total pressure measurements. Broadband absorption spectroscopy (BBAS) on the weak Cl_2 continuum centered around 330 nm has been used for this measurement,¹¹ but we recently proposed the use of a nano-YAG (YAG denotes yttrium aluminum garnet) laser at 355 nm as the light source, which improves the detectivity of the technique by more than one order of magnitude.^{12,13} Finally, Donnelly¹⁴ has used mass spectrometry (MS) technique to measure the mole fraction of Cl_2 and a few radicals in a silicon etching helical resonator reactor.

All these studies evidenced a strong dependence of the Cl_2 dissociation fraction (10%–70%) on the chemical nature of the reactor walls that, at first glance, may result from the influence of the surface coating on the recombination coefficient of Cl atoms.^{15–19} As an example, in the companion paper (hereafter will be referred to as Part I) of this work,¹³ we report recombination coefficients γ_{rec} of 0.005 and 0.3 for SiOCl -coated and clean Al_2O_3 reactor walls, respectively.

However, in a silicon etching reactor, the influence of the walls on plasma chemistry does not appear only through the modification of γ_{rec} but also from its ability to favor the conversion of light SiCl_x radicals on heavy stable Si containing molecules. In the present work, the reactor walls have been prepared in four well defined coating conditions: Clean reactor (AlF coated), SiOCl coated, CCl coated, and TiOCl coated and experiments have been carried out during etching of a 200 mm diameter silicon wafer in an industrial inductively coupled plasma (ICP) reactor. See Part I (Ref. 13) for the preparation and characterization of these coatings. Various techniques have been used to measure different plasma parameters: Cl_2 density by laser absorption, Si, SiCl , and SiCl_2 densities by BBAS, SiCl_4 density by MS, gas temperature by infrared tunable diode laser spectroscopy, and the total gas pressure by capacitance gauge. From the study of the time dependence of these parameters during a plasma on/plasma off cycle when changing the initial gas pressure and radio-frequency (rf) power, we will show that silicon is cycling between the wafer, plasma bulk, and reactor walls. We will then discuss the involved mechanisms, which, to a large extent, control the plasma chemistry.

II. EXPERIMENTAL SETUP

Experimental setup and the main diagnostic techniques have been extensively described in the companion paper, Part I (Ref. 13), and references therein. Shortly, the reactor, a LAM 9400 industrial plasma source designed to etch 200 mm diameter silicon wafers, is composed of two different volumes, as shown in Fig. 1. The plasma region (approximately 38 cm in diameter, 14 cm high, and 16 000 cm^3 in volume) is confined between the electrostatic (ES) chuck and the quartz roof below the rf coil and is followed by a “dead” volume (20 cm diameter, 40 cm long, and about 13 000 cm^3 volume) up to the entrance orifice of the turbomolecular pump. All wall temperatures are maintained at 330 K. This “dead” volume is assumed to be plasma-free and thanks to the large connection surface ($\approx 300 \text{ cm}^2$) between them, the pressure will be in equilibrium between the plasma region and the dead volume. All experiments are carried out at

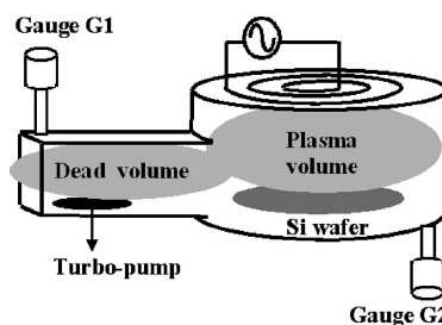


FIG. 1. Detail of the LAM 9400 reactor. The plasma reactor consists of two regions whose volumes are comparable: The plasma region delimited by the Si wafer and the quartz roof and a plasma free region at the bottom of which is located the throttle valve through which the gas is evacuated by the turbomolecular pump.

50 SCCM Cl_2 flow rate (SCCM denotes cubic centimeter per minute at STP) and constant pumping speed, that is to say, with the gas flow regulation throttle valve blocked at a fixed position. As explained in Part I,¹³ due to changes in the gas temperature and/or dissociation rate when the plasma is turned on or off, this leads to a transient pressure variation in the system. But as the residence time inside the “dead” volume is about 0.4 s at 20 mTorr, it follows that Cl atoms and SiCl_x radicals formed in the plasma region will undergo over 200 collisions with the walls of the “dead” volume before they reach the pumping orifice. They therefore will recombine on these walls to produce stable molecules (mainly Cl_2 and SiCl_4) at wall temperature of 330 K. Consequently, whatever are the gas composition and gas temperature in the plasma region, the pressure measured at steady state by gauge G1, located near the pumping orifice, will be almost similar to the pressure inside the reactor with plasma off. All pressures reported in this work have been measured with the gauge G1 (Baratron, 100 mTorr full scale) which provides the correct value [see Part I (Ref. 13) for the justification]. Under low pressure conditions, we have observed that the gauge G2 of the plasma region can underestimate the pressure by more than 35%.

Gas temperature T_g in the plasma volume is measured from the Doppler width of the 811.5 nm line absorbed by $\text{Ar}^*(^3P_2)$ metastable atoms when argon is added as a trace (5% volume) to the feed gas.^{13,20} The light source is an external cavity frequency tunable diode laser.

The absolute density of Cl_2 molecules in the plasma region is measured from the absorption rate at 355 nm on the Cl_2 continuum.²¹ The light source is a pulsed frequency-tripled YAG laser.^{12,13} The estimated uncertainty is about $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ($\approx 1 \text{ mTorr Cl}_2$ without plasma).

The absolute density of Si, SiCl , and SiCl_2 radicals in the plasma volume is measured by broadband absorption spectroscopy technique using an ultraviolet high pressure xenon lamp as the source of continuum radiation. This technique has been described in great details in a previous paper.²²

The absolute density of SiCl_4 molecules is measured¹⁷ by MS (Hiden-Analytical EQP analyzer). Neutral particles are sampled from the plasma through a 50 μm diameter pin-

hole located on the sidewall of the plasma chamber and ionized by 70 eV electrons in the mass spectrometer head that is differentially pumped to maintain a base pressure of 5×10^{-7} mTorr in the spectrometer. We have directly monitored the SiCl_4^+ signal at mass of 170 amu (atomic mass unit), and the absolute density calibration of the 170 amu signal intensity was done in another reactor, on which SiCl_4 gas was available. The signal at mass of 170 amu was related to the SiCl_4 gas pressure when this reactor has been filled with a known pressure of this gas. It was ensured that the filament emission (and the other parameters responsible for the signal intensity) was the same for the plasma experiments and in the calibration reactor by measuring the signal of Cl_2^+ at 70 amu when Cl_2 at identical pressure was admitted in both reactors. From the SiCl_4 signal intensity measurements in SiCl_4 gas at 330 K (no plasma), we thus get a direct relation between the signal at 170 amu and the pressure of SiCl_4 at 330 K that is correlated to the SiCl_4 density near the reactor walls. During silicon etching, the SiCl_4 temperature near the wall is comparable to the wall temperature (330 K). However, we consider that the SiCl_4 density in the middle of the plasma is lower than this density by a factor of $330/T_g$, where T_g is the gas temperature (in kelvins).

This MS is also used for the detection of ionic species present in the plasma chamber.²³ The absolute ion density is measured with an ion flux probe²⁴ located on the sidewall of the plasma chamber.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Impact of the silicon wafer presence on Cl_2 density and pressure in "clean" reactor

In the companion paper [Part I (Ref. 13)] we described in detail how the mole fractions of Cl_2 and Cl in the waferless plasma chamber can be determined from time-resolved measurements of Cl_2 density and gas pressure. This section describes experiments carried out in a "clean" reactor (AlF coating) with a 200 mm diameter silicon wafer on the ES chuck on which a 90 W rf biasing power was applied. The time variation of Cl_2 density and reactor pressure are shown in Fig. 2 and can thus be compared to the results in waferless reactor, shown on Fig. 5 of Part I.¹³ The 90 W rf bias power is applied to the ES chuck holding the silicon wafer approximately 1 s after the 700 W rf inductive power has been switched on to create the plasma. The main effect of etching a silicon wafer is the presence of SiCl_x etch products in the plasma gas phase, and we have also reported in Fig. 2 the time variations of the absolute densities of SiCl_2 and SiCl_4 , measured by BBAS and MS, respectively. Finally, the sum of the partial pressures of Cl_2 and SiCl_4 , deduced from their densities and the gas temperature variation (assumed to vary proportionally to the ion flux), is also plotted.

The first striking difference observed when comparing Fig. 2 to the Fig. 5 of Ref. 13 is the significantly smaller Cl_2 density when etching silicon than without Si wafer. The formation of SiCl_x etch products from the silicon wafer consumes Cl atoms from the gas phase, thus loading their density when compared to an empty reactor. This, in turn, results in a lower Cl_2 density with a Si wafer because less Cl atoms

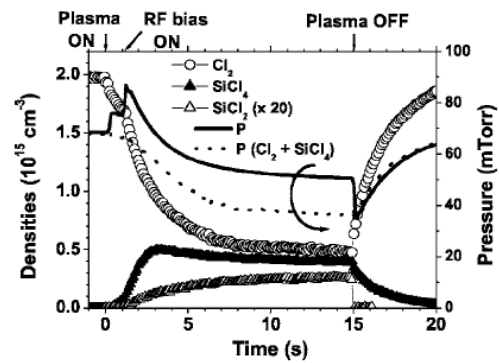


FIG. 2. Time variations of the Cl_2 , SiCl_2 , and SiCl_4 densities, during etching of a silicon wafer in a clean (AlF-coated) reactor. The reactor pressure (line) and the sum of the partial pressures of SiCl_4 and Cl_2 are also indicated (dotted line). Plasma conditions are 50 SCCM Cl_2 flow rate, 68 mTorr initial pressure (constant pumping speed conditions), 700 W source power, and 90 W rf bias power.

are then available to recombine on reactor walls and form Cl_2 . In addition, in an empty reactor, Cl atoms impinging on the reactor walls can only recombine or be reflected back into the plasma volume. In contrast, during silicon etching, Cl atoms can also react with silicon and SiCl_x present at the reactor walls to form SiCl_2 or SiCl_4 volatile products.^{25–28} Therefore, the removal of silicon from the about 4000 cm^2 surface of the reactor walls also contribute to the Cl atoms density loading. Furthermore, reaction with silicon compounds deposited at the reactor walls competes with Cl–Cl recombination at this surface and, hence, reduces the effective recombination probability of Cl atoms at the walls. As it will be discussed below, the recycling of silicon at the reactor walls is a very important phenomenon that, to a large extent, controls the plasma chemistry during Si wafer etching.

The second difference observed between Fig. 2 and Fig. 5 of Ref. 13 is the important decrease of the steady state pressure during silicon etching (from 68 to 50 mTorr in Fig. 2), although it was almost identical to the nonplasma pressure without wafer (see Ref. 13). At constant pumping speed, this pressure drop can be due to two phenomena: (1) the presence of significant quantities of SiCl_3 and/or SiCl_4 etch products in the plasma, because more than two Cl atoms are consumed to produce a single molecule, thus reducing the total gas number density; (2) the pumping of chlorine by the reactor walls, where a SiOCl deposit can be formed under our conditions. In fact, we have observed the formation of a SiOCl layer on the reactor walls when silicon was etched in a clean reactor. This was evidenced by the detection of SiF_4 by MS during the first few seconds of the reactor cleaning process in SF_6 plasma after the experiment of Fig. 2. A similar phenomenon has also been observed by Ullal *et al.* even without a Si wafer.¹⁵ In pure Cl_2 plasma, the source of O, which is required for the formation of a SiOCl layer on the reactor walls,^{17,29} is the sputtering of the quartz roof of the reactor, which releases parasitic oxygen (and silicon) in the plasma. The amount of O sputtered is believed to be small³⁰ and so is the deposition rate of the SiOCl layer (after 15 s of plasma in Fig. 2, a significant area of the reactor walls re-

mains clean AlF because the deposition of SiOCl is nonuniform¹⁷). However, a significant amount of Cl can be stored in these films, which are known to be Cl-rich.^{17,31} We will come back to this point later.

To separate the contribution of phenomena (1) and (2) on the pressure drop that, under our conditions, is systematically observed during silicon etching—and to get a clear picture of the relation between pressure, species densities, and gas temperature—we will consider the case of the carbon-coated reactor. In fact, if before starting the Si etching process a thick carbon film is coated on the reactor walls to protect the quartz roof from being exposed to the plasma, there will be no O released into the plasma during the silicon etching. Furthermore, even if there is a small source of parasitic oxygen in the chamber, O atoms will be consumed by the carbon-coated walls to form volatile CO and CO₂ and their density will remain negligible. Not surprisingly, we have reported^{32–34} that without O₂ in the gas mixture there was no silicon deposited on the carbon-coated walls. Therefore, in the carbon-coated chamber the reactor walls should not pump chlorine nor silicon and that the pressure drop during etching can only be attributed to the formation of SiCl₃ and SiCl₄ species.

B. Cl, Cl₂ and SiCl_x densities, pressure, and T_g in the carbon-coated chamber

The carbon coating used in this section is somewhat different from the CCl_x coating described in Part I.¹³ The coating is now deposited by a CF₄/CH₄/HBr plasma, which leads to a 30 nm thick film, containing up to 80% of carbon, on the reactor walls. This protects the SiO₂ roof from being eroded during the process.³⁴ However, in the presence of a Cl₂ plasma, the surface of the carbon coating will be chlorinated. Figure 3(a) shows the time variations of the Cl₂ and SiCl₄ densities during silicon etching by a 20 mTorr Cl₂ plasma at 700 W rf power and 90 W rf biasing power, and Fig. 3(b) shows the time variations of the reactor pressure *P* of the gas temperature *T_g* (measured only at steady state and assumed to vary proportionally to the ion flux) and of the partial pressure of several species (deduced from their densities and from *T_g*).

SiCl₄ density in Fig. 3(a) appears to be very high, reaching $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ at steady state. The decrease in Cl₂ density when the rf bias power is switched on is relatively well correlated with the SiCl₄ density rise. Furthermore, we have also plotted in Fig. 3(b) the partial pressure of SiCl₄ and the sum of the partial pressures of Cl₂ and SiCl₄. An important feature of Fig. 3(b) is that, in the afterglow, the total pressure *P* measured by the Baratron gauge G1 exactly corresponds to the sum of the partial pressures of Cl₂ and SiCl₄, *P*_{Cl₂+SiCl₄}. This is demonstrating that SiCl₄ is the only SiCl_x etch product remaining in the afterglow (after 0.1 s). Likewise, SiCl₄ is also the predominant etching product present in the steady state plasma: From Table I, which shows the measured densities of SiCl₄, SiCl₂, and SiCl, it is clear that the densities of SiCl₂ and SiCl are one and two orders of magnitude smaller than that of SiCl₄ (Si atoms density is negligibly small and is not shown). The SiCl₃ density is not measured, but the way it

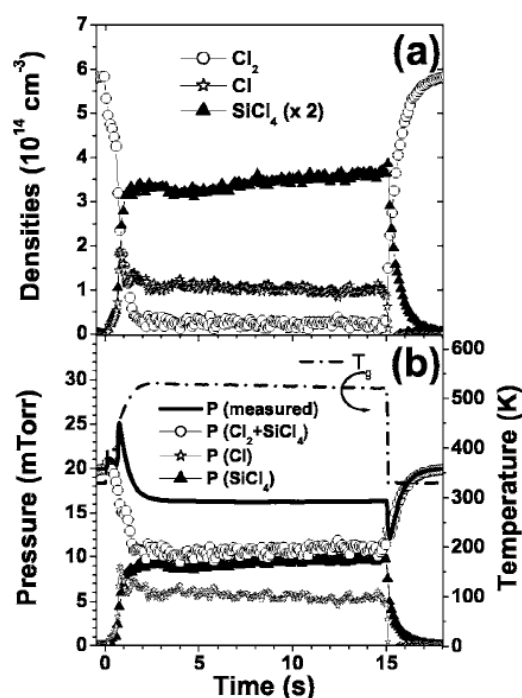


FIG. 3. (a) Time variations of the Cl₂, Cl, and SiCl₄ densities during etching of a silicon wafer by a pure Cl₂ plasma at 20 mTorr, 700 W rf power, and 90 W rf bias power in a carbon-coated reactor. (b) Time variations of the reactor pressure and of the partial pressures of SiCl₄, Cl, and SiCl₄+Cl₂, and gas temperature (assumed to vary proportionally to the ion flux).

was estimated is the following. Since no silicon remains on the reactor walls in the carbon-coated chamber, it follows that all SiCl_x radicals (and SiCl_x⁺ ions) present in the steady state plasma will end up as volatile SiCl₄ in the afterglow: When the rf is switched off, SiCl_x⁺ ions, SiCl_x radicals and Cl atoms diffuse to the reactor walls where they will “recombine” into SiCl₄, but also Cl₂. The mechanism is assumed to be the sticking of the SiCl_x radical (ion) at the surface followed by their fast reaction with Cl atoms from the gas phase. However, abstraction of a Cl atom resident at the surface by the incoming SiCl_x radical (ion) can also contribute to the conversion of light radicals into SiCl₄. The fact that SiCl₂ is lost rapidly at the reactor walls in the afterglow is evidenced in Fig. 2 by the fast SiCl₂ density drop to zero as soon as the rf is switched off. Note that the density of SiCl₄, which is nonreactive towards the walls, decreases slowly with a time constant given by the residence time. According to this, we can expect a SiCl₄ density increase when the rf is switched off because all SiCl_x radicals and ions present in the plasma will be converted into SiCl₄. However, in Fig. 3, only a small but reproducible SiCl₄ density increase, of about $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, is observed at time *t*=15 s. This is suggesting that under these conditions the SiCl₃ density is small compared to the SiCl₄ density. As discussed in the next section, this will no more be true in the AlF- or SiOCl-coated chambers at 20 mTorr, where a clear SiCl₄ density rise will be observed after switching off the discharge (Fig. 4).

TABLE I. Radical densities ($10^{14} \times \text{cm}^{-3}$) and silicon etching rate at 20 and 68 mTorr in the carbon-coated, "clean" AlF-coated, and SiOCl-coated reactors.

Pressure	20 mTorr			68 mTorr		
	Wall coating	C	AlF	SiOCl	C	AlF
SiCl ₄	1.8	0.4	0.28	7.1	4.0	1.5
SiCl ₃ (estimated)	0.12	0.13	0.1	Low	Low	Low
SiCl ₂	0.1	0.075	0.11	0.2	0.13	0.19
SiCl	0.002	0.004	0.007	0.003	0.001	0.012
ΣSiCl_x	2	0.605	0.5	7.3	4.13	1.7
Si etch rate (nm min ⁻¹)	290	322	340	310	431	525
ΣSiCl_x (calculated from etch rate)	1.9	2.1	2.26	7	9.7	11.8

In conclusion, in carbon-coated chamber the SiCl₄ density is estimated to be at least one order of magnitude higher than the density of other SiCl_x radicals. This is in good agreement with a crude estimation of the total silicon density expected to be present in the gas phase according to the wafer etching rate. Since there is no silicon accumulation on the reactor walls, the silicon which leaves the wafer is eliminated from the system only by pumping. The total concentration of silicon containing species in the plasma is then given by²⁵

$$\sum_{0 \leq X \leq 4} [\text{SiCl}_X] = \frac{P_{\text{wafer}}}{k_{\text{pump}}}, \quad (1)$$

where k_{pump} (s⁻¹) is the SiCl_x species pumping rate and P_{wafer} (cm⁻³ s⁻¹) is the production rate of silicon from the wafer, calculated from the wafer etch rate.

$$P_{\text{wafer}} = \frac{10^{-7} E_r S \rho N}{60 m V}, \quad (2)$$

where $E_r = 290 \text{ nm min}^{-1}$ is the wafer etch rate under these conditions, $S = 314 \text{ cm}^2$ the wafer area, $\rho = 2.33 \text{ g cm}^{-3}$ the silicon bulk density, $N = 6.02 \times 10^{23}$ the Avogadro number, $m = 28 \text{ g}$ the atomic silicon mass, and $V = 29\,000 \text{ cm}^3$ the chamber volume. The SiCl_x pumping rate $k_{\text{pump}} \approx 1.7 \text{ s}^{-1}$ in Eq. (1) was estimated from the measured Cl₂ pumping speed plus 20%, as observed by plotting pressure/gas flow curves for Cl₂ and SiCl₄ gas without plasma. The total density $\Sigma \text{SiCl}_x = 1.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ deduced from Eq. (1) is reported in Table I. When compared to the measured SiCl₄ density of $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, it appears that SiCl₄ alone can account for ΣSiCl_x in Eq. (1), demonstrating again that SiCl₄ is the major silicon containing species in the plasma. As shown in Table I, in carbon-coated chamber, this is also true at 68 mTorr.

One may ask how it is possible to get such a high density of SiCl₄ and a low density of lighter SiCl₃ radicals in a low pressure high-density plasma. The answer is that SiCl₄ is produced by the reactor walls while, on the contrary, SiCl₃ recombines with a high probability with Cl on the reactor walls to produce SiCl₄ (see the Appendix). Therefore, even if SiCl₄ is dissociated/ionized into SiCl₃/SiCl₃⁺ in the plasma, the produced SiCl₃ radical/ion will rapidly diffuse to the walls to produce again a SiCl₄ molecule. We also underline that the residence time of SiCl₄ in the plasma off reactor is typically several hundreds of milliseconds, in contrast to its lifetime in the plasma which is only about 11 ms (see the Appendix). Therefore, a single SiCl₄ radical produced from the silicon wafer can be recycled several times from the reactor walls (following several cycles of dissociation/ionization, sticking recombination, return to the plasma volume, and so on) before being pumped out of the chamber. This is precisely what silicon recycling means. The Appen-

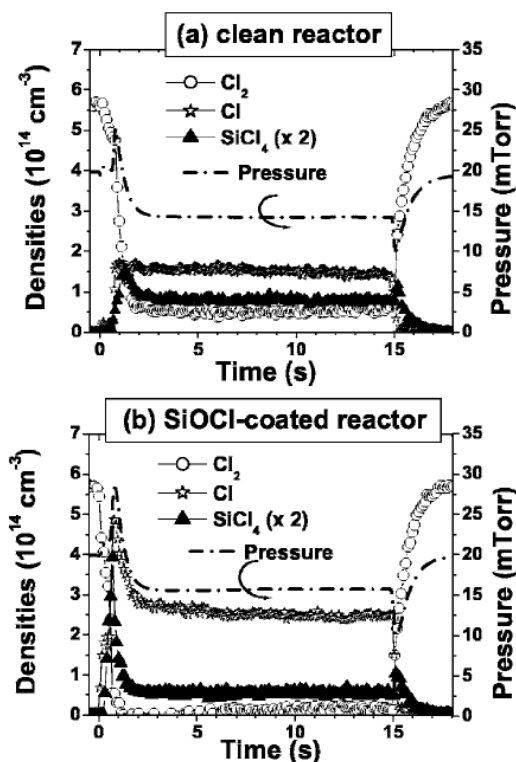


FIG. 4. Time variations of the Cl₂, Cl, and SiCl₄ densities and of the reactor pressure during etching of a silicon wafer by a pure Cl₂ plasma at 20 mTorr/700 W rf power/90 W rf bias power in (a) a clean reactor and (b) a SiOCl-coated reactor.

TABLE II. Steady state plasma pressure P (mTorr), gas temperature T_g (K), and Cl_2 density $[\text{Cl}_2]$ in 10^{14} cm^{-3} , as a function of initial pressure (without plasma) in pure 700 W Cl_2 plasma during the etching of a silicon wafer with 90 W rf power on the ES chuck, in SiOCl-coated, “clean” AIF-coated, and carbon-coated reactors.

P (initial) (mTorr)	SiOCl-coated reactor			Clean (AIF-coated) reactor			Carbon-coated reactor		
	P	T_g	$[\text{Cl}_2]$	P	T_g	$[\text{Cl}_2]$	P	T_g	$[\text{Cl}_2]$
19.8	15.2	505	<0.3	14.6	557	0.6	16.2	520	<0.3
68	38	390	0.7	50.0	400	4.85	56	400	4

dix analyzes in detail the silicon mass balance at the reactor walls and discusses in more detail the surface production and loss mechanisms of SiCl_x radicals. In particular, it allows us to deduce a sticking probability of 0.4 for SiCl_3 radicals.

Since in the gas phase SiCl_4 is the predominant etch product, it is straightforward to estimate from Fig. 3 the time variations of the partial pressure of Cl atoms in the carbon-coated reactor, $P_{\text{Cl}} = P - P_{\text{Cl}_2 + \text{SiCl}_4}$. P_{Cl} variation and the corresponding Cl atom density evolution are plotted in Figs. 3(b) and 3(a), respectively. Finally, from the absolute densities of radicals, we can eventually verify if the Cl mass balance is closed under these conditions. From mass balance at constant pumping speed, the following relationship for the densities of Cl-containing species must be verified:¹⁴

$$2\delta[\text{Cl}_2]_0 = 2[\text{Cl}_2] + [\text{Cl}] + \sum x[\text{SiCl}_x], \quad (3)$$

where $[\text{Cl}_2]_0$ is the Cl_2 density without plasma, and δ is a small correction (typically $\delta \approx 0.9$) accounting for the gas expansion resulting from gas heating and ion pumping. With $\delta = 0.9$ and data of Tables I and II, we find that, in the carbon-coated chamber at 20 mTorr, the left hand side of Eq. (3) is about $10.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ while the right hand side is about $9.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. With only a 12% difference, the agreement must be considered as excellent. Similarly, at 68 mTorr in the carbon-coated chamber, Eq. (3) is verified to be within less than 10%, giving confidence in the overall absolute density, pressure, and gas temperature measurements. Last, since the densities of Cl, SiCl_4 , and Cl_2 species are known, it is possible to deduce the mole fractions of Cl_2 , Cl, and SiCl_4 as previously. These mole fractions are reported in Fig. 5 to-

gether with the mole fractions measured in the SiOCl-coated and clean reactors.

To summarize, in the carbon-coated reactor, all the silicon containing radicals and ions (SiCl_x and SiCl_x^+ with $x \leq 3$) that stick on the reactor walls are recycled into the plasma volume as SiCl_4 (no silicon accumulation on the carbon coating). The production rate of SiCl_4 from the reactor walls (but initially from the wafer) is so high that SiCl_4 is the main etch product in the gas phase, even if the dissociation and ionization rates of SiCl_4 into lighter radicals and ions are high. Furthermore, because silicon is recycled between the wafer, the gas phase, and the reactor walls, a significant percentage of the Cl mass injected into the reactor as Cl_2 is stored in SiCl_4 molecules, whose mole fraction exceeds 60% at 20 mTorr! This Cl loading is certainly at the origin of the lower silicon etch rate observed in carbon-coated chambers, when compared to the other wall conditions.^{33,34} Furthermore, because of recycling, silicon is also continuously re-deposited into and re-etched from the wafer, thus reducing the effective wafer etching rate.²⁶

Therefore, in the carbon-coated chamber, the *silicon recycling mechanism* has a significant impact on the *plasma chemistry* while the *Cl atom recombination* on the walls plays only a *minor* role. In fact, as seen in Fig. 3(a), the Cl_2 density is almost negligible although we have shown in Part I (Ref. 13) that the recombination coefficient of Cl atoms on carbon surfaces, to form Cl_2 , is quite high. In the next section, we will investigate the impact of the chamber wall coating on these conclusions.

C. Impact of the reactor wall coatings on Cl, Cl_2 , and SiCl_x mole fractions and total pressure

The reactor pressure, gas temperature, and Cl_2 densities measured during silicon etching at 20 and 68 mTorr in the carbon-coated, the SiOCl-coated, and the clean reactors are reported in Table II, while the corresponding densities of SiCl_x etch products and silicon etching rates are reported in Table I. Finally, Fig. 4 shows the time variation of Cl, Cl_2 , and SiCl_4 densities and the measured pressure in an initially 20 mTorr plasma during silicon etching in (a) the clean reactor and (b) the SiOCl-coated reactor. These data must be compared to those shown in Fig. 3 for carbon-coated reactor.

In Fig. 4, one can see a significant increase of the SiCl_4 density when the rf power is switched off both in the clean reactor and in the SiOCl-coated reactor. As discussed previously, the source of SiCl_4 after the rf is switched off is the recombination of SiCl_x radicals and SiCl_x^+ ions with Cl at the

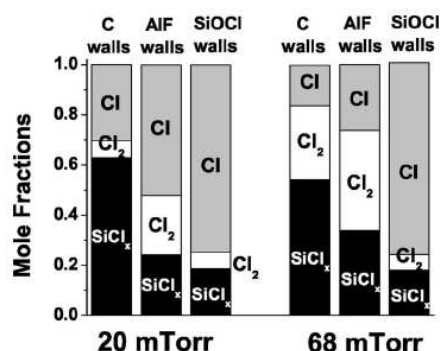


FIG. 5. Cl, Cl_2 , and SiCl_x mole fractions as a function of chamber wall coating in pure Cl_2 plasma (50 SCCM Cl_2 flow rate, 700 W rf power, and 90 W rf bias power; silicon wafer) operated either at 20 or 68 mTorr.

reactor walls. Neglecting the contribution of ions (see the Appendix), we can get a rough estimation of the SiCl_3 density in the plasma by assuming that the sum of the SiCl_x densities in the steady state plasma is equal to the SiCl_4 density rise when the rf is switched off. The SiCl_3 density shown in Table I has been estimated in this way. Finally, the Cl, Cl_2 , and SiCl_x mole fractions during silicon etching in the three reactor wall conditions are shown in Fig. 5.

One remarkable difference observed between Figs. 3 and 4 is that, under similar conditions, the steady-state SiCl_4 density is, respectively, four and six times higher in the carbon-coated reactor than in the clean and SiOCl-coated reactor. This is also evidenced in Fig. 5, which shows that at 20 mTorr the mole fraction of SiCl_x radicals decreases from 66% in the carbon-coated reactor, to 26% in the AIF reactor, and to 19% in the SiOCl-coated chamber. The impact of the reactor walls on the gas composition during silicon etching is very important, as already observed in Part I (Ref. 13) without wafer. However, the mechanisms by which the chamber walls control the plasma chemistry are more subtle than without wafer, where wall recombination of Cl atoms alone was able to explain the experimental observations. Table I shows that opposite to what one would intuitively expect, the SiCl_4 density decreases when the wafer etching rate is increasing!

The reason for this complex relation between the radical densities, the etch rate, and the chamber wall coating in silicon etching plasmas is the competition between recombination reactions of Cl atoms and the recycling mechanism of silicon on the reactor walls. This is further complicated by the fact that the formation rate of SiCl_4 from reactor walls directly depends on the amount of parasitic O in the plasma, produced by the sputtering of the quartz roof of the reactor, thus explaining the high sensitivity of the SiCl_x densities on the wall coating independent of the etching rate. According to our previous publications,^{25,28,35} the production rate of SiCl_2 and SiCl_4 by the reactor walls decreases dramatically when O_2 is added to the plasma. Without O_2 , 100% of the SiCl_x (SiCl_x^+) species that stick (impinge) at the walls are recycled into the gas phase as SiCl_4 , and the density of the latter is consequently high, as observed in the carbon-coated reactor. In contrast, with increasing O_2 flow, the percentage of the silicon containing radicals impinging on the reactor walls that will be oxidized and incorporated in the SiOCl film increases, thus reducing the amount of those recycled into the plasma as SiCl_4 . Consequently, the Cl atom consumption for silicon recycling reaction at the walls also decreases so that the Cl/ SiCl_4 density ratio increases.

We can thus expect two extreme situations: Without O_2 (in a carbon-coated reactor) the loss kinetic of Cl atoms at the reactor walls is mainly driven by reactions with silicon because recycling is fast. The SiCl_4 density is high and the Cl density is low. As discussed above, in this case, the probability of Cl wall recombination to form Cl_2 is expected to be very low and, consequently, the Cl_2 density will also be very low. The other extreme case is when the O atom density in the plasma is high enough to block the production of SiCl_4 from the reactor walls. The Cl atoms are no more consumed at the walls in the etching reaction (also expected at the

wafer) and their surface loss rate will be controlled solely by the wall recombination reaction. At the same time, the SiCl_4 density will be small because silicon is pumped out of the gas phase by the reactor walls to form the SiOCl film. Finally, for intermediate values of the O atom density (which corresponds to our conditions), both recombination and etching reactions are expected to impact the Cl atom density in the plasma.

Coming back to Fig. 5 and Table I, we can then conclude that the O density should be higher in the SiOCl-coated chamber than in the clean reactor, since a higher etching rate (measured in the SiOCl-coated reactor) is associated to a lower SiCl_4 density. This is, in turn, a consequence of the higher Cl mole fraction measured in the SiOCl-coated chamber (Fig. 5), which increases the etching rate of the reactor quartz roof, thus releasing a higher amount of O atoms into the plasma. In the SiOCl-coated chamber, the O density is “high” and silicon recycling is minimized: The Cl mole fraction can then be as high as 75% since the overall Cl loss at the chamber walls is small [low silicon etching reaction rate and very low recombination coefficient of Cl atoms on SiOCl, as shown in Part I (Ref. 13)]. At the same time, because a significant amount of silicon and chlorine are pumped out of the gas phase by the reactor walls, the total pressure drops significantly. This is especially significant at 68 mTorr where it drops to 38 mTorr (see Table II).

From Figs. 3–5, we can conclude that the clean reactor is an intermediate case between the carbon-coated and the SiOCl-coated reactors. Recombination reactions have a significant impact on the Cl to Cl_2 density ratio: The Cl_2 mole fraction is significant but the Cl atom density is loaded by the removal of silicon from reactor walls.

These conclusions are coherent with the ΣSiCl_x densities calculated from Eq. (1) using etching rates of Table I and assuming that SiCl_x species ($x \leq 4$) are lost only by pumping. Including a loss term at the chamber walls would lead to a lower calculated value of ΣSiCl_x . Now, Table I shows that, in the carbon-coated chamber, the calculated value of ΣSiCl_x is comparable to the measured value, although it is two to three times lower than the measured value in the AIF chamber and four to eight times smaller in the SiOCl chamber. Therefore, one can expect more silicon accumulated on the reactor walls in the SiOCl-coated chamber than in the clean reactor, and no silicon accumulation at all in the carbon-coated chamber. This is in good accordance with the higher O density expected in the SiOCl-coated reactor.

D. Ion species in SiOCl and carbon-coated chambers by MS measurements

To get a complete picture of the flux of silicon containing species impinging at the reactor walls during silicon etching in Cl_2 plasma, the MS technique is used to record the distribution of ion flux entering the sampling hole of the MS located at the sidewall of the reactor chamber. Figure 6(a) shows the ion mass spectra recorded during silicon etching in SiOCl- and carbon-coated reactors at 20 mTorr pure Cl_2 plasma. We underline that the spectra are not on an absolute scale and, thus, cannot be compared quantitatively. Further-

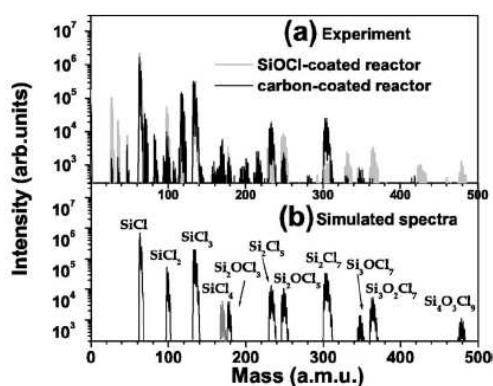


FIG. 6. (a) Ion mass spectra recorded in pure Cl_2 plasma (50 SCCM Cl_2 flow rate, 20 mTorr, 700 W rf power, and 90 rf bias power; silicon wafer) in either a carbon-coated or a SiOCl-coated reactor; (b) simulation of the ion mass spectrum (isotope intensity distribution) of several species allowing identification of the mass peak of (a).

more, the intensity was not corrected for the mass dependent response of the MS and the high mass signals are expected to be strongly underestimated.²³ Since Cl has two isotopes ($\approx 75\%$ of 35 amu and $\approx 25\%$ of 37 amu), the signature of a molecule containing several chlorine atoms consists of many peaks and is complex but also helpful for a mistakeless identification. The identification of the species shown in Fig. 6(a) has been done by comparing the experimental mass spectra with a simulated one composed of possible $\text{Si}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$ species with corresponding isotopic intensity distribution, as illustrated in Fig. 6(b). One unexpected feature in Fig. 6 is the large amplitude of signals attributed to Si_xCl_y^+ ions with masses up to 500 amu. At 68 mTorr (spectra not shown) the Si_2Cl_7^+ ion signal at 305 amu even becomes the predominant peak. However, we have underlined in a previous paper²³ that the ion mass spectrum of the plasma does not mirror the density distribution of the parent neutrals: The predominant ions in the plasma are always those of neutrals for which the ionization energy threshold is the lowest and/or the cross sections are the largest, and not those of neutrals whose densities are predominant. Nevertheless, the presence of heavy Si_xCl_y^+ and $\text{Si}_x\text{O}_z\text{Cl}_y^+$ ions in the spectra attests the presence of their parent neutrals in the plasma, even if the density of these oligomers is expected to be low. According to our data, SiCl_4 , whose ionic signatures are SiCl_3^+ and SiCl_4^+ , is unambiguously the predominant etching product in the plasma. In particular, the mass spectra of neutrals (obtained when the plasma ions were repelled and the ionization chamber of the MS was on) have shown that, within the uncertainty of our measurements, only SiCl_4 and Cl_2 molecules were present in the afterglow (both at 20 and 68 mTorr). The attempt to detect traces of saturated Si_2Cl_6 neutral in the afterglow was unsuccessful, meaning that its density in the plasma should also be very low because the density of a volatile species such as SiCl_4 or Si_2Cl_6 decays slowly in the afterglow. Furthermore, if some of the $\text{Si}_x\text{O}_z\text{Cl}_y$ molecules were sticking at the walls with a high probability (which could explain their absence in the afterglow on time scales over 0.1 s), then their density would also be low in the plasma, precisely because

of this high surface loss probability. We therefore conclude that the partial pressures of heavy molecules are small but their ionization rates inside the plasma are high. These oligomers are certainly formed at the reactor walls either by the recombination of SiCl_x etching products, by the recycling of silicon in the form of heavy volatile species, or by the etching of the SiOCl layer of the reactor walls. The role of the heavy ions present in the MS signal of Fig. 6 can, however, be significant in silicon recycling, since ions are expected to stick on the walls with high probabilities.

Two interesting points observed in Fig. 6 are as follows: O-containing species (OH^+ , $\text{Si}_x\text{O}_z\text{Cl}_y^+$) are detected in significant amount in the SiOCl-coated chamber while their density is negligible in the carbon-coated reactor, in good agreement with our previous conclusions. Then, as a result, densities of SiCl_4 and Si_2Cl_6 , which are formed on the reactor walls by silicon recycling, are significantly higher in the carbon-coated reactor which is oxygen-free.

E. Consequences on the etching process

One important impact of the above reported conclusions concerns the wafer etching rate. From Fig. 5 and Table I, as expected, the silicon wafer etching rate is correlated to the Cl mole fraction in the plasma. However, as discussed above, the Cl mole fraction is not solely controlled by the value of the recombination coefficient of Cl at the chamber walls, as it has often been assumed in the literature. Furthermore, we underline that the redeposition of SiCl_x radicals and SiCl_x^+ ions, precursor of silicon recycling, does not take place only at the reactor walls but also at the wafer surface, and that their redeposition on the wafer will slow down its effective etch rate. Hence, the higher recycling is, the slower the etch rate will be, not only because loading of Cl density by the reactor walls but also due to a silicon redeposition rate. Furthermore, the nature of the coatings formed on the chamber walls and, in particular, on the reactor roof can also have a serious impact on the value of the flux and energy of the ions impinging on the wafer, and thus on the etch rate. This is due both to the changes in the chemical composition of the gas phase and to the rf power coupling of the coil to the plasma that is modified when conducting coatings are formed on the walls.³⁶ We have observed that the ion flux at the reactor wall is smaller in the carbon-coated chamber than in the SiOCl-coated chamber, perhaps also participating to the reduction of the etch rate in the carbon-coated reactor. However, since we work at constant rf biasing power, the self-bias voltage and thus the ion energy is going to increase when the ion flux decreases, and it is thus difficult to conclude on the role of ion bombardment in the etch rate variation as the coatings are changing. Nevertheless, in high-density plasma, the ion flux is high and, thus, the etch rate is expected to be more sensitive to the variations of the Cl atoms density rather than to the variations of the ion flux and energy.

Oxygen released from the reactor roof is also expected to have a significant impact on the silicon etching process, by controlling the formation rate of the SiOCl passivation layer on the feature sidewalls. This could be an issue in metal gate etching process because the SiOCl layer coated on the reac-

TABLE III. Electron impact inelastic reactions, associated rate coefficients (from Ref. 26), and their values ($10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) at $T_e=2.4 \text{ eV}$.

Reaction	Rate coefficient ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$)	K at $T_e=2.4 \text{ eV}$
$e + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3 + \text{Cl} + e$	$K_1 = 7.27 \times 10^{-9} \exp(-4.73/T_e)$	1
$e + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3^+ + 2e$	$K_2 = 7.03 \times 10^{-8} \exp(-12.44/T_e)$	1.4
$e + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{Cl} + 2e$	$K_3 = 2 \times 10^{-7} \exp(-12.44/T_e)$	0.39
$e + \text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{Cl} + e$	$K_4 = 7.27 \times 10^{-9} \exp(-2.91/T_e)$	2.16
$e + \text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_3^+ + 2e$	$K_5 = 1.68 \times 10^{-8} \exp(-7.65/T_e)$	0.7
$e + \text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2^+ + \text{Cl} + 2e$	$K_6 = 4.9 \times 10^{-8} \exp(-13.9/T_e + 6.89/T_e^2 - 1.45/T_e^3)$	0.44

tor walls during etching of the silicon part of the gate³⁷ will lead to the presence of parasitic oxygen in the plasma during the metal etching step in Cl_2 .

Finally, an unexpected result of our measurements is the significant drop of the total pressure during silicon etching in high-density Cl_2 plasmas, which is precisely the opposite of what is generally believed because the gas heating, Cl_2 dissociation, and injection of silicon in the plasma are expected to lead to a rise of the total pressure when the plasma is switched on. Therefore, if in our reactor the throttle valve was free to regulate (decrease) the pumping speed in order to keep the pressure at a prefixed value, as it is the case in a typical etching process, this would increase the residence time of the gas and etch products (SiCl_4 and SiCl_x) in the plasma. This is precisely the opposite of what one wish to look for by working at constant pressure! However, this effect will be attenuated at very low pressure and high gas flow rates.

IV. CONCLUSION

The Cl_2 density, total gas pressure, gas temperature, SiCl_x ($x \leq 2$) radicals, and SiCl_4 molecule densities have been measured in Cl_2 plasmas during silicon etching at four “well defined” reactor wall coating conditions. Our results show that, under similar pressure and rf power conditions, the Cl and SiCl_x mole fractions in the plasma are extremely sensitive to the chemical nature of the reactor wall coatings. In particular, it was shown that, during silicon etching, the Cl atoms density is not only controlled by their mutual recombination at the walls to form Cl_2 but also by reacting with silicon redeposited at the chamber walls to form volatile SiCl_4 molecule. To a large extent, this recycling of silicon controls the plasma chemistry because it consumes Cl atoms at a high rate and produces SiCl_4 molecules from the chamber walls. It was also shown that the silicon etching process is highly sensitive to the reactor wall coating, because silicon recycling process is indirectly influenced by the amount of parasitic oxygen released in the plasma by the etching of the quartz reactor roof. O atoms can fix silicon at the reactor walls in the form of a SiOCl layer, thus pumping silicon from the gas phase. As a result, for the same plasma conditions, the SiCl_4 mole fraction can be as high as 66% in a carbon-coated reactor (no oxygen) and as low as 19% in a SiOCl -coated reactor, where the parasitic O atom density is significant. In the case of the carbon-coated reactor, we verified that the Cl mass balance holds within 15%. Furthermore, from the silicon mass balance at the reactor walls, we con-

cluded a high loss probability of SiCl_3 radicals at the surface, typically about 0.4. These results are expected to be important for the modeling of silicon etching processes in Cl_2 -based plasmas.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the support of the European Commission to the project PULLNANO under Contract No. IST-026828 from the Information Society Technologies (IST) within the European Union’s Sixth RTD Framework Programme. The authors also wish to thank Masahito Mori, Michal Neijbauer, and Martin Kogelschatz for their help in the course of the experiments.

APPENDIX: PRODUCTION AND LOSS MECHANISMS OF RADICALS AT THE REACTOR WALLS AND SILICON MASS BALANCE

In this appendix, we compare the flux of SiCl_4 going outwards from the chamber walls with total inward flux of silicon containing species so as to discuss the production and loss mechanisms of SiCl_x radicals at the surface.

We focus on the case of the 20 mTorr plasma at 700 W in the carbon-coated reactor (Fig. 3). According to the Langmuir probe measurements of Ullal *et al.*¹⁵ in a similar reactor, the electron density and electron temperature in a pure Cl_2 plasma at 20 mTorr should be $n_e = 3.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ and $T_e = 2.4 \text{ eV}$. With these values and with the electron impact reaction rates given by Lee *et al.*²⁶ and summarized in Table III, we have calculated the loss rate of SiCl_4 by electron impact reactions. The reaction rate for dissociation (forming $\text{SiCl}_3 + \text{Cl}$) is $k_d = n_e K_1 = 35.5 \text{ s}^{-1}$, while the reaction rate for ionization (direct plus dissociative) is $k_i = n_e (K_2 + K_3) = 53 \text{ s}^{-1}$ (2/3 of that producing SiCl_3^+). Hence, the total loss rate of SiCl_4 by electron impact is about $k_r = 88.5 \text{ s}^{-1}$. Note that the SiCl_4 pumping rate k_{pump} is only about 1.7 s^{-1} , and that SiCl_4 has a negligible probability to react with surfaces because it is a volatile stable molecule. By using a zero dimensional model, we can now estimate the SiCl_4 density from the production rate of SiCl_4 from the wafer $P_{\text{wafer}} \approx 3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ [Eq. (2)] when ignoring (on purpose) the production of SiCl_4 by the reactor walls,

$$[\text{SiCl}_4] = (P_{\text{wafer}})/(k_r + k_{\text{pump}}). \quad (\text{A1})$$

We find $[\text{SiCl}_4] = 3.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, which is 50 times smaller than the measured density ($1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)! The difference comes from the production of SiCl_4 by the reactor walls which is not accounted for in Eq. (A1). We have already

underlined this point in a previously published paper,²⁵ and Eq. (A1) must be rewritten as

$$[\text{SiCl}_4] = (P_{\text{wafer}} + P_{\text{wall}})/(k_t + k_{\text{pump}}), \quad (\text{A2})$$

where P_{wall} accounts for the production of SiCl_4 from the reactor walls by silicon recycling. From Eq. (A2), it is then possible to estimate the value of P_{wall} that is required to obtain the measured SiCl_4 density, $P_{\text{wall}} = 1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Therefore, the production rate of SiCl_4 from the chamber walls is much higher than the net production rate of silicon from the wafer! However, the production of SiCl_4 from the walls is not a net silicon production: The flux of silicon containing species (SiCl_x and SiCl_x^+) directed towards the reactor walls is necessarily higher than the outwards flux of SiCl_4 (recycling is just the conversion of lighter radical and ions into SiCl_4 following surface reaction). The conversion mechanism of SiCl_x species into SiCl_4 is presumably a two step process, in which the SiCl_x radicals stick at the surface and are then etched by Cl atoms and recycled in the plasma as SiCl_4 . However, we cannot rule out the abstraction reactions of a Cl atom resident at the surface by an incoming SiCl_3 radical, converting SiCl_3 into SiCl_4 at the surface. In both cases, a Cl atom is consumed and a SiCl_4 molecule is produced from the surface.

Furthermore, the value of P_{wall} is high because the residence time of SiCl_4 in the reactor is about 600 ms, which is very long compared to a single cycle time needed to dissociate or ionize SiCl_4 in the plasma volume and produce again a SiCl_4 at the reactor walls. SiCl_4 is dissociated or ionized in about 11 ms to produce a SiCl_3 radical (ion) that will reach the walls in a time scale of $\Lambda^2/D \approx 1 \text{ ms}$ (where Λ^2 is the characteristic diffusion length of the reactor,²⁵ and D the diffusion coefficient of SiCl_3 in the plasma) to create again SiCl_4 with a high probability. Therefore, one single SiCl_4 molecule produced from the wafer will lead several times to the production of a SiCl_4 molecule from the reactor walls (following several cycles of dissociation/ionization, sticking recycling, and so on) before being pumped out of the chamber. This explains how P_{wall} can be much higher than P_{wafer} .

Of course, this recycling mechanism will be realistic only if the sticking coefficient of SiCl_x radicals at the reactor walls is significant. More precisely, the flux of silicon sticking at the surface must be high enough to account for the flux of silicon leaving the surface as SiCl_4 (silicon mass balance must be closed at the reactor walls). Under our conditions, the flux of SiCl_4 produced by the reactor walls is estimated to be about $6.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, calculated as $P_{\text{wall}}V/S$, where V and S are the reactor volume and surface, respectively. Let us now compare this flux with the flux of Si_xCl_y^+ ions and SiCl_x radicals incoming to the reactor walls. The ion flux consists mostly of SiCl_x^+ ions, and it is about 0.5 mA cm^{-2} , which represents an ion flux of about $0.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The predominant ion in Fig. 6 is SiCl^+ , but the density of Si_2Cl_6^+ is underestimated. However, an upper limit for the contribution of ions to the flux of silicon incoming at the surface is about $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. In the carbon-coated chamber, this value is less than 15% of the flux required to account for SiCl_4 production by the walls (this contribution is, however, expected to increase at lower

pressures²⁵). In contrast, the flux of SiCl_x radical impinging at the chamber walls is higher. This thermal flux is $\Phi = [\text{SiCl}_x]\bar{v}/4$, where $\bar{v} = \sqrt{8kT_g/\pi M}$ is the thermal velocity of the radicals of mass M . With the densities of SiCl_3 and SiCl_2 from Table I, we find that the flux of $\text{SiCl}_3 + \text{SiCl}_2$ incoming at the reactor wall is $17 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Therefore, the total flux of SiCl_x ($x=2,3$) radicals impinging on the reactor walls is 2.6 times higher than the flux of SiCl_4 produced by the reactor walls. The silicon mass balance at the wall can thus be closed by assuming a surface reaction probability of about 0.4 for SiCl_2 and SiCl_3 . This value is comparable to the value of 0.5 that we deduced for the sticking of SiCl at the reactor walls in our previous work at lower pressure in HBr/Cl₂ chemistry. Furthermore, one must consider that there is a significant uncertainty on the above estimated fluxes. In particular, the estimation of the SiCl_4 flux produced by the reactor walls from Eq. (A2) strongly depends on the values of the electron density, electron temperature, and electron impact cross sections. By varying n_e and T_e in reasonable ranges, we can estimate that this value for the loss probability of SiCl_x at surfaces can be off by only a factor of 2. However, we can reasonably conclude that the surface loss rate of SiCl_3 (and SiCl_2) leading directly to the production of SiCl_4 must be very high. The high loss rate of light radicals to produce SiCl_4 at the reactor walls is indeed evidenced by the “immediate” drop of the SiCl_2 density in Fig. 2 and by the observation of a rise in SiCl_4 density in the early afterglow (Fig. 3). Sticking mechanism is expected to be important for the conversion of SiCl_3 to SiCl_4 at the surface, but O addition oxidizes SiCl_x radicals redeposited at the walls, leads to SiOCl formation, and, hence, blocks the SiCl_4 formation mechanism.

Finally, by using the measured SiCl_4 density and the radical production and loss rates by electron impact dissociation from Lee *et al.*²⁶ (summarized in Table III), we can roughly estimate the order of magnitude of the SiCl_3 density. SiCl_3 is produced by dissociation of SiCl_4 with a reaction rate of $6.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($=K_1 n_e [\text{SiCl}_4]$). SiCl_3 is lost by dissociation into SiCl_2 at a rate of 75 s^{-1} ($=n_e K_4$) and ionized at a rate of 40 s^{-1} ($=n_e (K_5 + K_6)$). Assuming a sticking probability α of 0.4, the surface loss rate of SiCl_3 is about 680 s^{-1} ($=[\Lambda^2/D + V/S(2-\alpha)]/(\alpha\bar{v})^{-1}$, see Ref. 25 for more details). The SiCl_3 density is estimated from the ratio of its production rate per unit volume divided by its loss rate, leading to $[\text{SiCl}_3] = 8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. This is comparable to the density of $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ estimated in Table I.

¹S. Samukawa, Appl. Phys. Lett. 68, 316 (1996).

²L. Sha and J. P. Chang, J. Vac. Sci. Technol. A 22, 88 (2004).

³K. Zhu, V. Kuryatkov, B. Borisov, G. Kipshidze, S. A. Nikishin, H. Temkin, and M. Holtz, Appl. Phys. Lett. 81, 4688 (2002).

⁴W. T. Lim, I. K. Baek, J. W. Lee, E. S. Lee, M. H. Jeon, G. S. Xcho, Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett. 83, 3105 (2003).

⁵K. Ono, T. Oomori, M. Tuda, and K. Namba, J. Vac. Sci. Technol. A 10, 1071 (1992).

⁶V. M. Donnelly, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 1076 (1996).

⁷M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, A. Kornblit, and N. A. Ciampa, J. Appl. Phys. 84, 137 (1998).

⁸G. Cunge, J. P. Booth, and J. Derouard, Chem. Phys. Lett. 263, 645 (1996).

⁹M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi, Eur. Phys. J.: Appl. Phys. 33, 205 (2006).

- ¹⁰A. D. Richards, B. E. Thompson, K. D. Allen, and H. H. Sawin, *J. Appl. Phys.* **62**, 792 (1987).
- ¹¹F. Neuilly, J. P. Booth, and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 225 (2002).
- ¹²G. Cunge, M. Mori, M. Kogelschatz, and N. Sadeghi, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 051501 (2006).
- ¹³G. Cunge, N. Sadeghi, and R. Ramos, *J. Appl. Phys.* **102**, 093304 (2007).
- ¹⁴V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **79**, 9353 (1996).
- ¹⁵S. 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).
- ¹⁶G. Cunge, O. Joubert, and N. Sadeghi, *J. Appl. Phys.* **94**, 6285 (2003).
- ¹⁷M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 624 (2004).
- ¹⁸S. Xu, Z. Sun, X. Qian, J. Holland, and D. Podlesnik, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 166 (2001).
- ¹⁹G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 270 (1998).
- ²⁰B. Clarenbach, B. Lorenz, M. Krämer, and N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 345 (2003).
- ²¹J. B. Burkholder and E. J. Blair, *J. Phys. Chem.* **87**, 1859 (1983).
- ²²M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi, *J. Phys. D* **37**, 1954 (2004).
- ²³G. Cunge, R. L. Inglebert, O. Joubert, L. Vallier, and N. Sadeghi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2137 (2002).
- ²⁴N. S. J. Braithwaite, J. P. Booth, and G. Cunge, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 677 (1996).
- ²⁵G. Cunge, M. Kogelschatz, O. Joubert, and N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, S42 (2005).
- ²⁶C. Lee, D. B. Graves, and M. A. Lieberman, *Plasma Chem. Plasma Process.* **16**, 99 (1996).
- ²⁷M. W. Kiehlbauch and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 116 (2003).
- ²⁸G. Cunge, M. Kogelschatz, and N. Sadeghi, *J. Appl. Phys.* **96**, 4578 (2004).
- ²⁹S. J. Ullal, H. Singh, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 499 (2002).
- ³⁰R. Petri, N. Sadeghi, and D. Henry, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 2930 (1995).
- ³¹O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, L. Vallier, M. Kogelschatz, and E. Pargon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 553 (2004).
- ³²G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert, R. Ramos, and C. Maurice, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 599 (2005).
- ³³R. Ramos, G. Cunge, O. Joubert, N. Sadeghi, M. Mori, and L. Vallier, *Thin Solid Films* **515**, 4846 (2007).
- ³⁴R. Ramos, G. Cunge, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, 290 (2007).
- ³⁵G. Cunge, M. Kogelschatz, and N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **13**, 522 (2004).
- ³⁶M. A. Sobolewski, *J. Appl. Phys.* **97**, 33301 (2005).
- ³⁷A. Le Gouil, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, and B. Pelissier, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 2191 (2006).

Bibliographie

- [Abada-2002] H. Abada, P. Chabert, J. P. Booth, and J. Robiche, *J. Appl. Phys.* **92**, 4223 (2002).
- [Agarwal-2004] S. Agarwal, G. W. W. Quax, M. C. M. van de Sanden, D. Maroudas, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 71 (2004).
- [Agarwal-2008] A. Agarwal, and M. J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 498 (2008).
- [Aoyama-2005] T. Aoyama, and Y. Nara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 2283 (2005).
- [Babaeva-2007] N. Y. Babaeva, and M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.* **101**, 113307 (2007).
- [Barnes-2006] M. Barnes, and H. T. Nguyen, US Patent No 7,097,716 (August 29, 2006).
- [Bell-1996] F. H. Bell, O. Joubert, and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1796 (1996).
- [Bliznetsov-2005] V. Bliznetsov, R. Kumar, L. K. Bera, L. W. Yip, A. Du, and T. E. Hui, *Thin Solid Films*, **504**, 140 (2006).
- [Booth-1998] J. P. Booth, G. Cunge, F. Neuilly, and N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **7**, 423 (1998).
- [Braithwaite-1996] N. S. J. Braithwaite, J. P. Booth, and G. Cunge, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 677 (1996).
- [Britten-1996] J. A. Britten, H. T. Nguyen, S. F. Falabella, B. W. Shore, M. D. Perry, and D. H. Raguin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 2973 (1996).
- [Bulcourt-2004] 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**, 9499 (2004).
- [Chantry-1987] P. J. Chantry, *J. Appl. Phys.* **62**, 1141 (1987).

- [Chowdhury-2005] T. Chowdhury, H.-C. Lee, A. Renaldo, K. Ikeuchi and B. Bruggermann, http://www.avusergroups.org/peug_pdfs/PEUG_01_2005_Chowdhury.pdf (2005).
- [Clarenbach-2003] B. Clarenbach, B. Lorenz, M. Krämer, and N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 345 (2003).
- [Coburn-1979] J. W. Coburn, and H. F. Winters, *J. Appl. Phys.* **50**, 3189 (1979).
- [Cunge-1996] G. Cunge, J.P. Booth, and J. Derouard, *Chem. Phys. Lett.* **263**, 645 (1996).
- [Cunge-1999] G. Cunge, and J. P. Booth, *J. Appl. Phys.* **85**, 3952 (1999).
- [Cunge-2002] G. Cunge, R. L. Inglebert, O. Joubert, L. Vallier, and N. Sadeghi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2137 (2002).
- [Cunge-2003] G. Cunge, O. Joubert, and N. Sadeghi, *J. Appl. Phys.* **94**, 6285 (2003).
- [Cunge-2004a] G. Cunge, M. Kogelschatz, and N. Sadeghi, *J. Appl. Phys.* **96**, 4578 (2004).
- [Cunge-2004b] G. Cunge, M. Kogelschatz, and N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **13**, 522 (2004).
- [Cunge-2005a] G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert, R. Ramos, and C. Maurice, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 599 (2005).
- [Cunge-2005b] G. Cunge, M. Kogelschatz, O. Joubert, and N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, S42 (2005).
- [Cunge-2006] G. Cunge, M. Mori, M. Kogelschatz, and N. Sadeghi, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 051501 (2006).
- [Cunge-2007] G. Cunge, D. Vempaire, M. Touzeau, and N. Sadeghi, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 231503 (2007).
- [Cunge-2008a] G. Cunge, D. Vempaire *et al*, to be published in *Appl. Phys. Lett.* (2008).
- [Cunge-2008b] G. Cunge, N. Sadeghi *et al*, to be published in *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2008).
- [Czuprynski-1998] P. Czuprynski, O. Joubert, L. Vallier, M. Puttock, and M. Heitzmann, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 147 (1998).
- [Daubenspeck-1989] T. H. Daubenspeck, and E. J. White, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 2973 (1989).
- [Deshmukh -2006] S. Deshmukh and T. Lill, U.S. Patent No. 7,112,125 (October 17, 2006).
- [Despiau-Pujo-2008a] E. Despiau-Pujo, P. Chabert, R. Ramos, G. Cunge, and N. Sadeghi, to be published in *J. Vac. Sci. Technol. A* (2008).
- [Despiau-Pujo-2008b] E. Despiau-Pujo, P. Chabert, and D. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 274 (2008).

- [Desvoivres-2000] L. Desvoivres, L. Vallier, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 156 (2000).
- [Desvoivres-2001] L. Desvoivres, L. Vallier, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 420 (2001).
- [Detter-2003] X. Detter, R. Palla, I. Thomas-Boutherin, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 2174 (2003).
- [Donnelly-1996] V. M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1076 (1996).
- [Donnelly-1999] V. M. Donnelly, F. P. Klemens, T. W. Sorsch, G. L. Limp, and F. H. Baumann, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1260 (1999).
- [Duc-1998a] T. M. Duc. "*Analyse de surface par ESCA - Analyse élémentaire et applications*", Techniques de l'ingénieur (1988).
- [Duc-1998b] T. M. Duc. "*Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation*", Techniques de l'ingénieur (1988).
- [Fuckso-1993] J. Fucsko, S. S. Tan, and M. K. Balazs, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1105 (1993).
- [Gibson-1933] G. E. Gibson, and Noel S. Bayliss, *Phys. Rev.* **44**, 188 (1933).
- [Goehlich-2001] A. Goehlich, D. Gillman, and H. F. Döbele, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B* **179**, 351 (2001).
- [Godfrey-2001] A. R. Godfrey, S. J. Ullal, L. B. Braly, E. A. Edelberg, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3260 (2001).
- [Han-2008] N. Han, L. Xu, H. Shih, Y. Zhang, D. Lu, and J. Y. Sun, US Patent No. 7,371,467 (May 13, 2008).
- [Hannaford-1977] P. Hannaford, and R. M. Lowe, *Analytical Chemistry* **49**, 1852 (1977).
- [Hebner-1999] G. A. Hebner, M. G. Blain, T. W. Hamilton, C. A. Nichols, and R. L. Jarecki, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 3172 (1999).
- [Hellriegel-2007] R. Hellriegel, M. Albert, B. Hintze, H. Winzig, and J.W. Bartha, *Microelectronic Engineering* **84**, 37 (2007).
- [Helot-2006] M. Hélot, T. Chevolleau, L. Vallier, O. Joubert, E. Blanquet, A. Pisch, P. Mangiagalli, and T. Lill, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 30 (2006).
- [Hirata-1981] K. Hirata, Y. Ozaki, M. Oda, and M. Kimizuka, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **ED-28**, 1324 (1981).
- [Hori-2006] M. Hori and T. Goto, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, S74 (2006).
- [Hwang-1999] J. Hwang, *Electro. Soc.* **146**, 1889 (1999).

- [ITRS-2007] *International Technology Roadmap for Semiconductors*, Front End Processes, http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/2007_Chapters/2007_FEP.pdf (2007).
- [Jin-2003] W. Jin, and H. H. Sawin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 911 (2003).
- [Joubert-2004] O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, L. Vallier, M. Kogelschatz, and E. Pargon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 553 (2004).
- [Kamp-2006] T. A. Kamp, and A. J. Miller, US Patent No. 7,098,141 (August 29, 2006).
- [Kitagawa-2006] T. Kitagawa, K. Nakamura, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, M. Oosawa, S. Hasaka, and M. Inoue, *Jap. J. Appl. Phys* **45**, L297 (2006).
- [Klimecky-2003] P. I. Klimecky, J. W. Grizzle, and F. L. Terry, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 706 (2003).
- [Kogelschatz-2004a] M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 624 (2004).
- [Kogelschatz-2004b] M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 1954 (2004).
- [Kogelschatz-2004c] M. Kogelschatz, G. Cunge, O. Joubert, L. Vallier, and N. Sadeghi, *Contrib. Plasma Phys.* **44**, 425 (2004).
- [Kogelschatz-2005] M. Kogelschatz, "*Etude des interactions plasma-surface pendant la gravure du silicium dans des plasmas HBr/Cl₂/O₂*", thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble (2005).
- [Kogelschatz-2006] M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **33**, 205 (2006).
- [Kota-1998] G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 270 (1998).
- [Kota-1999] G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **85**, 74 (1999).
- [Kurogi-1982] Y. Kurogi, and K. Kamimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 168 (1982).
- [Lazzarino-2005] F. Lazzarino, P. Gouraud, T. Chevolleau, B. Pelissier, G. Cunge, L. Vallier, O. Joubert and T. Lill, Proceedings of the AVS symposium <http://www2.avs.org/symposium2005/paper.asp?abstractID=806> (2005).
- [Le-2006] H.-M. H. Le, K. A. Miller, H. T. Kieu, and K. K.-T. Ngan, US Patent No. 7,041,200 (May 9, 2006).
- [Lee-1996] C. Lee, D. B. Graves, and M. A. Lieberman, *Plasma Chem. and Plasma Proc.* **16**, 99 (1996).
- [LeGouil-2006] A. Le Gouil, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, and B. Pelissier, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 2191 (2006).

- [LeGouil-2007] A. Le Gouil, O. Joubert, G. Cunge, T. Chevolleau, L. Vallier, B. Chenevier, and I. Matko, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 767 (2007).
- [Leroy-2004] O. Leroy, L. de Poucques, C. Boisse-Laporte, M. Ganciu, L. Teule-Gay, and M. Touzeau, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 192 (2004).
- [Li-2004] X. Li, X. Hua, L. Ling, G. S. Oehrlein, E. Karwacki, and B. Ji, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 158 (2004).
- [Lieberman-2005] M. A. Lieberman, and A. J. Lichtenberg, “*Principles of plasma discharges and materials processing – second edition*” (Wiley, New York, 2005).
- [Mahorowala-2005] A.P. Mahorowala, K.-J. Chen, R. Sooriyakumaran, A. Clancy, D. Murthy, and S. Rasgon, *Proc. SPIE* **5753**, 380 (2005).
- [Marakhtanov-2003] M. Marakhtanov, M. Tuszewski, M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, and P. Chabert, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 1849 (2003).
- [Meeks-1998] E. Meeks, P. Ho, A. Ting, and R. J. Buss, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2227 (1998).
- [Mitchell-1971] A. C. G. Mitchell and M. W. Zemansky “*Resonance Radiation and Excited Atoms*” (Cambridge University Press, London, 1971).
- [Morel-2008] T. Morel, S. Barnola, R. Ramos, A. Beaurain, E. Pargon, and O. Joubert, to be published in *J. Vac. Sci. Technol. B* (2008).
- [Moulder-1992] J. F. Moulder, W. F. Strickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, “*Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*” (Eden Prairie, Perkin-Elmer Corporation, 1992).
- [Nakata-1980] H. Nakata, K. Nishioka, and H. Abe, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 1351 (1980).
- [Nallan-2007] P. C. Nallan, G. Jin, and A. Kumar, US Patent No. 7,217,665 (May 15, 2007).
- [Neuilly-2002] F. Neuilly, J. P. Booth, and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 225 (2002).
- [NIST-2008] *National Institute of Standards and Technology*, bases de données « physical reference data » <http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents.html> (consultées le 1er juin 2008).
- [Nitescu-1997] P. N. Nitescu, and H. H. Nguyen, US Patent No. 5,641,375 (June 24, 1997).
- [O'Donnell-2007a] R. J. O'Donnell, C. C. Chang, and J. E. Daugherty, US Patent No. 7,255,898 (August 14, 2007).
- [O'Donnell-2007b] R. J. O'Donnell, and J. E. Daugherty, US Patent No. 7,311,797 (December 25, 2007).
- [Oehrlein-1994] G. S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, and M. Haverlag, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 323 (1994).

- [Outka-2004] D. Outka, Y. Kim, A. Chen, and J. E. Daugherty, US Patent No. 6,770,214 (August 3, 2004).
- [Pargon-2004] E. Pargon, O. Joubert, N. Posseme, and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 1858 (2004).
- [Pargon-2005] E. Pargon, M. Darnon, O. Joubert, T. Chevolleau, L. Vallier, L. Mollard, and T. Lill, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 1913 (2005).
- [Pargon-2008] E. Pargon *et al*, to be published in *J. Vac. Sci. Technol. B* (2008).
- [Pelissier-2008] B. Pelissier, A. Beaurain, J. P. Barnes, R. Gassilloud, F. Martin, and O. Joubert, to be published in *Microelectronic Engineering* (2008).
- [Pershina-1995] V. Pershina, and B. Fricke, *J. Phys. Chem.* **99**, 144 (1995).
- [Petridis-2001] C. Petridis, I. D. Lindsay, D. J. M. Stothard, and M. Ebrahimzadeh, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3811 (2001).
- [Posseme-2003] N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier and P. Mangiagalli, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 2432 (2003).
- [Puppo-2007] H. D. Puppo, F. Lin, C. Lee, V. Vahedi, T. A. Kamp, A. J. Miller, S. J. Ullal, and H. Singh, US Patent No. 7,186,661 (March 6, 2007).
- [Quases-Tougaard] Logiciel libre (écrit par S. Tougaard, www.quases.com) de calcul du libre parcours moyen des photoélectrons dans les matériaux à partir de la formule Tanuma-Powell-Penn (*Surf. Interf. Anal.* **21**, 165 (1993)).
- [Ramos-2007] R. Ramos, G. Cunge, O. Joubert, N. Sadeghi, M. Mori, and L. Vallier, *Thin Solid Films* **515**, 4846 (2007).
- [Ramos-2007] R. Ramos, G. Cunge, B. Pelissier, and O. Joubert, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 711 (2007).
- [Ramos-2008] R. Ramos, G. Cunge, O. Joubert, and T. Lill, to be published in *J. Vac. Sci. Technol. B* (2008).
- [Richardson-2000] B. Richardson, <http://www.micromagazine.com/archive/00/04/richardson.html> (2000).
- [Richardson-2002] B. C. Richardson, and D. Outka, US Patent No. 6,350,697 (February 26, 2002).
- [Rusinov-2007] I. M. Rusinov, I. Bozhinova, and A. B. Blagoev, *Journal of Physics: Conference Series* **63**, 012008 (2007).
- [Ryan-1988] K. R. Ryan, and I. C. Plumb, *Plasma Chem. Plasma Process.* **8**, 263 (1988).
- [Sadeghi-2004] N. Sadeghi, *Journal of Plasma and Fusion Research* **80**, 767 (2004).

- [Scansen-2007] D. Scansen, “*Under the Hood: Intel's 45-nm high-k metal-gate*”
<http://www.eetimes.com/showArticle.jhtml;jsessionid=YJO4ZHNP53BKOQSNLPSKHSCJUNN2JVN?articleID=202806020> (EETimes - November 11, 2007).
- [Schaepkens-1999] 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).
- [Scheibner-2002] H. Scheibner, St. Franke, Samir Solyman, J. F. Behnke, C. Wilke, and A. Dinklage, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 378 (2002).
- [Scofield-1976] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **8**, 129 (1976).
- [Shih-1998] H. Shih, N. Han, S. Mak, and G. Yin, European Patent EP0849767 (June 24, 1998).
- [Shimada-2004] H. Shimada, and K. Maruyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 1768 (2004).
- [Singh-1999] H. Singh, J. W. Coburn, and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2447 (1999).
- [Singh-2003] H. Singh, J. E. Daugherty, and S. J. Ullal, US Patent Appl. No. 20030005943 (January 9, 2003).
- [Singh-2004] H. Singh, J. Daugherty, V. Vahedi, and S. J. Ullal, US Patent No. 6,776,851 (August 17, 2004).
- [Singh-2007] H. Singh, S. J. Ullal, and S. Gangadharan, US Patent No. 7,204,913 (April 17, 2007).
- [Sobolewski-2004] M. A. Sobolewski, *J. Appl. Phys.* **95**, 4593 (2004).
- [Sobolewski-2005] M. A. Sobolewski, *J. Appl. Phys.* **97**, 033301 (2005).
- [Sobolewski-2007] M. A. Sobolewski, and J. H. Kim, *J. Appl. Phys.* **102**, 113302 (2007).
- [Stafford-2007] L. Stafford, J. Margot, S. Delprat, M. Chaker, and S. J. Pearton, *J. Appl. Phys.* **101**, 083303 (2007).
- [Steger-1992] R. J. Steger, US Patent No. 5,085,727 (February 4, 1992).
- [Sungauer-2007] E. Sungauer, E. Pargon, X. Melhaoui, R. Ramos, G. Cunge, L. Vallier, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 1640 (2007).
- [Thomas-1990] D. J. Thomas, P. Southworth, M. C. Flowers, and R. Greef, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 1044 (1990).
- [Thompson-1968] M. W. Thompson, *Philos. Mag.* **18**, 377 (1968).
- [Tinck-2008] S. Tinck, W. Boullart, and A. Bogaerts, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 065207 (2008).
- [Tonotani-2003] J. Tonotani, T. Iwamoto, F. Sato, K. Hattori, S. Ohmi, and H. Iwai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 2163 (2003).

- [Tuda-1997] M. Tuda, K. Nishikawa, and K. Ono, *J. Appl. Phys.* **81**, 960 (1997).
- [Ullal-2002a] S. J. Ullal, H. Singh, J. Daugherty, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1195 (2002).
- [Ullal-2002b] S. J. Ullal, H. Singh, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 499 (2002).
- [Ullal-2002c] S. J. Ullal, H. Singh, J. Daugherty, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 1939 (2002).
- [Ullal-2002d] 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).
- [Ullal-2003] S. J. Ullal, S. Gangadharan, E. A. Edelberg, J. Daugherty, H. Singh, V. Vahedi, A. R. Godfrey, and E. S. Aydil, http://www.avusergroups.org/peug_pdfs/PEUG_05_2003_Talk.pdf (2003).
- [Vallier-1999] L. Vallier, L. Desvoivres, M. Bonvalot, and O. Joubert, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1069 (1999).
- [Vitale-2003] S. A. Vitale, and B. A. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 2205 (2003).
- [Wang-2006] C. Wang, and V. M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 41 (2006).
- [Wang-2007] X. Wang, H. Chen, A. Jiang, H. Shih, and S. Y. Mak, US Patent No. 7,270,761 (September 18, 2007).
- [Winters-1991] H. F. Winters, and I. C. Plumb, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 197 (1991).
- [Xu-2001] S. Xu, Z. Sun, X. Qian, J. Holland, and D. Podlesnik, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 166 (2001).
- [Xu-2002] S. Xu, T. Lill, S. Deshmukh, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 2123 (2002).
- [Xu-2007] L. Xu, N. Sadeghi, V. M. Donnelly, and D. J. Economou, *J. Appl. Phys.* **101**, 013304 (2007).
- [Yamamura-1995] Y. Yamamura, and M. Ishida, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 101 (1995).
- [Yamamura-1996] Y. Yamamura, and H. Tawara, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **62**, 149 (1996).
- [Zau-1992] G. C. H. Zau, and H. H. Sawin, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 250 (1992).
- [Zhou-2005] B. Zhou, E. A. Joseph, S. P. Sant, Y. Liu, A. Radhakrishnan, L. J. Overzet, and M. J. Goeckner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 1657 (2005).

Interactions entre les plasmas de gravure à couplage inductif et les parois du réacteur

Les interactions entre les plasmas créés par couplage inductif et les parois du réacteur sont responsables du manque de reproductibilité des procédés de gravure par plasma auquel est confrontée l'industrie microélectronique. Nous avons mis en évidence le mécanisme global de formation des dépôts sur les parois du réacteur pendant la gravure de divers matériaux grâce à une technique d'analyse des parois basée sur la spectroscopie de photoélectrons X. L'utilisation de plasmas à base de fluor est inévitable pour retirer ces dépôts et ainsi obtenir une reproductibilité satisfaisante, mais elle conduit à la formation de matériau AlF_x sur les parois en Al_2O_3 des réacteurs - et ainsi à des dérives de procédés - à moins de lui associer un nettoyage par plasma à base de SiCl_4 (ou de BCl_3). Nous avons également étudié une stratégie de conditionnement des parois du réacteur avec du carbone qui permet d'améliorer la reproductibilité des procédés de gravure tout en supprimant le problème d'apparition de l' AlF_x . L'impact de la nature chimique des parois du réacteur sur la physico-chimie des plasmas à base de chlore est détaillé et le rôle majeur du recyclage des espèces sur les parois du réacteur est mis en évidence.

Mots-clés: gravure plasma; interactions plasma/surface; diagnostics ; fluorure d'aluminium ; reproductibilité des procédés

Plasma-reactor walls interactions during etching processes by inductive discharge

Plasma-reactor walls interactions during etching processes by an inductively coupled plasma are an important cause of process drift in the semiconductor industry. By using a simple technique based on X-ray photoelectron spectroscopy analyses of the reactor walls coating, we have investigated the mechanism responsible for the formation of a deposit on the reactor walls after metal gate stack etching processes, and the associated reactor cleaning strategies. We show that, in the most typical etch and clean processes, reactor walls are inevitably exposed to F-based plasma leading to the formation and accumulation of AlF_x residues on the Al_2O_3 reactor walls, hence to process drifts. These residues can be removed by SiCl_4 or BCl_3 based plasmas. We have also investigated a new cleaning/conditioning strategy of plasma etching reactors, in which the chamber walls are coated by a carbon-rich film between each wafer, allowing reproducible processing conditions to be achieved while preventing the AlF_x issue. The influence of the reactor wall composition on the chemistry of chlorine-based plasmas is studied by numerous plasma diagnostic techniques and the importance of the cycling of etch by-products between the reactor walls and the gas phase is highlighted.

Keywords: plasma etching; plasma-reactor walls interactions; diagnostics; aluminium fluoride; process reproducibility