



**HAL**  
open science

**CARACTERISATIONS OPTIQUES ET ELECTRIQUE  
D'UN PLASMA DE CHLORE HAUTE DENSITE ET  
DES EFFETS DES INTERACTIONS  
PLASMA/SURFACE EN GRAVURE SILICIUM**

François Neuilly

► **To cite this version:**

François Neuilly. CARACTERISATIONS OPTIQUES ET ELECTRIQUE D'UN PLASMA DE CHLORE HAUTE DENSITE ET DES EFFETS DES INTERACTIONS PLASMA/SURFACE EN GRAVURE SILICIUM. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2000. Français. NNT: . tel-00451384

**HAL Id: tel-00451384**

**<https://theses.hal.science/tel-00451384>**

Submitted on 28 Jan 2010

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

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

THÈSE  
PRÉSENTÉE PAR

François NEUILLY

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER À GRENOBLE I  
(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

SPÉCIALITÉ PHYSIQUE

**CARACTERISATIONS OPTIQUE ET ÉLECTRIQUE  
D'UN PLASMA DE CHLORE HAUTE DENSITÉ  
ET EFFETS DES INTERACTIONS PLASMA/SURFACE  
EN GRAVURE SILICIUM**

soutenue le 27 septembre 2000

Membres du jury

M. Jean-Paul BOOTH	(directeur de thèse)
M. Marc CHENEVIER	
Mme. Agnès GRANIER	(rapporteur)
M. René-Louis INGLEBERT	(président du jury)
M. Jacques JOLLY	(rapporteur)
M. Philippe NORMANDON	(responsable de thèse)

Thèse préparée au sein du Centre National d'Etudes des Télécommunications  
CNET, 28 chemin du vieux chêne, BP98, 38243 Meylan Cedex



À Laurence et Morgane



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier M. Daniel BOIS, directeur du CNET de Grenoble, pour m'y avoir accueilli.

Je remercie également M. Michel LECONTELLEC de m'avoir accueilli au sein du département FCM (Filières et Circuits Microélectronique) du centre commun CNET-STMicroelectronics.

Je tiens à remercier les membres du jury qui se sont pliés, de bonne grâce, aux contraintes imposées par ma soutenance. Je remercie particulièrement les rapporteurs, à savoir, Mme Agnès GRANIER et Mr Jacques JOLLY pour l'intérêt qu'ils ont porté à la lecture de mon manuscrit ainsi que leurs remarques constructives. Je remercie également Mr René-Louis INGLEBERT et Mr Marc CHENEVIER d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens à remercier chaudement Mr Jean-Paul BOOTH, mon directeur de thèse, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée que cela soit sur la physique des plasmas, l'orientation de mes recherches et aussi pour m'avoir hébergé pendant la rédaction de ma thèse.

Le sujet de ma thèse est né grâce à Mr Philippe NORMANDON. Qu'il soit remercié ici de m'avoir donné l'opportunité de mener ces recherches sur le sujet aussi passionnant qu'est la physique des plasmas.

Ce travail n'aurait jamais pu être réalisé sans le soutien d'Olivier JOUBERT et l'aide précieuse de Laurent VALLIER, que ce soit pour l'utilisation du réacteur Electrotech mais aussi pour le positionnement des plaquettes de silicium, le démontage des pompes turbos ou le remplacement des bouteilles de gaz et des eeproms !

Un grand merci à Nader SADEGHI pour ses fructueuses discussions.

Je remercie tout particulièrement Jean-Claude GARCIN pour m'avoir fourni une bouteille de chlore au moment où certains parlaient plutôt du démantèlement du laboratoire.

Ce travail a aussi été fait en partie à Crolles sur le site de STMicroelectronics. L'accès aux machines est la première étape à franchir avant toute expérience. Je remercie les "bay leaders" de toutes les équipes (y compris nuit et week end) de m'avoir laissé accéder aux machines de production afin de les "salir" volontairement pour étudier les dérives de procédés. Un merci aussi aux équipes de maintenance de LAM Research (Philippe, Antoine, Hugues...) pour ne pas avoir détruit la sonde, pour m'avoir laissé mettre des OPNI (Objet Polluant Non Identifié) dans le réacteur. Je remercie aussi Robert BEVITORI et Gérard CHAIX qui avaient donné leur aval à ces expériences peu fréquentes dans ce milieu.

Durant cette thèse, quelques collaborations ont vu le jour. Mes remerciements vont donc à Nicolas LAUNAY et son aide importante sur le Digisem ; à Jos GUELEN, pour les mesures de DFA sur le nitrure avec des taux d'ouverture quasi inexistantes ; à Jean-Marc FRANCOU pour les mesures des caractéristiques électriques des transistors afin de voir l'influence du flux ionique sur ces paramètres ; à Nicole BRUN pour différentes mesures de  $\Delta CD$  dans toutes les conditions possibles. Je leur suis aussi reconnaissant pour toutes les discussions que nous avons eues et les réponses à mes nombreuses questions.

Je voudrais aussi remercier André SCHILTZ, Marc GUILLERMET et Béatrice TORMEN pour les expériences faites au CNET pour confirmer les résultats observés à Crolles.

Les réunions du groupe de gravure R&D m'ont permis de faire le point sur mes résultats et d'avoir un regard critique à ce sujet. J'en remercie les membres : Nicole BRUN, Jos GUELEN, Véronique DE JONGHE, Yves LAFARGE, Philippe NORMANDON et Christophe VEROVE.

Je remercie aussi les gens que j'ai pu côtoyer à Crolles et qui m'ont aidé. Tout d'abord, Cécile DE ANDRIA, Francois MUNOZ, Jean-Pierre GONCHOND, Danielle NEIRA.

Un grand merci à Sylvain ROCHAT et à Julien MINET pour leur concours pour la fabrication, l'optimisation et surtout la réparation de mon boîtier électronique dont les transistors avaient une fâcheuse tendance à griller. Merci aussi pour les deux logiciels développés pour mes expériences ainsi que pour nos nombreuses discussions très enrichissantes.

Merci à Gibert GIROUD, Christophe SIBOURG et Joseph VIRONE de l'atelier du laboratoire de Spectrométrie Physique pour leurs pièces mécaniques.

Il convient de ne pas oublier ceux qui travaillent dans l'ombre pour nous sauver la mise : Le service informatique de Crolles, celui du CNET qui m'ont sauvé maintes fois la vie (et mes précieuses données). Il y a aussi Marie-José THEVENET, Myriam GUELPA, Sylvie DELPECH et Brigitte MARET.

Enfin, il est nécessaire de parler de tous ceux qui font que cette thèse fut un très bon moment avec une ambiance difficilement imitable.

Commençons par mes collègues de bureau, j'ai nommé Romain GWOZIECKI et ses discussions philosophiques, Emmanuel JOSSE, m\*, pour les mêmes raisons et ses tartes aux poires. Stéphane MONFRAY et Brive TAVEL (N et P-Mos). Mais il y a aussi les autres bureaux des thésards, Sébastien JOUAN, le DJ, Damien LENOBLE, le playboy, Thierry DEVOIVRE qui n'est pas marié à Latifa DESVOIVRES, Sandrine FOUR et son rire qui traverse les murs, David FUARD, perpétuel gagnant du Dave d'or. Mais aussi, en vrac, Frédérique CHAUDIER, Pascal CZUPRINSKY, Cédric MONGET, Pascal RIBOT, Olivier TOUBLAN, Caroline HERNANDEZ,

Hélène PLANTIER, Valérie GIRAULT, Marie-Laure VILLANI et Marie-Pierre SAMSON pour le café et ses excellents gâteaux.

N'oublions pas les fidèles compagnons.

Ceux qui connaissent ou ont connu le dur métier de thésard, Nadège et Mikael

Ceux qui viennent chercher en vous la Rédemption : Aon, Derlin, Fouad, Howard, Chuck Norris (connu sous le nom de Mamy Nova), Marcel, Sergeï, Sky, Tomcat, Zic et pour finir Bot.

J'adresse mes remerciements à mes parents pour l'amour qu'ils m'ont toujours témoigné, ainsi qu'à Laurence pour son soutien sans faille et ma Morgane qui m'a beaucoup aidé à me tenir éveillé la nuit pour ma rédaction.





# Tables des matières

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>5</b>
<b>TABLES DES MATIÈRES.....</b>	<b>9</b>
<b>TABLES DES FIGURES ET DES ILLUSTRATIONS.....</b>	<b>13</b>
<b>NOTATIONS ET SYMBOLES .....</b>	<b>17</b>
INTRODUCTION .....	21
<b>CHAPITRE I : GRAVURE PAR PLASMA EN MICRO-ÉLECTRONIQUE .....</b>	<b>25</b>
I. PLASMAS DE GRAVURE MICRO-ÉLECTRONIQUE .....	27
<i>I.1. Fabrication des circuits de micro-électronique .....</i>	<i>27</i>
<i>I.2. propriétés des plasmas.....</i>	<i>30</i>
I.2.1. Définition d'un plasma.....	30
I.2.2. Température.....	30
I.2.3. Gaines.....	30
I.2.4. Autopolarisation .....	31
<i>I.3. Réacteurs à plasma RF .....</i>	<i>33</i>
I.3.1. Sources capacitives.....	33
I.3.2 Sources haute densité .....	34
<i>I.4 Moyens expérimentaux à STMicronics .....</i>	<i>35</i>
I.4.1. Réacteur Lam 9408.....	35
<i>I.5. Moyens expérimentaux du CNET.....</i>	<i>36</i>
I.5.1. Réacteur Electrotech.....	36
I.5.2. Réacteur Lucas .....	37
II. CHIMIE .....	38
<i>II.1. Modèles de gravure .....</i>	<i>39</i>
<i>II.2. Paramètres de la gravure du silicium par plasma de chlore.....</i>	<i>41</i>
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.....	43
<b>CHAPITRE II : DÉRIVES DES PROCÉDÉS CHLORÉS ET EFFETS MÉMOIRES.....</b>	<b>45</b>
I. IMPORTANCES DES EFFETS MÉMOIRES .....	47
<i>I.1. Les conditions de gravure .....</i>	<i>47</i>
I.1.2. Dérives liées au matériel.....	47
I.1.3. Dérives liées à l'état des surfaces.....	48
II. MISE EN ÉVIDENCE DES EFFETS MÉMOIRES DANS LE RÉACTEUR LAM 9408 .....	49
<i>II.1. Origines des effets mémoires .....</i>	<i>50</i>
II.1.1. Dérives liées aux maintenances.....	50
II.1.2. Effets du plasma de nettoyage.....	52
II.1.3. Influence des changements de chimies.....	53
II.1.4. Influence du dépôt sur les spectres d'émission .....	56

II.1.5. Analyse quantitative du dépôt .....	59
II.2. <i>Interprétations</i> .....	60
II.2.1. Effets des maintenances .....	60
II.2.2. Effets des changements de chimies .....	60
II.3. <i>Réduire les effets mémoires</i> .....	62
III. REVUE DES DIAGNOSTICS POUR LES PLASMAS RÉACTIFS .....	63
III.1. <i>Introduction</i> .....	63
III.2. <i>Diagnostics non-optiques</i> .....	63
III.2.1. Diagnostics électriques .....	63
III.2.2. Spectrométrie de masse.....	64
III.2.3. Les sondes de Langmuir .....	64
III.3. <i>Diagnostics optiques des espèces réactives gazeuses</i> .....	65
III.3.1. Emission Optique.....	65
III.3.2. Spectrométrie d'absorption .....	66
III.3.3. La fluorescence induite par laser.....	67
IV. DISCUSSION .....	68
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II .....	70
<b>CHAPITRE III : CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES DES RÉACTEURS .....</b>	<b>73</b>
I] PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DE LA SONDE DE FLUX IONIQUE.....	75
I.1. <i>Théorie des sondes de Langmuir</i> .....	75
I.2. <i>La sonde de flux ionique</i> .....	78
I.3. <i>Influence des dépôts isolants sur la sonde</i> .....	80
I.4. <i>Montage de la sonde ionique</i> .....	82
I.4.1. La sonde ionique sur le réacteur Electrotech .....	82
I.4.2. La sonde ionique sur le réacteur Lam.....	83
I.4.3. La sonde ionique sur le réacteur Hélicon.....	83
II. RÉACTEUR ELECTROTECH.....	83
II.1. <i>Caractérisation de la source</i> .....	83
II.1.1. Effet de la puissance source. ....	83
II.1.2. Courant ionique selon la Chimie du plasma.....	85
II.2. <i>Polarisation du porte-substrat</i> .....	88
II.2.1. Influence du bias sur le courant ionique.....	88
III. FLUX IONIQUE DANS LE RÉACTEUR LAM 9408.....	93
III.1. <i>Chimie et gravure dans le réacteur LAM</i> .....	93
III.1.1. Mesures du flux ionique selon la chimie.....	93
III.1.2. Influence du bias sur le courant ionique.....	95
III.2. <i>Suivi statistique du flux ionique</i> .....	96
III.3. <i>Corrélation entre les caractéristiques électriques du transistor et le flux ionique du plasma</i> .....	99
IV. RÉACTEUR LUCAS DE TYPE HÉLICON .....	103
V. DISCUSSION .....	105
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III .....	107

<b>CHAPITRE IV : ABSORPTION U.V.....</b>	<b>109</b>
I. LA GRAVURE EN $Cl_2$ .....	111
I.1. Etudes antérieures.....	111
I.1.1. Importance de la dissociation de $Cl_2$ .....	111
I.1.2. Dissociation du $Cl_2$ dans les plasmas de gravure.....	112
I.1.3. Ions et Electrons.....	112
II. ETUDE DU PLASMA DE CHLORE PAR ABSORPTION U.V. ET ACTINOMÉTRIE.....	113
II.1. Absorption U.V. : Principe.....	113
II.2. Montage optique.....	115
II.2.1. Bruit Statistique et linéarité.....	116
II.2.2. Filtres.....	118
II.2.3. La reproductibilité des spectres d'absorption.....	119
II.3. Protocole expérimental.....	120
II.4. Résultats.....	122
II.4.1. Absorption du gaz $Cl_2$ .....	122
II.4.2. Taux de dissociation de $Cl_2$ dans un plasma.....	125
II.5. Actinométrie de $Cl_2$ .....	132
II.5.1. Accord entre l'absorption et l'actinométrie de $Cl_2$ .....	138
III. PRODUIT DE GRAVURE DU SILICIUM DANS UN PLASMA DE $Cl_2$ .....	139
III.1. Théorie et modèle de gravure.....	139
III.1.1. Modèle de Mayer et Barker.....	139
III.1.2. Absorption de $SiCl$ : données sur la transition observée.....	143
III.1.3. Absorption de $SiCl_2$ : données sur la transition observée.....	145
III.1.4. Absorption d' $AlCl$ : données sur la transition observée.....	145
III.3. Concentration des produits de gravure par Absorption U.V.....	146
III.3.1. $SiCl$ , $SiCl_2$ .....	146
III.3.2. $AlCl$ .....	152
IV. INFLUENCE DE L'ADDITION DE $CF_4$ DANS UN PLASMA DE CHLORE.....	156
IV.1. Plasma de $CF_4$ pur.....	156
IV.2. Plasma $Cl_2/CF_4$ .....	159
IV.3. Reconditionnement.....	162
V. DISCUSSION.....	165
V.1. Mesure de concentration absolue grâce à l'absorption U.V.....	165
V.2. Produits de gravure chlorés.....	166
V.3. Plasma $Cl_2/CF_4$ .....	167
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV.....	169
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>171</b>
<b>APPENDICE I.....</b>	<b>177</b>



# Tables des figures et des illustrations

Fig. I.1 : Gravure par bain chimique (isotrope) et gravure par plasma (anisotrope).....	27
Fig. I.2 : Photo d'une coupe d'un transistor MOS. La grille Silicium mesure 0,25 $\mu\text{m}$ de large.....	28
Fig. I.3 : Empilement typique de technologie 0,35 $\mu\text{m}$ . ....	29
Fig. I.4 : Etablissement de l'auto-polarisation.....	32
Fig. I.5 : Schéma du Réacteur LAM 9408.....	35
Fig. I.6 : Coupe du réacteur Electrotech.....	37
Fig. I.7 : Schéma du réacteur Lucas.....	38
Fig. I.8 : Mécanismes de gravure par plasma [LIEBERMAN94].....	39
Fig. I.9 : Mécanisme de gravure du silicium par le fluor [WOLF90].....	40
Tableau I.1 : Variations de la vitesse de gravure du silicium et de la sélectivité Si/SiO <sub>2</sub> lorsque les paramètres de gravure augmentent.....	41
Tableau II.1 : Recette de gravure d'une grille en silicium (technologie 0,5 $\mu\text{m}$ ).....	49
Fig. II.1 : Spectre typique d'émission lors de la gravure d'une grille en silicium (étape : gravure principale). ....	51
Fig. II.2 : Temps de gravure des lots Grille en fonction du temps dans le réacteur LAM 9408.....	51
Tableau II.2 : Recette de nettoyage journalier.....	52
Tableau II.3 : Recette d'auto-nettoyage.....	52
Fig. II.3 : Temps de gravure de deux lots Grille après un plasma de nettoyage dans le réacteur LAM 9408.....	53
Tableau II.4 : Recette de gravure des tranchées à base de fluor.....	54
Fig. II.4 : Vitesse d'attaque d'un lot Grille après la gravure d'un lot Tranchées (chimie fluorée) dans le réacteur LAM 9408.....	55
Fig. II.5 : Epaisseur de l'oxyde de grille après la gravure d'un lot Tranchées (chimie fluorée) dans le réacteur LAM 9408.....	55
Fig. II.6 : Epaisseur de l'oxyde de grille après la gravure d'un lot Tranchées (chimie chlorée) dans le réacteur LAM 9408.....	56
Fig. II.7 : Intensité de l'émission du plasma pour 300 nm (■);400 nm (●) ; 500 nm (▲) en fonction du nombre de RFmin.....	57
Fig. II.8 : Dérivée temporelle de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.....	58
Tableau II.5 : Composition du dépôt dans un réacteur de gravure en fonction de sa position. ....	59
Fig. III.1 : Courbe théorique I(V) d'une sonde de Langmuir. ....	75
Fig. III.2 : Variation de la zone de collection d'une sonde de Langmuir sans et avec un anneau de garde polarisé au même potentiel. ....	77
Fig. III.3 : Schéma électrique de la sonde RF.....	79
Fig. III.4 : (a) signal RF appliqué à la sonde ; (b) : polarisation et décharge de la sonde en fonction du temps ...	80
Fig. III.5 : Influence du dépôt sur le circuit électrique de la sonde. ....	80
Fig. III.6 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma d'argon à 5 (■), 10 (●) et 15 (▲) mTorr. ....	85
Fig. III.7 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma de Cl <sub>2</sub> de 5 à 60 mTorr. ....	86
Fig. III.8 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma de CF <sub>4</sub> de 5 à 60 mTorr. ....	88

Fig. III.9 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma de Cl <sub>2</sub> de 20 mTorr avec une polarisation de 0 (■), 100 (●) et 400 (▲) W.....	89
Fig. III.10 : Flux ionique en fonction de la polarisation pour un plasma de Cl <sub>2</sub> à 20 mTorr et une puissance source de 500W. ....	89
Fig. III.11 : Tension Bias en fonction de la puissance bias pour un plasma de Cl <sub>2</sub> à 15 (■) et 30 (●) mTorr et 800 W de puissance source. ....	90
Fig. III.12 : Courant ionique en fonction de la puissance bias pour un plasma de Cl <sub>2</sub> à 15 (■) et 30 (●) mTorr et 800 W de puissance source. ....	91
Fig.III.13 : Puissance Bias mesurée en fonction de la puissance bias lue pour un plasma de Cl <sub>2</sub> à 15 (■) et 30 (●) mTorr et 800 W de puissance source. ....	92
Fig.III.14 : Rendement du générateur de puissance Bias en fonction de la puissance bias lue pour un plasma de Cl <sub>2</sub> à 15 (■) et 30 (●) mTorr et 800 W de puissance source. ....	92
Fig. III.15 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma de Cl <sub>2</sub> à 15 (■) et 25 (●) mTorr...	94
Fig. III.16 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma de HBr à 15 (■) et 25 (●) mTorr.	95
Fig. III.17 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma de Cl <sub>2</sub> avec 0 (■) et 50 (●) W de polarisation.....	96
Fig. III.18 : Historique du flux ionique de la gravure principale des différents produits gravés dans le réacteur LAM 9408.....	97
Fig. III.19 : Historique du flux ionique de la gravure principale pour la recette HC6.....	98
Fig. III.20 : Historique du flux ionique de la surgravure pour la recette HC6.....	99
Tab III.1 : Variations de la résistance d'accès et de la dispersion du CD électrique avant et après un plasma de nettoyage.....	100
Fig. III.21 : Influence de la forme de la grille et des espaceurs sur les zones faiblement dopées [PAN94]. ....	101
Fig. III.22 : Variation de la tension de seuil V <sub>th</sub> en fonction de la longueur effective L du transistor [GWOZIECKI99]. ....	102
Fig. III.23 : Impact de la résistance d'accès sur le courant drain-source [GWOZIECKI99].....	103
Fig. III.24 : Vitesse de gravure du silicium en fonction du courant ionique. (■) chimie à base de chlore et brome ; (○) : même chimie avec ajout d'argon.....	104
Fig. IV.1 : Montage de l'absorption U.V sur le réacteur Electrotech.....	115
Fig. IV.2 : Linéarité de la caméra CCD en fonction de la saturation des pixels (normalisée par rapport à la première mesure). ....	117
Fig. IV.3 : Linéarité de la caméra CCD (Jobin-Yvon) en fonction de la saturation des pixels (normalisée à 1% de la saturation). ....	118
Fig. IV.4 : Section efficace d'absorption de Cl <sub>2</sub> en fonction de la longueur d'onde [CHRISTOPHOROU99].....	123
Fig. IV.5 : Absorption de Cl <sub>2</sub> pour des pressions allant de 2 à 900 mTorr. ....	124
Fig. IV.6 : Absorption expérimentale (■) et théorique (●) du Cl <sub>2</sub> en fonction de la pression indiqué sur la jauge. ....	124
Fig IV.7 : Taux de réaction du chlore moléculaire en fonction de la température électronique [CHRISTOPHOROU99].....	126
Fig. IV. 8 : Pourcentage des mécanismes de perte de Cl <sub>2</sub> en fonction de la pression.....	126

Tableau IV.1 : Coefficient de recombinaison de Cl sur les surfaces en contact avec le plasma.....	127
Fig. IV.9 : Taux de dissociation de Cl <sub>2</sub> (■) en fonction de la puissance source à 60 mTorr et modèle théorique (— modèle global) .....	129
Fig.IV.10 : Taux de dissociation de Cl <sub>2</sub> en fonction de la puissance source à différentes pressions : 15 mTorr (■) ; 30 mTorr (●) ; 60 mTorr (▲) ; 100 mTorr (▼) ; modèle théorique (— modèle global).....	130
Fig IV.11 : Calcul du taux de dissociation de Cl <sub>2</sub> selon la pression à puissance source fixe.(■ : 200W ; ● : 400W ; ◆ :800 W) ; modèle théorique (— modèle global). .....	131
Fig IV.12 :Comparaison entre le modèle linéaire (pression constante (■) et le modèle de puissance constante (●) de la densité électronique en fonction de la puissance source.....	131
Fig IV.13 : Rapport des intensités d'Ar/Cl <sub>2</sub> en fonction de la puissance source (plasma à 60 mTorr). .....	135
Fig IV.14 :Taux de dissociation de Cl <sub>2</sub> dans un plasma à 60 mTorr obtenu par actinométrie.....	136
Fig IV.15 : Comparaison entre la dissociation de Cl <sub>2</sub> à 15 mTorr obtenue par absorption (■) et par actinométrie (●). .....	136
Fig IV.16 : Comparaison entre la dissociation de Cl <sub>2</sub> à 30 mTorr obtenue par absorption (■) et par actinométrie (●). .....	137
Fig. IV.17 : Comparaison entre la dissociation de Cl <sub>2</sub> à 60 mTorr obtenue par absorption (■) et par actinométrie (●). .....	137
Fig. IV.18 : Comparaison entre la dissociation de Cl <sub>2</sub> à 100 mTorr obtenue par absorption (■) et par actinométrie (●). .....	138
Fig. IV.19 : Rendement de gravure en fonction de l'énergie des ions [BALOOCH96]......	141
Fig. IV.20 : Rendement de gravure en fonction du rapport des flux de neutre/ion [CHANG97b]. .....	142
Fig. IV.21 : Taux de couverture du chlore en fonction du flux d'ions à flux de neutres constant [BARKER83]. .	143
Fig. IV.22 : Spectre d'absorption avec et sans polarisation de la plaquette de silicium à 15 mTorr, 800W source et 600W de polarisation. ....	144
Tableau IV.2 : Tableau des longueurs d'ondes des différentes bandes rotationnelles de SiCl.....	144
Tableau IV.3 : Tableau des probabilités des transitions vibrationnelles pour le système B-X de SiCl. ....	144
Fig. IV.23 : Concentration de SiCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) selon la puissance source ; Puissance Bias = 600W. ....	146
Fig. IV.24 : Concentration de SiCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) mTorr selon le courant ionique.....	147
Fig. IV.25 : Concentration de SiCl <sub>2</sub> à 15 (■) et 30 mTorr (●) selon la puissance source ; puissance bias = 600 W. ....	148
Fig. IV. .26 : Concentration de SiCl <sub>2</sub> à 15 (■) et 30 mTorr (●) mTorr selon le courant ionique.....	148
Fig. IV.27 : Concentration de SiCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) selon la puissance Bias ; puissance source = 800W. ....	150
Fig. IV. 28 : Concentration de SiCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) en fonction de $\Theta_{ion} \cdot \sqrt{V_{dc}}$ .....	150
Fig. IV.29 : Concentration de SiCl <sub>2</sub> à 15 (■) et 30 mTorr (●) en fonction de la puissance bias ; puissance source = 800 W. ....	151
Fig. IV.30 : Concentration de SiCl <sub>2</sub> à 15 (■) et 30 mTorr (●) en fonction de $\Theta_{ion} \cdot \sqrt{V_{dc}}$ .....	152



Fig. IV.31 : Concentration de AlCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) selon la puissance source ; puissance bias = 600 W. .....	153
Fig. IV.32 : Concentration de AlCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) mTorr selon le courant ionique. ....	153
Fig. IV.33 : Concentration de AlCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) en fonction de la puissance bias ; puissance source = 800 W. ....	154
Fig. IV. 34 : Concentration de AlCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) en fonction de $\Theta_{ion} \cdot \sqrt{V_{dc}}$ .....	155
Fig. IV.35 : Transitions $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ de CF <sub>2</sub> pour un plasma de CF <sub>4</sub> à 30 mTorr, 800W source et 500W de polarisation.....	157
Fig. IV.36 : Concentration de CF <sub>2</sub> en fonction de la puissance source à 30 (■) et 60 mTorr (●). ....	158
Fig. IV.37 : Concentration de CF <sub>2</sub> en fonction de la puissance bias à 15 mTorr.....	158
Fig. IV.38 : Spectre typique d'absorption entre 255 et 310 nm dans un plasma de Cl <sub>2</sub> /CF <sub>4</sub> (5%) à 15 mTorr ; puissance source 800W ; puissance bias 600W. ....	159
Fig. IV.39 : Variation de la concentration de SiCl en fonction du pourcentage de CF <sub>4</sub> à 15 mTorr ; puissance source 800 W et puissance bias 600 W.....	160
Fig. IV.40 : Variation de la concentration de SiCl <sub>2</sub> en fonction du pourcentage de CF <sub>4</sub> à 15 mTorr ; puissance source 800 W et puissance bias 600 W.....	160
Tableau IV.4 : Enthalpie de formation pour différents produits de gravure :.....	161
Fig. IV.41 : Variation de la concentration de SiCl en fonction du nombre d'expériences avec du CF <sub>4</sub> .....	162
Fig. IV.42 : Variation du courant ionique en fonction du nombre d'expériences avec du CF <sub>4</sub> .....	163
Fig.IV.43 : Effet d'hystérésis sur la concentration de SiCl selon le pourcentage de CF <sub>4</sub> ajouté dans un plasma de chlore. ....	164
Fig. IV.44 : Effet d'hystérésis sur le courant ionique selon le pourcentage de CF <sub>4</sub> ajouté dans un plasma de chlore. ....	164

# Notations et Symboles

Les indices e, i, 0 et - représentent respectivement, les électrons, les ions, les neutres et les ions négatifs.

$A(\lambda)$	Absorbance pour la longueur d'onde $\lambda$
$C_e$	Capacité équivalente de la sonde
$C_x$	Capacité du matériau x
$D_{Cl_2}$	Dissociation du chlore
$D_{Cl/Cl_2}$	Coefficient de diffusion de Cl par rapport à $Cl_2$
$\Delta V_{\text{propre}}$	Différence de potentiel entre la polarisation bias et le potentiel plasma lorsque la sonde est propre
$\Delta V_{\text{dépôt}}$	Différence de potentiel entre la polarisation bias et le potentiel plasma lorsqu'un dépôt est sur la sonde
e	Charge de l'électron ( $1,6 \times 10^{-19}$ C)
F	Flux entrant dans le réacteur
g	Epaisseur de la gaine du plasma
$g_x$	Dégénérescence du niveau x
H	Profondeur du canal
$\Gamma_{\text{sat}}^+$	Courant ionique de saturation
$I_0$	Intensité initiale
$I_{Ar}$	Intensité de la raie d'argon
$I_{Cl_2}$	Intensité de la raie de chlore
$I_{ds}$	Courant drain-source du transistor
$I_e$	Courant électronique
$I_t$	Intensité transmise
$J_O$	Courant aléatoire des électrons
k	Epaisseur moyenne enlevée par les ions
$k_{Ar}$	Taux de réaction de l'excitation électronique de l'Ar
$k_B$	Constante de Boltzmann ( $1,3807 \times 10^{-23}$ J/K)
$k_{Cl_2}$	Taux de réaction de l'excitation électronique de $Cl_2$
$k_{\text{det}}$	Taux de réaction de l'attachement dissociatif de $Cl_2$
$k_{\text{diss}}$	Taux de réaction de la dissociation électronique de $Cl_2$

$l$	Épaisseur du dépôt sur les parois et les hublots
$L$	Longueur du chemin optique
$L_{\text{eff}}$	Longueur d'absorption effective
$M_0$	Mobilité des porteurs
$m_x$	Masse de la particule $x$
$n$	Concentration de l'espèce absorbante
$n_x$	Densité de l'espèce $x$
$P_{\text{abs}}$	Puissance absorbée par le réacteur
$P_{\text{acc}}$	Puissance absorbée par la boîte d'accord
$P_{\text{RF}}$	Puissance source
$P_{\text{tot}}$	Puissance totale
$q_{v'v''}$	Facteur Franck-Condon de la transition de l'état $v''$ vers $v'$
$R_m$	Résistance de mesure de la sonde
$S$	Surface du réacteur
$S_{\text{sonde}}$	Surface de la sonde
$t$	Temps
$T_x$	Température de la particule $x$
$V$	Volume du réacteur
$V_{\text{bohm}}$	Vitesse de Bohm
$V_{\text{DC}}$	Tension continue sur le substrat
$V_{\text{ds}}$	Tension drain-source du transistor
$V_f$	Potentiel flottant
$V_{\text{gs}}$	Tension grille-source du transistor
$V_m$	Potentiel de mesure de la sonde
$V_p$	Potentiel plasma
$V_{\text{RF}}$	Tension alternative sur le substrat
$V_s$	Potentiel du substrat
$V_{\text{sonde}}$	Potentiel de la sonde
$V_{\text{th}}$	Tension de seuil du transistor
$\bar{v}_x$	Vitesse thermique de l'espèce $x$
$W$	Largeur du canal du transistor
$\alpha(\lambda)$	Section efficace de photoabsorption à la longueur d'onde ( $\lambda$ )
$\beta(\lambda)$	Coefficient d'absorption de la couche

$\epsilon_0$	Constante diélectrique du vide ( $8.85 \times 10^{-12}$ F/m)
$\epsilon_{ew}$	Perte d'énergie cinétique d'un électron sur les parois
$\epsilon_{iw}$	Perte d'énergie cinétique d'un ion sur les parois
$\epsilon_l$	Perte d'énergie par création d'une paire électron/ion
$\epsilon_r$	Constante diélectrique
$\Theta$	Taux de couverture de la surface de silicium par le chlore atomique
$\Gamma_x$	Flux de la particule x
$\gamma_{rec}$	Coefficient de recombinaison
$\lambda$	Longueur d'onde
$\sigma$	Nombre d'onde
$\tau$	Durée de vie radiative
$\omega_{RF}$	Fréquence de la tension alternative



## Introduction

Avec l'explosion des technologies de communication comme l'Internet et la téléphonie mobile, les circuits intégrés de micro-électronique à base de silicium sont de plus en plus présents dans notre environnement. La plupart de ces dispositifs sont à base de transistor MOS (Métal-Oxyde-Silicium), une technologie qui permet une intégration plus importante de transistors sur des surfaces de plus en plus petites. En 1970, le premier microprocesseur était constitué de 2200 transistors sur  $13 \text{ mm}^2$ . La loi de Moore, établie en 1965, avait prédit un doublement de la densité des circuits tous les dix-huit mois. Afin de rester concurrentiels, tous les industriels respectèrent cette loi, ce qui fait qu'aujourd'hui, le nombre de transistors par puce atteint les 30 millions dans un  $\text{mm}^2$  avec une largeur caractéristique de la grille de transistor de  $0,18 \mu\text{m}$ . Outre l'avantage de pouvoir fabriquer plus de transistors sur la même plaquette, les transistors plus petits peuvent fonctionner à des fréquences plus élevées.

Depuis les années quatre-vingts, la gravure de ces circuits ne se fait plus par bains chimiques qui ne permettent pas une bonne anisotropie mais par les plasmas à gaz réactif qui peuvent obtenir des motifs aussi petits. Une résine photosensible est déposée sur le substrat, ce qui permet de reproduire les motifs des transistors dans le matériau à graver. La lithographie et la gravure par plasma permettent une densification importante des transistors. De plus, les substrats sur lesquels se trouvent les puces à graver passent de 200 mm à 300 mm de diamètre. La fiabilité des procédés de fabrication est primordiale pour que le coût reste faible en limitant le nombre de circuits défectueux. De ce fait, le rendement est un des problèmes majeurs des industriels. Il est essentiel que les procédés de fabrication soient uniformes sur toute la plaquette, mais aussi reproductibles d'une plaque à une autre. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux dérives de procédés pendant la gravure de la grille de silicium du transistor par plasma de chlore. La grille du transistor est la partie active du transistor. De ses dimensions dépendent directement les caractéristiques de celui-ci (fréquence de fonctionnement, courant de fuite...).

Les procédés de fabrication de la gravure grille sont définis par les caractéristiques mesurables de la grille de transistor. Les points importants sont la largeur de la grille (contrôle dimensionnel) ainsi que la verticalité des flancs de la grille, obtenus par un bon contrôle de l'anisotropie. La sélectivité silicium/oxyde de silicium doit être importante pour ne pas percer l'oxyde de grille et ne pas graver les sources et les drains du transistors. Il y a aussi l'uniformité de ce procédé à travers la plaque, les transistors situés en bord de plaques ne

doivent pas avoir des caractéristiques différentes de ceux au centre ce qui peut se produire du fait de la variation de l'uniformité du plasma à travers le réacteur. Par exemple, un plasma dense au centre gravera plus vite les puces du centre et une gravure longue impliquera une réduction de la largeur de la grille pour ces puces. Le moindre défaut peut rendre le transistor et donc la puce inutilisable ; or on constate que ces caractéristiques de procédés évoluent en fonction du temps de fonctionnement de la machine.

Un plasma utilisé pour la gravure est toujours confiné dans une enceinte et est en général très affecté par les interactions avec les parois ; ses caractéristiques dépendent de la géométrie et de la nature des surfaces du réacteur. Dans un plasma de gaz réactifs, les parois sont en évolution permanente, avec des conséquences sur la composition chimique et les caractéristiques électriques dudit plasma. De plus dans un procédé de gravure, chaque étape est courte (inférieure à la minute), ainsi les parois n'atteignent pas en général un état stable.

Comme nous allons le voir, les dérives de procédés sont liées à la stabilité des interactions plasma/surface. Les modifications des états de surface du réacteur agissent sur les propriétés du plasma et les procédés de gravure en sont perturbés.

A l'aide de diagnostics plasmas, les mécanismes réactionnels entre le plasma et les surfaces du réacteur peuvent être observés. Ce suivi des plasmas permet ainsi d'améliorer le contrôle des procédés de gravure.

L'objectif de cette thèse est de caractériser les plasmas de chlore lors de la gravure du silicium dans les réacteurs haute densité afin d'éviter les modifications des caractéristiques du plasma par des interactions plasma/surface.

Le premier chapitre de cette thèse introduira un certain nombre de notions de gravure par plasma, notamment les paramètres importants de la gravure du silicium par le chlore, et décrira les réacteurs utilisés lors de ces travaux.

Le second chapitre décrira les observations et études préliminaires des dérives de procédés liées aux modifications de l'état de surface des réacteurs de gravure dues notamment aux changements de composition chimique des gaz utilisés pour la gravure. Cela nous conduira à évoquer différents types de diagnostics plasmas. Nous verrons que tous les diagnostics ne sont pas utilisables en milieu industriel

Le chapitre trois sera consacré aux résultats d'études que nous avons réalisées à l'aide d'une sonde de flux ionique qui permet une caractérisation des sources plasmas par mesure du courant ionique au niveau des parois du réacteur sur plusieurs types de réacteurs industriels ou

de recherche. Nous verrons d'abord les variations de l'homogénéité des plasmas en fonction de la pression. Ensuite, à l'aide de mesures sur un bâti industriel, nous avons pu faire un suivi statistique du courant ionique. Nous montrerons une corrélation entre le flux ionique et les caractéristiques des transistors.

Le chapitre quatre présentera les résultats des mesures d'absorption U.V. large bande dans un plasma de chlore pur. D'abord, nous déterminerons le taux de dissociation de la concentration de  $\text{Cl}_2$ . L'élaboration d'un simple modèle de cinétique de dissociation du chlore permettra de valider les mécanismes réactionnels impliquant le chlore. Puis nous mesurerons la concentration de  $\text{Cl}_2$  par actinométrie. De plus, Les concentrations des produits de gravure  $\text{SiCl}$ ,  $\text{SiCl}_2$  ainsi qu' $\text{AlCl}$  seront suivies en absorption U.V. Une dernière partie sera consacrée à l'influence de l'addition de  $\text{CF}_4$  dans les plasmas de chlore sur les concentrations des produits de gravure chlorés.

Enfin, nous concluerons ce travail en présentant également les perspectives possibles pour améliorer le contrôle les procédés.





# **Chapitre I :**

## **Gravure par plasma en micro-électronique**



Dans ce chapitre, nous allons voir les principales caractéristiques des plasmas et notamment le phénomène d'autopolarisation, qui permet de graver même des couches isolantes. Nous décrirons ensuite les réacteurs de gravure utilisés durant cette thèse.

Dans une seconde partie, nous verrons les différents mécanismes de gravure par plasma en illustrant nos propos par la gravure du silicium en plasma de chlore.

## I. Plasmas de gravure micro-électronique

### I.1. Fabrication des circuits de micro-électronique

Au début, la gravure était accomplie par chimie aqueuse, en trempant le matériau dans un bain où seules les parties non protégées par un masque étaient gravées. La sélectivité (consommation du matériau à graver par rapport au masque ou au substrat) de ces bains était infinie mais la gravure était isotrope comme le montre la figure I.1. Avec des motifs à graver de l'ordre du micron, cette gravure sous le masque était négligeable. L'augmentation de la densité des composants obligeant à une réduction de la taille des motifs, il n'était plus possible d'utiliser des procédés de gravure isotrope. En insérant le substrat masqué dans un plasma contenant des électrons et des ions et en appliquant une tension radio-fréquence, la plaque subit un bombardement énergétique perpendiculaire à sa surface, ce qui produit une gravure anisotrope et du matériau à graver et de son masque. Le dessin du masque est bien reproduit dans le matériau mais la sélectivité n'est plus infinie (cf. fig. I.1b).

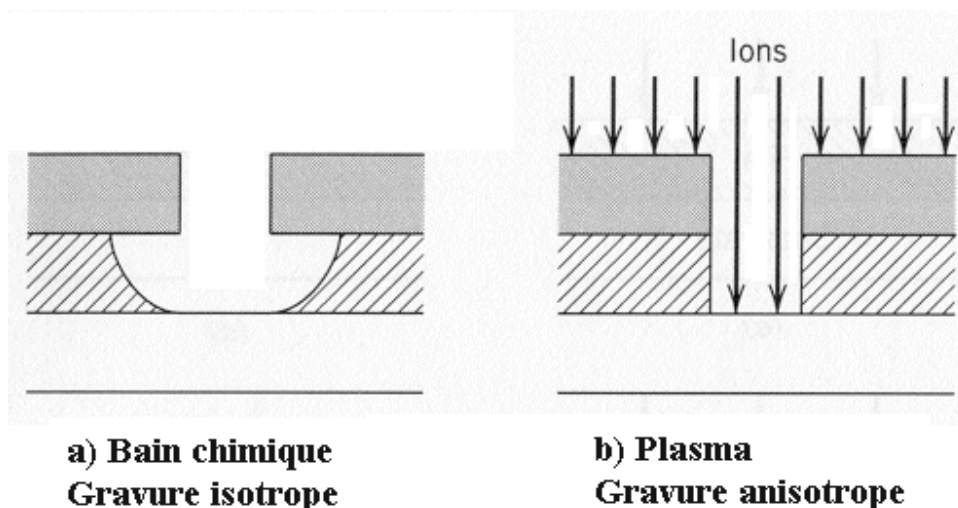


Fig. I.1 : Gravure par bain chimique (isotrope) et gravure par plasma (anisotrope)

Pour obtenir un transistor, il faut plusieurs étapes. Les circuits sont fabriqués sur des substrats de silicium monocristallin. Après les " niveaux zéros " (tranchées d'alignement pour

les appareils de lithographie), les tranchées d'isolement (tranchées de séparations des transistors) sont faites puis elles sont remplies d'oxyde de silicium. Après avoir nivelé tout l'oxyde par planarisation (Chemical Mechanical Planarization - CMP), une couche de silicium polycristallin est déposée et gravée pour former la grille. Après définition de la grille, il faut créer des régions source et drain par dopages réalisés par implantations d'ions (bore ou phosphore). Après avoir isolé la grille par dépôt de  $\text{SiO}_2$ , il faut réaliser des trous de contact et ensuite les remplir de métal (e.g. Al ou W) pour pouvoir commander les transistors.

Le microscope électronique à balayage permet de faire des photos de ces motifs. La figure I.2 montre une grille de transistor de taille  $0,25 \mu\text{m}$  sur un oxyde mince de 5 nm. Les canaux de conduction (source, drain) implantés dans le substrat de silicium sont constitués de zones dopées. Les plots de tungstène assurent les contacts sur la source et le drain du transistor. La grille est électriquement isolée par une couche de nitrure ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et de  $\text{SiO}_2$  déposé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) de TEOS (TétraEthyl-OrthoSilicate  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ).

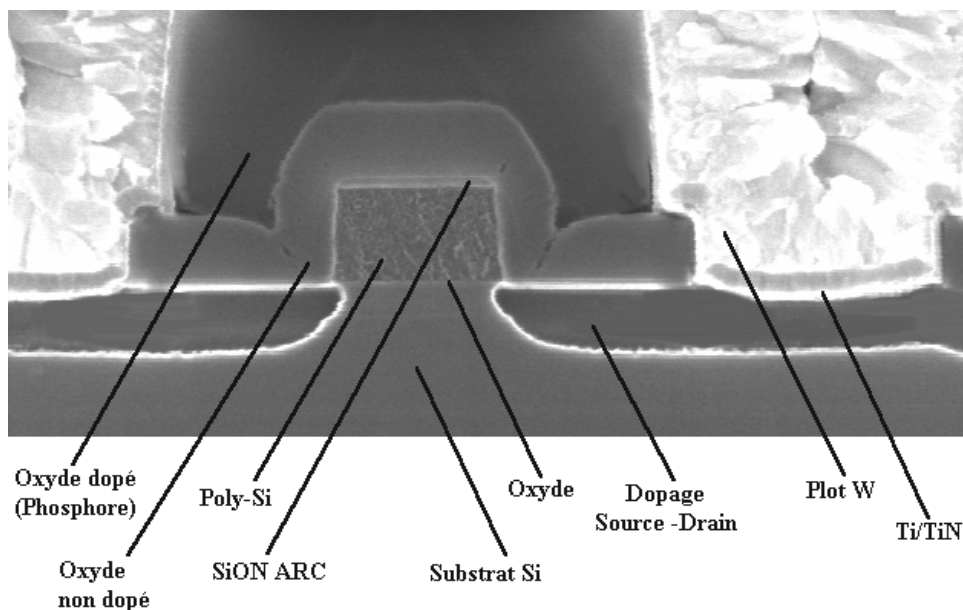


Fig. I.2 : Photo d'une coupe d'un transistor MOS. La grille Silicium mesure  $0,25 \mu\text{m}$  de large.

La grille commande le transistor, il est donc nécessaire de contrôler parfaitement la gravure de ces motifs, et en particulier la pente des flancs. Pour cela la gravure doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Etre très sélective vis à vis de la gravure du masque.
- Etre très sélective vis à vis du matériau en dessous du film à graver.
- Le masque doit pouvoir s'enlever après la gravure.
- Etre uniforme sur toute la surface du substrat, de plaque à plaque et de lot à lot.
- Ne pas abîmer le substrat avec le bombardement ionique.
- Etre rapide pour avoir un bon rendement machine.

La demande toujours croissante d'une augmentation de la vitesse des circuits impose d'une part la réduction des motifs à graver ainsi que la densification des transistors. Cette densification augmente le nombre de connexions métalliques dans le circuit. Ces interconnexions se font alors sur plusieurs niveaux. Un exemple typique de la technologie  $0,35\ \mu\text{m}$  est montré dans la figure I.3.

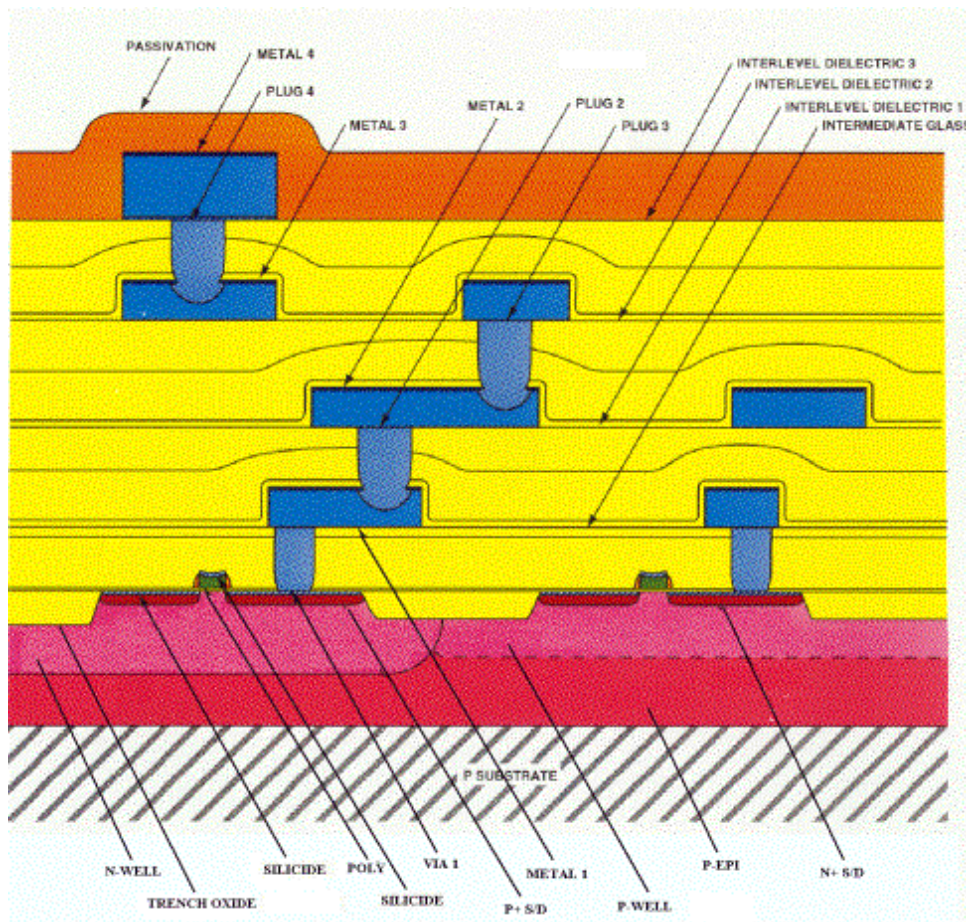


Fig. I.3 : Empilement typique de technologie  $0,35\ \mu\text{m}$ .

## I.2. propriétés des plasmas

### I.2.1. Définition d'un plasma

Un plasma est défini comme un gaz ionisé quasi-neutre. Il peut être considéré comme le quatrième état de la matière (après les gaz, liquides, solides). Sa quasi-neutralité impose que la densité électronique  $n_e$  soit sensiblement la même que celle des ions  $n_i$  :

$$n_e \approx n_i \quad \text{Eq. I.1}$$

Les plasmas utilisés pour la gravure et le dépôt sont des plasmas faiblement ionisés i.e. une faible proportion des molécules perdent un électron ( $10^{-5}$  à  $10^{-1}$ ). La théorie et les valeurs données ensuite se rapportent à ce type de plasma.

### I.2.2. Température

Dans un plasma faiblement ionisé, seules les espèces chargées (électrons, ions) gagnent de l'énergie grâce aux champs électriques et magnétiques appliqués. Ensuite, ces particules échangent de l'énergie avec les espèces neutres lors des collisions entre particules. La théorie cinétique des gaz permet de définir une température des espèces en fonction de leur vitesse thermique moyenne  $\bar{v}$  en fonction de leur masse  $m$  et de leur température  $T$  :

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{Eq. I.2}$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzman qui vaut  $1,38 \times 10^{-23}$  J/K.

Les plasmas créés lors d'une décharge ne sont pas en équilibre thermodynamique ; les températures des différentes espèces ne sont pas égales. Les températures typiques sont  $T_0 \approx T_i \approx 300^\circ\text{K}$  pour les neutres et les ions et  $T_e \approx 25000^\circ\text{K}$  pour les électrons.

### I.2.3. Gaines

Les plasmas en laboratoires sont confinés entre les parois du réacteur. La masse des électrons étant nettement plus faible que celle des ions et leur température plus élevée, leur vitesse thermique est largement supérieure à celle des ions. Lors de la création du plasma, les parois sont au même potentiel que le plasma. La perte sur les murs des électrons proches des parois est plus grande que celle des ions. Il y a une perte nette de charge négative dans le plasma et celui-ci acquiert un potentiel positif par rapport aux murs jusqu'à ce que les électrons soient retenus dans une région qui s'appelle la gaine. La différence de potentiel entre le plasma ( $V_p > 0$ ) et les parois ( $V_{\text{mur}} = 0$ ) donne naissance à un champ électrique créant une force qui accélère les ions vers les parois et repousse les électrons de manière à ce que leurs flux moyens soient égaux.

Ce champ n'est pas réparti dans tout le plasma, mais il est limité dans une couche entre le plasma et les surfaces du réacteur qui s'appelle la gaine. La stabilité de la gaine est assurée par une faible chute de potentiel entre la gaine et le cœur du plasma. Cette pré-gaine a pour rôle d'accélérer les ions vers la gaine ce qui permet aux ions d'avoir une composante cinétique plus importante, nécessaire pour que le flux d'ions vers les parois soit égal au flux d'électrons. Cette condition est définie par le critère de Bohm qui stipule que les ions doivent avoir une vitesse supérieure à la vitesse de Bohm  $V_{\text{bohm}}$  pour que la gaine se forme.

$$V_i > V_{\text{Bohm}} = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad \text{Eq. I.4}$$

Ce raisonnement simplifié sous-entend qu'il n'y a pas de collision ou d'ionisation dans la gaine (hypothèse correcte pour nos faibles pressions de travail), et que les électrons ont une distribution en énergie de type maxwellienne.

#### 1.2.4. Autopolarisation

Ce phénomène de gaine se forme sur tous les objets plongés dans un plasma. Le potentiel du substrat  $V_s$ , est donc inférieur au potentiel  $V_p$  au cœur du plasma.

le flux d'électrons est égal au flux d'ions :

$$\Gamma_e = \Gamma_i$$

et en l'absence de polarisation RF appliquée entre la plaquette et le plasma,

$$\Gamma_i = n_s v_i = n_s \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad \text{Eq. I.5}$$

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n_0 \bar{v}_e \exp\left(\frac{e(V_s - V_p)}{k_B T_e}\right) = \frac{1}{4} n_s \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} \exp\left(\frac{e(V_s - V_p)}{k_B T_e}\right) \quad \text{Eq. I.6}$$

Avec  $n_s$  la densité à la lisière de la gaine,  $v_i$  et  $\bar{v}_e$  la vitesse moyenne respectivement des ions et des électrons et  $k_B$  la constante de Boltzman.

d'où

$$V_p - V_s = \frac{k_B T_e}{2e} \ln\left(\frac{m_i}{2\pi m_e}\right) \quad \text{Eq. I.7}$$

Toutes les surfaces en contact avec le plasma ont un potentiel négatif par rapport au plasma. Pour un substrat isolé, le potentiel  $V_s$  est aussi appelé potentiel flottant  $V_f$ .

Pour un plasma d'argon ( $T_e = 3$  eV), le potentiel flottant est de l'ordre de 15 Volts. Le bombardement ionique engendré par ce potentiel est insuffisant pour graver les matériaux



utilisés en micro-électronique. Il faut accélérer les ions positifs en appliquant une tension au substrat.

Pour un substrat conducteur, une tension continue est suffisante ; par contre, pour un isolant, il ne peut pas y avoir écoulement des charges, il faut donc appliquer une tension alternative. Le potentiel du substrat diminue lorsqu'on applique une tension alternative et ce, même avec un substrat isolant. Le potentiel d'autopolarisation,  $V_{DC}$  s'ajuste en fonction de la tension crête-à-crête de la composante radiofréquence afin que le flux des charges électriques net du substrat soit nul sur une période. Il permet ainsi de porter le substrat isolant à des potentiels très négatifs, ce qui accélère les ions jusqu'à quelques 100 eV et permet ainsi de pouvoir graver le substrat. Ce phénomène d'autopolarisation est la base même de la gravure par plasma et permet de graver les matériaux isolants.

La figure I.4 montre comment l'établissement de l'autopolarisation est nécessaire pour obtenir un flux nul sur le substrat et ne pas avoir accumulation de charges.

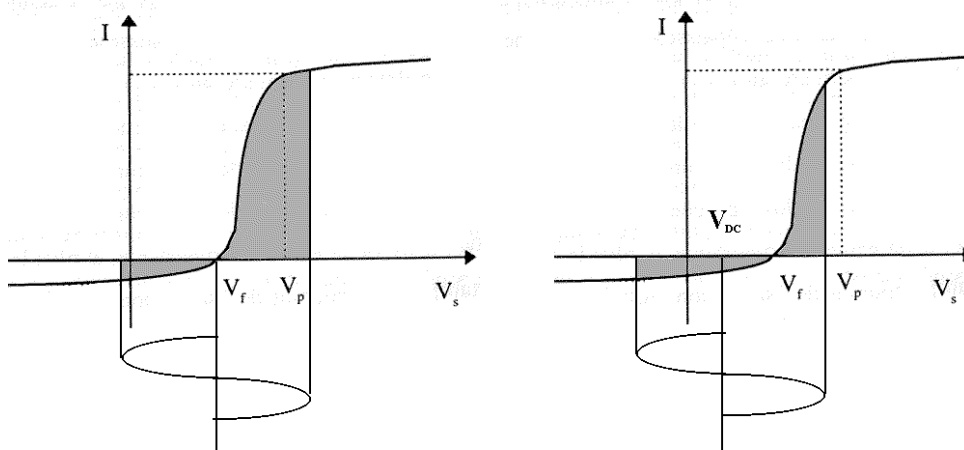


Fig. I.4. : Etablissement de l'auto-polarisation

La figure de gauche montre une accumulation de charges négatives sur le substrat, son potentiel diminueant jusqu'à atteindre  $V_{DC}$  où le flux total sur une période est nul (figure de droite) ; il n'y a alors plus d'accumulation de charge.

Le potentiel  $V_{DC}$  est directement relié à l'amplitude RF, l'autopolarisation diminue pour des amplitudes crête-crête de plus en plus grandes.

Le potentiel appliqué à la surface du substrat est de la forme :

$V_s = V_{DC} + V_{RF} \sin(2\pi\omega_{RF}t)$  typiquement  $\omega_{RF}/2\pi = 13,56$  MHz (mais des fréquences de plus en plus basses sont utilisées)

Sur une période le flux d'ion est inchangé car les ions sont lourds

$$\Gamma_i = n_s v_i = n_s \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$$

Par contre, le flux d'électron suit les variations du champ radiofréquence :

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n_s \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} \exp\left(-\frac{e}{k_B T_e} \left( V_P - V_{DC} - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} V_{RF} \sin(2\pi\omega_{RF} t) d(\omega_{RF} t) \right)\right) \quad \text{Eq. I.8}$$

L'égalité des flux donne

$$V_P - V_{DC} = \frac{k_B T_e}{2e} \ln \frac{m_i}{2\pi m_e} - \frac{k_B T_e}{e} \ln \frac{2\pi e V_{RF}}{k_B T_e} \quad \text{Eq. I.9}$$

Pour une tension  $V_{RF}$  nulle on retrouve l'équation I.7,  $V_{DC}=V_f$

### I.3. Réacteurs à plasma RF

Un réacteur à plasma est constitué d'une chambre de gravure, d'un système de pompage permettant de travailler à basse pression et surtout d'un système de générateurs pouvant créer la décharge plasma. Pour la gravure du silicium, la fréquence généralement utilisée est 13,56 MHz. Il existe deux types de sources radio-fréquence, les sources capacitives (basse densité) et les nouvelles sources de plus haute densité.

#### I.3.1. Sources capacitives

Il s'agit de décharges capacitives radiofréquences et sont appelées Reactive Ion Etcher (RIE). Une décharge capacitive idéale consiste en une chambre sous vide contenant deux électrodes planes, dont l'une est reliée à un générateur RF. La densité ionique ainsi obtenue dans ce type de source est relativement faible,  $10^9$  à  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  pour des pressions de travail de 10 à 1000 mTorr. La température électronique est généralement faible, environ 3eV. L'énergie d'accélération de la gaine est assez élevée (plusieurs centaines de volts) et le degré d'ionisation de la décharge est assez faible. Le degré de dissociation peut quant à lui varier de quelques % à presque 100% en fonction du gaz et des conditions plasmas.

La limitation principale de ces décharges réside dans le fait que l'énergie des ions ne peut pas varier indépendamment du flux puisqu'un seul générateur est utilisé pour créer les ions et les accélérer. Ainsi, même pour des densités ioniques relativement faibles, la tension de la gaine sur l'électrode polarisée est alors élevée avec pour conséquence l'apparition de défauts cristallins dans le silicium.

Pour obtenir des densités ioniques fortes sans augmenter la puissance RF, les sources doivent travailler dans des gammes de pressions élevées. Ceci pose problème lorsque les motifs gravés sont de faibles dimensions ( $< 0,25 \mu\text{m}$ ). A forte pression, la gaine devient

collisionnelle (libre parcours moyen  $<$  épaisseur de gaine). Les trajectoires des ions est définie par ces collisions, ce qui nuit à l'anisotropie de la gravure.

Pour répondre à ces impératifs, des sources RIE fonctionnant à basse pression (quelques mTorr) ont été développées, il s'agit des sources de type MERIE (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etcher). Le principe est d'imposer un champ magnétique faible autour de la source [LIEBERMAN94] permettant alors d'empêcher la neutralisation de électrons sur les parois du réacteur et d'augmenter ainsi la densité du plasma.

### 1.3.2 Sources haute densité

Afin de passer les limitations des sources RIE, notamment au niveau de la création de plasmas plus denses, la séparation de la création du plasma et du bombardement ionique était une nécessité pour un meilleur contrôle du plasma. En plus du générateur sur l'électrode qui permet de régler la polarisation du substrat et donc l'énergie des ions, une autre source radio-fréquence indépendante permet de créer le plasma i.e. d'influencer la densité ionique. La source est soit micro-onde (réacteur de type Electron Cyclotron Resonance - ECR), soit une antenne R.F. (Inductive Coupled Plasma ICP). Enfin, un champ magnétique peut être ajouté afin de générer des ondes Hélicon dont les premières expériences ont été réalisées par R. Boswell [BOSWELL70]. L'antenne RF permet de générer un champ magnétique alternatif à l'intérieur du réacteur qui induit donc un champ électrique. C'est ainsi que la puissance du générateur est injectée dans le réacteur. Cette méthode est beaucoup plus efficace que pour les sources capacitives car la puissance injectée par ces sources ne l'est qu'à travers la gaine où il y a peu d'électrons. L'énergie sert surtout à accélérer les ions et pas les électrons. Dans un plasma inductif, les électrons reçoivent mieux la puissance injectée dans le réacteur.

Les schémas des chambres des sources haute densité sont somme toute semblables. Les différences se situent au niveau de l'antenne. Nous verrons par la suite un schéma de deux sources inductives ainsi que d'une source Hélicon que nous avons utilisées durant cette thèse.

Ces réacteurs peuvent ainsi avoir une forte densité ionique (puissance source) et avoir des ions faiblement énergétiques (faible polarisation du substrat) ; il est alors possible de graver plus rapidement en causant moins de dommage sur le substrat. De plus, ces sources travaillent à basse pression, la gaine est alors non-collisionnelle et le bombardement ionique est perpendiculaire au substrat, ce qui est primordial pour graver des motifs à fort facteur d'aspect.

Pour atteindre de telles pressions (1 mTorr), il faut un système de pompage efficace de pompes turbomoléculaires assistées de pompes primaires. Le temps de résidence des espèces

doit être faible pour éviter le dépôt sur les parois d'espèces réactives qui sont très sensibles aux conditions de surfaces à ces pressions de travail. La reproductibilité des procédés peut en être affectée. Néanmoins, ces réacteurs sont de plus en plus utilisés dans l'industrie de la micro-électronique avancée.

Durant cette thèse nous avons tout d'abord travaillé sur un réacteur en milieu industriel afin d'observer les causes des dérives des procédés de gravure et de mesurer leur impact sur les caractéristiques des transistors. Ensuite, nous avons utilisé un réacteur de recherche sur lequel nous avons monté plusieurs diagnostics plasmas.

## I.4 Moyens expérimentaux à STMicroelectronics

Tous les réacteurs sont des réacteurs de production industrielle et se trouvent dans une salle blanche de classe 1 (moins d'une particule par pied cube).

### I.4.1. Réacteur Lam 9408

Le réacteur Lam 9408 est un réacteur de type couplage inductif (ICP) exclusivement utilisé pour la gravure du silicium. Une coupe du réacteur Lam 9408 est représentée en figure I.5.

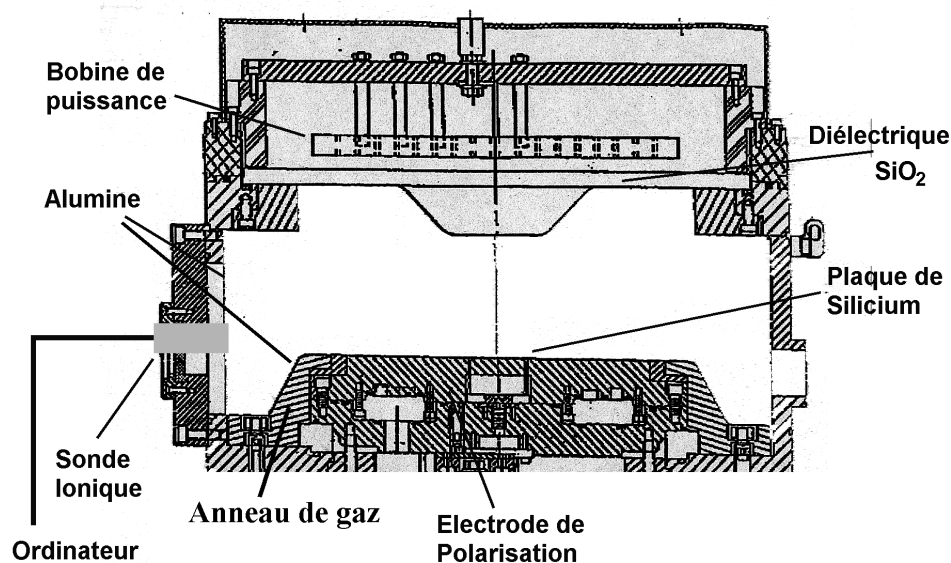


Fig. I.5 : Schéma du Réacteur LAM 9408

Deux chambres de transfert (une de chargement et une de déchargement de la plaquette) permettent de conserver le vide dans le réacteur qui est produit par une pompe turbomoléculaire de type lévitation magnétique (sans huile) de 1000 l/s. Le système radio-fréquence de la machine est constitué de deux générateurs RF et de deux boîtes d'accord automatique. Les deux générateurs peuvent fournir chacun 1250 W à 13,56 MHz. La

puissance injectée dans le plasma est transmise à travers une bobine plane. Les surfaces du réacteur en contact avec le plasma sont toutes isolantes - soit du  $\text{SiO}_2$ , soit de l'aluminium anodisé ( $50\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ ) afin d'éviter toute contamination métallique. Sur ce réacteur, deux diagnostics plasma sont disponibles, l'émission optique, observée au niveau du hublot situé au niveau de la paroi à la hauteur de la plaquette de silicium, ainsi que la sonde de flux ionique, placée au même niveau que le hublot, qui fut installée durant la thèse.

## **I.5. Moyens expérimentaux du CNET**

La plate-forme PEGASE (Plate-forme d'Etude de Gravure Avancée pour les technologies Silicium) est constituée de deux réacteurs plasma haute densité (un ICP "Electrotech" et un Hélicon "Lucas"), d'une chambre d'analyse par spectrométrie de photoélectrons X (XPS), d'un sas de chargement sous vide accessible par une salle blanche de classe 10 (moins de 10 particules par pied cube) pouvant charger un lot de vingt cinq plaquettes de 200 mm de diamètre et d'un second sas (boîte à gants) permettant le chargement manuel de plaques dans le réacteur Electrotech.

Le sas de chargement peut atteindre un vide de  $10^{-3}$  Torr grâce à une pompe primaire. Les plaques sont ensuite placées dans la chambre de transfert dans laquelle il y a un vide plus poussé (jusqu'à  $10^{-6}$  Torr), obtenu avec une pompe turbomoléculaire de 400 l/s. Les plaques peuvent être chargées vers les deux réacteurs ou bien vers la chambre d'analyse.

### **I.5.1. Réacteur Electrotech**

Pour nos expériences de spectrométrie d'absorption U.V. nous avons utilisé le réacteur Electrotech dont une coupe est représentée sur la figure I.6.

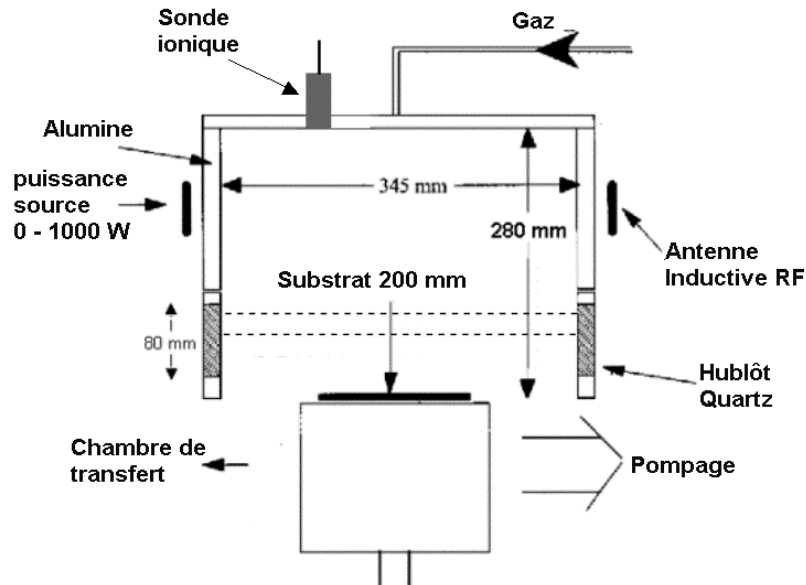


Fig. I.6 : Coupe du réacteur Electrotech

La chambre du réacteur Electrotech est pompée grâce à une pompe turbomoléculaire de 900 l/s assistée d'une pompe primaire. La régulation de la pression se fait à l'aide d'une vanne tiroir manuelle entre la chambre du réacteur et la pompe turbomoléculaire. Il y a deux générateurs radio-fréquence. La création du plasma se fait à l'aide d'une source 1000W à la fréquence de 13,56 MHz, couplée au plasma par une antenne constituée d'une boucle autour de l'enceinte composée d'un cylindre en alumine. La puissance RF est transmise au plasma par l'intermédiaire d'une boîte d'accord automatique. La polarisation du substrat est assurée par un générateur 600W à 13,56 MHz. La sonde de flux ionique est placée dans le toit du réacteur, à l'opposé de la plaque de silicium. Deux hublots en vis-à-vis dans la chambre permettent de faire traverser un faisceau lumineux pour les expériences de spectrométrie d'absorption.

### 1.5.2. Réacteur Lucas

Le second réacteur de la plate-forme Pégase est une source plasma Hélicon [BOSWELL70]. La figure I.7 représente un schéma d'ensemble du réacteur Hélicon. Ce réacteur est muni de bobines fournissant un champ magnétique d'environ 50 Gauss qui améliore le couplage de la puissance RF dans le plasma.

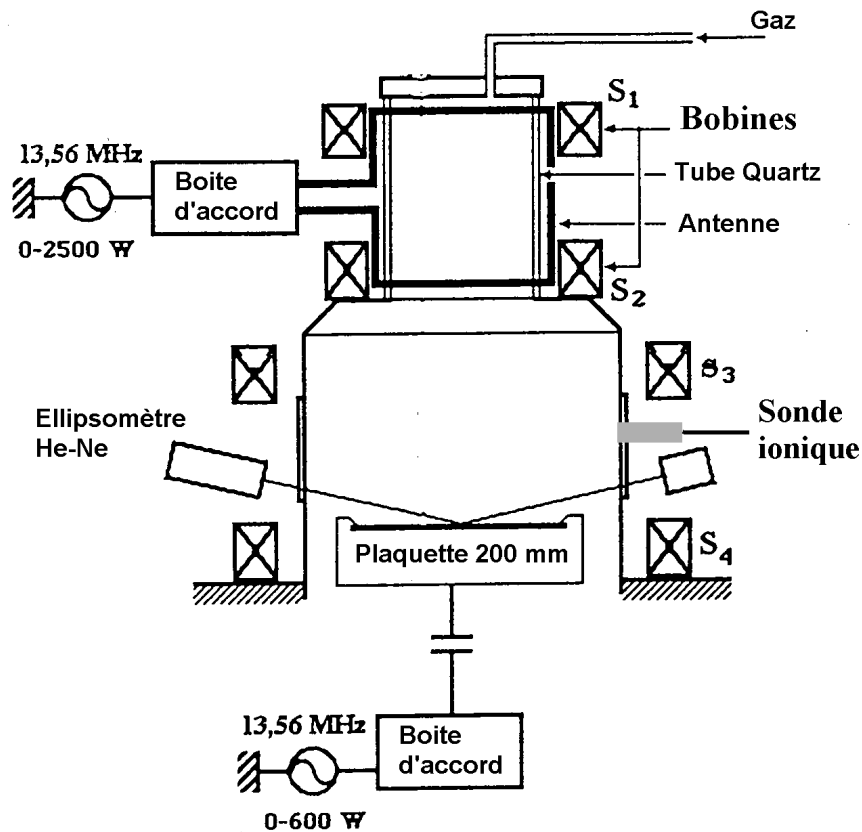


Fig. I.7 : Schéma du réacteur Lucas

Le vide est obtenu grâce à deux pompes turbomoléculaires de 900 l/s et d'une pompe primaire pour obtenir des vides de  $10^{-6}$  Torr. Le générateur de la source peut injecter jusqu'à 2000 W dans le plasma. Une boîte d'accord automatique permet d'accorder l'impédance en sortie du générateur RF. La plaque peut être polarisée avec une puissance maximale de 600 W. La sonde de flux ionique est placée dans la chambre de diffusion. Un interféromètre est utilisé pour contrôler la gravure en observant les variations de polarisation de la lumière lors de la gravure des couches. Ce dernier réacteur ne fut utilisé que pour des mesures de vitesse d'attaque et de flux ionique en temps réel comme nous le verrons dans la quatrième partie du chapitre III.

## II. Chimie

La vitesse de gravure du silicium par plasma est plus élevée que la somme des vitesses de gravure par pulvérisation physique et de gravure spontanée par le chlore. Cette interaction entre ces deux phénomènes a été élégamment démontrée par Coburn & Winters [COBURN79].

Ils mesurèrent tout d'abord la vitesse de gravure du silicium par un gaz de  $\text{XeF}_2$  – ils observèrent une faible vitesse. En dirigeant un flux d'ion  $\text{Ar}^+$  de 450 eV sur le substrat de silicium, la vitesse de gravure devint 10 fois plus grande qu'avec le gaz seul. Enfin, ils retirèrent le gaz, laissant le flux d'ions ce qui ramena la vitesse de gravure à un niveau encore plus faible qu'avec le gaz seul.

Dans un plasma, l'énergie du champ électrique radio-fréquence est transmise aux électrons qui dissocient et ionisent les molécules, formant ainsi des ions et des radicaux libres.

Le bombardement ionique est nécessaire pour accomplir une gravure anisotrope. Cependant, la présence des espèces chimiques réactives est également primordiale. Balooch & al. [BALOOCH95] ont mesuré le nombre d'atomes de silicium enlevés par ion incident d'argon ou de chlore ( $\text{Cl}_2^+$ ). Il en résulte que le chlore enlève dix atomes quand, dans le même temps, l'argon n'en enlève que deux.

Pour un plasma ayant une densité de  $10^{10}$ - $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , le flux ionique sur les parois n'excède pas  $n_i v_i / 4 = 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Or une vitesse de gravure faible de l'ordre de 100 nm/min correspond à environ  $10^{16}$  atomes de silicium enlevés par  $\text{cm}^2/\text{s}$ . Si un ion enlevait un atome de silicium, la vitesse de gravure serait plus faible. Le flux de neutres est donc lui aussi responsable de la gravure du substrat.

## II.1. Modèles de gravure

Il y a quatre mécanismes de base pour la gravure par plasma. La figure I.8 les illustre :

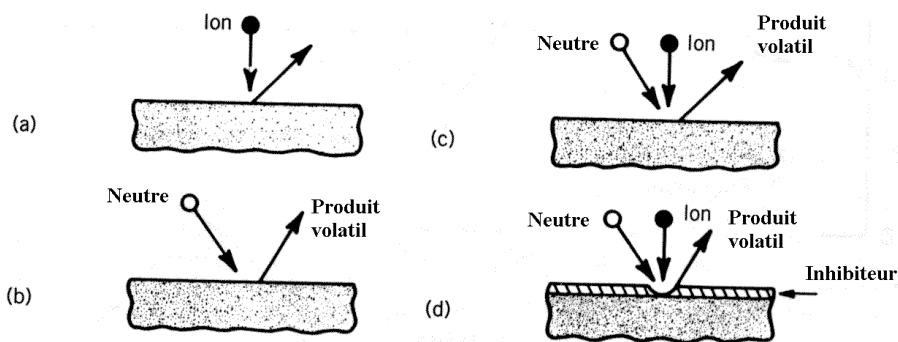


Fig. I.8 : Mécanismes de gravure par plasma [LIEBERMAN94]

La gravure purement physique (a) : Les ions incidents entrent en collision avec les atomes du substrat qui peuvent gagner suffisamment d'énergie pour quitter la surface. La vitesse de gravure dépend seulement des forces de liaisons de la surface et des masses du projectile et de la cible. De plus, pour augmenter la vitesse de gravure, il faut augmenter l'énergie des ions incidents ce qui produit des défauts dans le substrat et affaiblit le rendement.



La gravure purement chimique (b) : Un neutre de la décharge réagit avec la surface pour former un produit de réaction volatil. Cette gravure peut être très sélective par rapport aux matériaux gravés, mais, du fait que les neutres ont une diffusion angulaire assez uniforme, elle se trouve être aussi isotrope. La vitesse de gravure est relativement faible car il n'y a que l'énergie thermique pour activer le processus. Le procédé de gravure du silicium par le fluor atomique reproduit en figure I.9 est une bonne illustration [WOLF90].

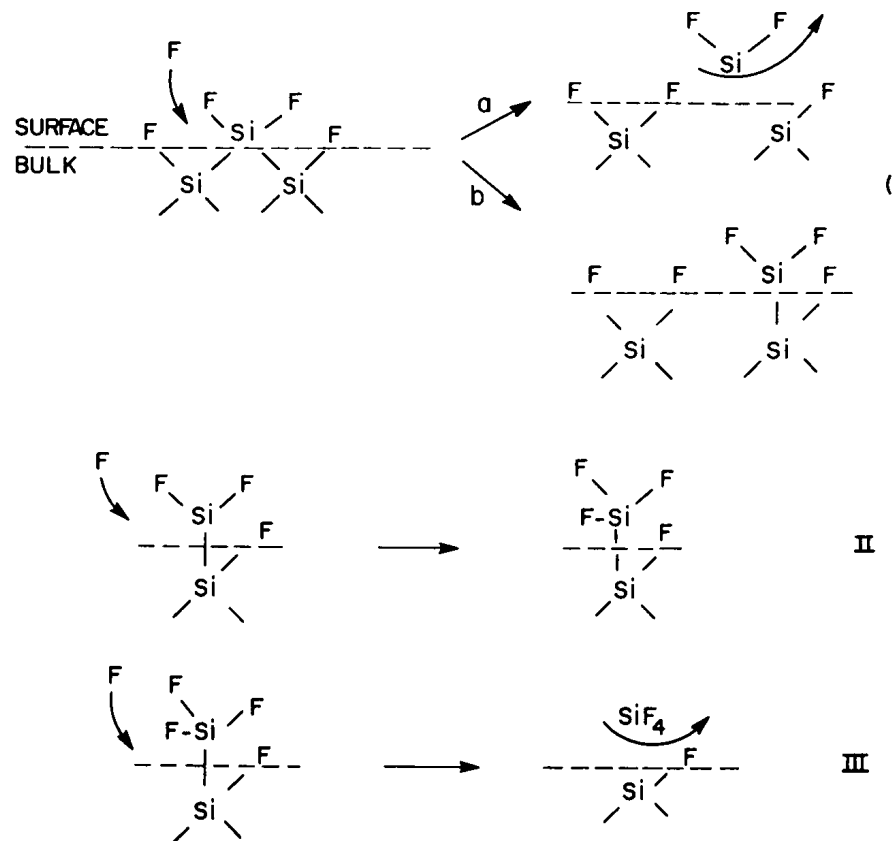


Fig. I.9 : Mécanisme de gravure du silicium par le fluor [WOLF90]

Tout d'abord il y a absorption du fluor sur la surface, ensuite formation de produits de réaction volatils et enfin désorption des produits de réaction.

Un troisième mécanisme de gravure (c) implique une réaction chimique entre les neutres et la surface aidée par un apport énergétique dû aux ions. Le taux de réaction dépend alors de l'énergie des ions incidents. La distribution des vitesses ioniques étant dirigée perpendiculairement à la surface, la gravure est nettement plus anisotrope qu'une gravure purement chimique. Cependant la sélectivité est moins grande.

Pour le dernier mécanisme de gravure (d), une couche inhibitrice se forme ou se dépose sur la surface du substrat. Le bombardement ionique pulvérise cette couche, exposant ainsi le substrat à la gravure chimique par les neutres. Les flancs des motifs à graver recevant un flux

ionique moins énergétique, la couche protectrice reste en place et ainsi seul le fond des motifs, fortement bombardé, est gravé. Ce type de gravure est fortement anisotrope ; la sélectivité peut être élevée. La couche protectrice doit être enlevée après le procédé de gravure.

Dans le cas simple de la gravure d'une plaquette de silicium propre en chlore pur, la gravure est régie par le modèle de gravure (c). Les atomes de chlore sont adsorbés par la surface de silicium, puis le bombardement ionique permet la formation de produits volatils de type  $\text{SiCl}_x$  [OZAWA95]. Cette gravure permet un meilleur contrôle de l'anisotropie que pour la gravure du silicium par le fluor [CHANG97a]. En effet la composante chimie de la gravure du silicium par le fluor est plus importante que celle par le chlore. Ainsi les flancs des motifs n'étant que peu bombardés, la gravure latérale est moindre pour le chlore.

Pour faire une grille de transistor CMOS, la plaquette de silicium est recouverte d'un masque constitué principalement de carbone. Pour la gravure du silicium, les plasmas à base de chlore sont souvent préférés aux plasmas à base de fluor pour une meilleure anisotropie de la gravure aux dépens de la vitesse de gravure. De plus, la sélectivité de la gravure par rapport à l'oxyde peut être améliorée en ajoutant du HBr et de l'oxygène.

## II.2. Paramètres de la gravure du silicium par plasma de chlore

La gravure du silicium par plasma de chlore dépend essentiellement du bombardement ionique et du rapport des flux de neutres ( $\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}$ ) sur le flux d'ions (principalement  $\text{Cl}^+$ ). Ces facteurs ne sont pas directement contrôlables, par contre, les paramètres que l'on peut varier lors de la gravure par plasma sont la composition des gaz dans le réacteur, la puissance source et la polarisation du substrat à graver, la pression de travail ou bien encore la température du porte-substrat.

Dans le tableau I.1 est résumée l'influence de tous ces paramètres pour la gravure du silicium et la sélectivité de cette gravure par rapport à la gravure de l'oxyde [FLAMM85]. Il est intéressant d'avoir une vitesse de gravure élevée ainsi qu'une forte sélectivité silicium/oxyde.

Tableau I.1 : Variations de la vitesse de gravure du silicium et de la sélectivité  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  lorsque les paramètres de gravure augmentent.

Hausse de	Débit de gaz	Pression	Puissance source	Puissance Bias	Temp. Electrode	He-O <sub>2</sub> %	Rapport HBr/Cl <sub>2</sub>
Vitesse de gravure	↑	↑	↑	↑	↗	Petit % ↑ Grand % ↓	↓
Sélectivité Si/SiO <sub>2</sub>	↘	↑	↗	↓	↔	↑	↗

Lorsque le débit de gaz augmente, le temps de résidence diminue l'importance relative des réactions en surface (lentes), cela réduit la redéposition des produits volatils sur les plaquettes. La vitesse de gravure augmente donc. La sélectivité par la même occasion diminue puisque la couche inhibitrice ne se forme plus et ne protège plus l'oxyde du bombardement ionique.

Lorsque la pression augmente, l'énergie des ions bombardant la surface est plus faible puisque le libre parcours moyen diminue, ce qui réduit la vitesse de gravure de l'oxyde et augmente la sélectivité. De plus, une augmentation de la pression implique une hausse des flux de neutres réactifs tels que Cl (bien que la dissociation diminue comme nous le verrons au chapitre IV), et ainsi la vitesse de gravure du silicium augmente puisque le chlore atomique est plus réactif que le chlore moléculaire avec le silicium [CHANG97b].

La puissance bias contrôle directement l'énergie des ions, son augmentation induit une forte croissance de la vitesse de gravure du silicium mais aussi de l'oxyde dont la gravure est de type physique. C'est pourquoi la sélectivité Si/SiO<sub>2</sub> diminue. De plus, un bombardement ionique trop énergétique provoque des dommages dans la structure cristalline du silicium.

La température de l'électrode permet d'accélérer les réactions en surface, qui suivent la loi d'activation d'Arrhénius. La gravure du silicium étant plus chimique que celle de l'oxyde, sa vitesse augmente.

La composition des gaz est un paramètre important. Pour la gravure du silicium, il est intéressant d'ajouter au chlore de l'oxygène (sous forme O<sub>2</sub> ou bien He-O<sub>2</sub> car les débits d'oxygène requis sont faibles et les débitmètres ne sont pas suffisamment fiables à très bas débits, l'oxygène est donc dilué, l'hélium sert de stabilisateur). L'oxygène, en faible quantité (2-4 sccm), augmente la vitesse de gravure du silicium. Ozawa & al. [OZAWA95] propose un modèle où l'oxygène physisorbe à la surface du silicium ce qui diminue les liaisons Si-Si et permet une gravure plus rapide du silicium par pulvérisation de produits du type SiO<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>. A plus forte concentration d'oxygène, le chlore ne peut plus physisorber à la surface du silicium, il se forme une couche de SiO<sub>2</sub> à la surface diminuant ainsi la vitesse de gravure. L'addition du brome (sous forme de HBr) permet d'obtenir une sélectivité accrue par rapport au chlore pur ainsi qu'une meilleure anisotropie. Tout d'abord, la gravure de l'oxyde par le brome est thermodynamiquement défavorisée. De plus, le brome a une meilleure sélectivité par rapport au masque et ainsi il y a moins de carbone dégazé qui contribue à la gravure de l'oxyde SiO<sub>2</sub> par la formation de molécules volatiles CO. Nous allons voir dans le chapitre suivant une recette typique de gravure de la grille d'un transistor.

## Bibliographie du chapitre I

- [BALOOCH96] M. Balooch, M. Moalem, W. Wang, & A. Hamza, *JVST A* **14** (1), p229 (1996)
- [BOSWELL70] R. Boswell, *Phys. Lett. A* **33** (7) p457 (1970)
- [CHANG97a] J. Chang, J. Arnold, G. Zau, H. Shin & H. Sawin, *JVST A* **15**(4) p1853 (1997)
- [CHANG97b] J. Chang & H. Sawin *JVSTA* **15** (3), p610 (1997)
- [COBURN79] J. Coburn, H. Winters *Jour. Appl. Phys.* **50**, p3189 (1979)
- [FLAMM85] D. Flamm, "Introduction to plasma chemistry" (1985)
- [LIEBERMAN94] M. Lieberman & A. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing", ed. Wiley Interscience (1994)
- [OZAWA95] N. Ozawa, T. Matsui & J. Kanamori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (12B) p6815 (1995)
- [WOLF90] S. Wolf, "Silicon processing for the VLSI Era" vol.3, Lattice press (1990)



**Chapitre II :**  
**Dérives des procédés chlorés et effets mémoires**



Après avoir vu les principes de la gravure du silicium par plasma de chlore, nous allons voir dans ce chapitre que les procédés de fabrication en milieu industriel sont susceptibles de dériver et que ces effets sont plus importants après un nettoyage ou un changement de chimie.

Tout d'abord, nous mettrons en évidence les perturbations sur les vitesses d'attaque du silicium apparaissant après un plasma de nettoyage ou après un changement de chimie ainsi que sur la sélectivité vis-à-vis l'oxyde de grille. La spectrométrie d'émission nous permettra de suivre l'évolution des dépôts sur les hublots avec un simple modèle d'absorption en fonction de l'épaisseur. Nous discuterons ensuite des différentes hypothèses de l'influence du dépôt sur les dérives de procédés. Enfin, nous verrons les différentes techniques de diagnostics plasmas et les caractéristiques requises pour étudier ces effets mémoires.

## **I. Importances des effets mémoires**

Dans un procédé de fabrication, il est essentiel que tous les produits soient identiques. Il faut que chaque plaquette soit identique mais également que le procédé de gravure soit uniforme sur la totalité de la plaquette de silicium. Ainsi, outre la largeur des motifs obtenue après gravure, par exemple, c'est la dispersion de cette largeur sur la plaque qui détermine la qualité d'un procédé.

C'est pourquoi nous allons nous attacher dans cette partie à trouver les causes de ces variations.

### **I.1. Les conditions de gravure**

Nous allons dans ce qui suit envisager les différentes causes pratiques des dérives liées au réacteur.

#### **I.1.2. Dérives liées au matériel**

L'usure du matériel peut être une source de dérive pour les procédés de gravure. En effet les débitmètres, les pompes, et particulièrement, les pièces en contact avec le plasma se dégradent au fur et à mesure sous l'effet de bombardement ionique en particulier. Une modification au niveau des pièces dans la chambre de gravure peut changer les caractéristiques des procédés. Un mauvais positionnement des pièces comme, par exemple, un déplacement du porte-substrat après une maintenance peut provoquer des dérives importantes dans les procédés de gravure.



### I.1.3. Dérives liées à l'état des surfaces

Le substrat de silicium est gravé par le dégagement de produits volatils ( $\text{SiCl}_4$ ) ou semi-volatils ( $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$ ) (cf. chapitre I). Ces produits ont trois possibilités :

- Ils sont pompés à l'extérieur de la chambre
- Ils se déposent sur la plaque et en particulier sur les flancs des motifs.
- Ils se déposent sur les parois de la chambre.

Les dépôts sur les parois de la chambre sont gênants pour plusieurs raisons : ils peuvent être gravés dans certaines zones de la chambre du réacteur et générer des particules qui se déposent sur la plaquette et créent des défauts par contamination. Lorsque les dépôts sont vraiment importants, ils peuvent se détacher des parois par gros morceaux et tomber littéralement sur la plaquette, produisant une contamination particulière destructrice pour la plaquette. Enfin comme nous le verrons par la suite, le dépôt n'a pas les mêmes propriétés de surface que les parois du réacteur et cela modifie les caractéristiques des plasmas.

Pour réduire les dépôts sur les parois, il y a plusieurs solutions :

- Augmenter la température des parois, ce qui n'est efficace que pour les petites molécules qui ont une forte pression de vapeur saturante.
- Diminuer le temps de résidence : soit par l'augmentation de la vitesse de pompage, soit par une pression plus basse, les produits volatils restent ainsi moins longtemps dans la chambre.
- Utiliser périodiquement des plasmas de nettoyage entre les plaques afin d'enlever une partie de ces dépôts. Typiquement, les fréquences de nettoyage par plasma varient entre un par jour et un après chaque lot de vingt-cinq plaques.
- Effectuer des nettoyages manuels appelés "maintenance". Une maintenance est un nettoyage complet du réacteur. Elle comprend l'ouverture du réacteur afin de nettoyer manuellement l'intérieur de la chambre. Toutes les pièces en contact avec le plasma sont démontées pour être nettoyées et remplacées par des pièces propres (ou neuves selon l'usure). Cette procédure est lourde et implique un arrêt de la machine de plusieurs heures. Ces maintenances s'effectuent environ toutes les 10000 RFmin (temps d'utilisation de la machine avec un plasma exprimé en minutes depuis la dernière maintenance).

Après la fermeture du réacteur, il convient de faire plusieurs cycles de pompage/remplissage avec du  $\text{N}_2$  pur qui durent plusieurs heures pour éliminer l'humidité dans la chambre. Ensuite, il est nécessaire de faire des plasmas (sans plaquette de produit) avec la chimie habituelle pour "conditionner" la chambre. Cependant, nous constatons

toujours des dérives sur les premières plaques de lot. Des variations ont également été observées après des plasmas de nettoyage, comme nous allons le montrer par la suite.

## II. mise en évidence des effets mémoires dans le réacteur LAM 9408

Les variations des procédés dans le réacteur LAM 9408 ont été principalement observées pendant la gravure des grilles de transistor qui était le procédé le plus courant dans ce réacteur.

Une grille de transistor est constituée d'un oxyde de grille  $\text{SiO}_2$  de 12 nm (pour une technologie de largeur de grille de 0,5  $\mu\text{m}$ ) sur un substrat de silicium monocristallin. Au dessus de l'oxyde se trouve la grille proprement dite, 300 nm de silicium polycristallin. Pour fabriquer ce motif, la couche d'oxyde est d'abord créée sur le substrat de silicium par oxydation thermique, puis vient la couche de polysilicium et enfin une résine photosensible recouvre le tout. Une fois la résine insolée, la plaquette est placée dans un réacteur à plasma pour y être gravée.

La procédure de gravure est automatisée et définie par une recette. Cette recette est constituée de plusieurs étapes avec plasma. Avant chaque plasma, il y a une étape d'introduction des gaz et de stabilisation de la pression de travail. Le tableau II.1 montre la recette typique de gravure d'une grille

*Tableau II.1 : Recette de gravure d'une grille en silicium (technologie 0,5 $\mu\text{m}$ )*

	Pression (mTorr)	Composition des gaz	Débit (sccm)	Puissance source/bias (W)	Temps (s)
Stabilisation	15	$\text{CF}_4$	100	0/0	15
Prégravure	15	<b><math>\text{CF}_4</math></b>	100	250/80	10
Stabilisation	15	$\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$	120/80/2	0/0	15
Gravure principale	15	$\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$	120/80/2	<b>600/200</b>	DFA
Stabilisation	30	$\text{HBr}/\text{O}_2$	65/2	0/0	15
Surgravure	<b>30</b>	$\text{HBr}/\text{O}_2$	65/2	450/ <b>70</b>	7

Il y a trois étapes de gravure.

Tout d'abord la prégravure (BreakThrough) qui sert à graver l'oxyde natif qui se forme sur le polysilicium par oxydation à l'air.

La gravure principale (Main Etch) sert à graver le polysilicium. La fin de la gravure est déclenchée grâce au suivi des variations des intensités des raies d'émission du plasma (DFA - Détection de Fin d'Attaque). Dans le cas de la gravure du silicium, la raie suivie est la raie du silicium à 288 nm ; son intensité diminue lorsque le plasma débouche sur l'oxyde. Le spectromètre déclenche alors le passage à l'étape suivante. La vitesse de gravure pour l'étape de la gravure principale est de l'ordre de  $300 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Le plasma n'est pas parfaitement uniforme dans le réacteur et sur toute la plaquette (notamment la densité des ions). Il est nécessaire d'enlever les parties de silicium restant après la DFA sur l'oxyde par une gravure plus sélective que la gravure principale, la surgravure (Over Etch). Elle est caractérisée par une chimie plus adaptée à la gravure du silicium qu'à celle de l'oxyde mais aussi une puissance bias (polarisation de la plaquette) plus faible et une pression plus élevée pour diminuer le bombardement ionique et privilégier la gravure chimique plutôt que la gravure physique. La chimie est aussi modifiée pour ne graver que le silicium. L'étape étant relativement courte, les profils de grille (contrôle dimensionnel : CD) ne sont pas beaucoup changés.

## **II.1. Origines des effets mémoires**

### **II.1.1. Dérives liées aux maintenances**

Ces dérives de procédés ont été observées par spectrométrie optique d'émission avec des variations de temps de gravure et des actions ont été mises en place pour les minimiser.

Les maintenances complètes sont évidemment sources de modification. Les chimies utilisées lors de la gravure produisant des composés volatils réactifs, un dépôt se forme sur les parois du réacteur. Après un nettoyage complet les surfaces ont des propriétés différentes.

De fortes variations de vitesse de gravure ont été observées entre les produits gravés avant et après une maintenance. Grâce à un spectromètre d'émission, nous avons suivi la raie du Si à 288 nm lors de la gravure du silicium. La figure II.1 représente un spectre typique d'émission lors de la gravure principale d'une grille.

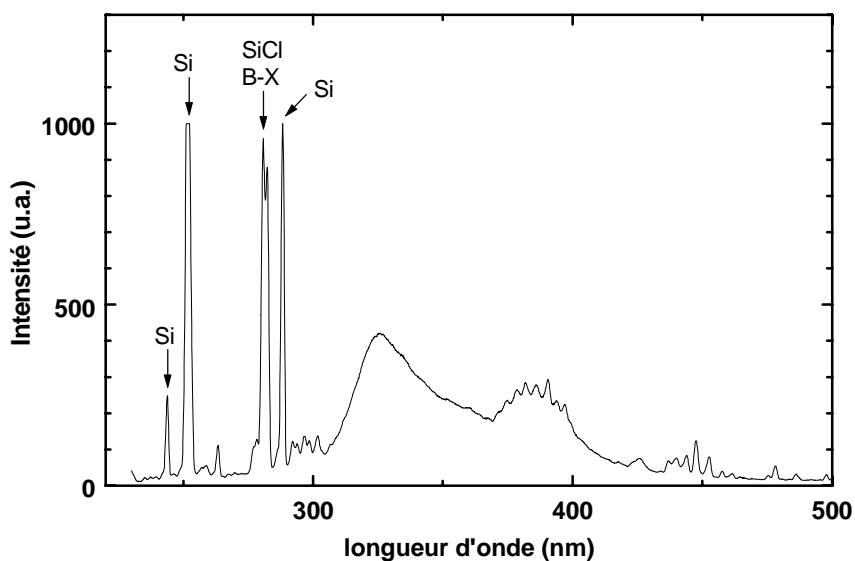


Fig. II.1 : Spectre typique d'émission lors de la gravure d'une grille en silicium (étape : gravure principale).

Lorsque la gravure de la couche de silicium est terminée, le plasma débouche sur une couche d'arrêt (l'oxyde de grille), ce qui entraîne la disparition de la raie de Si du spectre d'émission. L'ordinateur dédié au spectromètre indique à la machine de gravure qu'il faut changer d'étape de gravure. La figure II.2 montre l'évolution du temps nécessaire pour arriver à la fin d'attaque en fonction de l'historique du réacteur.

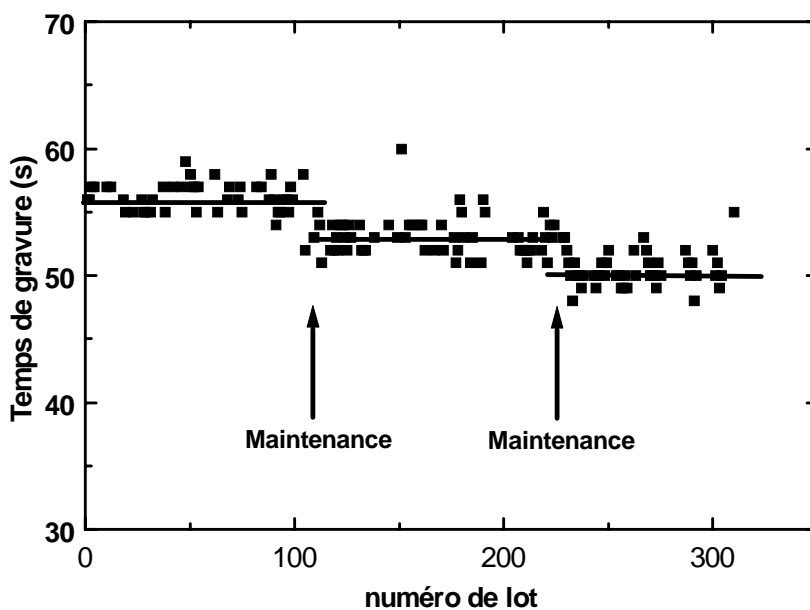


Fig. II.2 : Temps de gravure des lots Grille en fonction du temps dans le réacteur LAM 9408.

Ces dérives sont visiblement provoquées par les maintenances, puisqu'il s'agit d'une variation en forme d'escalier où chaque maintenance provoque un saut dans le temps de gravure.

### II.1.2. Effets du plasma de nettoyage

Pour réduire le dépôt sur les parois, des plasmas de nettoyage sont régulièrement effectués. Plusieurs recettes ont fait l'objet d'études empiriques. Les plasmas à base de fluor permettent des vitesses de gravures plus élevées. Les plasmas de nettoyage comprennent donc du SF<sub>6</sub> ou NF<sub>3</sub> afin de libérer beaucoup de fluor atomique [SHEN97]. Le CF<sub>4</sub> est également utilisé dans les procédés de nettoyage [NICHOLS97] avec des vitesses de gravure semblables à celles atteintes en utilisant NF<sub>3</sub>.

Au fluor peut être ajouté de l'oxygène ou du chlore. Shen & al. [SHEN97] ont fait des comparaisons entre différents plasmas de nettoyage. Un plasma de SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub> nettoie mieux la chambre qu'un plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. Néanmoins un plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> décolle mieux le dépôt lors d'une ouverture de chambre, sans doute à cause du carbone contenu dans le dépôt qui réagit mieux avec l'oxygène (cf. tableau II.5 pour la composition).

Ces plasmas se font sans polarisation du porte-substrat, à très faible pression (quelques mTorr) et à forte puissance source afin d'avoir un bombardement ionique plus intense sur les parois de la chambre.

Les plasmas de nettoyage quotidiens sont appliqués suivant la recette décrite dans le tableau II.2 :

*Tableau II.2 : Recette de nettoyage journalier*

Pression (mTorr)	Composition	Débit (sccm)	Puissance source / bias(W)	Temps
20	<b>SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub></b>	150/100	700/0	<b>300s</b>
20	<b>SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub></b>	150/100	<b>50/0</b>	120s

Il y a aussi des " auto-nettoyages" qui sont programmés toutes les 100 RFmin (i.e. toutes les 100 minutes de plasma) suivant la recette décrite dans le tableau II.3.

*Tableau II.3 : Recette d'auto-nettoyage*

Pression (mTorr)	Composition	Débit (sccm)	Puissance source / bias(W)	Temps
10	<b>SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></b>	100/20/20	800/0	<b>300s</b>
10	<b>HBr/Cl<sub>2</sub></b>	150/100	<b>800/0</b>	120s

Chaque étape du nettoyage du réacteur est suivie par une étape de reconditionnement afin d'éviter les dérives des procédés de fabrications.

Nous avons effectué un suivi de la gravure des grilles selon l'historique du réacteur. Des dérives apparaissent après des plasmas de nettoyage. La figure II.3 montre la durée de l'étape de gravure principale de la grille après un plasma de nettoyage. Le temps de fin d'attaque diminue (la vitesse d'attaque augmente) sur les premières plaques du lot puis ensuite se stabilise. Le second lot, identique par sa chimie, a une vitesse de gravure stable. On en déduit ainsi qu'il ne s'agit pas d'un effet thermique dû au refroidissement de la machine entre deux lots. Cette variation de vitesse de gravure peut être dramatique pour les procédés en temps fixe, notamment pour les gravures des tranchées d'isolement dans le substrat de silicium.

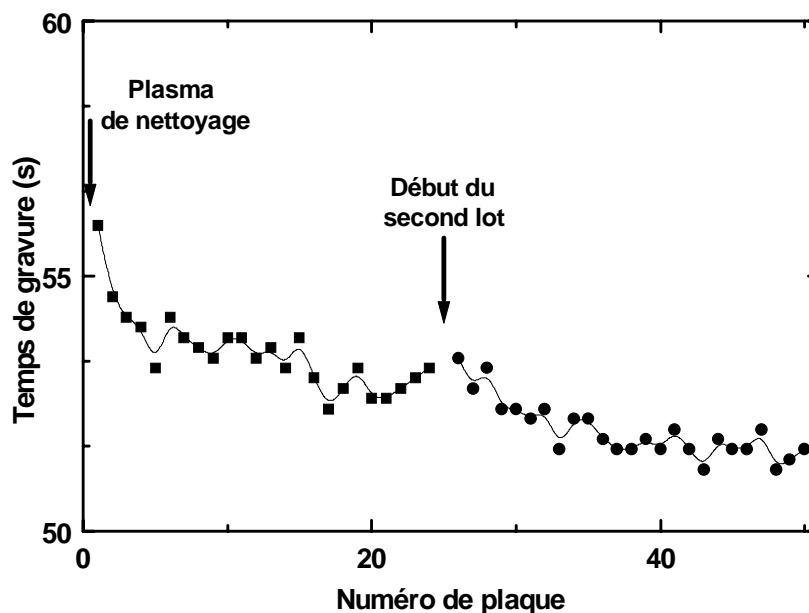


Fig. II.3 : Temps de gravure de deux lots Grille après un plasma de nettoyage dans le réacteur LAM 9408

### II.1.3. Influence des changements de chimies

Nous avons également étudié l'influence des changements de chimies.

D'autres motifs que les grilles sont gravés dans les réacteur dédiés silicium, notamment les tranchées d'isolement. Lorsque deux transistors sont adjacents, un canal peut se créer entre les deux et former un transistor MOS (Métal-Oxyde-Semiconducteur) parasite avec évidemment un courant de fuite. Afin d'isoler les transistors, des tranchées sont creusées entre eux et remplies de diélectrique ( $\text{SiO}_2$ ) : il s'agit des tranchées d'isolement. Ces tranchées sont gravées avec une chimie fluorée pour avoir un contrôle des pentes des profils.

La recette de gravure des tranchées d'isolement consiste à graver un empilement de nitrure (160 nm) puis d'oxyde (12 nm) et enfin la tranchée profonde (350 nm) dans le silicium. Le tableau II.4 montre la recette utilisée pour cette gravure.

*Tableau II.4 : Recette de gravure des tranchées à base de fluor*

Pression (mTorr)	Composition	Débit (sccm)	Puissance source / bias(W)	Temps
15	CF <sub>4</sub> /HBr/O <sub>2</sub>	80/30/15	400/45	3s
15	CF <sub>4</sub> /HBr/O <sub>2</sub>	80/30/15	<b>800/120</b>	DFA
10	CF <sub>4</sub>	100	350/120	12s
15	Cl <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> /N <sub>2</sub>	60/15/1	300/60	<b>30s</b>

Cette recette comporte 2 longues étapes contenant du fluor contrairement à la recette de gravure des grilles où la gravure avec CF<sub>4</sub> ne dure que 10 s.

En premier lieu, les gravures des tranchées se faisaient en SF<sub>6</sub> (Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) et la stabilité de leur profondeur était préservée après un plasma de nettoyage en SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub>. Lorsqu'un lot tranchée suit un lot grille, la profondeur de tranchées varie entre 530 et 570 nm [FRANCOU97]. Réciproquement, la gravure d'un lot tranchée modifie les paramètres de gravure des grilles. La figure II.4 montre qu'après la gravure d'un lot tranchée, la vitesse de gravure de la grille (en HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) n'est pas modifiée. Cependant, l'épaisseur restante de l'oxyde de grille (initialement de 12 nm) est de 4,7 nm pour un procédé stable et diminue à 4,0 nm après le passage d'un lot de tranchées : les traces de fluor restants semblent consommer l'oxyde de grille comme l'illustre la figure II.5.

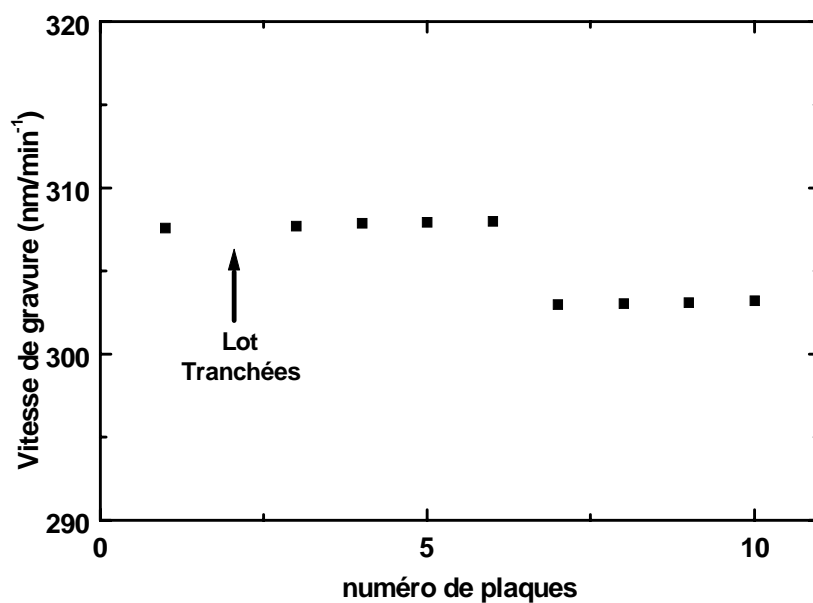


Fig. II.4 : Vitesse d'attaque d'un lot Grille après la gravure d'un lot Tranchées (chimie fluorée) dans le réacteur LAM 9408

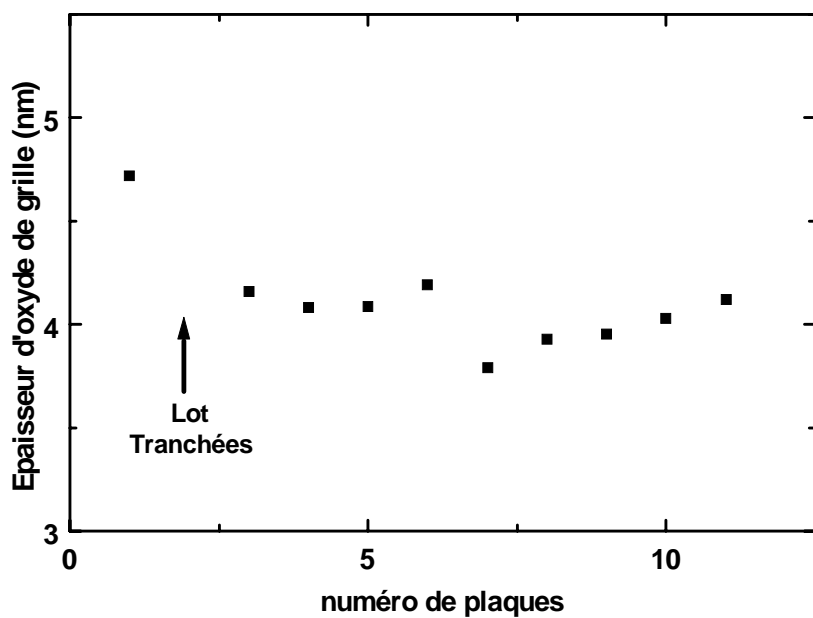


Fig. II.5 : Epaisseur de l'oxyde de grille après la gravure d'un lot Tranchées (chimie fluorée) dans le réacteur LAM 9408



En revanche, si une recette à base de  $\text{Cl}_2/\text{HBr}$  est utilisée pour la gravure des tranchées, aucune variation de l'épaisseur de l'oxyde de grille n'est visible après un lot tranchée, comme le montre la figure II.6.

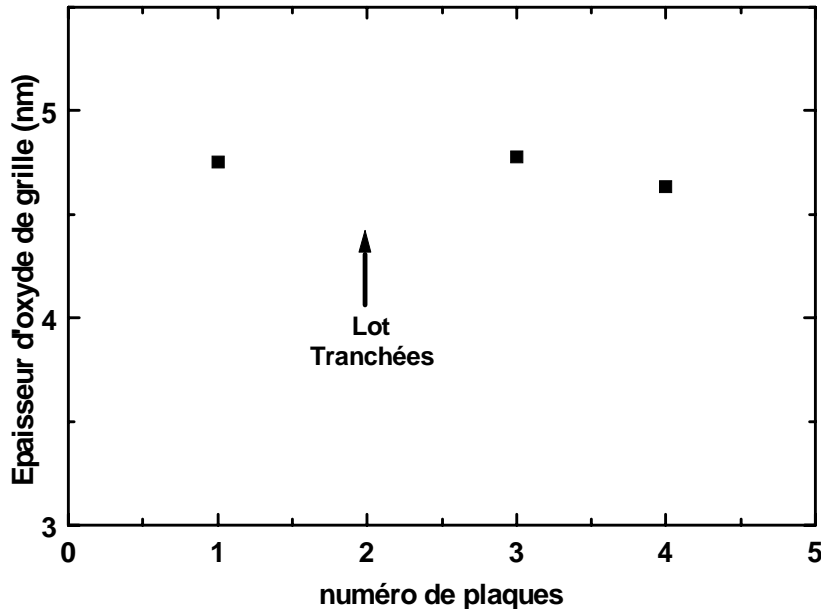


Fig. II.6 : Epaisseur de l'oxyde de grille après la gravure d'un lot Tranchées (chimie chlorée) dans le réacteur LAM 9408

Le  $\text{SF}_6$  de la gravure des tranchées semble bien être la cause de ces effets mémoires. Le changement des couches gravées (nitrure pour les tranchées et silicium pour la grille) n'influence pas les procédés puisque nous n'observons pas de dérive lors de la gravure par chimie chlorée. Il ne s'agit donc pas d'un problème de matériau mais de la chimie du gaz de gravure.

#### II.1.4. Influence du dépôt sur les spectres d'émission

Les produits générés par la gravure se déposent sur les parois mais aussi sur les hublots du réacteur. C'est grâce à ces hublots que se fait la spectrométrie d'émission qui sert notamment à la détection de fin d'attaque. Au fur et à mesure que les produits de gravure se déposent, le hublot devient opaque. L'intensité lumineuse du plasma observée de l'extérieur diminue progressivement. Nous avons mesuré cette baisse d'intensité en fonction du nombre de RFmin. La figure II.7 montre la variation de l'intensité lumineuse pour la recette de gravure principale de la grille ( $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ ) observée pour plusieurs longueurs d'ondes données (■ 300 nm ; ● 400 nm ; ▲ 500 nm) en fonction du vieillissement du réacteur.

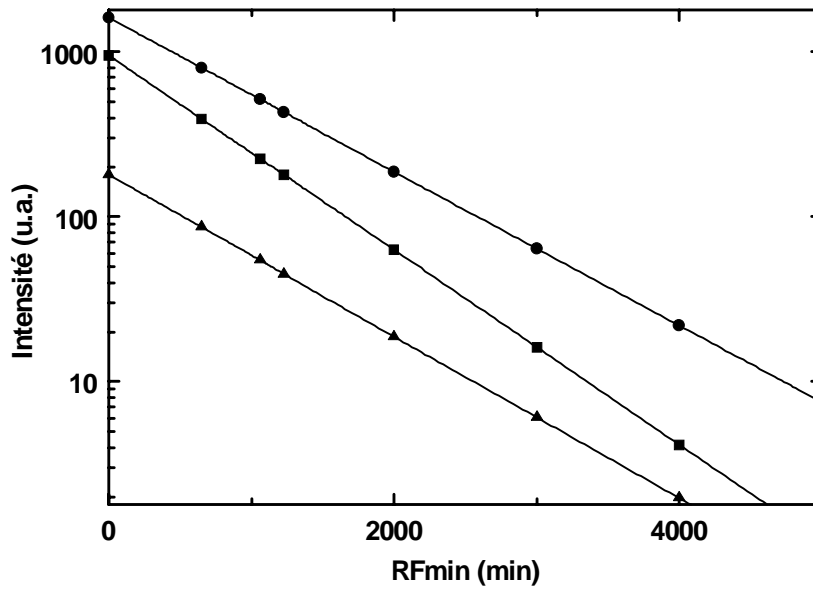


Fig. II.7 : Intensité de l'émission du plasma pour 300 nm (■); 400 nm (●) ; 500 nm (▲) en fonction du nombre de RFmin.

Nous pouvons déterminer le spectre d'absorption de cette couche de la manière suivante, en prenant une loi d'absorption sous la forme de la loi de Beer-Lambert :

$$I(t) = I_0 \exp[-\beta(\lambda)l] \quad \text{Eq. II.1}$$

Avec  $\beta(\lambda)$  le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde et  $l$  l'épaisseur du dépôt.

En supposant  $I_0$  constant, la pente dans la figure II.7 est  $d(\beta(\lambda)l)/dt$  soit  $\beta(\lambda)dl/dt$  si  $\beta(\lambda)$  est constant. I.e. le spectre d'absorption de la couche est constant, ce qui est confirmé par la linéarité des courbes représentée en figure II.7.

De cette façon, la figure II.8 a été obtenue à partir de la figure II.6 et donne les valeur des pentes en fonction de  $\lambda$ .

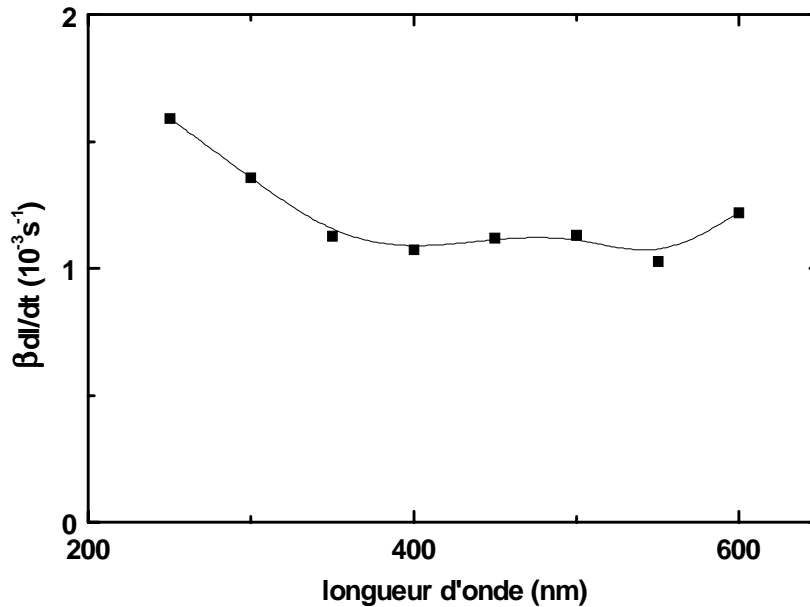


Fig. II.8 : Dérivée temporelle de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde

La couche déposée sur le hublot absorbe de manière plus importante dans la région des longueurs d'onde inférieures à 350 nm. Ainsi il convient d'utiliser des longueurs d'onde plus élevées que 350 nm pour la détection de fin d'attaque afin d'éviter les problèmes liés à une trop faible luminosité lors d'un dépôt trop important, malgré le fait que la DFA est déclenchée par un changement de la dérivée temporelle du signal de l'émission, et ainsi, n'est pas affectée au premier degré par la valeur absolue de l'intensité transmise. Pour la gravure des grilles, la DFA se fait à 288 nm ; au bout de 5000 RFmin, l'intensité diminue de 3 décades. Heureusement, le pic d'émission du silicium est très intense et il est encore possible de faire un arrêt de gravure avec cette raie. Mais dans le cas d'une raie plus faible, il faudrait choisir une longueur d'onde plus importante pour être sûr de faire une détection de fin d'attaque même lorsque les hublots sont opacifiés.

La baisse de luminosité est directement liée à l'épaisseur du dépôt. Après un plasma de nettoyage, l'intensité est plus intense. Ainsi l'émission du plasma est un bon moyen de vérifier l'efficacité de ce nettoyage. Il est même envisageable de suivre cette intensité afin de déterminer le moment le plus propice pour déclencher un nettoyage complet de la machine avant que le dépôt ne se décolle des parois de par son poids et ne contamine les plaquettes.

Cependant, cette approche n'est valable que dans le cas où le réacteur est utilisé pour graver le plus souvent le même matériau avec une chimie semblable afin de pouvoir comparer les intensités dans le temps. Ainsi le matériau se déposant sur les parois a une composition

uniforme au cours du temps. Dans ce cas, le coefficient d'absorption  $\beta$  par unité d'épaisseur est constant, le spectre d'absorption ne varie qu'avec la longueur d'onde.

### II.1.5. Analyse quantitative du dépôt

Connaître la relation entre l'épaisseur réelle du dépôt et le coefficient d'absorption  $\beta$  n'est pas évident. En effet pour mesurer cette épaisseur, il faut ouvrir le réacteur. Cependant, ce dépôt est très réactif à l'air et surtout à l'humidité ambiante. L'ouverture de la chambre provoque le détachement d'une partie du dépôt qui se gonfle d'eau et cède sous son poids.

Afin de connaître la composition chimique de ce dépôt, nous avons procédé à une étude par spectrométrie Auger malgré la réactivité du dépôt à l'air. Le tableau II.5 nous donne les résultats de ces analyses. Nous avons pris deux échantillons, l'un situé sur les parois du réacteur en alumine, l'autre situé près du porte-substrat sur une pièce en quartz (anneau de gaz). Le réacteur LAM 9408 avait principalement gravé les produits dont les recettes sont données précédemment dans ce chapitre .

*Tableau II.5 : Composition du dépôt dans un réacteur de gravure en fonction de sa position.*

Localisation	Couleur	Liaisons	C	O	F	Si	Al
Anneau de gaz	Noire	<b>Si-O</b>	20,2	37,6	<b>5</b>	25,3	<b>11,9</b>
Parois	Blanche	<b>Al-F</b>	28,6	17,7	<b>17,6</b>		<b>36,2</b>

Cette analyse montre que sur les parois, le dépôt est constitué principalement de fluorure d'aluminium et de carbone (le carbone provenant de la résine photosensible), tandis que près de l'électrode, il s'agit de silice avec du carbone et du fluor. Quelques traces de chlore et de brome ont été observées par TOF-SIMS (<1%). Le dépôt en contenait sans doute plus, mais ces produits ont pu réagir lors de la mise à l'atmosphère, il est donc possible que le chlore et le brome soient des composants importants de la couche avant son exposition à l'air.

Dans les deux échantillons, il y a de l'aluminium. Une grande partie du réacteur est composée d'aluminium anodisé (50 $\mu$ m de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ces pièces sont toutes au potentiel flottant (surfaces isolantes). Ainsi certaines zones des parois sont donc gravées par le plasma. Une analyse réalisée cette fois-ci sur le hublot du réacteur a confirmé ces résultats avec toujours la présence d'alumine et de silice (ceci provenant de la fenêtre de SiO<sub>2</sub> devant l'antenne RF).

Bien sûr, en plus de l'aluminium se déposent sur les parois les matériaux gravés, comme le silicium provenant du substrat et le carbone provenant de la résine photosensible.

Après avoir énuméré les différentes causes des effets mémoires dans le réacteur, nous allons dans ce qui suit, proposer quelques solutions afin de les minimiser.

## II.2. Interprétations

Relativement peu d'études ont été faites pour comprendre les dérives des procédés. Quelques unes, en plus de donner une procédure pour éviter ces effets mémoires, proposent des explications quant à la cause réelle de ces phénomènes.

### II.2.1. Effets des maintenances

Nos observations de variations de vitesse de gravure suite à une maintenance ont été reprises par Lam Research. Une étude faite [LAM96a] au niveau de la machine de gravure a démontré que ces effets étaient dus à un mauvais positionnement d'une pièce (anneau de gaz) au niveau du porte-substrat. Il ne s'agit pas d'effet mémoire mais d'un changement de capacité électrique du porte-substrat qui modifie la puissance injectée dans le plasma. Ainsi, les effets mémoires des maintenances peuvent être occultés par des problèmes mécaniques, il est donc plus difficile d'en détecter les causes.

D'autres études ont mis en évidence de vraies dérives de procédés. Entre les maintenances, Calissi-Barral [CALISSI-BARRAL96] a constaté une variation de la profondeur des "niveau zéro" (Tranchées d'alignement pour les appareils de lithographie), pourtant gravés en temps fixe, en fonction du nombre de RFmin. Cela implique une variation de la vitesse de gravure. Initialement la profondeur du motif était constante à 140 nm, mais ensuite elle a évolué vers une profondeur de 160 nm. L'idée d'un dépôt sur les parois piégeant ou libérant des espèces réactives a été évoquée sans pouvoir être démontrée. Ne pouvant utiliser un réacteur différent pour chaque recette de gravure pour des questions de coût, il faut faire des étapes de reconditionnement du réacteur entre deux recettes utilisant des chimies différentes afin d'éliminer les traces de la chimie précédente et d'atténuer ces effets mémoires. Le reconditionnement consiste à effectuer l'étape de gravure principale de la recette suivante.

Ces reconditionnements ont fait l'objet d'études [DASSAPA96a] et [DASSAPA96b] qui ont montré qu'après 5 minutes environ de reconditionnement, les vitesses d'attaques et l'uniformité sur les plaques sont stables pour tout le lot à graver.

### II.2.2. Effets des changements de chimies

Hemker & al. [HEMKER93] ont observé une baisse progressive de 15% de la vitesse de gravure du silicium lors de la gravure partielle d'une grille. La procédure de la gravure partielle consistait à créer un plasma de  $CF_4$  pendant 15s afin de pulvériser la couche d'oxyde natif (Prégravure) puis à graver le silicium avec du  $Cl_2$  (Gravure principale) pendant une durée de 30s. La gravure complète était identique avec en plus une surgravure de 120s de  $Cl_2$ . Aucune variation de la vitesse de gravure n'a été observée pendant la phase de gravure

complète. En effet, dans la procédure de la gravure partielle, le temps d'exposition du  $\text{Cl}_2$  est deux fois plus long que celui du  $\text{CF}_4$ , alors qu'il est dix fois plus long pour la gravure complète.

De plus, une baisse d'uniformité a été constatée lors de l'étape de la gravure partielle (de 3% à 10% après vingt cinq plaques). Cette baisse d'uniformité a également été observée lors de la prégravure utilisant du  $\text{SF}_6$  à la place de  $\text{CF}_4$ . Tout ceci nous laisse penser que les effets mémoires sont principalement liés au temps d'exposition de la chambre au fluor par rapport aux autres composants chimiques.

Cela explique les variations observées au paragraphe II.1 après les plasmas de nettoyage ou bien après les procédés comprenant de longues durées d'exposition à une chimie fluorée (tranchées). Hemker & al. [HEMKER93] observent une baisse d'intensité de la raie Cl à 725 nm normalisée par l'intensité de la raie d'Ar à 750,4 nm pendant la baisse de vitesse de gravure. Les hypothèses qu'ils émettent sont, soit une réduction de la concentration de Cl par une réaction entre  $\text{Cl}_2$  et F pour former du FCl, soit le dépôt sur les parois d'une couche qui emprisonnerait le Cl suffisamment longtemps pour catalyser la recombinaison du Cl en  $\text{Cl}_2$ .

Un phénomène semblable a été observé par Lee & al. [LEE99] pour la gravure de l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Dans cette étude, deux recettes ont été utilisées avant la gravure de l'oxyde : l'une pauvre en oxygène mais riche en CO ( $\text{C}_4\text{F}_8/\text{CO}/\text{Ar}$ ) pour le reconditionnement, l'autre riche en oxygène ( $\text{CHF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ ) pour le nettoyage. Ils ont mesuré la vitesse de gravure en fonction du temps de reconditionnement ou de nettoyage et ont constaté une vitesse de gravure différente selon les conditions initiales. Plus le reconditionnement est long, plus la vitesse de gravure est élevée, passant de 570 nm/min à 600 nm/min et atteignant un plateau après cinq minutes de reconditionnement. Lorsque la recette de nettoyage est utilisée, la vitesse diminue très vite de 600 nm/min à 560 nm/min. Au delà de 10 minutes de plasma de nettoyage, la vitesse de gravure devient stable. L'intensité de la raie de F à 704 nm évolue de la même manière que la vitesse de gravure, tandis que les raies d'émission des espèces  $\text{CF}_x$  ( $x \sim 1-3$  ; respectivement, 203, 269, 265 nm) et SiF (440 nm) font l'inverse. Bien que la chimie utilisée dans ces expériences soit différente de celle de la gravure du silicium, il se trouve quelques similitudes avec les dérives de vitesse de gravure que nous avons étudiées. Il est intéressant de voir que le changement de chimie est un facteur important dans ces phénomènes de dérives. Cela montre l'influence du fluor mais aussi des espèces  $\text{CF}_x$  dans les effets mémoires et les dépôts sur les parois du réacteur.

### II.3. Réduire les effets mémoires

Nous pouvons proposer plusieurs mécanismes pour expliquer l'effet des dépôts sur les résultats de la gravure. D'abord, tout simplement, la couche peut libérer le fluor piégé, qui peut ensuite participer directement à la gravure : Le fluor étant une espèce gravante plus efficace que le Cl, par exemple.

Ensuite, la nature de la couche peut affecter les coefficients de recombinaison des espèces réactives : Par exemple, le taux de recombinaison de la réaction  $2 \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$  peut changer, le Cl étant plus réactif que le  $\text{Cl}_2$  [CHANG97].

De plus, ces effets de surface qui modifient la composition chimique du plasma peuvent changer les caractéristiques électriques du plasma. Par exemple, la présence de plus de  $\text{Cl}_2$  (par rapport à Cl) augmente l'électronégativité du plasma et diminue le flux d'ions sortant du plasma. Cet effet peut bien évidemment changer la vitesse de gravure (cf. Chapitre III).

Un moyen d'éviter ces effets mémoires est d'éliminer le fluor de toutes les recettes. Ainsi pour les tranchées, il est possible de les graver en  $\text{Cl}_2/\text{HBr}$  ; il n'y a alors plus de problème lors d'un passage d'un lot tranchée avant un lot grille. C'est la démarche adoptée par STMicroelectronics (cependant le  $\text{CF}_4$  est toujours utilisé pour la prégravure).

Cependant il y a toujours un dépôt sur les parois qui peut amener à une contamination particulière lorsque celui se décolle sous l'effet de son poids. Il faut des plasmas de nettoyages pour éliminer ces dépôts. Or les plasmas à base de fluor sont les plus efficaces pour cela. Il a été montré que leur efficacité est plus importante s'ils sont courts et faits à intervalles réguliers (e.g. 100 RFmin, 1 fois par jour...) plutôt que longs mais peu fréquents (e.g. 1000 RFmin) [LAM96b]. L'idée est alors de faire des plasmas de nettoyage très régulièrement (à intervalles de RFmin réguliers) : toutes les cent plaques au lieu d'une fois par jour. Les plasmas de nettoyage sont alors faits non plus en fonction d'intervalles de temps fixe mais de l'utilisation de la machine. Ces plasmas automatiques peuvent donc se produire au milieu d'un lot.

Les plasmas de nettoyage en  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  nécessitent ensuite un reconditionnement en  $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ . Afin de supprimer totalement les dérives, des expériences avec un nettoyage en  $\text{NF}_3/\text{O}_2$  entre chaque plaquette ont été réalisées [SHEN97] et suivi d'un reconditionnement en  $\text{Cl}_2$ . L'objectif de deux mille plaquettes gravées sans ouvrir le réacteur a été atteint mais malgré cela des dépôts ont été observés sur les hublots et autour du porte-substrat. Cette méthode consomme trop de temps machine puisque le nettoyage se fait entre deux plaques à graver. C'est pourquoi Applied Materials propose d'ajouter du fluor (de l'ordre de plusieurs sccm) dans toutes les recettes pour nettoyer le réacteur en même temps que de graver les

plaquettes. En plus d'éviter les dépôts, cette chimie autonettoyante (Self-Clean Chemistry) permettrait d'éviter les dérives liées aux effets mémoires car alors le fluor résiduel des chimies précédentes serait négligeable par rapport au fluor injecté en sus dans les recettes.

### **III. Revue des diagnostics pour les plasmas réactifs**

Afin de prévenir les dérives de procédés, il est souhaitable d'installer des diagnostics in-situ sur les réacteur. Nous allons voir par la suite, les différents diagnostics plasmas existants et montrer que le choix des techniques de diagnostics n'est pas évident du fait de nos conditions de gravure, les chimies employées pouvant déposer sur les détecteurs.

#### **III.1. Introduction**

Plusieurs diagnostics ont été développés pour l'étude des plasmas de gravure (plasmas réactifs). Nous pouvons distinguer trois types de diagnostics : Les mesures électriques, les techniques de spectroscopie optique, et enfin les analyses in-situ des surfaces.

Ces diagnostics nous permettent non seulement d'étudier et de caractériser les plasmas de gravure, mais aussi de contrôler le fonctionnement des procédés de gravure. Par exemple, nous pouvons ainsi contrôler l'arrêt de la gravure de la grille par le suivi des raies d'émission du plasma (DFA).

Certains diagnostics tels que la mesure de la puissance réfléchie et les jauges de pression permettent d'éviter les éventuels dysfonctionnement des procédés par rétroaction sur les paramètres de la machines (ouverture de la vanne pour diminuer la pression après création du plasma...).

Enfin, d'autres techniques de diagnostic plus sophistiquées sont utilisées dans les laboratoires de recherche.

#### **III.2. Diagnostics non-optiques**

##### **III.2.1. Diagnostics électriques**

Les diagnostics électriques fournissent certains renseignements sur les paramètres caractéristiques du plasma et notamment sur les espèces chargées (électrons et ions) et sont plus simples que les mesures optiques. Parmi ces techniques, nous pouvons citer les mesures de la puissance RF réfléchie, de la tension d'autopolarisation, de l'impédance du plasma, des



harmoniques courant/tension grâce à différentes techniques telles que les sondes de Langmuir, la spectrométrie de masse, les analyseurs d'énergie d'ions.

Une simple mesure de la tension d'autopolarisation du porte-substrat donne l'énergie des ions bombardant le substrat. Toutefois, certains réacteurs ont des porte-substrats à collage électrostatique. Ils utilisent une différence de potentiel sur la plaquette pour coller électrostatiquement (clamping électrostatique) celle-ci sur le porte-substrat [MORGENROTH94]. La plaquette doit donc être isolée et la mesure de la tension n'est plus accessible sans un montage électrique spécifique pour éviter de mettre la plaquette à la masse. Dans le cas de notre étude, la plaquette étant collée de manière mécanique au porte-substrat dans le réacteur Electrotech, nos mesures de tension sont faites avec un simple voltmètre connecté au porte-substrat.

### III.2.2. Spectrométrie de masse

L'énergie des ions bombardant la paroi du réacteur peut être mesurée par un spectromètre de masse avec une analyse de l'énergie [SCHWARZENBACH99]. L'analyse des neutres diffusant hors du plasma nécessite une ionisation dans l'instrument [LINSCHIED94]. Ce diagnostic nécessite un port sur la chambre du réacteur. Il permet de mesurer la variation de flux des ions et de certains neutres. La dynamique du signal peut varier de 1 à 1 million de coups. De plus, les espèces détectées sont celles qui sortent du plasma et, contrairement aux diagnostics optiques, il n'y a pas de résolution spatiale. La détection des neutres par ionisation près du seuil permet de déterminer les concentrations absolues des radicaux réactifs, mais cette technique est sujette à de nombreux problèmes d'incertitude sur les sections efficaces et la calibration absolue de l'instrument [SINGH99].

### III.2.3. Les sondes de Langmuir

Dans sa forme classique, cette technique consiste à enregistrer la caractéristique courant/tension d'un petit fil conducteur introduit dans le plasma. A partir de cette courbe et à l'aide de certains modèles, on peut déduire les densités des ions ainsi que la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) qui sont des paramètres caractéristiques du plasma. Comme nous l'avons expliqué au chapitre I, le flux d'ions est déterminant pour la gravure ionique assistée. La mesure de la FDEE est importante car c'est aux électrons qu'est transmise l'énergie électrique dans le plasma et c'est ensuite les collisions inélastiques des électrons avec le gaz qui sont responsables de l'ionisation et de la dissociation. Pour cette mesure, Il suffit d'introduire dans le plasma une électrode cylindrique de diamètre 100  $\mu\text{m}$  polarisée positivement ou négativement selon que l'on veuille récolter des électrons ou des

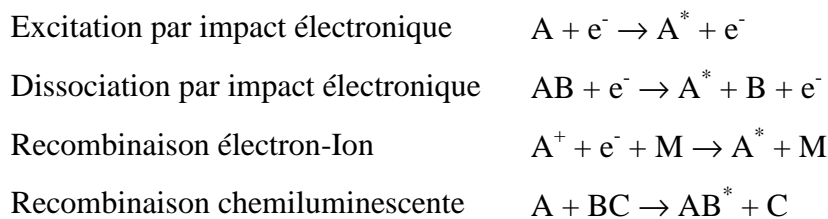
ions. Mott-Smith et Langmuir furent les premiers à utiliser une électrode de ce type [MOTH-SMITH26]. Malheureusement des dépôts se forment sur la sonde à cause des chimies utilisées en milieu industriel, rendant les mesures de courant impossible. Braithwaite & al. [BRAITHWAITE96] ont mis au point une sonde qui permet de mesurer le flux ionique malgré ce dépôt en appliquant une polarisation alternative à celle-ci. Le détail de fonctionnement de cette sonde est présenté dans le chapitre suivant.

### III.3. Diagnostics optiques des espèces réactives gazeuses

Les diagnostics optiques sont particulièrement bien adaptés aux études plasmas car ils sont peu ou non perturbants et nécessitent peu de modifications de bâti de réacteur (addition d'un hublot). Ils permettent de détecter une large sélection d'espèces et ont une résolution aussi bien spatiale que temporelle. L'émission et l'absorption dans la région UV-visible et à basse résolution (spectrographe de taille moyenne) ne nécessitent que de simples équipements pour caractériser le plasma. Les techniques de spectrométrie laser permettent de faire des mesures à plus forte résolution spectrale et, dans certains cas avec beaucoup plus de sensibilité.

#### III.3.1. Emission Optique

Le plus simple des diagnostics est basé sur l'observation de l'émission optique des décharges. Cette lumière provient des transitions des états excités vers les états de plus basses énergies des atomes et des molécules. Les molécules dans les états excités peuvent être créées par différentes réactions :



Où A, B et C sont des atomes ou des molécules, l'astérisque (\*) représente l'état excité qui émet de la lumière par émission de photons ( $h\nu$ ), et M est un troisième corps : neutre, ions négatifs, paroi. Les atomes ou molécules métastables peuvent aussi jouer un rôle important dans la création d'espèces émettrices du plasma. La région spectrale la plus facile à étudier est entre 200 et 900 nm. L'équipement nécessaire pour étudier l'émission est très simple. Il faut une fibre optique amenant la lumière sur un monochromateur pour la disperser sur un détecteur qui peut être soit un photomultiplicateur (PM), soit un analyseur multicanal (barrette de photo-diodes ou caméra CCD) qui mesure une portion du spectre optique. Si les états excités ne sont produits que par les mécanismes d'excitation directe, l'intensité observée sera

proportionnelle à la concentration des espèces  $I_{A^*} = k_A n_e [A]$  où  $k_A$  dépend de la section efficace du processus d'excitation et de la fonction de distribution de l'énergie des électrons. Dans un certains nombre de cas, la section efficace a été déterminée de façon expérimentale mais la fonction de distribution de l'énergie des électrons (FDEE) dans la région d'intérêt est difficile à déterminer précisément et dépend énormément des conditions plasmas. Néanmoins une étude qualitative est possible lorsque la FDEE varie peu et les variations de concentrations peuvent être suivies. L'actinométrie est une technique qui permet au premier ordre de corriger les variations de  $n_e$  et  $T_e$ . Elle consiste à ajouter une petite quantité de gaz non-réactif (gaz rare) dans le plasma. La normalisation des intensités des raies des espèces à étudier par celle provenant d'atomes excités du gaz actinométrique permet de s'affranchir des variations de la densité et de la température électronique pour ne dépendre que des concentrations.

$$I_{A^*}/I_{\text{actinomètre}} \propto [A^*]/[\text{Actinomètre}]$$

Cette technique fut proposée par Coburn & Chen [COBURN80] pour suivre les variations de concentration du fluor atomique suivant la puissance source en observant la raie de fluor à 703,7 nm et la raie d'argon à 750,4 nm.

L'actinométrie ne fonctionne que si la raie suivie n'est due qu'à une excitation directe de l'espèce à partir de son état fondamental. Par contre, la raie d'Oxygène à 777,4 nm est en partie due à l'excitation dissociative de  $O_2$ . L'intensité de la raie dépend donc de la concentration de O ( $O + e^- \rightarrow O^* + e^-$ ) mais aussi de  $O_2$  ( $O_2 + e^- \rightarrow O + O^* + e^-$ ) [WALKUP86].

L'émission permet de suivre les variations d'intensité en temps réel ce qui est très utile lors de la gravure (e.g. détection de fin d'attaque).

### III.3.2. Spectrométrie d'absorption

La spectrométrie d'émission est mal adaptée aux mesures absolues de concentration, compte tenu des incertitudes sur la section efficace des réactions d'excitation électronique et la FDEE dans le plasma contrairement à la spectrométrie d'absorption. La technique de spectroscopie d'absorption large bande consiste à éclairer le plasma à l'aide d'une source lumineuse spectralement large et à analyser la lumière transmise à travers le plasma au moyen d'un détecteur large bande (barrette photo-diode, caméra CCD). Les récents progrès des détecteurs autorisent des mesures de variation de l'intensité lumineuse de l'ordre de  $10^{-4}$ . Le spectre complet d'absorption est obtenu en une seule acquisition ce qui permet de faire des

mesures de températures vibrationnelles et rotationnelles sans problème de dérive de la source lumineuse [BOOTH98] contrairement aux diagnostics lasers.

D'autres techniques laser permettent de caractériser le plasma. La technique du multipassage permet d'augmenter l'absorption. L'Intra-Cavity Laser Absorption Spectroscopy (ICLAS) consiste à mettre l'échantillon dans la cavité laser pour obtenir des chemins optiques de plusieurs kilomètres. Pour un réacteur à plasma, il est plus pratique de le placer entre deux très bons miroir (coefficient de réflexion  $> 0,999$ ) pour atteindre ainsi des chemins optiques très longs, il s'agit de la Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) [ENGELN99]. Cela permet des détections d'espèces de l'ordre de  $10^{-4}$  par centimètre parcouru dans la région U.V. (220-300 nm) [BOOTH00].

### III.3.3. La fluorescence induite par laser

Le principe de la FIL, est de peupler un état excité d'une espèce à partir d'un niveau de plus basse énergie en utilisant un laser dont la fréquence  $\omega_L$  correspond à l'écart d'énergie entre ces deux niveaux ( $\Delta E = \hbar\omega_L$ ). Le signal observé est la fluorescence induite résultant de la relaxation de ce niveau excité vers un niveau de plus faible énergie. L'intensité de ce signal de fluorescence est directement proportionnelle à la population du niveau initial. En balayant la fréquence du laser, un spectre avec des raies discrètes est obtenu, chaque raie correspond à l'excitation à partir d'un niveau quantique spécifique de l'état fondamental [BOOTH89]. L'intensité est proportionnelle à la concentration d'espèces dans l'état fondamental, ce qui permet de suivre les variations relatives de ces concentrations lorsque les paramètres plasmas changent. La fluorescence est détectée à incidence normale par rapport au faisceau laser avec une sensibilité de l'ordre de  $10^{-8} \text{ cm}^{-3}$ .

Compte tenu de la petite taille du faisceau et de la courte durée de l'impulsion, la technique a une excellente résolution spatiale et temporelle [BOOTH89]. Cependant pour avoir des mesures quantitatives, il faut connaître l'efficacité d'excitation et de détection de la fluorescence ainsi que les variations dues à l'intensité laser et aux problèmes de saturation. Il est possible de calibrer le signal de la FIL en ajoutant une quantité connue d'un autre gaz stable qui peut être excité par laser : Par exemple le NO a été utilisé pour calibrer le signal FIL des radicaux CF [CUNGE96].

De plus la FIL permet également de déterminer la distribution en vitesse des ions par le déplacement Doppler. Il est également possible de mesurer la distribution spatiale des vitesses des ions ou des neutres par effet Doppler [SADEGHI91]. Les espèces détectables peuvent être

des produits dérivés du gaz d'alimentation (CF, CF<sub>2</sub>) [BOOTH89] ou des produits de gravure [CUNGE96].

## IV. Discussion

Les dérives de procédés, quoique pouvant être catastrophiques, n'ont pas été beaucoup étudiées de façon scientifique. Le peu d'études à ce sujet ne donne pas d'explications sur les causes réelles de ces dérives mais juste des solutions empiriques pour les éviter. Il est clair que ces phénomènes ne sont pas évidents à expliquer. Certaines conditions amènent à des dérives, notamment les maintenances et les changements de chimies (différents produits à graver ou plasmas de nettoyage). Ces effets sont confondus avec certaines dérives simplement dues à la machine, comme une variation sur les débitmètres ou bien une modification de résistivité de l'eau déionisée du circuit de refroidissement des parois, qui viennent s'ajouter à une dérive d'ordre physico-chimique et compliquent singulièrement la compréhension des véritables effets mémoires.

Ces effets mémoires dus aux changements de chimies, et plus particulièrement le passage d'une chimie fluorée à une chimie chlorée, ne sont pas évidents à analyser car dans un réacteur en production de nombreux paramètres plasma varient – puissance, flux, rapport des concentrations de gaz... ainsi que l'état des surfaces du réacteur avec un dépôt évoluant au cours du temps. Tous ces changements font que les expériences ne sont pas toujours reproductibles.

Il est possible de mettre en évidence les paramètres extérieurs qui provoquent les effets mémoires – changement de chimie et ses impacts, variation de profondeur de tranchées, oxyde restant plus mince...- mais étudier les mécanismes réactionnels impliqués dans ces phénomènes est beaucoup moins facile. Ainsi l'étude de la composition des dépôts sur les parois qui permettrait de connaître la quantité de fluor déposée sur les parois ne peut se faire qu'ex-situ. La mise à l'atmosphère modifie ce dépôt et donc les conclusions possibles à en tirer.

Pour réellement étudier les effets mémoires, il faut donc utiliser des diagnostics in-situ permettant de mesurer des paramètres internes du plasma, comme la concentration des espèces réactives, le flux d'ions vers le substrat...

Nous avons vu dans la quatrième partie de ce chapitre que pour cela il faut des diagnostics in-situ non-perturbants. De plus, ces diagnostics doivent être en temps réel afin de pouvoir

étudier les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du régime transitoire. Tous les diagnostics évoqués dans ce chapitre montrent leurs limites lorsqu'ils doivent être mis dans un réacteur de production. Avec leur encombrement ou bien l'obligation de modifier le réacteur, ils sont inadaptés pour le milieu industriel. De plus les chimies utilisées étant polluantes, il est difficile d'y introduire une sonde.

Nous allons voir dans les deux chapitres suivants les techniques diagnostics utilisées durant cette thèse. Ces diagnostics peuvent fonctionner dans les conditions particulières des plasmas réactifs de la micro-électronique. Nous verrons tout d'abord la mesure de flux ionique grâce à une sonde tolérante aux dépôts dans le chapitre III. Les mesures absolues de concentrations des neutres seront faites par absorption U.V large-bande et nous exposerons les résultats dans le chapitre IV.

## Bibliographie du chapitre II

- [BOOTH89] J. Booth, G. Hancock, N. Perry & M. Toogood, Journ. Appl. Phys., **66**, p5251 (1989)
- [BOOTH98] J. Booth, G. Cunge, F. Neuilly & N. Sadeghi, Plasma Sources. Sci. Technol. **7** p423 (1998)
- [BOOTH00] J. Booth, G. Cunge, L. Biennier, D. Romanini, A. Kachanov Chem. Phys. Lett. **317** (6) p631 (2000)
- [BRAITHWAITE96] N Braithwaite, J. Booth & G. Cunge, Plasma Sources Sci. Technol., **5**, p677 (1996)
- [CALISSI-BARRAL96] M. Calissi-Barral, rapport interne STMICROELECTRONICS in "Gravure niveau zéro sur 9408-3" (1996)
- [CHANG97] J. Chang & H. Sawin JVSTA **15** (3), p610 (1997)
- [COBURN80] J. Coburn & Chen, J. Appl. Phys, **51**(6), p3134 (1980)
- [CUNGE96] G. Cunge, J. Booth & J. Derouard, Chem. Phys. Lett. **263**, p645 (1996)
- [DASSAPA96a] F. Dassapa, rapport interne STMICROELECTRONICS in "9408-3 chamber conditionning for poly/polycide or Si etch just after nitride etch" (1996)
- [DASSAPA96b] F. Dassapa, rapport interne STMICROELECTRONICS in "Conditionning the TCP 9408-3 for nitride etch after polycide/poly etch" (1996)
- [ENGELN99] R. Engeln, G. Berden, R. Peeters & G. Meijer, Frontiers in Cavity Ring Down Spectroscopy - Low Temperature Plasma Diagnostics, Saillon, 15.-19.2.1999
- [FRANCOU97] J.M. Francou, rapport interne STMICROELECTRONICS in "STI Etching" (1997)
- [HEMKER93] D. Hemker, X. Qian, R. Lum & O. Hills, Symposium on highly selective dry etching and damage control, p.149 (1998)
- [LAM96a] LAM, rapport interne in "TCP9400 SE, installed base" (1996)
- [LAM96b] LAM, rapport interne in "9400 In-situ plasma clean" (1996)
- [LEE99] S. Lee, Y. Tien & C. Hsu, Plasma Chem. & Plasma Proc., **19** (2) ; p285 (1999)

- [LINSCHIED94] M. Linscheid in Mass Spectroscopy - Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B4 analytical method, Ed. VCH, Weinheim (1994)
- [MORGENROTH94] L. Morgenroth, thèse "Etude de la gravure profonde de l'oxyde de silicium dans un réacteur haute-densité micro-onde de type propagatif" LETI Grenoble (1994)
- [MOTT-SMITH26] H. Mott-Smith & I. Langmuir, Phys Rev **28**, p727 (1926)
- [NICHOLS97] C. Nichols, R. Jarecki, G. Tipton, L. Feng & T. Varga, AVS, "Characterization of dry cleans in a polysilicon etch reactor" (1997)
- [SADEGHI91] N. Sadeghi, T. Nakano, D. Trevor & R. Gottscho, J. Appl. Phys. **70**, p2552 (1991)
- [SCHWARZENBACH99] W. Schwarzenbach, Thèse "Interactions des atomes de fluor et des radicaux d'un plasma de CF<sub>4</sub> avec une surface de polymère", LSP, Grenoble (1999)
- [SHEN97] M. Shen & Y. Melaku, proceedings of AVS symposium, "The study of plasma clean process on TCP 9400SE through optical emission spectrometer" (1997)
- [SINGH99] H. Singh, J. Coburn & D. Graves, JVSTA **17**(5), p2447 (1999)
- [WALKUP86] R. Walkup, K. Saenger & G. Selwyn, J. Chem. Phys. **84**, p2668 (1986)





## **Chapitre III :**

# **Caractérisations électriques des réacteurs**



Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter des mesures de flux ionique obtenues avec la sonde de flux ionique.

Tout d'abord, nous expliquerons le principe de fonctionnement de cette sonde.

Dans une seconde partie, nous caractériserons le réacteur Electrotech avec une estimation de la puissance réellement injectée dans le plasma. Les mesures du flux ionique en fonction de la puissance montreront l'importance de l'inhomogénéité dans les plasmas électronégatifs. Enfin nous caractériserons la polarisation du substrat et la puissance dissipée dans la boîte d'accord.

Dans une troisième partie, après des mesures de flux ioniques pour différents gaz dans le réacteur industriel Lam, nous ferons une étude statistique du courant ionique. Nous corrélerons les variations du courant ionique après les plasmas de nettoyage avec les variations des caractéristiques électriques des transistors montrant l'influence des interactions plasma/surface.

Une dernière partie montrera l'influence de la composition du plasma sur les dépôts et les variations de vitesse de gravure en fonction du courant ionique dans le réacteur Lucas.

## I. Principes de fonctionnement de la sonde de flux ionique

### I.1. Théorie des sondes de Langmuir

Les sondes de Langmuir sont des électrodes insérées dans le plasma permettant de mesurer les caractéristiques électriques du plasma. La figure III.1 montre une courbe théorique du courant obtenue selon la polarisation de la sonde.

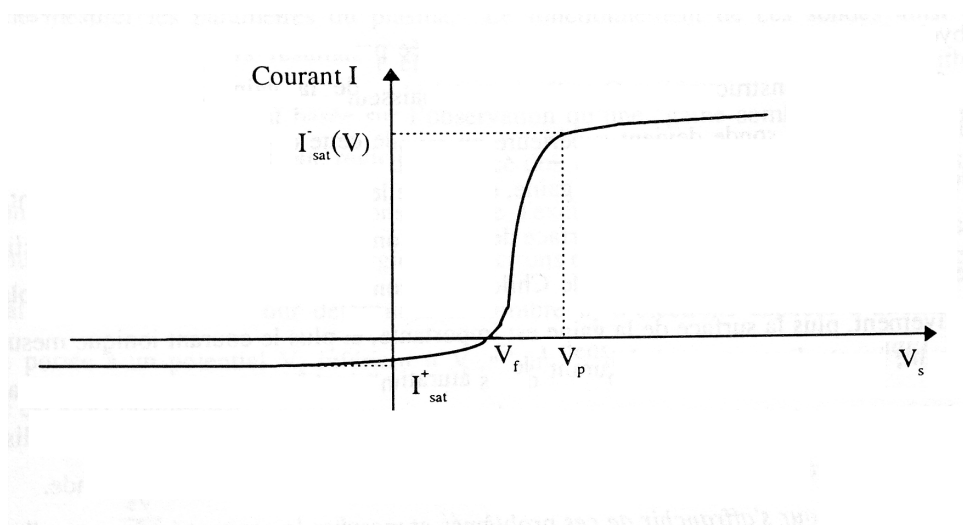


Fig. III.1 : Courbe théorique  $I(V)$  d'une sonde de Langmuir.

Si on fait l'hypothèse que la FDEE est maxwellienne, le courant électronique sur la sonde de surface  $S_{\text{sonde}}$  déterminé par le potentiel  $V_{\text{sonde}}$  par rapport au potentiel plasma est

$$I_e = J_0 S_{\text{sonde}} \exp\left(\frac{eV_{\text{sonde}} - V_p}{k_B T_e}\right) \quad \text{Eq. III.1}$$

avec  $J_0$  le courant aléatoire des électrons dans le plasma ( $J_0 = \frac{n_0 e \bar{v}_e}{4}$ ) et  $\bar{v}_e$  la vitesse thermique des électrons.

Pour  $V_{\text{sonde}} = V_p$ , le courant électronique est donné par

$$\Gamma_{\text{sat}} = J_0 S_{\text{sonde}} \quad \text{Eq. III.2}$$

Pour  $V_{\text{sonde}} > V_p$ , le courant continue d'augmenter car, la surface effective de la sonde est déterminée par la taille de la gaine qui augmente avec la polarisation pour une sonde cylindrique. Le courant électronique de saturation ne "sature" pas car plus la sonde est polarisée positivement, plus elle attire des électrons loin dans le plasma. Cela rend difficile la détermination du potentiel plasma.

En échelle logarithmique, la partie non saturée de la caractéristique est une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la température électronique. Le potentiel flottant  $V_f$  est le point d'intersection de  $I(V)$  avec l'axe des abscisses où le courant net sur la sonde est nul. Le potentiel plasma  $V_p$  correspond au point d'inflexion de la courbe de  $I(V)$  et peut être déterminé par l'intersection des droites représentatives de la partie exponentielle et de la partie de la saturation électronique.

Vers les polarisations fortement négatives de la sonde par rapport à  $V_p$ , tous les électrons sont repoussés et seul le flux d'ions positifs est récolté. Le courant de saturation ionique est donné quant à lui par le critère de Bohm (cf. chapitre I)  $\Gamma_i = 0,6n_e V_{\text{Bohm}}$ , soit :

$$\Gamma_{\text{sat}}^+ = e S_{\text{sonde}} \Gamma_i \quad \text{Eq. III.3}$$

En pratique, les sondes de Langmuir sont constituées d'un fil conducteur très fin, le rayon doit être inférieur à la longueur de Debye afin de minimiser les perturbations de la sonde dans le plasma. Or plus la sonde est polarisée négativement, plus l'épaisseur de la gaine augmente. La zone de collection des ions, qui est définie par la surface de la gaine et non  $S_{\text{sonde}}$ , s'accroît donc aussi et le courant ionique ne sature donc jamais. Pour obtenir le courant ionique de saturation, il faut une modélisation complexe de la gaine. Le problème n'apparaît pas avec l'utilisation d'une grande sonde plane (de dimension supérieure à la longueur de Debye) positionnée au niveau des parois du réacteur. La surface de collection ne varie pas avec la polarisation et est égale à la surface de la sonde. La surface de la sonde doit être grande pour

éviter les problèmes d'effets de bord qui modifient en fait la surface de collection comme le montre la figure III.2. Cependant, ces grandes sondes ne peuvent pas être utilisées dans la région proche de  $V_p$ , car le courant électronique collecté perturberait énormément le plasma : les sondes planes ne sont utiles que dans la région proche de la saturation ionique i.e. polarisée négativement.

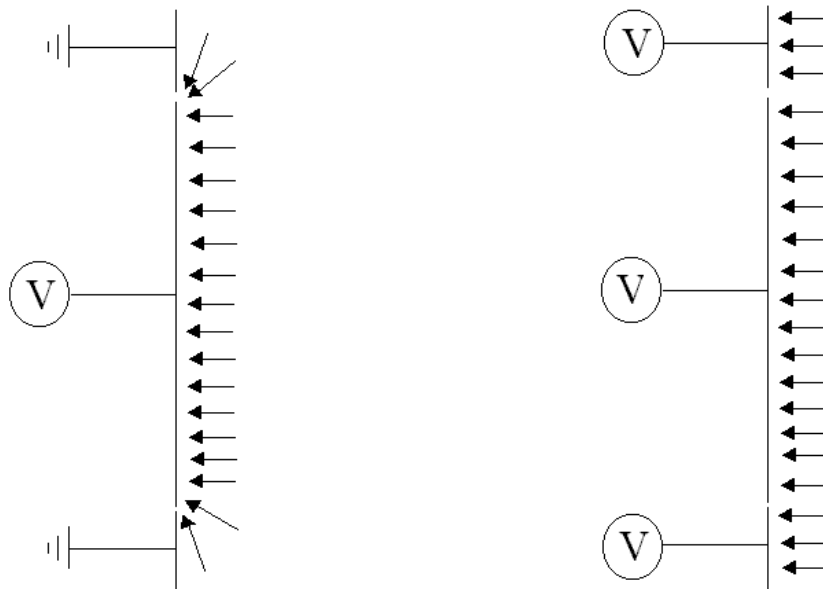


Fig. III.2 : Variation de la zone de collection d'une sonde de Langmuir sans et avec un anneau de garde polarisé au même potentiel..

La surface de collection est donc égale à la surface de la sonde. Le courant ionique sature, contrairement aux sondes cylindriques.

Les sondes permettent de déterminer de nombreux paramètres fondamentaux des plasmas. Malheureusement, plusieurs facteurs peuvent fausser les mesures, voire les rendre impossibles.

La théorie discutée dans ce paragraphe est basée sur l'hypothèse d'une fonction de distribution de l'énergie des électrons de type maxwellienne, ce qui n'est pas toujours le cas. Néanmoins, il est possible de calculer la FDEE en dérivant deux fois la caractéristique  $I(V)$  [LIEBERMAN94]. Il faut un grand nombre de points et une bonne reproductibilité pour avoir la FDEE avec un bon rapport signal/bruit. Or les plasmas utilisés pour la gravure sont typiquement générés avec des sources radio-fréquences. Ceci provoque des oscillations du potentiel plasma. Les mesures de la FDEE peuvent être perturbées puisque les électrons suivent les fluctuations du potentiel de la gaine entourant la sonde. Il est important de distinguer les mesures  $\overline{I(V)}$  et  $I(\overline{V})$ . La première n'est pas représentative du plasma alors que

la seconde est une grandeur physique du plasma. Cet effet peut être minimisé à l'aide de sondes compensées [CUNGE96].

La mesure du flux ionique n'est pas perturbée par ces oscillations étant donné que les ions ne voient que le champ électrique moyen.

Enfin, il y a des précautions à prendre au niveau de la fabrication de la sonde. Tout d'abord, il peut y avoir des dépôts sur la sonde. S'il s'agit d'une couche isolante, la mesure du courant devient rapidement impossible. Il faut alors nettoyer la sonde en polarisant fortement la sonde positivement (nettoyage ohmique) ou négativement (bombardement ionique) avant chaque cycle de mesure. Les chimies utilisées lors de la gravure du silicium étant polymérisantes ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CF}_4$ ...), il faut, soit pouvoir nettoyer la sonde régulièrement, soit utiliser une sonde insensible à ces dépôts. Une technique a été proposée par Braithwaite & al. [BRAITHWAITE96] pour contourner ces points.

## **I.2. La sonde de flux ionique**

Les mesures par les sondes de Langmuir classiques sont difficiles, voire impossible, dans les plasmas qui déposent des couches isolantes sur les surfaces car elles mesurent un courant continu. Par contre un dépôt isolant se comporte comme une capacité pour les courants radio-fréquences.

L'idée de Braithwaite, Booth & Cunge [BRAITHWAITE96] a été d'utiliser les propriétés rectifiantes du potentiel de la gaine pour polariser négativement une petite électrode en lui appliquant une tension RF via une capacité, et ensuite, de regarder la décharge (par le flux d'ions positifs arrivant du plasma) de cette capacité lorsque le signal radio-fréquence alimentant la sonde est interrompu.

Typiquement, la sonde est constituée d'un disque collecteur de  $1 \text{ cm}^2$  entouré d'un anneau de garde.

La figure III.3 représente le schéma électrique de la sonde.

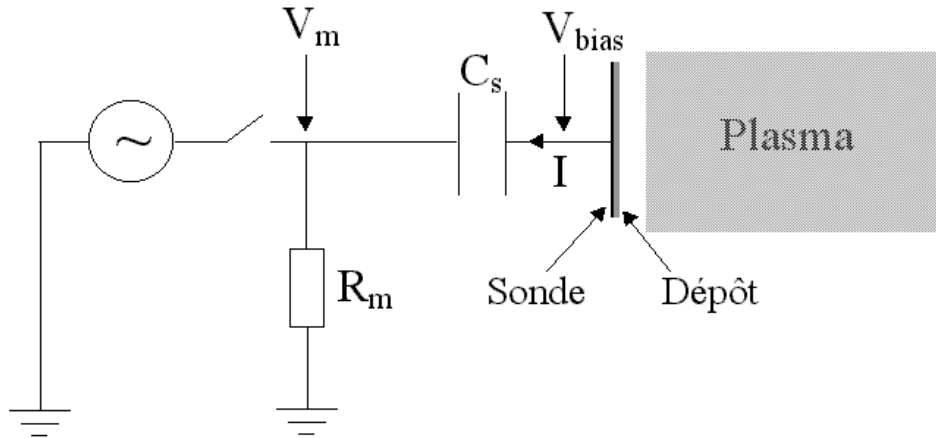


Fig. III.3 : Schéma électrique de la sonde RF.

En appliquant une tension radio-fréquence aux bornes de la capacité  $C_s$ , la sonde devient polarisée négativement par autopolarisation (cf. chapitre I). La partie continue de la tension  $V_{\text{bias}}$  est déterminée par l'amplitude du signal radio-fréquence appliqué. Lorsque le signal radio-fréquence est coupé, la surface de la sonde en contact avec le plasma est initialement chargée négativement. Les électrons qui pouvaient atteindre la sonde une fois par cycle RF lorsque le signal RF est appliqué à la sonde, doivent maintenant franchir le potentiel  $eV_{\text{bias}}$  pour atteindre la sonde. Par contre, pour les ions, il n'y a pas de changement puisqu'avec la tension RF, ils ne voyaient qu'un potentiel moyen, i.e. la partie continue de l'autopolarisation. Après extinction de la RF, le flux d'ions est déterminé par le flux de Bohm. La capacité se décharge suivant l'équation III.4 :

$$\frac{dV_{\text{bias}}}{dt} = \frac{eS_{\text{sonde}}}{C_s} (\Gamma_i - \Gamma_e(V_{\text{bias}})) \quad \text{Eq. III.4}$$

avec  $C_s$  la capacité de la sonde,  $V_{\text{bias}}$  le potentiel d'autopolarisation et  $I$  le courant net arrivant sur la sonde

$$I = eS_{\text{sonde}}[\Gamma_i - \Gamma_e(V_{\text{bias}})] \quad \text{Eq. III.5}$$

avec  $S_{\text{sonde}}$  l'aire de la sonde,  $\Gamma_i$  et  $\Gamma_e$  le flux d'ions et d'électrons arrivant sur la sonde.

Si la sonde est polarisée suffisamment négativement pour qu'aucun électron ne puisse passer la barrière  $eV_{\text{bias}}$  – typiquement quelques dizaines d'eV pour un plasma avec une température électronique de 3 eV - le flux d'électron  $\Gamma_e(\text{bias})=0$ , alors le potentiel de la sonde varie linéairement puisque seul le courant ionique de saturation (constant) intervient.

Le flux ionique est très facilement déterminé par le taux de décharge de la capacité. Concrètement, la mesure du courant s'effectue en déchargeant la capacité dans une résistance de mesure  $R_m$ . Alors  $I = V_m/R_m$ .



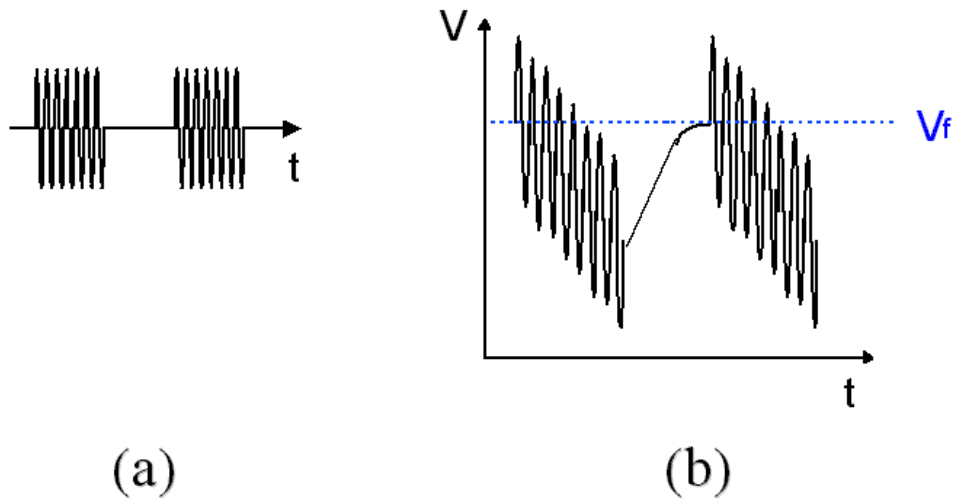


Fig. III.4 : (a) signal RF appliqué à la sonde ; (b) : polarisation et décharge de la sonde en fonction du temps

La figure III.4 montre la polarisation de la sonde lors du cycle RF, puis, la décharge linéaire de celle-ci au moment où le signal radio-fréquence est coupé. Le temps minimal pour faire une acquisition est de l'ordre de 2  $\mu$ s.

Lorsque le potentiel diminue vers la fin de la décharge, des électrons commencent à passer la barrière de potentiel ( $\Gamma_e \neq 0$ ) et la variation de  $V_{\text{bias}}(t)$  n'est plus linéaire. A la fin de la décharge,  $\Gamma_i = \Gamma_e$  et la sonde se trouve au potentiel flottant  $V_f$ . Ainsi, il faut un montage électronique suffisamment rapide pour pouvoir effectuer une mesure du courant ionique juste après le début de la décharge (notre montage électronique se déclenche après 2  $\mu$ s).

### I.3. Influence des dépôts isolants sur la sonde

Lorsqu'une couche isolante se dépose sur la sonde, celle-ci agit comme une capacité qui est en série avec la capacité de la sonde [Booth00] comme le montre la figure III.5.

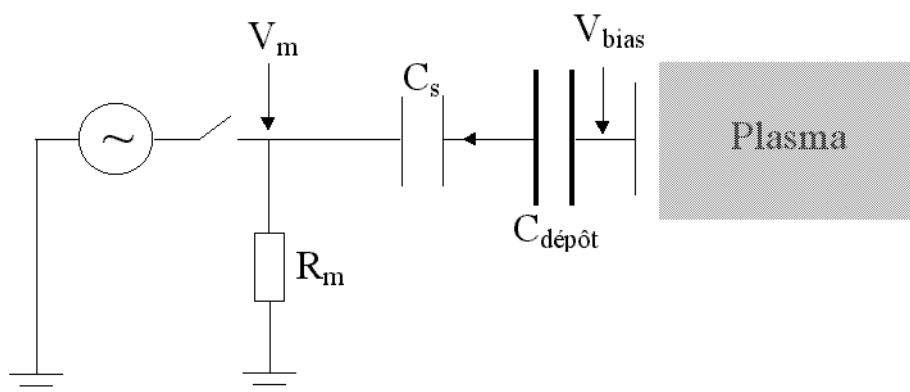


Fig. III.5 : Influence du dépôt sur le circuit électrique de la sonde.

La capacité équivalente est alors

$$\frac{1}{C_e} = \frac{C_s + C_{\text{dépôt}}}{C_s C_{\text{dépôt}}} \quad \text{Eq. III.6}$$

Le courant ionique n'est pas affecté par ce changement de capacité mais la tension d'autopolarisation diminue au fur et à mesure que le dépôt augmente.

$$V_m = V_{\text{bias}} \frac{C_s + C_{\text{dépôt}}}{C_{\text{dépôt}}} \quad \text{Eq. III.7}$$

La capacité effective est déchargée plus rapidement et la période de courant constant est diminuée. La valeur du courant ionique est faussée si la mesure n'est pas assez rapide.

L'autopolarisation peut être générée au niveau de la sonde seulement si la gaine rectifie la tension RF appliquée à la sonde. Cette rectification n'est possible que si une partie non négligeable de la tension RF appliquée à la sonde se développe à travers la gaine, i.e. si  $C_{\text{gaine}} < C_e$ .

Etant donné que la capacité  $C_s$  de la sonde est généralement de l'ordre de 10 nF (très supérieure à la valeur de  $C_{\text{dépôt}}$ , si l'épaisseur dépasse 1  $\mu\text{m}$ ), le système fonctionne à condition que  $C_{\text{gaine}} \ll C_{\text{dépôt}}$ .

Or la capacité de la gaine vaut  $C_{\text{gaine}} = \epsilon_0 S_{\text{sonde}}/g$  où  $S_s$  est la surface de la gaine et  $g$  son épaisseur ; la capacité du dépôt est  $C_{\text{dépôt}} = \epsilon_0 \epsilon_r S_{\text{sonde}}/l$  où  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique du film et  $l$  son épaisseur. L'épaisseur du dépôt doit donc vérifier la condition :  $l \ll \epsilon_r g$ . En faisant l'hypothèse que l'épaisseur de la gaine autour de la sonde est donnée par la loi de Child, on obtient

$$l \ll \epsilon_r \sqrt{\frac{2\epsilon_0}{9en_e}} \frac{(2V)^{3/4}}{T_e^{1/4}} \quad \text{Eq. III.8}$$

Dans un réacteur haute densité où  $n_e$  est de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_e$  de 3 eV, pour une valeur de constante diélectrique  $\epsilon_r$  de 2,2 (Téflon) et une tension d'autopolarisation de la sonde de 40 V, on trouve qu'il est possible de polariser la sonde avec des dépôts inférieurs à 500  $\mu\text{m}$  ce qui représente une couche importante.

L'autre limite peut venir du temps minimum nécessaire pour la mesure du courant. Celui-ci est déterminé par la rapidité de l'électronique. Ce temps doit être plus petit que le temps  $t_{\text{bias}}$  pris pour la polarisation pour chuter d'un potentiel  $\Delta V$ . En prenant, l'équation III.4 et en remplaçant l'expression de la capacité par  $C_{\text{dépôt}} = \epsilon_0 \epsilon_r S_{\text{sonde}}/l$  et le flux ionique par  $\Gamma_i = 0,6n_e \sqrt{eT_e / m_i}$ , alors le temps de mesure doit vérifier :

$$t_{\text{bias}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \Delta V}{0,61 n_e \sqrt{\frac{e T_e}{m_i}}} > t_{\text{mesure}} \quad \text{Eq. III.9}$$

Dans un réacteur haute densité pour un plasma de CF<sub>4</sub>, en prenant une densité de 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup> avec une température électronique de 3 eV, un ΔV=10 V en admettant un dépôt de Téflon ε<sub>r</sub>=2,2, le temps de mesure étant de 2 μs, nous trouvons que la sonde fonctionne avec un dépôt inférieur à 3,5 μm. La limite de cette mesure est clairement définie par l'électronique.

Cette sonde peut donc aussi être utilisée pour mesurer l'épaisseur des dépôts [BOOTH00]. En mesurant la différence entre la tension bias et le potentiel flottant lorsque la sonde est propre (ΔV<sub>propre</sub>) et lorsque la sonde est recouverte d'un dépôt (ΔV<sub>bias</sub>), nous obtenons facilement l'épaisseur du dépôt sur la sonde par

$$l = \left( \frac{\Delta V_{\text{propre}}}{\Delta V_{\text{dépôt}}} - 1 \right) \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S_{\text{sonde}}}{C_s} \quad \text{Eq. III.10}$$

Donc, nous pouvons estimer l'épaisseur du dépôt à condition de connaître ε<sub>r</sub> qui dépend de la nature du dépôt et de pouvoir comparer avec une autre mesure effectuée lorsque la sonde est propre.

## I.4. Montage de la sonde ionique

Les sondes utilisées lors de nos travaux, bien que semblables, se distinguent sur quelques caractéristiques propres à chacune.

### I.4.1. La sonde ionique sur le réacteur Electrotech

La sonde utilisée dans ces expériences est un dispositif commercial de Scientific Systems<sup>1</sup>. Elle a une surface de 0,6 cm<sup>2</sup> et peut mesurer des flux de 0,1 à 10 mA/cm<sup>2</sup>. Elle n'a pas d'anneau de garde car cela rend nécessaire de régler la capacité de l'anneau de garde par rapport à celle de la sonde pour avoir le même potentiel sur les deux surfaces.

---

<sup>1</sup> Scientific System Ltd., Unit 3, Howth Junction Business Park, Kilbarrack, Dublin 5, Ireland

#### I.4.2. La sonde ionique sur le réacteur Lam

La sonde ionique utilisée à STMicroelectronics est basée sur le modèle utilisé au laboratoire de spectrométrie avec une surface de  $1 \text{ cm}^2$ . D'autres modifications nécessaires ont été réalisées en vue d'une installation dans un milieu de production. Tout d'abord, l'anneau de garde a été supprimé pour les mêmes raisons que précédemment. Ensuite, pour éviter toute contamination métallique, la sonde a été anodisée sur une épaisseur de  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . Son électronique a été améliorée pour être plus stable (variation de 0,2% en 24h de test) et modifiée afin de déclencher la mesure du flux au bout de  $2 \text{ }\mu\text{s}$  et non  $10 \text{ }\mu\text{s}$  et éviter les problèmes liés à des dépôts trop importants, le réacteur n'étant ouvert qu'au bout de 10000 RFmin environ.

#### I.4.3. La sonde ionique sur le réacteur Hélicon

Il s'agit de la sonde première génération, i.e. un modèle créé et utilisé dans le laboratoire de spectrométrie physique par JP. Booth et al. [BRAITHWAITE96]. La sonde a une surface de  $1 \text{ cm}^2$  avec un anneau de garde polarisé également en RF. Elle est alimentée par une source RF à 10 MHz d'amplitude crête-crête de 100V. Elle peut mesurer des flux de 0,1 à 20 mA/cm<sup>2</sup>. Le temps de mesure après le début de la décharge est de  $10 \text{ }\mu\text{s}$ .

## II. Réacteur Electrotech

En utilisant le modèle global de Lee & Lieberman [LEE95], nous pouvons estimer la puissance absorbée par le plasma à partir du flux ionique que nous avons mesuré expérimentalement avec la sonde R.F. Nous allons voir que la polarisation a aussi son importance dans la détermination du courant ionique car elle modifie la chimie du plasma en produisant des produits de gravure. Cette sonde permet aussi de déterminer la densité électronique dans les différents réacteurs et de voir les dérives possibles des plasmas.

### II.1. Caractérisation de la source.

#### II.1.1. Effet de la puissance source.

Une partie non négligeable de la puissance créée par le générateur RF est consommée par le chauffage des conducteurs dans la boîte d'accord et l'antenne [GODYAK99].

Au niveau de la puissance envoyée à l'antenne inductive dite puissance source, nous avons mesuré la puissance délivrée par le générateur à l'aide d'un wattmètre situé entre le générateur et une charge de  $50 \text{ }\Omega$ . Une abaque a été ainsi établie montrant que les puissances délivrées

sont au moins 20% plus faibles que celles affichées par le wattmètre interne du générateur (les valeurs de puissance indiquées dans tout le manuscrit sont les puissances déterminées avec le wattmètre externe). Néanmoins, cela ne nous indique pas la puissance absorbée par le plasma  $P_{abs}$  ni la puissance dissipée dans la boîte d'accord  $P_{acc}$ . Cependant la puissance totale  $P_{tot}$  vaut  $P_{abs} + P_{acc}$  [GODYAK99]. Si nous pouvons estimer  $P_{acc}$ , nous pouvons donc estimer la puissance injectée dans le plasma.

D'après Lee & al. [LEE95] la puissance absorbée  $P_{abs}$  par le plasma est la somme de trois termes :

$$P_{abs} = P_{ev} + P_{iw} + P_{ew}$$

Ces trois termes sont : la perte d'énergie des électrons lors des collisions électron/neutre en volume  $P_{ev}$  ; la perte d'énergie cinétique des ions  $P_{iw}$  et des électrons  $P_{ew}$  percutant les murs.

La puissance  $P_{ev}$  provient de la perte d'énergie des électrons dans les réactions d'ionisation, d'excitation des neutres et de la dissociation des molécules. La puissance  $P_{iw}$  et  $P_{ew}$  proviennent respectivement des ions et des électrons perdus sur les parois avec la vitesse de Bohm. Soit  $\epsilon_l$  la perte d'énergie par création d'une paire électron/ion lors d'une collision électron/neutre divisé par le taux d'ionisation ; cela représente l'énergie dissipée dans toutes les collisions lorsqu'un ion est formé. Sachant qu'au final tous les ions et les électrons sont perdus sur les surfaces, ce terme de perte en volume peut s'exprimer en fonction de la surface  $S$  du réacteur et de la vitesse de Bohm soit  $\epsilon_l e S v_{Bohm} 0.6 n_e$ . Les termes  $P_{iw}$  et  $P_{ew}$  s'expriment aussi en fonction de la surface du réacteur.

Alors la puissance absorbée par le plasma s'écrit :

$$P_{abs} = (\epsilon_l + \epsilon_{iw} + \epsilon_{ew}) e S v_{Bohm} 0.6 n_e \quad \text{Eq. III.11}$$

avec  $\epsilon_l$  la perte d'énergie par création d'une paire électron/ion lors d'une collision électron/neutre divisée par le taux d'ionisation;  $\epsilon_{iw}$  l'énergie cinétique perdue par un ion sur la surface ;  $\epsilon_{ew}$  l'énergie cinétique perdue par un électron sur la surface ;  $S$  la surface du réacteur et  $v_{Bohm} = \sqrt{eT_e / m}$  la vitesse de Bohm.

Pour un plasma de chlore, à 30 mTorr, Lee et Liebermann [LEE95] donnent une valeur de  $\epsilon_l$  égale à 30 eV, de  $\epsilon_{iw}$  égale à 15 eV et de  $\epsilon_{ew}$  de 4 eV environ pour une température électronique de 1,9 eV, la vitesse de Bohm est d'environ 2300 cm/s. Sachant qu'à 800W nous avons mesuré le flux ionique à  $0,31 \text{ mA.cm}^{-2}$ , la densité électronique au centre vaut environ  $1,4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  ; la surface du réacteur Electrotech vaut  $4300 \text{ cm}^2$ . La puissance absorbée est alors de 636W soit 20% de moins par rapport aux 800 W affichés par le générateur. Ceci

indique que peu de puissance (~20%) est dissipée dans la boîte d'accord. L'énergie du générateur source sert en majeure partie à entretenir le plasma.

### II.1.2. Courant ionique selon la Chimie du plasma.

L'augmentation de la puissance injectée dans le plasma par l'antenne induit une augmentation de la densité électronique et donc du courant ionique.

En traçant le flux ionique mesuré avec la sonde R.F. vers les parois en fonction de la puissance source pour un plasma d'argon, nous observons une variation linéaire entre la puissance source et le flux ionique  $\Gamma_{ion}$  comme le montre la figure III.6.

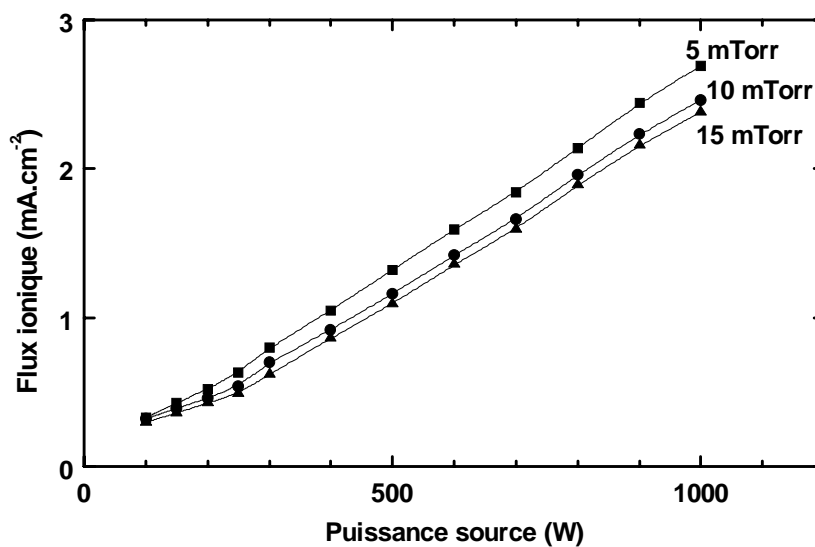


Fig. III.6 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma d'argon à 5 (■), 10 (●) et 15 (▲) mTorr.

Cela signifie que le rendement de flux ionique  $\Gamma_{ion}$  par rapport à la puissance source est constant et que la puissance injectée dans le plasma est proportionnelle à la puissance du générateur.

Dans un plasma d'argon, lorsque la pression augmente, le flux ionique ne diminue que légèrement. A plus haute pression, le plasma est plus confiné et la densité des ions proches des parois, loin de la bobine, est plus faible. De plus, lorsque la pression augmente, les électrons subissent de plus en plus de collisions qui ne produisent pas nécessairement l'ionisation des espèces présentes, ce qui implique que  $\epsilon_1$  augmente [LEE95], et par conséquent le flux d'ion diminue à  $P_{abs}$  constante.

Sur la figure III.7 est représenté le courant ionique mesuré d'un plasma de chlore en fonction de la puissance pour des pressions allant de 5 à 60 mTorr.

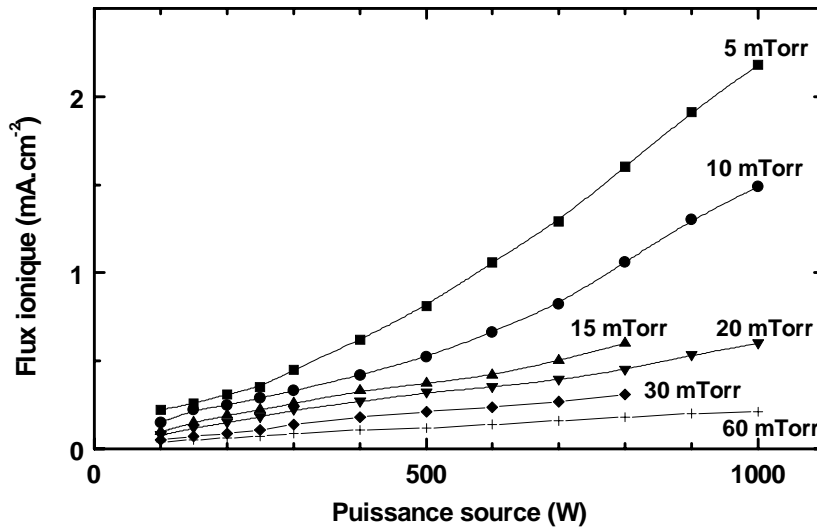


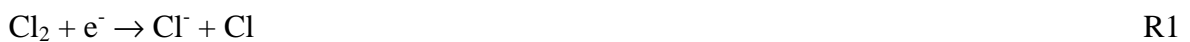
Fig. III.7 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma de  $\text{Cl}_2$  de 5 à 60 mTorr.

Dans un plasma de chlore, le courant ionique augmente aussi avec la puissance. A 5 mTorr, les valeurs du flux ionique sont assez semblables à celles obtenues dans le cas de l'argon. Cependant, une baisse importante du flux ionique en fonction de la pression apparaît. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette diminution du flux ionique dans le plasma de  $\text{Cl}_2$ .

Tout d'abord, comme l'indiquent Lee et Lieberman [LEE95], lorsque la pression augmente, la température électronique diminue et  $\epsilon_1$  devient plus grand. Ce phénomène est plus important pour les molécules où les processus de perte d'énergie des électrons en volume sont plus nombreux que pour les atomes (e.g. dissociation). La perte par collision en volume  $\epsilon_1$  devient le terme prédominant dans l'équation III.1.

Ainsi à 15 mTorr,  $\epsilon_1$  vaut 29 eV pour l'argon et 30 eV pour le chlore. Par contre à 100 mTorr, alors que les pertes en volume n'ont pas beaucoup changé pour l'argon puisque  $\epsilon_1$  ne vaut que 30 eV,  $\epsilon_1$  pour le chlore vaut 45 eV. Le flux d'ions à partir de l'équation III.1 diminuerait pour une pression passant de 15 mTorr à 100 mTorr de chlore à puissance source constante.

Ensuite, à plus forte pression, le chlore devient électronégatif. Des ions négatifs sont créés par l'attachement dissociatif :



Il y a trois seuils pour l'attachement dissociatif, situés à 0 ; 2,5 et 5,7 eV avec des sections efficaces de l'ordre de  $3 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  [CHRISTOPHOROU99].

La présence d'ions négatifs dans le plasma entraîne une diminution de la vitesse de Bohm effective comme le montre l'expression obtenue par Braithwaite & Allen [BRAITHWAITE88] :

$$V_{\text{bohm}} = [k_B(n_+ + n_-)T_e / (n_+T_e + n_-T_+)]^{1/2} \quad \text{Eq. III.12}$$

avec l'indice e pour les électrons et l'indice - (moins) pour les ions négatifs. Les ions négatifs agissent comme un groupe d'électrons froids.

Ainsi, les valeurs du flux d'ions positifs sur les parois diminuent donc lorsque la concentration des ions négatifs augmente. La nature électronégative du plasma augmente très rapidement avec la pression pour deux raisons :

- La température électronique diminue et les électrons froids sont plus efficaces dans la réaction d'attachement dissociatif.
- Le taux de dissociation diminue (cf. chapitre IV), donc il y a plus de  $\text{Cl}_2$  pour subir la réaction R1 (un plasma de  $\text{Cl}_2$  complètement dissocié en Cl n'est pas électronégatif - c'est le cas à basse pression).

Finalement, le plasma devient inhomogène à haute pression. Le libre parcours moyen des électrons devient petit devant la taille du réacteur. Nous avons un cœur de plasma "chaud" électropositif près de l'antenne source (flux ionique élevé), et des régions plus froides et beaucoup plus électronégatives dans les régions éloignées. Nos mesures de flux ionique permettent néanmoins d'évaluer une densité électronique avec une sous-estimation à haute pression.

Pour un plasma de  $\text{CF}_4$ , le courant ionique augmente avec la puissance de manière relativement linéaire. La figure III.8 montre aussi l'importante décroissance du flux en fonction de la pression



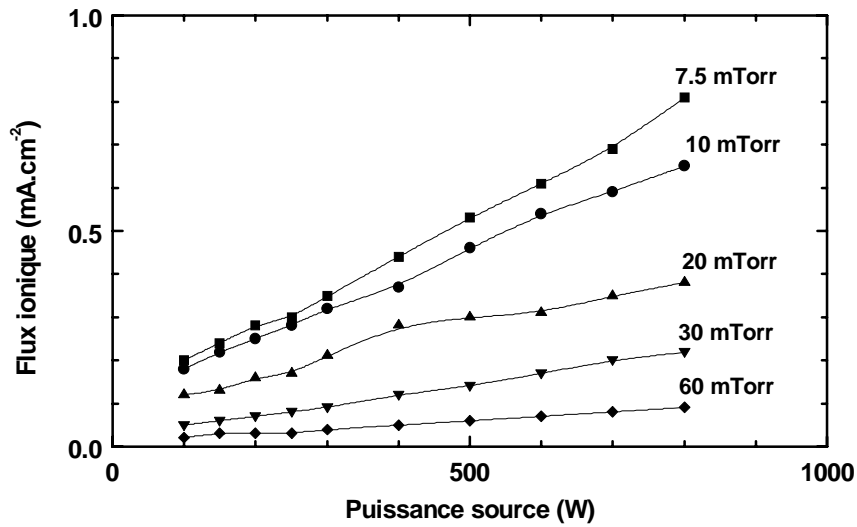


Fig. III.8 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma de  $CF_4$  de 5 à 60 mTorr.

Tout comme le chlore, le  $CF_4$  est un plasma électronégatif. Le flux ionique diminue pour les mêmes raisons que le chlore.

## II.2. Polarisation du porte-substrat.

Le générateur de la puissance bias peut délivrer une puissance nominale de 600W. Dans le plasma, le courant est mesuré par la sonde ionique. La tension continue du porte-substrat par rapport à la masse (châssis du réacteur) est mesurée à l'aide d'un voltmètre. Voyons tout d'abord si une variation de la polarisation modifie le courant ionique sur les parois.

### II.2.1. Influence du bias sur le courant ionique.

La figure III.9 montre l'influence de la puissance RF appliquée au porte-substrat sur le flux ionique pour un plasma de  $Cl_2$  de 20 mTorr pour différentes valeurs de bias.

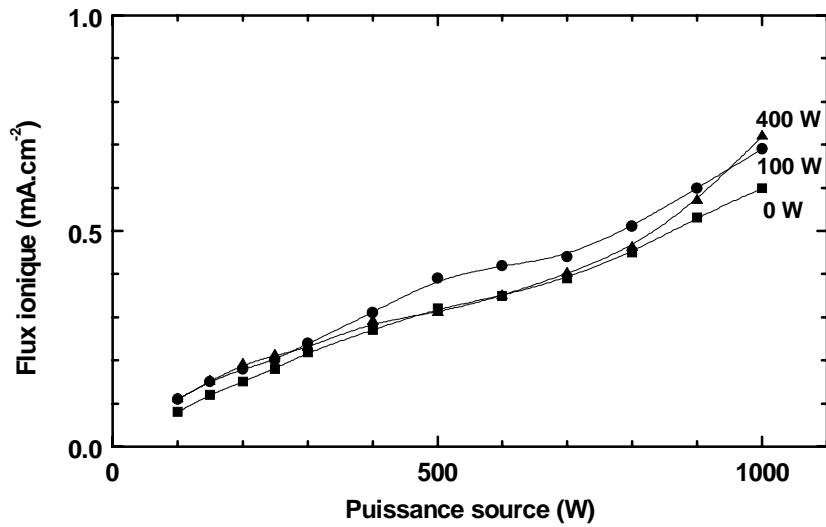


Fig. III.9 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma de Cl<sub>2</sub> de 20 mTorr avec une polarisation de 0 (■), 100 (●) et 400 (▲) W.

Malgré l'éloignement de la sonde qui se trouve à l'opposé de la plaquette, une légère augmentation du flux avec le bias apparaît. Cela doit provenir de la modification de la chimie du plasma par les produits de gravure provenant de la plaquette de silicium.

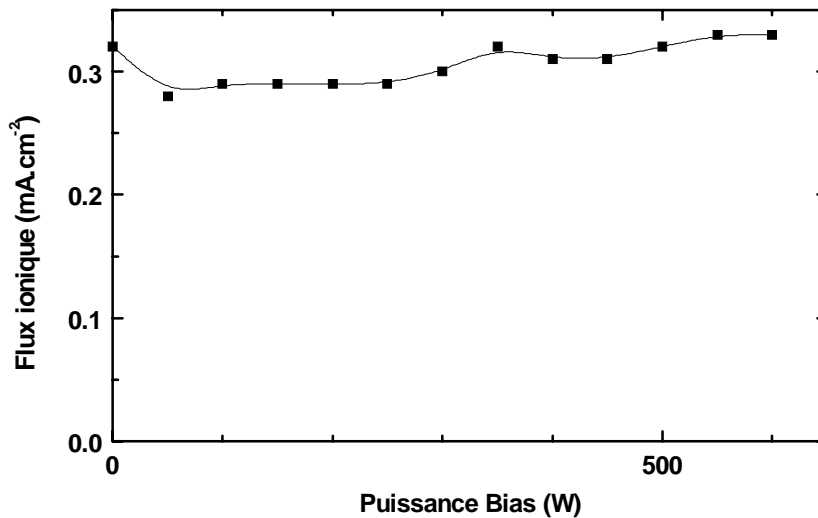


Fig. III.10 : Flux ionique en fonction de la polarisation pour un plasma de Cl<sub>2</sub> à 20 mTorr et une puissance source de 500W.

Sur la figure III.10, l'augmentation du flux ionique en fonction de la polarisation à puissance source constante à 500W est visible mais peu importante pour un plasma de Cl<sub>2</sub> à 20 mTorr.

En supposant que la majorité de cette puissance sert principalement à accélérer les ions à travers la gaine vers le porte-substrat, la puissance injectée par cette électrode peut être calculée. La polarisation est très grande devant le potentiel plasma. Alors la puissance bias effectivement injectée dans le plasma vaut

$$P_{\text{bias}} = \Gamma_{\text{ion}} S_{\text{substrat}} V_{\text{bias}} \quad \text{Eq. III.13}$$

avec  $\Gamma_{\text{ion}}$  le flux ionique,  $S_{\text{substrat}}$  la surface de l'électrode égale à la surface de la plaquette ( $\varnothing = 200 \text{ mm}$ ) et  $V_{\text{bias}}$  la différence de potentiel entre le porte-substrat et le potentiel plasma avec  $V_p$  proche de zéro.

La tension d'autopolarisation (tension Bias) mesurée par un voltmètre en fonction de la puissance bias est représentée en figure III.11.

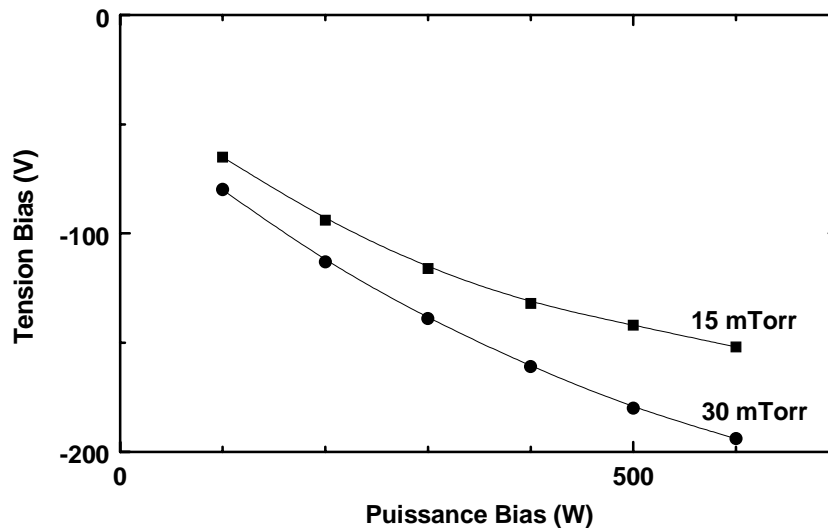


Fig. III.11 : Tension Bias en fonction de la puissance bias pour un plasma de  $\text{Cl}_2$  à 15 (■) et 30 (●) mTorr et 800 W de puissance source.

Le courant ionique est relativement indépendant de  $P_{\text{bias}}$  comme le montre la figure III.12. Il subit une légère hausse lorsque  $P_{\text{bias}}$  augmente. Le courant ionique est mesuré en haut du réacteur (cf. figure I.1) à l'emplacement de la sonde et non sur le substrat : les mesures peuvent être faussées par des inhomogénéités de flux, qui se produisent de plus en plus à forte pression. Il est à noter à ce propos, que les valeurs de la figure III.12 sont sensiblement différentes des valeurs des figures III.7 et III.10. En effet, lors des premières expériences, la sonde était légèrement en retrait par rapport aux parois du réacteur. Ayant remarqué ce point, nous avons replacé la sonde de telle manière qu'elle affleure les parois. Le flux ionique est donc plus important pour les figures III.12 et suivantes (figures associées aux mesures avec polarisation) et correspondent véritablement aux flux arrivant sur les parois. Les premières

mesures sont sous-estimées car le plasma devait difficilement pénétrer dans la cavité où se trouvait la sonde. Cette variation de flux ionique en fonction de la position de la sonde est importante pour les plasmas électronégatifs. Néanmoins, nos raisonnements ne sont pas affectés et seule une incertitude sur les valeurs du flux ionique est ajoutée. Ainsi si le flux sur la plaque de silicium est différent du flux sur la sonde qui se trouve au niveau des parois, les figures du modèle de gravure du silicium par le chlore du chapitre IV seront simplement décalées selon l'axe des abscisses.

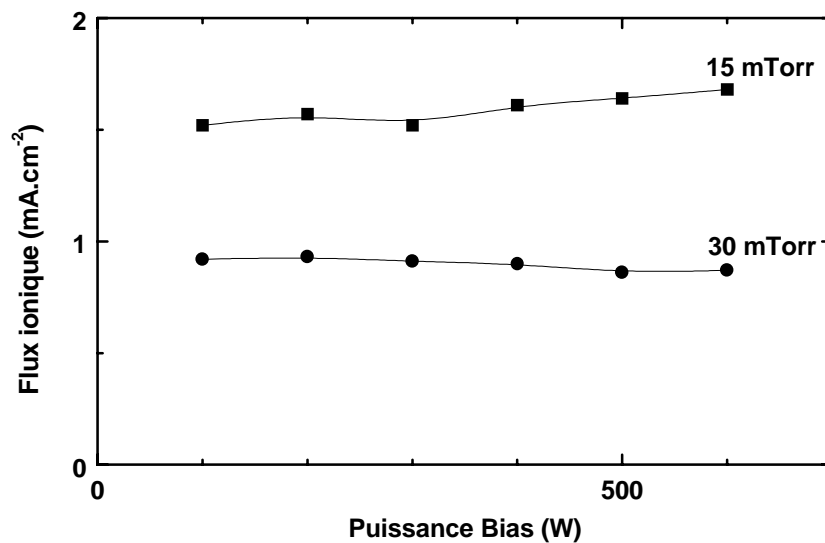


Fig. III.12 : Courant ionique en fonction de la puissance bias pour un plasma de  $Cl_2$  à 15 (■) et 30 (●) mTorr et 800 W de puissance source.

A partir de l'équation III.3 et des figures III.11 et III.12, la puissance injectée dans le plasma peut être déduite connaissant la surface du substrat (plaquette de diamètre 200 mm). Sur la figure III.13 sont reportées les valeurs calculées de la puissance bias en fonction de la puissance affichée sur le générateur.

La puissance dissipée est faible et le rendement ne dépasse pas les 30% comme le montre la figure III.14. Ce mauvais rendement peut être dû à la mauvaise conception du porte-substrat. En effet, celui-ci avait été conçu pour des expériences cryogéniques (qui n'ont jamais eu lieu), et a une très grande capacité parasite vers la masse.

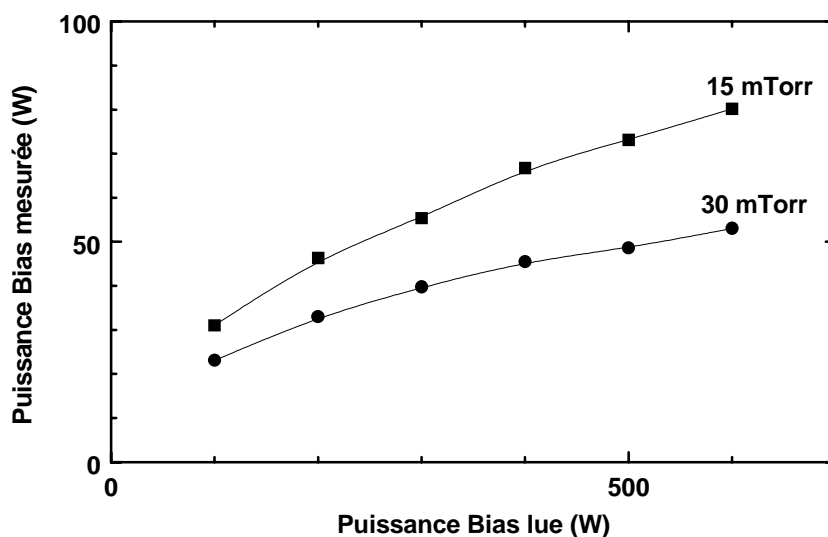


Fig.III.13 : Puissance Bias mesurée en fonction de la puissance bias lue pour un plasma de  $Cl_2$  à 15 (■) et 30 (●) mTorr et 800 W de puissance source.

En conséquence, de très forts courants RF circulent dans la boîte d'accord, et ainsi beaucoup de puissance y est dissipée dans l'impédance de celle-ci ( $ZI^2$ ). A plus forte puissance, il y a donc plus de dissipation

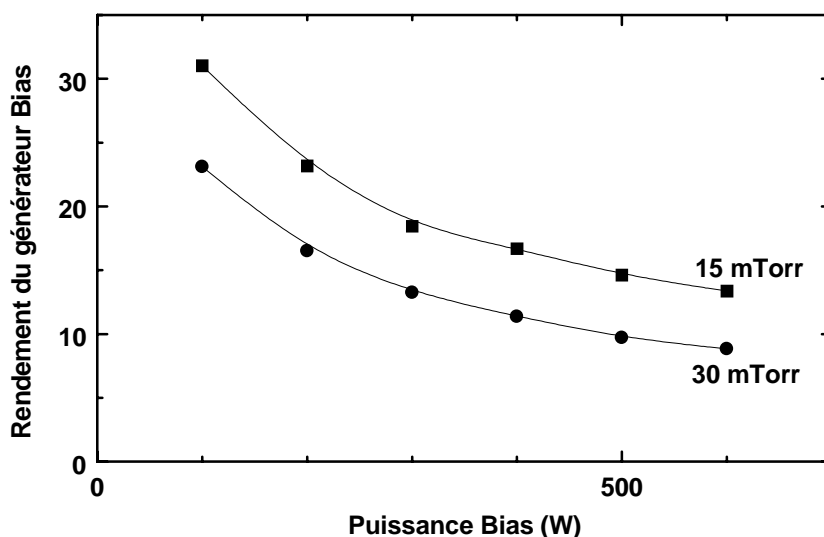


Fig.III.14 : Rendement du générateur de puissance Bias en fonction de la puissance bias lue pour un plasma de  $Cl_2$  à 15 (■) et 30 (●) mTorr et 800 W de puissance source.

Plus de 70% de la puissance générée est dissipée dans la boîte d'accord et n'est pas utilisée pour polariser la plaquette. Cependant ces pertes sont reproductibles.

### **III. Flux ionique dans le réacteur LAM 9408**

La sonde ionique a également été installée sur un réacteur haute densité qui sert à la production : un réacteur Lam 9408 situé dans l'usine de STMicroelectronics. L'installation d'une sonde dans un réacteur de production nous permet, non seulement de mesurer le flux ionique dans un autre réacteur haute densité, mais aussi, de faire une étude statistique du flux ionique pendant le traitement de vraies plaquettes de produits.

Montée dans le cadre du projet européen Plasmon (Assessment of Advanced PLASma Diagnostic Tools for In-Situ Process Control and MONitoring), la sonde a été légèrement modifiée par rapport au modèle utilisé dans le réacteur Electrotech. Entourée d'un cylindre en céramique, elle n'a pas d'anneau de garde et la partie métallique est anodisée sur une profondeur de 10  $\mu\text{m}$ .

Le bâti est dans une salle blanche de classe 1 (moins d'une particule par pied cube). La procédure de manipulation des plaques est draconienne pour éviter toute contamination susceptible d'engendrer des défauts sur les puces. L'intrusion d'une sonde dans un réacteur est soumise à certaines conditions. Non seulement cette sonde doit pouvoir supporter les dépôts du fait de la chimie polymérisante mais aussi il faut éviter le contact métallique avec le plasma qui générerait des particules par pulvérisation et donc de la pollution. C'est pourquoi la tête de sonde a été anodisée.

#### **III.1. Chimie et gravure dans le réacteur LAM.**

##### **III.1.1. Mesures du flux ionique selon la chimie.**

Le chlore et le HBr sont les gaz généralement utilisés pour la gravure du silicium. Sur la figure III.15 est représenté le flux ionique dans un plasma de chlore à 15 mTorr et à 25 mTorr en fonction de la puissance source.

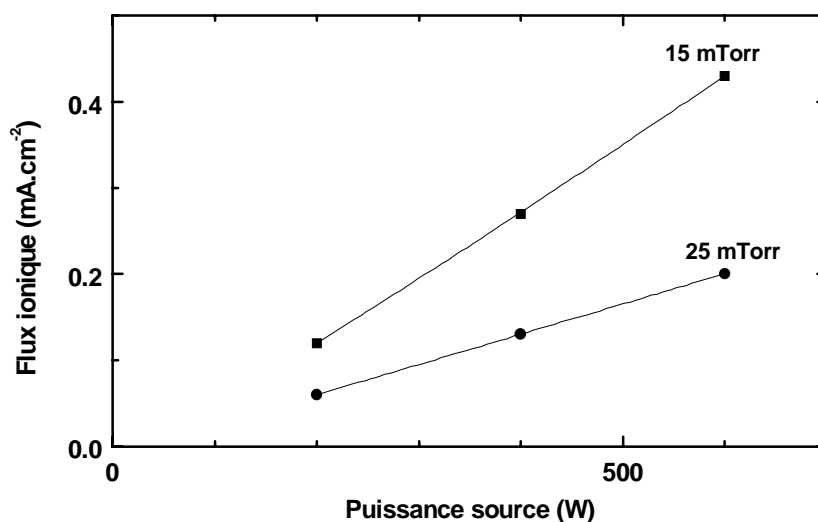


Fig. III.15 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma de  $Cl_2$  à 15 (■) et 25 (●) mTorr.

Comme nous pouvons le constater, le courant augmente linéairement avec la puissance source. Le flux ionique diminue lorsque la pression augmente, comme pour le réacteur Electrotech. L'attachement électronique est donc important, surtout au niveau des parois. La concentration d'ions négatifs n'est plus négligeable et modifie la vitesse de Bohm selon l'équation III.2. Lorsque la pression augmente, la concentration des ions négatifs augmente et le flux d'ions sur les parois diminue.

Pour le HBr, représenté en figure III.16, les tendances sont identiques : variations linéaires avec la puissance ainsi qu'une baisse avec la pression. Cependant, nous pouvons remarquer que le flux ionique est plus élevé pour le HBr que pour le  $Cl_2$ , car le HBr est moins électronégatif que le  $Cl_2$ . Le courant ionique est plus important pour le HBr que pour le  $Cl_2$  d'environ 20%.

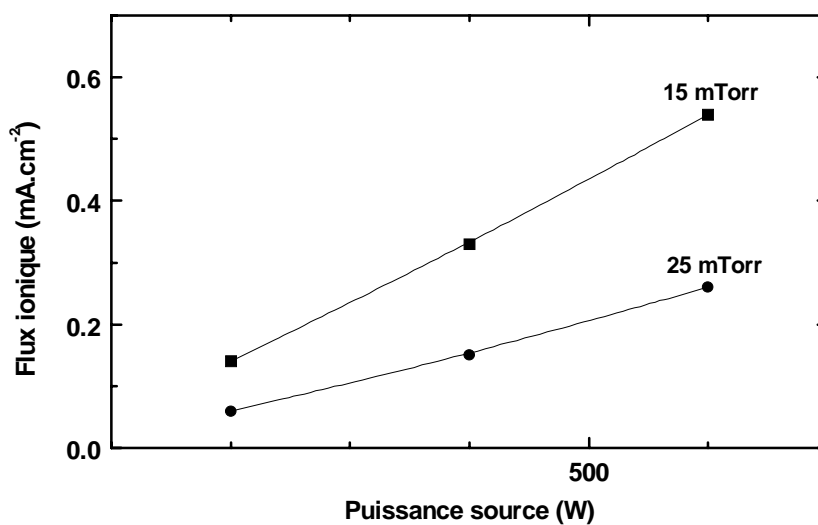


Fig. III.16 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma de HBr à 15 (■) et 25 (●) mTorr.

### III.1.2. Influence du bias sur le courant ionique.

La sonde est nettement plus proche de la plaque de silicium que dans le réacteur Electrotech, l'influence du bias est alors plus perceptible à forte puissance et correspond à un effet de la gravure sur la chimie du plasma (e.g. par la consommation de  $\text{Cl}^+$  ou par la création d'ion  $\text{Si}^+$ ). La figure III.17 compare le flux ionique à 25 mTorr dans un plasma de  $\text{Cl}_2$  pour 0 W et 50 W de polarisation.



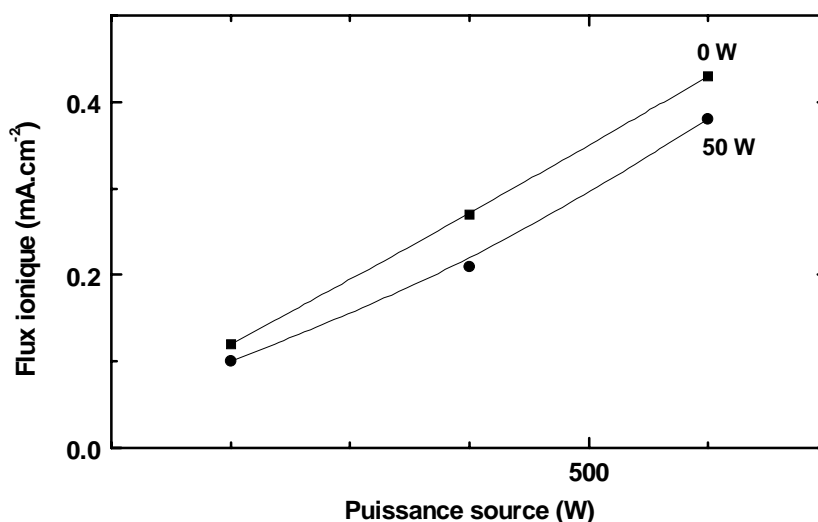


Fig. III.17 : Flux ionique en fonction de la puissance source pour un plasma de  $Cl_2$  avec 0 (■) et 50 (●) W de polarisation.

L'application de 50 W de polarisation sur une plaquette de silicium baisse le flux ionique dans un plasma de chlore pur de 16% à 600W mais seulement de 10% à 100W. L'effet du bias dans le réacteur Lam est l'inverse de celui observé dans le réacteur Electrotech. Ceci doit provenir de la position de la sonde qui se trouve à coté du porte-substrat dans le réacteur Lam tandis qu'elle se trouve à l'opposé de la chambre sur le réacteur Electrotech.

### III.2. Suivi statistique du flux ionique

Le réacteur Lam 9408 est un réacteur de production. Il y a donc beaucoup de lots gravés. Un suivi statistique s'impose. Celui-ci est compliqué par le fait que de nombreux produits sont gravés dans le même réacteur. Bien qu'il ne s'agisse que de gravure de silicium, les chimies employées sont constituées de plusieurs gaz et les conditions du plasma (flux de gaz, puissance source, bias...) sont différentes. La sonde a été mise en place sur le réacteur durant plus d'un an. Un suivi sur une période de 15 jours de production est tracé en figure III.18.

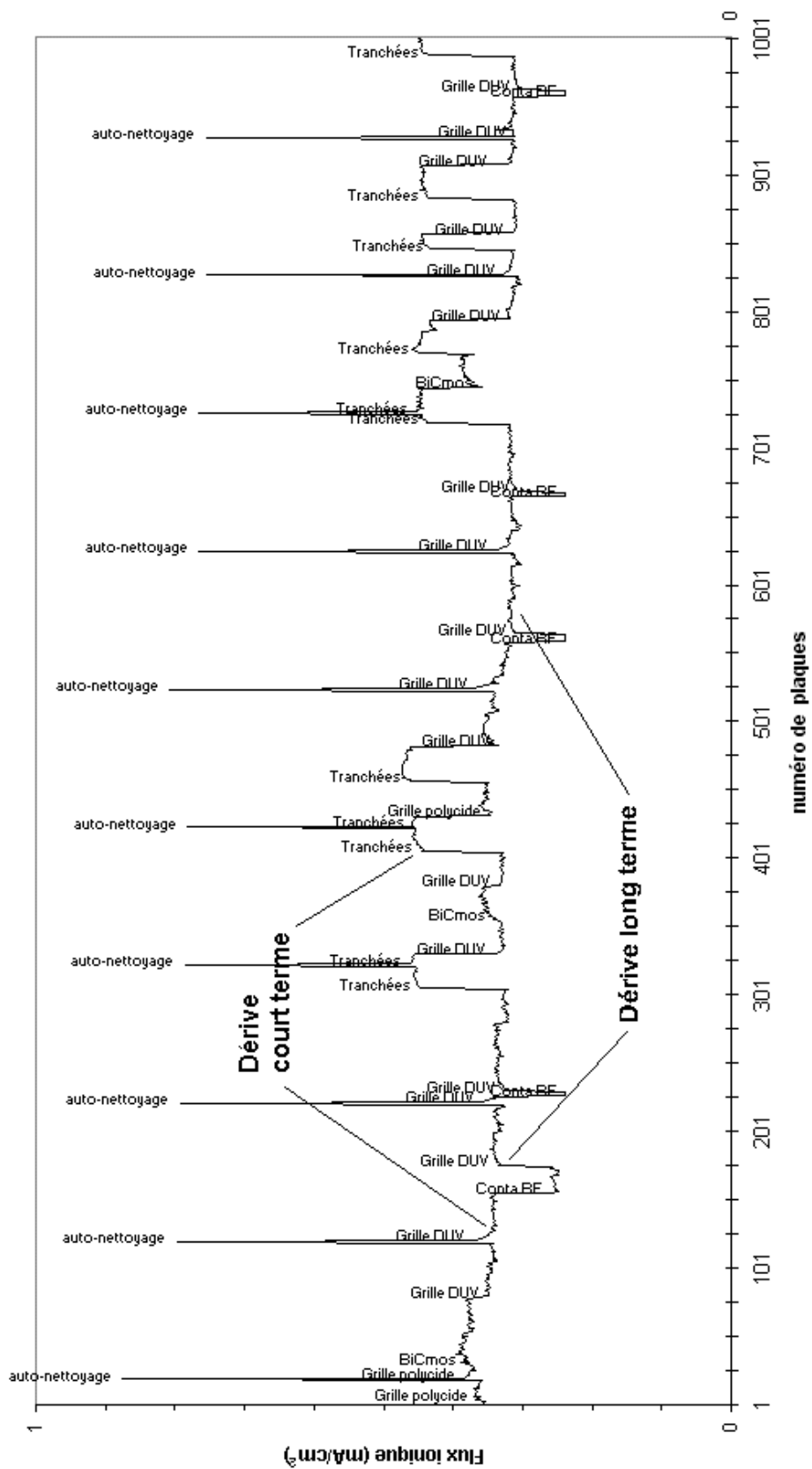


Fig. III.18 : Historique du flux ionique de la gravure principale des différents produits gravés dans le réacteur LAM 9408

La figure III.18 représente le flux ionique pour différentes recettes (seule la gravure principale est prise en compte) ainsi que les plasmas de nettoyage (auto-clean). En prenant la recette de gravure grille HC6 (0,35  $\mu\text{m}$  de largeur de grille), la plus fréquente, on s'aperçoit que les valeurs oscillent entre 0,3 et 0,35  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Ces variations font souvent suite à un plasma de nettoyage ou bien à une maintenance préventive.

En traçant uniquement le flux ionique pour toutes les étapes de la recette HC6, les effets de maintenances et des plasmas de nettoyage apparaissent aussitôt. Ainsi est représenté sur la figure III.19 le flux ionique de la gravure principale de la recette HC6.

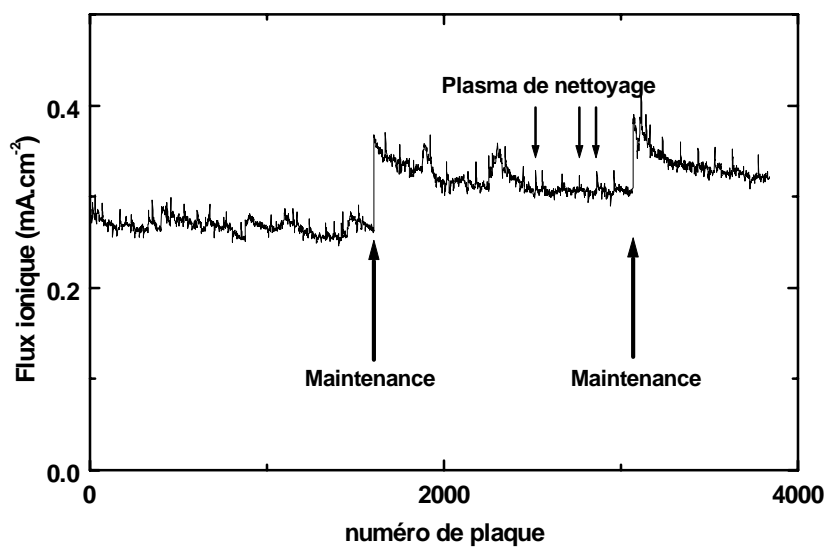


Fig. III.19 : Historique du flux ionique de la gravure principale pour la recette HC6.

La gravure principale HC6 se fait à 15 mTorr avec 600W de puissance RF source et 125W de puissance RF polarisation et un mélange de  $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{O}_2$  (80/120/2 sccm).

Des expériences de contrôle où la surface de la sonde n'était pas nettoyée lors de la maintenance ont confirmé que les variations de flux ionique sont bien dues aux variations dans le plasma et ne sont en aucun cas un effet dû à l'état de la surface de la sonde.

Les résultats pour la surgravure sont montrés en figure III.20. Pour la surgravure, la pression est à 30 mTorr, la puissance source à 450W et la polarisation à 70 W, le rapport de  $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{O}_2$  est de 0/65/1 sccm.

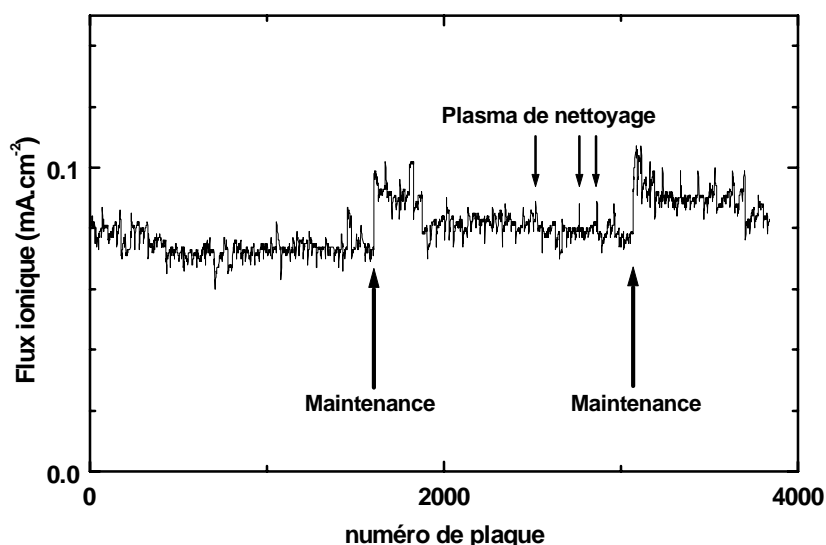


Fig. III.20 : Historique du flux ionique de la surgravure pour la recette HC6.

Comme on peut le constater pour la gravure principale en figure III.19 et pour la surgravure en figure III.20, les effets sont relativement importants. Après la maintenance, nous constatons une hausse de 28% pour la gravure principale (de 0,26 à 0,37 mA/cm<sup>2</sup>) et de 23% pour la surgravure (de 0,1 à 0,13 mA/cm<sup>2</sup>). Après un plasma de nettoyage, la hausse n'est que de 8% pour la gravure principale. Pour le cas de la surgravure, les effets ne sont pas toujours visibles.

Après une maintenance, il y a également une hausse du flux ionique pour l'étape de montée en puissance (Ramp Up - étape intermédiaire où la puissance n'est égale qu'à la moitié de la puissance utilisée pendant l'étape suivante afin de pouvoir amorcer le plasma rapidement et lors du changement d'étape avoir un accord instantané des capacités de la boîte d'accord). La cause de cette modification est le mauvais positionnement des pièces lors du nettoyage du réacteur et de son montage. Ainsi un décalage de l'ordre de millimètre du porte-substrat modifie la capacité du porte-substrat de 700 à 1400 pF et donc la puissance injectée dans le plasma [LAM96]. Le courant ionique est alors modifié.

### III.3. Corrélation entre les caractéristiques électriques du transistor et le flux ionique du plasma

Une étude a été faite par J-M Francou [FRANCOU99] sur les conséquences des variations du flux ionique sur les caractéristiques électriques de la grille d'un transistor.

Comme montré plus haut, l'influence de la maintenance sur le flux d'ions y est visible cependant aucune comparaison au niveau caractéristique électrique sur les lots précédant et suivant la maintenance n'a été faite. Par contre, la comparaison des caractéristiques électriques des circuits fabriqués avant et après les plasmas de nettoyage a été faite.

Des mesures ont été effectuées sur la tension de seuil  $V_{th}$  qui représente la tension minimale à appliquer sur la grille de transistor pour que celui-ci bascule, sur le CD électrique (contrôle dimensionnel) qui représente la largeur de la grille mesuré de manière électrique, et sur la résistance d'accès qui est la résistance entre la grille et le drain, constituée de la zone faiblement dopée.

Les tensions de seuil  $V_{th}$  avant et après nettoyage ne montrent pas de différences significatives.

Cependant le CD électrique et la résistance d'accès sont sensibles à ce plasma de nettoyage comme le montre le tableau III.1

*Tab III.1 : Variations de la résistance d'accès et de la dispersion du CD électrique avant et après un plasma de nettoyage.*

Paramètre	Avant nettoyage	Après nettoyage	Variations
$R_{accès} (\Omega)$	600	572,7	-5%
Ecart-type CD électrique ( $1\sigma$ )	0,011	0,015	36%

Le CD électrique est une caractéristique essentielle de la grille. La moyenne est la même pour les plaques passant avant ou après le plasma de nettoyage mais il y a une dispersion plus importante après, illustrée par l'écart-type  $\sigma = \sqrt{X^2 - \bar{X}^2}$ .

Cette augmentation de la dispersion du CD électrique peut s'expliquer par une inhomogénéité accrue dans le plasma après nettoyage. Les caractéristiques des surfaces du réacteur ont subi des modifications par le plasma de nettoyage. La réactivité des parois est différente lors du plasma de gravure (notamment le coefficient de recombinaison). Cela modifie la chimie du plasma et notamment l'électronégativité impliquant une variation de flux. L'inhomogénéité mène ainsi à une non-uniformité sur la plaquette de silicium.

L'autre paramètre modifié par le plasma de nettoyage est la résistance d'accès, constituée de la résistance de la zone faiblement dopée qui dépend principalement de la pente de la grille. Ces zones de faible implantation sont protégées par des espaceurs lors du dopage profond de la source et du drain. La figure III.21 montre l'influence de la forme de la grille sur la taille de ces zones faiblement dopées.

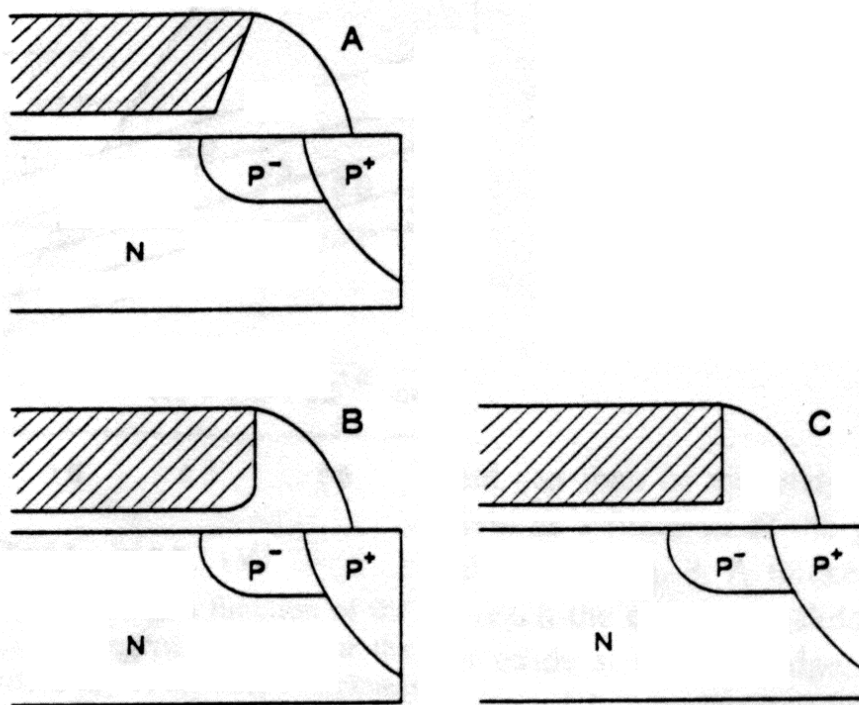


Fig. III.21 : Influence de la forme de la grille et des espaceurs sur les zones faiblement dopées [PAN94].

Si la grille a un profil rentrant, l'espaceur sera plus petit qu'avec une grille a profil vertical et la zone faiblement dopée sera plus petite. La taille et la forme de ces espaceurs qui dépendent du profil et de la pente de la grille, modifient la résistance d'accès. La variation de cette résistance est de 5% et vaut environ le double de l'écart type. Les plasmas de nettoyage influencent donc les procédés de gravure ce qui implique une modification du profil de la grille.

Ces deux paramètres peuvent modifier les caractéristiques de fonctionnement de la grille. Le CD électrique joue directement sur la tension de la grille. La figure III.22 représente l'évolution de la tension de seuil  $V_{th}$  en fonction de la longueur effective  $W$  qui est sensiblement égale à la largeur de la grille. Une largeur de grille plus courte dégrade le contrôle de la charge du canal par la grille (effets canaux courts), donc l'efficacité du couplage entre grille et canal, ce qui entraîne une chute de la tension de seuil et de la pente sous le seuil.

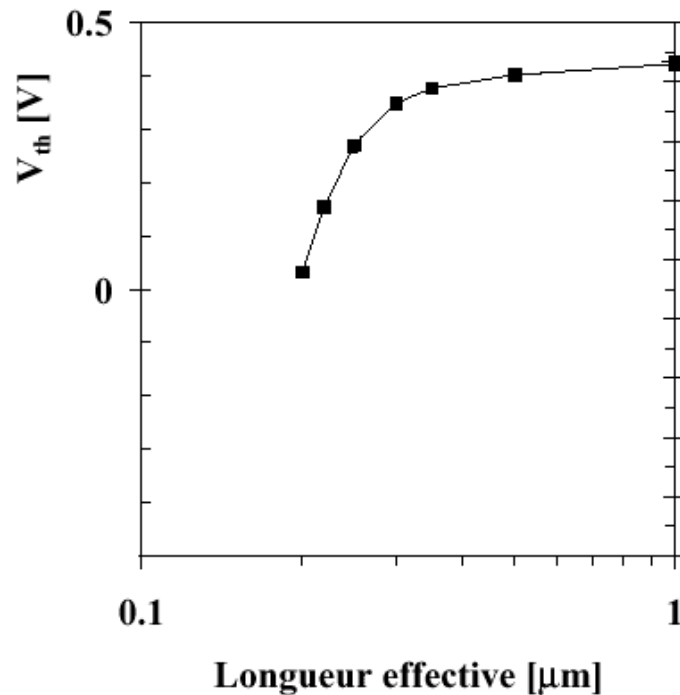


Fig. III.22 : Variation de la tension de seuil  $V_{th}$  en fonction de la longueur effective  $L$  du transistor [GWOZIECKI99].

Ce phénomène de chute de tension (appelé Roll-Off) se traduit par une augmentation du courant de fuite  $I_{off}$ . La dispersion des CD agit donc directement sur la valeur de  $V_{th}$  et les pertes par courant de fuite peuvent varier de plusieurs décades [GWOZIECKI99]. Comme nous pouvons le constater sur la figure III.22, la dégradation de la tension de seuil n'intervient que pour les petits motifs. Cela explique pourquoi nous avons des dispersions de CD électrique et pas de variation de tension de seuil  $V_{th}$ . Evidemment, pour les prochaines générations où les transistors sont de plus en plus petits, le contrôle du CD électrique devient primordial.

La résistance du transistor est définie par les résistances d'accès ainsi que la résistance du canal (qui dépend au premier ordre de la largeur de grille). Les résistances de transistors qui s'appliquent sur les terminaux du transistor (source et drain) viennent diminuer les tensions effectives  $V_{ds}$  (drain-source) et  $V_{gs}$  (grille-source). D'après l'équation du courant drain-source :

$$I_{ds} = M_0 \times H/W \times (V_{gs} - V_{th}) \times V_{ds} \quad \text{Eq. III.14}$$

où  $M_0$  est la mobilité des porteurs ;  $H$  et  $W$  sont respectivement la profondeur et la largeur du canal et  $V_{ds}$  la tension du drain.

La diminution de  $V_{gs}$  et  $V_{ds}$  induit une diminution du courant drain [GWOZIECKI99], [JOSSE00]. La figure III.23 montre cette diminution du courant drain lorsque la résistance d'accès augmente.

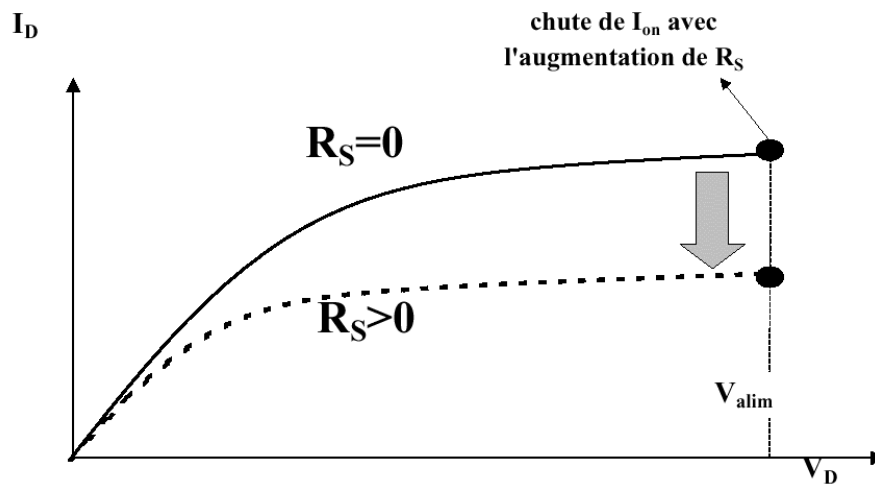


Fig. III.23 : Impact de la résistance d'accès sur le courant drain-source [GWOZIECKI99]

La résistance du transistor est constituée de la résistance des zones faiblement dopées et de la résistance du canal qui est faible devant les résistances de faibles implantations. Les variations des résistances d'accès vont donc modifier fortement la résistance du transistor. Celle-ci a donc intérêt à être la plus faible possible, mais surtout contrôlée car, si la résistance est trop faible pour le courant imposée sur la grille, le transistor peut être dégradé.

Les variations de courant ionique observées après nettoyage sont susceptibles d'avoir un fort impact sur le rendement des procédés. Ainsi l'évolution de la composition du plasma et du courant ionique pendant la gravure des premières plaquettes d'un lot va influencer de manière notable le procédé de gravure de ce lot.

Ces effets ont été confirmés par une série d'expériences dans un réacteur Hélicon équipé de mesure in-situ de la vitesse de gravure.

#### IV. Réacteur Lucas de type Hélicon

Nous avons installé la sonde ionique (modèle identique à celui utilisé pour le réacteur Electrotech) dans un réacteur hélicon qui est muni de nombreux diagnostics plasma et notamment d'un ellipsomètre permettant de mesurer in-situ et en temps réel les vitesses de gravure. Ainsi nous avons pu établir une relation entre le courant ionique et la vitesse de gravure du silicium comme le montre la figure III.24 ci dessous.



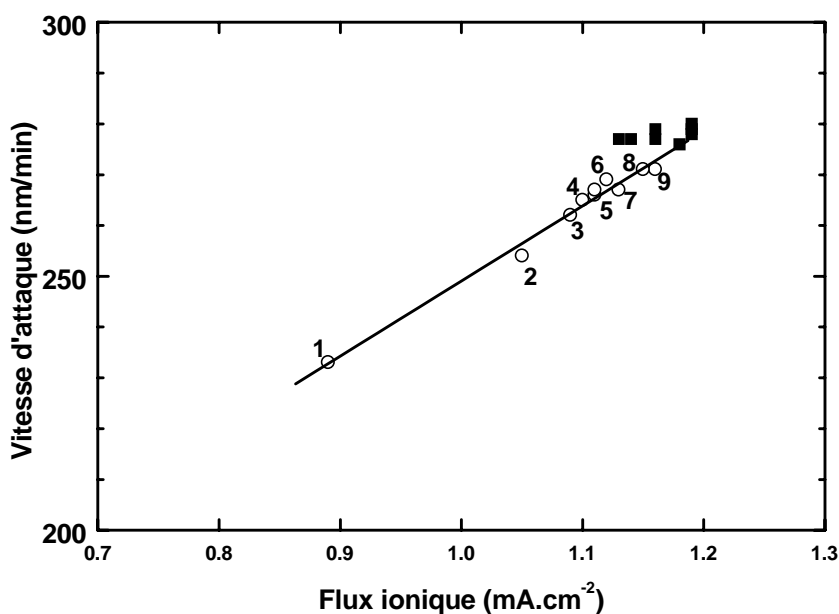


Fig. III.24 : Vitesse de gravure du silicium en fonction du courant ionique. (■) chimie à base de chlore et brome ; (○) : même chimie avec ajout d'argon.

Les plaques étaient constituées d'un empilement de 300 nm de silicium sur 12 nm d'oxyde de grille. Le masque lithographique était lui constitué de 700 nm de résine sur une couche de 114 nm d'anti-réfléctif qui avait été gravé préalablement sur une autre machine pour déboucher sur le polysilicium de la grille.

Les premières plaques (■) ont été gravées dans le réacteur Hélicon conditionné avec une chimie à base de chlore (80 sccm), de HBr (120 sccm) et 2 sccm d'oxygène avec une puissance source de 600W et une polarisation de 200W à 2 mTorr. La seconde série (○) est gravée avec la même chimie mais avec l'addition de 7 sccm d'argon. L'ajout d'un nouveau gaz dans le réacteur a modifié le plasma et sa réactivité avec les parois. Ainsi d'une vitesse de gravure et d'un courant ionique stables avec la première série, nous observons une vitesse de gravure plus faible après ce changement correspondant à un faible courant ionique. Puis la vitesse de gravure augmente au fur et à mesure ainsi que le courant ionique pour revenir à l'état stable de la première série. Cette expérience montre bien l'effet de dérive des paramètres plasmas et que ceux-ci sont sensibles à l'historique du réacteur.

## V. Discussion

Le courant ionique est un paramètre clef de la gravure. Sa variation reflète bien les dérives des procédés. Une modification de la chimie du plasma ou bien des propriétés des surfaces peut induire des changements de flux ionique et ainsi des dérives de procédés. La succession d'une procédure de nettoyage (maintenance ou plasma) et d'une gravure d'un lot provoque des dérives sur les résultats et les caractéristiques des transistors.

Il y a deux types de dérives : Celles dues aux maintenances qui n'interviennent qu'à long terme (plusieurs lots de vingt cinq plaquettes) sur les procédés de gravure, et celles dues aux plasmas de nettoyage qui interviennent à court terme et qui s'estompent après la gravure de quelques plaquettes.

Ces deux procédures correspondent à un changement des états de surface du réacteur - soit par nettoyage humide des parois, soit par une exposition à une chimie fluorée de longue durée. L'historique du réacteur est donc important. Un procédé de gravure basé sur une chimie constituée de chlore et de HBr réagira différemment selon que le procédé précédent avait une chimie identique ou bien de nettoyage (à base de fluor).

Néanmoins, les plasmas de nettoyage sont utilisés pour enlever une partie du dépôt des parois qui s'accumulent au fur et à mesure de la gravure. Cela permet de retarder les nettoyages complets nécessitant une ouverture de chambre. Néanmoins, en regardant les figures III.19 et III.20, nous constatons que le courant ionique varie plus (9%) après un plasma de nettoyage lorsque le réacteur a eu récemment une maintenance (peu de dépôt) qu'après un plasma de nettoyage lorsque le réacteur est très sale (5%) (nombre de  $RF_{min}$  élevé). Lorsque le réacteur vient de subir une maintenance, les surfaces en alumine ne sont pas encore totalement recouvertes du dépôt et les parois absorbent sans doute mieux le fluor du plasma de nettoyage que le dépôt. Les dérives sur les procédés sont alors plus importantes. La présence de ce dépôt sur les parois du réacteur semble induire une diminution des flux ioniques. Ainsi après un nettoyage, le flux augmente. Une façon d'expliquer cet effet est de postuler que la composition gazeuse du plasma est plus électronégative quand les parois sont revêtues de ce dépôt : Par exemple, la concentration de  $Cl_2$  moléculaire est peut être plus élevée à cause d'un coefficient de recombinaison  $\gamma$  plus élevé sur la couche de dépôt que sur  $Al_2O_3$  propre.

La mesure de flux ionique se fait en périphérie du réacteur, dans une région où les effets de l'attachement d'électrons sont accentués. Ainsi, on ne voit pas directement une corrélation

entre le flux ionique et le temps de détection de fin d'attaque (DFA) dans le réacteur Lam (Le flux d'ions au centre de la plaquette varie beaucoup moins que le flux d'ions sur les parois). Cependant, ces effets vont augmenter l'inhomogénéité du plasma (vitesse de gravure réduite sur les bords de la plaquette), ce qui va augmenter la dispersion du CD et c'est en effet ce que nous avons observé.

L'étude des concentrations des espèces réactives devrait permettre de mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans ces dérives. Le problème est que ces dérives ont des amplitudes variables et des durées relativement courtes (quelques plaques). Aussi pour voir l'influence du fluor dans les plasmas de chlore, il convient d'injecter une faible mais constante quantité de fluor pendant toutes les études et ainsi voir les modifications engendrées par rapport à un plasma de chlore pur. La mesure des concentrations des neutres va nous permettre de mieux comprendre les interactions plasma/surface et la chimie de la gravure du silicium par le chlore et de voir l'influence du fluor sur les procédés de gravure. L'absorption U.V. est très intéressante car elle permet d'obtenir la concentration absolue de certaines espèces réactives, quelles que soient les conditions, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

## Bibliographie du chapitre III

- [BOOTH00] J. Booth, N. Braithwaite, A. Goodyear & P. Barroy, Rev. Sc. Instr. **71**(7), p2722 (2000)
- [BRAITHWAITE88]. N. Braithwaite & J. Allen, J. Phys. D : Appl. Phys. **21**, p 1733 (1988)
- [BRAITHWAITE96] N Braithwaite, J. Booth & G. Cunge, Plasma Sources Sci. Technol., **5**, p677 (1996)
- [CHRISTOPHOROU99] L. Christophorou & J. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data, **28** (1) p131 (1999)
- [CUNGE96] G. Cunge, J. Booth & J. Derouard, Chem. Phys. Lett. **263**, p645 (1996)
- [FRANCOU99] J-M Francou, rapport interne in "Etude des variations de la densité plasma sur la recette de gravure 498 pour la technologie 0,35 µm au niveau gravure grille" (1999)
- [GODYAK99] V. Godyak, R. Piejak & B. Alexandrovich, J. Appl. Phys, **85**(2) p 703 (1999)
- [GWOZIECKI99] Gwoziecki, thèse "Etudes de nouveaux concepts d'architectures Drain-Sources pour les technologie sub-0,18 µm" CNET Grenoble (1999)
- [JOSSE00] Josse, thèse "Etude et développement de nouvelles architectures de transistors MOS pour les générations CMOS 0,13 - 0,10 µm", CNET Grenoble (2000)
- [LAM96] LAM, rapport interne in "TCP 9400 SE Installed Base" (1996)
- [LEE95] C .Lee & M. Lieberman, JVSTA **13**(2), p368 (1995)
- [LIEBERMAN94] M. Lieberman & A. Lichtenberg in Principles of plasma discharges and materials processing, Wiley-Interscience ; (1994)
- [PAN94] Y. Pan, V. Kowng & K. Ng IEEE Trans. Semicond. Manuf. **7** (4) p460 (1994)



**Chapitre IV :**  
**Absorption U.V.**



Dans ce chapitre nous allons, en premier lieu, présenter l'état de l'art sur les mesures de concentrations des espèces neutres et ionisées dans les plasmas à base de chlore avant d'exposer, dans une seconde partie, la théorie et le protocole expérimental que nous avons mis en place pour effectuer des mesures d'absorption U.V. sur le réacteur Electrotech. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus par absorption U.V. large bande sur la dissociation de  $\text{Cl}_2$ . Un modèle simple de cinétique de chlore nous permettra d'expliquer ces mesures et une comparaison avec des mesures obtenues par actinométrie sera faite.

Ensuite, nous nous intéresserons aux concentrations de produits de gravure chlorés du silicium ; en particulier aux concentrations de  $\text{SiCl}$  et  $\text{SiCl}_2$  en fonction du courant ionique. Un point particulier portera sur la concentration d' $\text{AlCl}$ .

Enfin dans une dernière partie, nous verrons l'influence de l'addition de  $\text{CF}_4$  dans un plasma de chlore sur les concentrations des produits chlorés.

## **I. La gravure en $\text{Cl}_2$**

### **I.1. Etudes antérieures**

#### **I.1.1. Importance de la dissociation de $\text{Cl}_2$**

La vitesse de gravure ainsi que les profils dépendent non seulement des concentrations de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}_2^+$  et  $\text{Cl}^+$  mais aussi de leurs flux relatifs. Une étude récente par faisceau d'ions [CHANG97a] montre que le rendement de la gravure du silicium est plus important pour les atomes de chlore que pour le chlore moléculaire. Mais la vitesse de gravure à l'intérieur d'un motif dépend aussi du facteur d'aspect (Aspect Ratio Dependent Etching - ARDE) ; la gravure ralentit lorsque le facteur d'aspect augmente. Les ions sont plus directionnels que les neutres, ainsi si les atomes de chlore se recombinent sur les parois des motifs, les neutres ne parviennent pas au fond des motifs et la gravure est ralentie. Si, de plus, le rapport entre le flux de neutres et le flux d'ions est suffisamment faible, les motifs les plus profonds auront un déficit de neutres. La vitesse de gravure dépendra alors du facteur d'aspect. Par conséquent, une dissociation du chlore trop faible agira au premier ordre sur la gravure. Le taux de dissociation du chlore est très important pour la gravure du silicium car il détermine les concentrations relatives des espèces chlorées ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}_2^+$ ). Samukawa [SAMUKAWA99] a montré l'influence du degré de dissociation du  $\text{Cl}_2$  sur l'anisotropie de la gravure du silicium. Le taux de dissociation s'avère donc être un paramètre fiable pour le contrôle des procédés de



gravure. Le suivi de  $\text{Cl}_2$  selon différents paramètres permet ainsi d'analyser les mécanismes plasmas et de caractériser le réacteur afin de faire un contrôle du procédé plasma.

### 1.1.2. Dissociation du $\text{Cl}_2$ dans les plasmas de gravure

Rogoff & al. [ROGOFF86] mesurent le taux de dissociation de  $\text{Cl}_2$  de manière quantitative par absorption U.V. Avec un laser à 357 nm, à 1 Torr, ils détectent des taux de dissociation de l'ordre de 40 % à 60% mais leur détecteur n'est pas assez sensible pour mesurer des pressions partielles de l'ordre du milli-Torr. La dissociation du chlore a été mesurée par Donnelly [DONNELLY96a] dans un réacteur Hélicon par actinométrie. En suivant les variations de  $\text{Cl}_2$  à 306 nm et du Xe à 823 nm par spectrométrie d'émission, il détecte le taux de dissociation dans la source et dans la chambre de diffusion à 6 et 10 mTorr. Mais les espèces métastables du Xe contribuent à l'émission de la raie du Xe à 823 nm sans provenir des impacts électroniques, hypothèse primordiale pour l'actinométrie. Il faut choisir soit une autre raie, soit tenir compte de ces métastables. Dans ces conditions, la dissociation du chlore moléculaire atteint rapidement 70% à 50W pour augmenter jusqu'à 95% à 400W. Malyshev et al. [MALYSHEV98] utilisent la même méthode dans un réacteur ICP en suivant la raie d'argon à 750,4 nm. La contribution des métastables est alors nulle, mais le seuil d'énergie de la section efficace est différent de celui du  $\text{Cl}_2$  (13,5 eV pour l'argon et 8,4 eV pour le  $\text{Cl}_2$ ) ce qui nécessite que la fonction de distribution de l'énergie des électrons ne varie pas selon les conditions plasmas. Le taux de dissociation de  $\text{Cl}_2$  atteint 70% à 2 mTorr à 900W et diminue lorsque la pression augmente. Choe et al. [CHOE97] mesurent des taux de dissociation de  $\text{Cl}_2$  de 90% par actinométrie dans un réacteur de type ICP. Ono [ONO92] mesure quant à lui la concentration de Cl par LIF dans un plasma ECR et en déduit un taux de dissociation très faible, inférieur à 10% à 10 mTorr. Hebner [HEBNER97] utilise la LIF pour suivre la concentration de Cl dans un plasma inductif de chlore. La concentration au centre de la décharge est indépendante de la puissance source entre 150 et 400W et double lorsque la pression passe de 15 à 50 mTorr.

### 1.1.3. Ions et Electrons

La mesure de la densité ionique et la température électronique peut être effectuée à l'aide d'une sonde de Langmuir cylindrique.

D'après une étude de Ra [RA93] qui a utilisé une sonde de Langmuir, la densité ionique varie linéairement avec la puissance RF injectée dans le plasma. L'ion majoritaire est le  $\text{Cl}_2^+$  à faible puissance mais devient négligeable devant  $\text{Cl}^+$  lorsque  $\text{Cl}_2$  est fortement dissocié à forte

puissance. Malyshev & al. [MALYSHEV99] ont montré ce résultat par LIF de  $\text{Cl}_2^+$  couplé à des mesures de sonde de Langmuir<sup>2</sup>.

La température électronique est caractéristique non seulement de la chimie et de la puissance source, mais aussi de la forme et des matériaux du réacteur. Lee & al. [LEE95] prévoient avec un modèle global que la température électronique dépend uniquement de la pression, de la géométrie du réacteur et de la puissance RF pour un gaz donné. Collison [COLLISON98] montre l'influence du facteur d'aspect du réacteur sur la température en modifiant la hauteur de la chambre. A plus haute pression, les collisions augmentent et par conséquent la température électronique diminue. La densité électronique augmente proportionnellement à la puissance RF injectée dans le plasma mais la température électronique n'y est pas [LEE95] ou peu [COLLISON98] sensible. Malyshev et al. [MALYSHEV98] mesurent d'ailleurs une légère augmentation de la température électronique par TRG-OES (Trace Rare Gaz Optical Emission Spectroscopy) de 1,2 à 1,6 eV pour une puissance source passant de 100 à 1000W à 10 mTorr.

## II. Etude du plasma de chlore par absorption U.V. et actinométrie

### II.1. Absorption U.V. : Principe

La spectrométrie d'absorption consiste à comparer l'intensité lumineuse transmise,  $I_t$  à travers l'échantillon à l'intensité lumineuse de la source,  $I_0$ .

L'absorption est caractérisée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_t = I_0 \exp(-A(\lambda)) \quad \text{Eq. IV.1}$$

avec respectivement  $I_t$  et  $I_0$ , les intensités lumineuses transmises et incidentes et  $A(\lambda)$  l'absorbance.

L'absorbance est définie par :

$$A(\lambda) = \alpha(\lambda) \int_0^L n(x) dx \quad \text{Eq. IV.2}$$

où  $\alpha$  est la section efficace dépendant de la longueur d'onde de l'espèce absorbante et  $n(x)$  la concentration de l'espèce à la position  $x$  le long du chemin optique  $L$  du faisceau lumineux à travers le plasma (égal au diamètre du réacteur dans notre cas).

---

<sup>2</sup> Peuvent être obtenues par étude des oscillations de plasma [SHIRAKAWA93]

Si nous définissons une longueur effective d'absorption :

$$L_{eff} = \frac{1}{n_{centre}} \int_0^L n(x) dx \quad \text{Eq. IV.3}$$

telle que  $n_{centre}$  soit la concentration au centre du réacteur, l'équation IV.2 devient alors

$$A(\lambda) = \alpha(\lambda) L_{eff} n_{centre} \quad \text{Eq. IV.4}$$

Pour une concentration uniforme,  $L_{eff}$  est égal à  $L$  (cas du gaz de  $Cl_2$ ), si les radicaux sont principalement créés dans la région centrale du réacteur (au niveau de l'électrode) et sont détruits sur les parois (comme c'est le cas typiquement pour  $CF_2$ ). Dans ces conditions, une bonne approximation est que la concentration radiale est régie par le mode de diffusion fondamental, ce qui pour une géométrie cylindrique est donné par la fonction de Bessel :

$$n(r) = n_{centre} J_0 \left( 2,4 \frac{r}{R} \right) \quad \text{Eq. IV.5}$$

où  $r$  est la distance au centre du réacteur et  $R$  est le rayon du réacteur. Dans ce cas,  $L_{eff}$  est égal à  $1,22R \approx 42$  cm pour le réacteur Electrotech.

Par contre, pour le plasma de  $Cl_2$ , le chlore se recombine sur la plaquette de silicium qui se trouve sous le chemin optique. Par conséquent, nous avons pris  $L_{eff}=L$  ne sachant pas quel est le profil exact. De même pour les produits de gravure à base de chlore ( $SiCl$ ,  $SiCl_2$ ,  $AlCl$ ), ceux-ci sont produit sur toute la surface de silicium, là encore, nous avons pris  $L_{eff}=L$ .

Pour calculer la concentration, il est nécessaire de connaître la section efficace d'absorption  $\alpha(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde. Si celle-ci n'est pas connue, on démontre [APPENDICE 1] que la section efficace peut être déterminée à partir de la durée de vie radiative  $\tau$ , des facteurs de Franck-Condon  $q_{v''v'}$  et des dégénérescences électroniques  $g'$  et  $g''$  des niveaux inférieurs et supérieurs de la transition.

$$\int \alpha_{v''v'} d\sigma = 1,33 \times 10^{-17} \frac{g' \lambda^2 q_{v''v'}}{g'' \tau} \quad \text{Eq. IV.6}$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde de la transition en nm et  $\tau$  la durée de vie radiative en ns.

En intégrant l'équation IV.4 selon les nombres d'onde  $\sigma$  nous obtenons :

$$\int A d\sigma = n_{centre} L_{eff} \int \alpha d\sigma \quad \text{Eq. IV.7}$$

Nous avons utilisé l'équation IV.1 pour le  $Cl_2$  et le  $CF_2$  car les sections efficaces ont été mesurées respectivement par [CHRISTOPHOROU99] et par [SHARPE87]. Par contre, les sections efficaces des produits de gravure  $SiCl$ ,  $SiCl_2$  et  $AlCl$  n'ont pas été mesurées. Il faut donc utiliser l'équation IV.6 pour calculer la concentration au centre du réacteur.

L'absorption U.V. nécessite quelques précautions lors du montage optique et du protocole expérimental.

## II.2. Montage optique

Nous avons monté l'expérience d'absorption U.V. sur le réacteur Electrotech qui a deux hublots en silice qualité U.V. en vis à vis. Un schéma du montage optique est représenté en figure IV.1. Le faisceau lumineux traverse le réacteur de part en part à environ 7 cm de la plaquette de silicium.

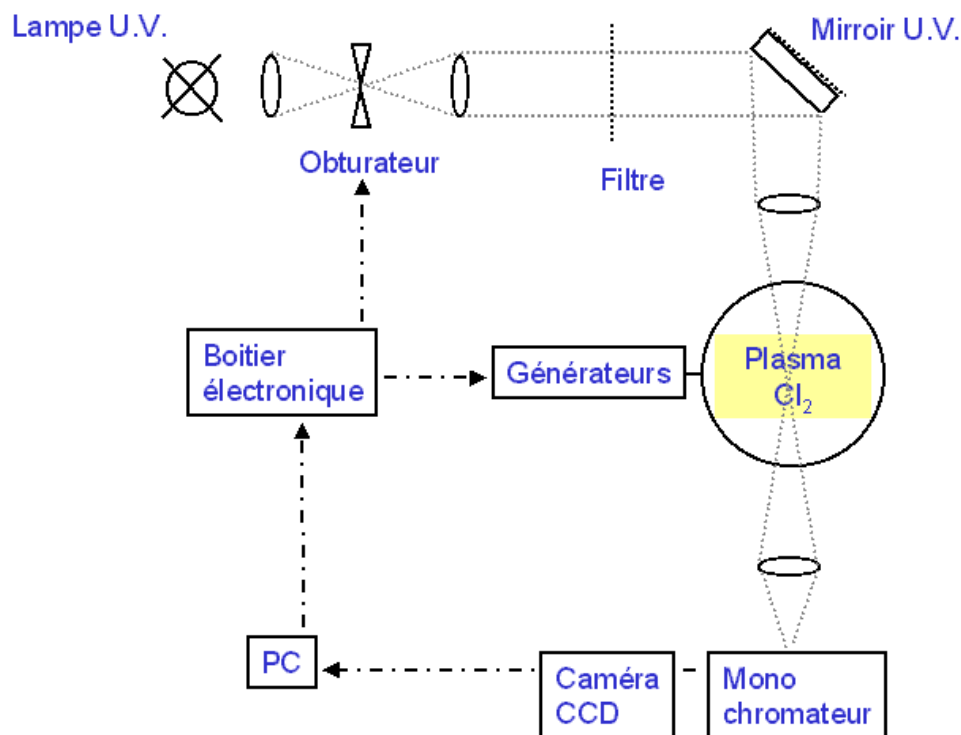


Fig. IV.1 : Montage de l'absorption U.V sur le réacteur Electrotech

La source lumineuse est une lampe à arc de Xénon 75W munie d'une lentille qui fait converger le faisceau vers un iris équipé d'un obturateur contrôlé par ordinateur. Le faisceau est collimaté par une lentille pour obtenir un faisceau parallèle. Un miroir est installé pour dévier le faisceau dans le réacteur et un filtre passe-bande UV (BG24A ou DUG11X) est mis en place pour éviter les problèmes de lumière parasite (visible et directe) diffusée dans le monochromateur. Une lentille convergente est placée à l'entrée du réacteur pour que le faisceau converge au centre de la chambre. A la sortie du réacteur, une lentille permet de refocaliser le faisceau sur l'entrée d'une fibre optique qui amène la lumière vers l'entrée du monochromateur de la caméra CCD.

Initialement un ensemble monochromateur et caméra CCD Jobin-Yvon était utilisé. Malheureusement, la réponse de la caméra CCD n'était pas assez linéaire (c.f. figure IV.3) Donc nous avons utilisé un modèle différent. Le monochromateur est un modèle 320 PI de Princeton Instruments avec une focale d'entrée de 320 mm muni de trois réseaux rotatifs (300, 600 et 1200 traits/mm respectivement biaisés à 1  $\mu\text{m}$ , 500 et 300 nm). La lumière est recueillie par une caméra CCD de 1024x256 pixels (modèle CCD30 de Princeton Instruments). La largeur des pixels est de 27  $\mu\text{m}$  et la profondeur du puits est de 880000 électrons, refroidi à  $-50^\circ\text{C}$  par effet Peltier. Le bruit d'obscurité est de 0,06 électrons/pixel/seconde ; le bruit de lecture est de 3,2 coups/RMS.

L'ouverture et la fermeture de l'obturateur se font à l'aide d'un boîtier électronique fait par nos soins et contrôlé par l'ordinateur d'acquisition afin de permettre des enregistrements avec et sans la lampe. Les deux générateurs RF sont également pilotés afin de faire les acquisitions avec et sans plasma. Les expériences alternées sont faites de manière totalement automatique, l'ordinateur contrôlant aussi la caméra CCD pour réaliser les acquisitions.

Le même montage optique fut utilisé pour les mesures d'actinométrie. La zone observée par émission est sensiblement la même que celle observée par absorption ce qui permet les comparaisons entre les deux méthodes.

### II.2.1. Bruit Statistique et linéarité

L'incertitude sur les mesures d'absorption vient du bruit statistique qui est proportionnel à la racine carrée du nombre de photons enregistrés. Or la profondeur de chaque pixel est de 880000 électrons. Si les 256 pixels d'une même colonne sont illuminés avec un gain de 18,8 électrons/coups, cela nous fait un maximum de  $880000 \times 256 \times 18,8 = 12 \times 10^6$  coups par acquisition soit une erreur statistique relative de  $1/\sqrt{N} = 3 \times 10^{-4}$ . Pour 100 acquisitions, il est possible de réduire l'erreur d'un facteur 10. Chaque acquisition dure 6s. L'arc Xenon est très intense même dans l'U.V. : nous avons été généralement obligés d'atténuer le faisceau pour ne pas saturer la caméra CCD. Ainsi, c'est le produit profondeur du puits par la vitesse de lecture qui a déterminé le plus souvent le rapport signal/bruit pour un temps d'expérience donné, et non l'intensité de la lampe. Vers les courtes longueurs d'onde ( $<300$  nm), la lampe est beaucoup moins intense, l'intensité devient alors limitante.

Ce calcul de bruit statistique suppose que tous les pixels soient éclairés de manière uniforme sur une même colonne et qu'aucun d'entre eux ne sature. De plus le détecteur n'est pas forcément linéaire sur toute sa gamme. Nous avons mesuré cette linéarité en modifiant le temps d'exposition. En divisant toutes les acquisitions par le temps d'acquisition, puis en

normalisant toutes ces mesures par rapport la première mesure, il est possible de calculer une sensibilité relative en fonction de la saturation de la caméra. La figure IV.2 montre la sensibilité relative de la CCD 320 PI.

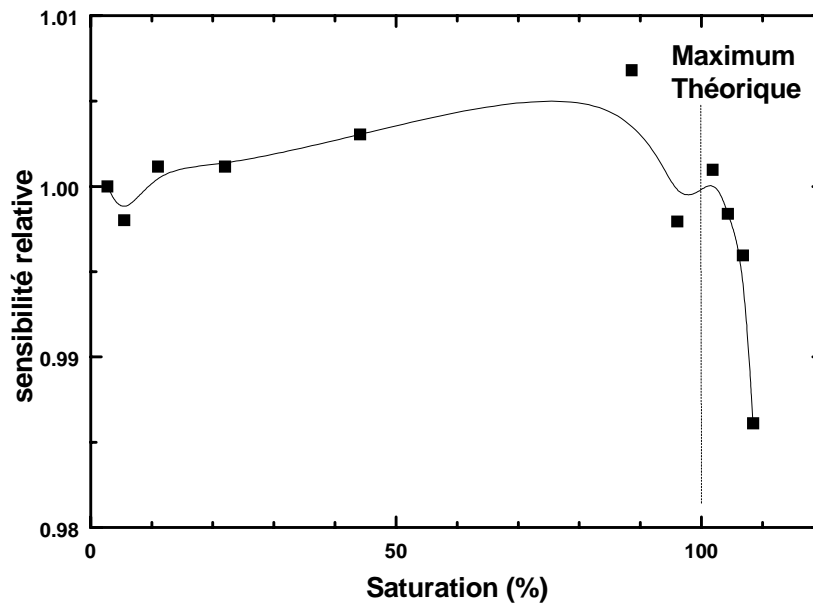


Fig. IV.2 : Linéarité de la caméra CCD en fonction de la saturation des pixels (normalisée par rapport à la première mesure).

La sensibilité relative est très bonne jusqu'à 90% puis elle commence à diminuer. Cela provient d'une part de la linéarité mais aussi d'un problème de saturation des pixels : certains pixels sont saturés tandis que d'autres ne le sont pas, ce qui fausse alors les mesures. Il est donc préférable de ne pas dépasser les 90% théorique du nombre de coups et de vérifier par ailleurs qu'aucun pixel n'est saturé. Des expériences précédentes avec une caméra CCD (Jobin-Yvon) ont montré que la sensibilité relative était supérieure de 10% et ce, dès 50% comme le montre la figure IV.3. Il est très difficile de faire des acquisitions relativement précise avec ce genre d'appareil. Notamment les comparaison entre des spectres de fortes intensités (spectre de la lampe avec  $I_{LP}$  ou sans plasma  $I_L$ ) et des spectres de faibles intensités (émission du plasma  $I_p$ ) sont faussées.

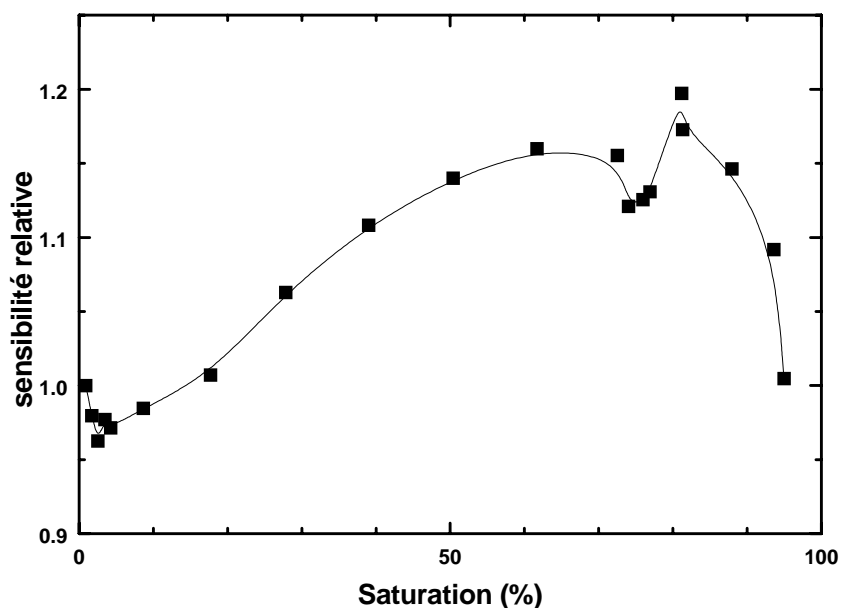


Fig. IV.3 : Linéarité de la caméra CCD (Jobin-Yvon) en fonction de la saturation des pixels (normalisée à 1% de la saturation).

Ces problèmes de linéarité donnent des résultats erronés . Pour obtenir un résultat correct, il faut que chaque pixel soit divisé par le coefficient de sensibilité relative correspondant à sa valeur de saturation.

Nous avons utilisé la caméra CCD Jobin-Yvon pour nos premières expériences, mais l'achat d'une nouvelle caméra était nécessaire. Tous les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus avec le modèle 320 PI de Princeton Instruments. Nous avons considéré notre détecteur comme linéaire.

### II.2.2. Filtres

Il est important d'optimiser le montage expérimental afin de récolter le maximum de lumière pour avoir le meilleur rapport signal/bruit. La lampe à arc Xénon répond à ce critère mais son intensité dans le visible est au moins supérieure de deux décades à sa partie U.V. Ainsi même si une infime partie de cette lumière visible entre dans le monochromateur et arrive sur la caméra par réflexions multiples, ce spectre visible peut avoir un impact sur les spectres d'absorption U.V. L'intensité transmise est ainsi surestimée, ce qui diminue l'absorption observée. Il est possible d'utiliser un prisme avant le miroir pour ne sélectionner qu'une partie du spectre lumineux. Malheureusement pour nous cette diffraction était trop importante et nous n'avions pas pu avoir un spectre assez étalé en longueur d'onde pour  $\text{Cl}_2$  qui présente un spectre très large en longueur d'onde de 270 nm à 400 nm avec un maximum à

330 nm.. Nous avons donc utilisé des filtres pour couper la partie visible de la lampe et ne garder que la région des U.V.

Nous avons utilisé le filtre Schott BG24A qui transmet entre 250 et 420 nm. Malheureusement, ce filtre laisse passer de la lumière visible (5% à 600 nm et 90% à 700 nm) qui a posé de légers problèmes de ligne de base. Par contre, pour des raies d'absorption telles que le SiCl ou AlCl, qui absorbent à des longueurs d'onde plus courtes, nous avons utilisé un filtre Schott DUG 11X qui transmet de 200 à 400 nm uniquement avec une transmission de 50% entre 270 et 350 nm et chute très rapidement en dehors de cette zone. Un filtre interférentiel centré à 254,9 nm avec une largeur à mi-hauteur de 14,7 nm est idéal pour l'absorption de CF<sub>2</sub>.

### II.2.3. La reproductibilité des spectres d'absorption

En plus des précautions prises au cours de l'acquisition du signal, il faut veiller à la reproductibilité des spectres entre les différentes acquisitions.

Notre source est très intense dans le domaine U.V. mais il s'agit d'une décharge à arc. Donc des instabilités sont à prévoir, plus particulièrement si l'image de la source n'est en fait qu'une partie de la décharge et non la totalité de l'arc. Des variations d'intensité et de spectre peuvent apparaître et la ligne de base devient variable.

Les lampes à arc oscillent au cours du temps d'une amplitude de l'ordre de 1 à 2% avec une périodicité de plusieurs dizaines de minutes, ainsi une étude sur des absorptions inférieures au pour-cent n'est plus possible sans précaution. Le meilleur moyen pour éviter ces dérives est de faire des acquisitions simultanées du spectre dans le réacteur et de celui de la lampe (passant par un chemin optique en dehors du réacteur). Dans notre cas, il n'était pas possible pour des raisons pratiques de faire ces acquisitions simultanément. Il nous a donc fallu un protocole expérimental alterné. Pour une même expérience, nous avons fait une acquisition des différents spectres puis réitéré le processus afin de faire les accumulations de spectre et avoir un bon rapport signal/bruit. Le temps d'acquisition des spectres est minimisé afin d'éviter les effets des oscillations de la lampe sur l'enregistrement des spectres. Dans nos expériences, c'est ce phénomène de fluctuation qui sera la source principale d'incertitude car notre lampe est suffisamment intense pour que le bruit statistique soit très faible.

Une autre source d'instabilité peut provenir du changement des conditions expérimentales pendant les acquisitions. En effet l'allumage du plasma demande un temps d'adaptation pour que l'accord se fasse. Il faut alors ajouter un temps de stabilisation avant de commencer les acquisitions.



### II.3 Protocole expérimental

Dans ce qui suit, nous allons illustrer à l'aide de l'exemple de l'acquisition des spectres de  $\text{Cl}_2$ , les problèmes énumérés ci-dessus et exposer les solutions proposées pour les éviter.

Il y a quatre acquisitions nécessaires pour faire le calcul de l'absorption

- Le spectre d'absorption dans le plasma :  $I_{LP}$
- Le bruit du plasma :  $I_P$
- Le spectre de la lampe dans le gaz :  $I_L$
- Le bruit de fond de la pièce :  $I_{BF}$

L décrivant l'état de la lampe, P le plasma.

Le spectre de transmission est obtenu par :

$$\frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \frac{I_{LP} - I_P}{I_L - I_{BF}} = \exp(-A(\lambda)) \quad \text{Eq. IV.8}$$

Comme une étape de stabilisation est nécessaire entre les expériences avec et sans plasma, il est judicieux de faire les acquisitions du bruit ( $I_P$  et  $I_{BF}$ ) après une étape de stabilisation ce qui permet d'avoir un état très stable lors de l'acquisition d'absorption ( $I_{LP}$  et  $I_L$ ). Finalement le protocole établi est le suivant :

Stabilisation (allumage du plasma)	5s
$I_P$ : Acquisition du spectre - émission du plasma	6s
$I_{LP}$ : Acquisition du spectre - Absorption dans le plasma	6s
Stabilisation (extinction du plasma)	5s
$I_{BF}$ : Acquisition du spectre - Bruit de fond	6s
$I_L$ : Acquisition du spectre - Spectre de la lampe	6s

Ce cycle est répété cinq fois pour avoir un rapport signal/bruit suffisamment bon comme nous allons le voir par la suite.

Pour un plasma de  $\text{Cl}_2$  à 30 mTorr, une stabilisation de 5s est suffisante pour accorder le plasma et avoir une pression stable dans la chambre.

La lumière émise étant suffisamment intense, il est possible de réduire au minimum le temps d'exposition afin de ne pas avoir de dérive à long terme. Le temps d'exposition minimal est de 0,1s mais il faut 0,6s pour lire la totalité des 256 lignes dans le registre du contrôleur, soit un temps d'acquisition de 0,7s. Nous avons donc réglé le temps d'exposition à 0s en forçant l'obturateur de la caméra CCD à rester ouvert : le temps d'exposition est donc déterminé par le temps de lecture de la caméra soit 0,6s. En faisant dix accumulations, le temps d'acquisition est donc de 6s.

Un cycle se fait alors en  $2 \times 5s$  (stabilisation) +  $4 \times 6s$  (acquisitions) =  $34s$ . Avec cinq cycles – trois minutes d’expériences – et un maximum de coups d’environ 10 millions sur les 12 millions possible (soit 80% de la saturation de la caméra CCD), le nombre de coups compté par expérience est de  $10 \times 10^6$  coups  $\times$  10 accumulations  $\times$  5 cycles soit  $5 \times 10^8$  coups. L’erreur due au bruit statistique est donc de  $4 \times 10^{-5}$ . Cela représente pour le  $Cl_2$  une erreur sur la pression d’environ 0,15 mTorr. Les fluctuations de la ligne de base qui sont de l’ordre de  $3 \times 10^{-4}$  sont donc la principale source d’erreur avec environ 1 mTorr d’incertitude.

Avec une erreur sur le bruit statistique de  $10^{-4}$ , l’erreur sur la concentration de SiCl est de  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  pour le  $SiCl_2$  et  $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  pour AlCl ce qui représente une faible concentration aux pressions habituelles de travail.

Pour diminuer cette incertitude, ou bien le nombre d’accumulations est augmenté mais alors les dérives à long terme de la lampe introduisent des erreurs (ligne de base qui varie) ; ou bien le nombre de cycle est accru, mais le temps nécessaire pour une expérience complète croît très rapidement. Il y a un compromis à trouver entre le temps expérimental et le rapport signal/bruit.

Notre protocole expérimental permet de faire des acquisitions sans changer la pression de notre réacteur ce qui nous fait gagner du temps lors de la stabilisation. Il y a donc absorption du chlore avec le faisceau transmis et le faisceau incident. En lisant la pression du gaz sur la jauge de pression, il est possible de calculer la pression partielle de  $Cl_2$  dans le plasma.

Afin toutefois de s’affranchir d’éventuels problèmes de dérive de la jauge, nous avons effectué une expérience de référence d’absorption de  $Cl_2$  par rapport à un réacteur sans plasma en adaptant le protocole cité précédemment soit :

Stabilisation (ouverture des gaz)	30s
$I_G$ : Acquisition du spectre - Emission du gaz (Bruit de fond)	6s
$I_{LG}$ : Acquisition du spectre - Absorption dans le gaz	6s
Stabilisation (fermeture des gaz)	30s
$I_{BF}$ : Acquisition du spectre - Bruit de fond	6s
$I_L$ : Acquisition du spectre - Spectre de la lampe	6s

La pression totale est alors évaluée de cette manière pour chaque série d’expérience à pression constante à l’aide de la section efficace de  $Cl_2$ .

Pour une pression donnée, nous calculons la transmission à travers le plasma de  $Cl_2$  ( $I_{LP}-I_P$ ) par rapport à la transmission à travers le gaz de  $Cl_2$  ( $I_{LG}-I_G$ ). Ensuite, lorsque toutes les conditions plasmas sont stables (puissance source et polarisation), nous effectuons une

acquisition de la transmission du gaz de  $\text{Cl}_2$  ( $I_{LG}-I_G$ ) par rapport à la transmission dans le réacteur vide ( $I_L-I_{BF}$ ) pour obtenir la pression totale indépendamment de la jauge de pression.

L'absorption de la pression partielle est obtenue en multipliant les deux expériences, soit :

$$\frac{I_{LP} - I_P}{I_{LG} - I_G} \times \frac{I_{LG} - I_G}{I_L - I_{BF}}$$

Le taux de dissociation D vaut alors :

$$D = \frac{\text{Pression partielle de } \text{Cl}_2 \text{ dans le plasma}}{\text{Pression totale de } \text{Cl}_2 \text{ dans le réacteur}}$$

avec la pression totale calculée indépendamment de la jauge de pression.

Pour le  $\text{SiCl}$ ,  $\text{AlCl}$  et  $\text{CF}_2$ , ces produits n'existent qu'en présence de plasma, il n'y a pas besoin de référence. Il suffit juste d'intégrer les pics et d'appliquer l'équation IV.1. Le  $\text{SiCl}_2$  absorbe aux mêmes longueurs d'onde que le  $\text{Cl}_2$ , il faut donc retirer la contribution de  $\text{Cl}_2$  afin d'obtenir le spectre de  $\text{SiCl}_2$ .

Nous voyons donc qu'en partant d'un montage relativement simple et en adoptant un protocole expérimental adapté aux performances des instruments et à la nature des espèces observées, il est possible de mesurer les concentrations d'espèces réactives, et ce, de manière absolue.

## II.4 Résultats

### II.4.1. Absorption du gaz $\text{Cl}_2$

Notre montage optique fonctionne sans plasma. L'absorption du gaz de chlore s'obtient simplement, il suffit de faire le rapport entre la transmission avec gaz  $I_t$  et la transmission sans gaz  $I_0$  (dans le vide) pour obtenir la concentration du chlore. La section efficace de la photoabsorption du  $\text{Cl}_2$  a largement été étudié. Nous nous sommes basés sur les résultats de Christophorou & al. [CHRISTOPHOROU99].

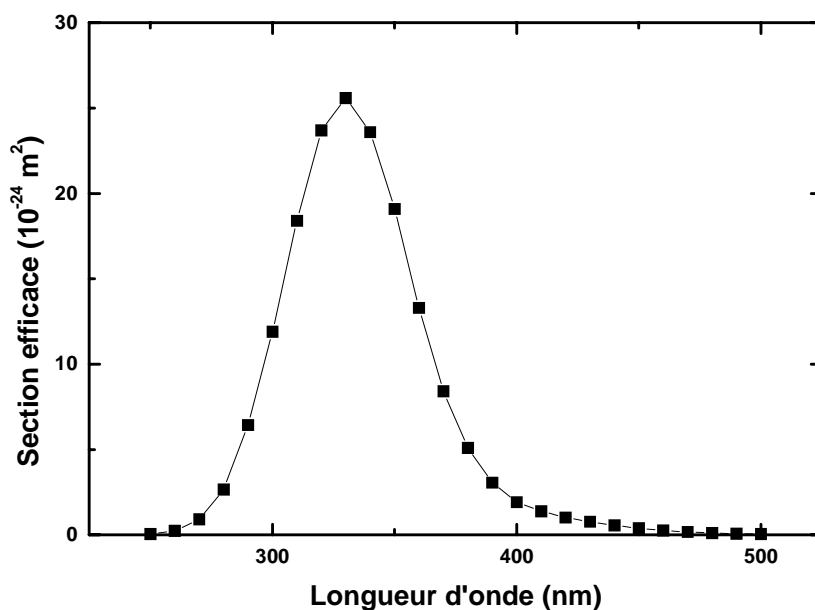


Fig. IV.4 : Section efficace d'absorption de  $\text{Cl}_2$  en fonction de la longueur d'onde [CHRISTOPHOROU99]

Cette section efficace reproduite en figure IV.4 permet en appliquant directement la loi de Beer-Lambert de déterminer de manière absolue la concentration de  $\text{Cl}_2$ .

A partir de la concentration de  $\text{Cl}_2$ , la pression totale est calculée avec la loi des gaz parfaits. La figure IV.5 représente l'absorption d'un gaz de chlore entre 2 et 900 mTorr. A 100 mTorr - qui est une pression élevée pour notre réacteur, l'absorption n'est que de 2% environ.

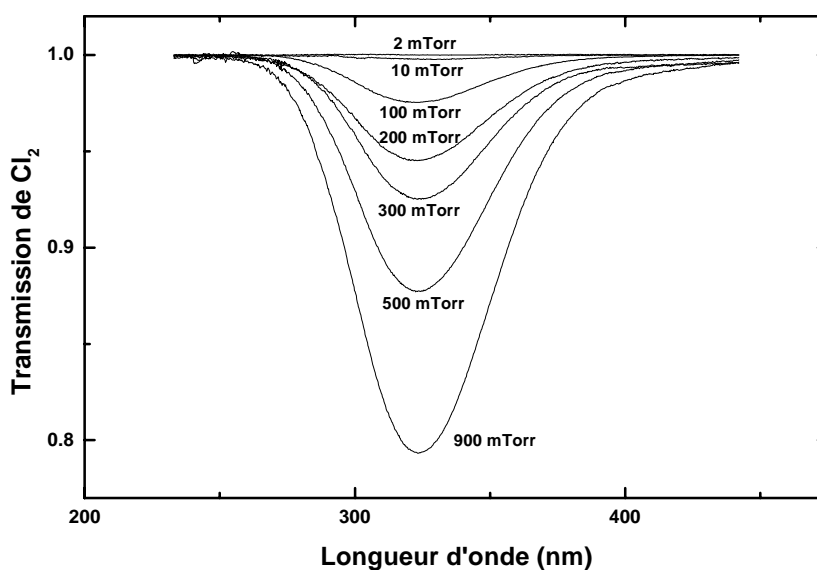


Fig. IV.5 : Absorption de Cl<sub>2</sub> pour des pressions allant de 2 à 900 mTorr.

De ces expériences, la linéarité de la jauge de pression peut être vérifiée. Sur la figure IV.6, est représentée l'absorption théorique maximale (à 330 nm) ainsi que l'absorption expérimentale maximale. On voit un écart d'environ 10% entre la valeur lue sur la jauge et celle calculée par absorption. Néanmoins cette erreur est systématique et le détecteur peut être considéré comme linéaire.

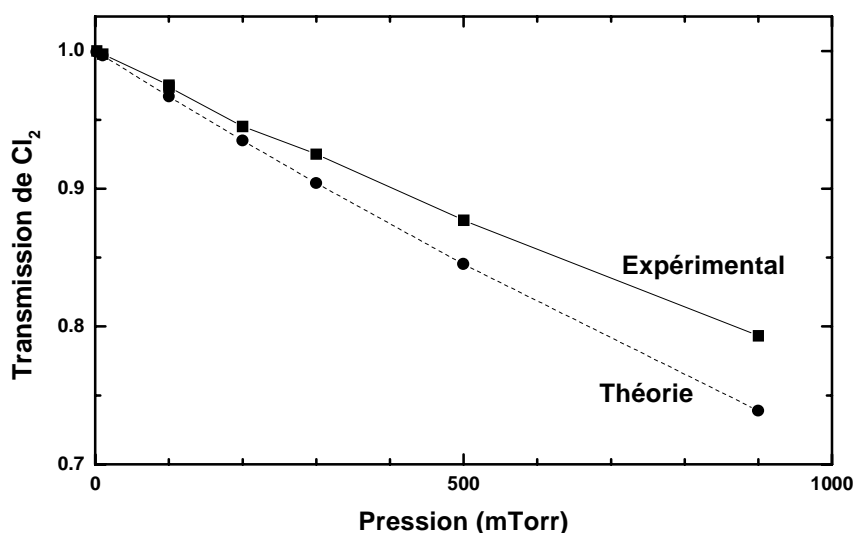


Fig. IV.6 : Absorption expérimentale (■) et théorique (●) du Cl<sub>2</sub> en fonction de la pression indiqué sur la jauge.

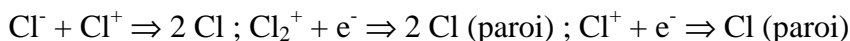
Toutefois, afin de s'affranchir de toute source d'erreur de lecture de la jauge, nos expériences sont toujours suivies d'une acquisition sans puissance RF dans les mêmes conditions que celle du plasma (position de la vanne VAT, flux... inchangés). Les taux de dissociation sont donc toujours obtenus par rapport à la pression mesurée sans plasma et non par rapport à la pression lue sur la jauge.

#### II.4.2. Taux de dissociation de Cl<sub>2</sub> dans un plasma

La chimie du plasma est relativement simple car il est composé uniquement de chlore et toutes les surfaces au contact avec lui sont au potentiel flottant. De même pour la plaquette de silicium, qui, se trouvant relativement loin de la source plasma, est vite recouverte d'une couche de chlore (passivée) et n'est pas gravée (aucune raie de silicium observée). Les réactions moléculaires impliquant le chlore moléculaire sont simples :

- |   |   |  |
|---|---|--|
| 1 | $\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow 2 \text{Cl} + e^-$                                 | Dissociation ( $k_{\text{diss}}$ )                 |
| 2 | $\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}$ | Attachement Dissociatif ( $k_{\text{det}}$ )       |
| 3 | $\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}_2^+ + 2 e^-$                             | Ionisation   |
| 4 | $\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl} + e^-$                     | Ionisation dissociative                            |
| 5 | $2 \text{Cl} + \text{W} \rightarrow \text{Cl}_2$                                  | Recombinaison en surface ( $\gamma_{\text{rec}}$ ) |

Les sections efficaces des réactions 1-4 sont données par Christophorou & al. [CHRISTOPHOROU99]. Un calcul du taux de destruction de Cl<sub>2</sub> en fonction de la température électronique en supposant que la FDEE est maxwellienne montre que la dissociation directe (1) est le terme prédominant comme le montre la figure IV.7. Il est raisonnable de postuler que tous les procédés 1-4 mènent à la formation de 2 Cl suivant les réactions suivantes :



L'importance de ces mécanismes réactionnels dépend des conditions plasma et notamment de la pression de travail. Quant aux autres réactions, elles sont pratiquement négligeables. Ainsi, c'est seulement à très faible température électronique (i.e. à très forte pression – plusieurs dizaines de mTorr) que l'attachement électronique devient significatif. Par contre l'ionisation de Cl<sub>2</sub> à haute pression, est négligeable devant la dissociation et l'attachement électronique comme le montre la figure IV.8.

Notons que nous avons négligé d'autres réactions. Ainsi une partie des ions se dissocie pour former un ion Cl<sup>+</sup> et un chlore atomique, mais le taux de réaction est relativement faible [CHRISTOPHOROU99]. A l'état stationnaire, les pertes de Cl<sub>2</sub> par ionisation sont négligeables. L'ionisation dissociative peut être négligée car elle a un seuil élevé de 15,7 eV.

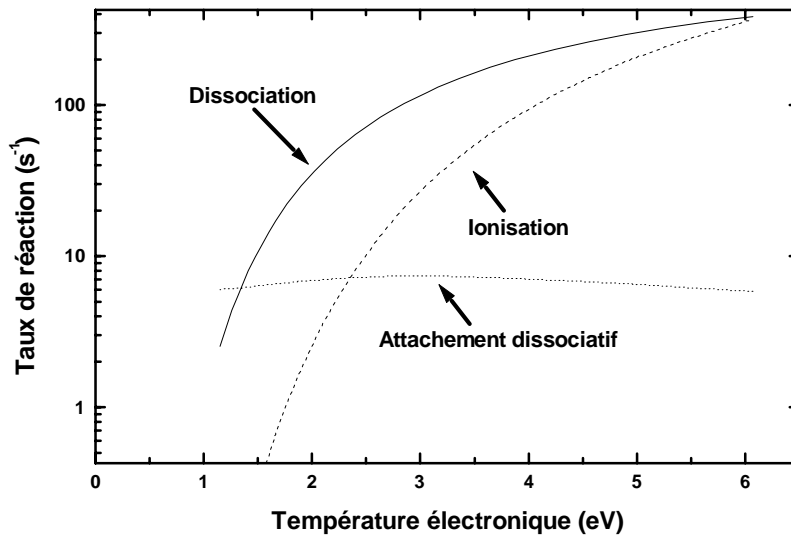


Fig IV.7 : Taux de réaction du chlore moléculaire en fonction de la température électronique [CHRISTOPHOROU99].

A partir des sections efficaces des mécanismes de pertes de  $\text{Cl}_2$  et de la température électronique en fonction de la pression obtenue d'après le modèle de Lieberman [LEE95], nous constatons que la contribution de l'attachement dissociatif s'avère non négligeable pour des pressions relativement faibles comme le montre la figure IV.8.

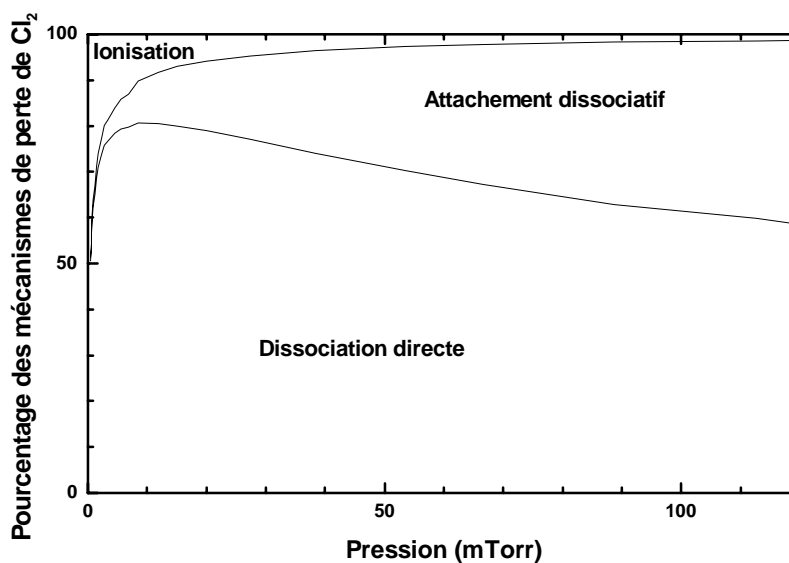


Fig. IV. 8 : Pourcentage des mécanismes de perte de  $\text{Cl}_2$  en fonction de la pression.

Les atomes de Cl se recombinent pour former Cl<sub>2</sub> uniquement sur les parois du réacteur ainsi que sur la plaquette de polysilicium. Un atome de Cl qui arrive sur une surface peut soit :

- Etre réfléchi sans absorption.
- Physisorber et diffuser à la surface puis désorber avant recombinaison.
- Se recombiner avec un autre atome de Cl pour former Cl<sub>2</sub>. Cette réaction peut se produire

entre deux atomes physisorbés (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood) ou bien entre un atome physisorbé et un atome en phase gazeuse (mécanisme Eley-Rideal) [ZANGWILL88]. Ces deux cas sont des cas limites et le véritable mécanisme est sans doute un cas intermédiaire [KOTA98].

Le coefficient de recombinaison est par définition le rapport entre le flux de Cl qui recombine pour former Cl<sub>2</sub> et le flux de Cl incident sur la surface i.e.

$$\gamma_{\text{rec}} = 1 - \frac{\text{Flux réfléchi de Cl}}{\text{Flux incident de Cl}}$$

Kota & al. [KOTA98] ont mesuré ce coefficient pour différents matériaux en fonction de la température du substrat. Ils ont constaté que le flux de Cl ou Cl<sub>2</sub> n'influe pas sur le coefficient  $\gamma_{\text{rec}}$  de recombinaison. La surface est rapidement saturée et le coefficient de recombinaison est constant par rapport au flux. Les valeurs calculées à partir de leur formule pour nos conditions expérimentales sont dans le tableau ci-dessous.

*Tableau IV.1 : Coefficient de recombinaison de Cl sur les surfaces en contact avec le plasma*

Matériaux	$\gamma_{\text{rec}}$ à 50°C
Aluminium anodisé	0,06
Polysilicium	0,12

Cela signifie que pour 100 atomes de Cl arrivant sur le silicium, 12 vont se recombiner pour former Cl<sub>2</sub>. La température des parois est régulée grâce à un circuit d'eau. Par contre le substrat étant non polarisé, il n'y a pas de refroidissement spécifique. Néanmoins, la température ne doit pas être excessive car le bombardement ionique est faible. De plus, une température de 100°C pour le substrat de polysilicium donne un coefficient de recombinaison de 0,09 toujours d'après l'équation de Kota ; compte tenu des surfaces concernées, le taux de formation de Cl<sub>2</sub> passe alors de 131 s<sup>-1</sup> à 50°C à 126 s<sup>-1</sup> à 100°C.

A partir de ces réactions et de leur taux de réaction, le bilan de Cl<sub>2</sub> peut être établi. En régime stationnaire :



$$\frac{\partial[\text{Cl}_2]}{\partial t} = \frac{F}{V} - n_e k_{\text{diss}} [\text{Cl}_2] - n_e k_{\text{det}} [\text{Cl}_2] + \frac{\gamma_{\text{rec}} \bar{v} S}{4V} [\text{Cl}] - \text{pompage} = 0 \quad \text{Eq. IV.9}$$

avec  $\bar{v}$  la vitesse thermique de Cl ; S et V sont respectivement la surface et le volume du réacteur. Le flux entrant (F/V) et le pompage sont négligeables devant les autres termes (les temps de résidence sont de l'ordre de la seconde à 15 mTorr, soit très longs par rapport aux temps caractéristiques de dissociation (quelques  $\mu\text{s}$ ) et aux temps de recombinaison sur les surfaces (dizaines de ms).

La concentration de Cl peut être exprimée en fonction de  $\text{Cl}_2$  grâce à la conservation du chlore :

$$[\text{Cl}_2] + 2 [\text{Cl}] = [\text{Cl}_2]_0 \quad \text{Eq. IV.10}$$

avec  $[\text{Cl}_2]_0$  la concentration de  $\text{Cl}_2$  sans plasma.

Rappelant que le taux de dissociation D s'écrit :

$$D = \frac{[\text{Cl}_2]_0 - [\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}_2]_0} = 1 - \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}_2]_0} \quad \text{Eq. IV.11}$$

et l'injectant dans l'équation IV.9, nous trouvons que la dissociation s'exprime alors simplement en fonction des constantes de réaction et de la densité électronique :

$$D = 1 - \left( \frac{8V}{\bar{v} \gamma_{\text{rec}} S} (k_{\text{diss}} + k_{\text{det}}) n_e + 1 \right)^{-1} \quad \text{Eq. IV.12}$$

A pression constante, la densité électronique varie linéairement avec la puissance injectée dans le plasma [LEE95]. D'après le modèle de Lieberman et les expériences de Collison [COLLISON98], la température électronique reste quasi constante lorsque la puissance varie. Ce modèle permet donc de prévoir la variation de D en fonction de la puissance RF, en supposant que  $n_e = k_{\text{RF}} P_{\text{RF}}$ . Comme nous n'avons pas mesuré directement  $n_e$ , nous avons choisi  $k_{\text{RF}}$  pour optimiser l'accord avec les données expérimentales (NB : on aurait pu également faire varier la valeur du coefficient de recombinaison  $\gamma_{\text{rec}}$ ). La figure IV.9 nous permet de déterminer la valeur optimum de  $k_{\text{RF}}$  qui reste fixe ensuite pour n'importe quelle pression. Nos mesures d'absorption du  $\text{Cl}_2$  dans un plasma à 60 mTorr se superposent correctement au modèle théorique (ligne continue).

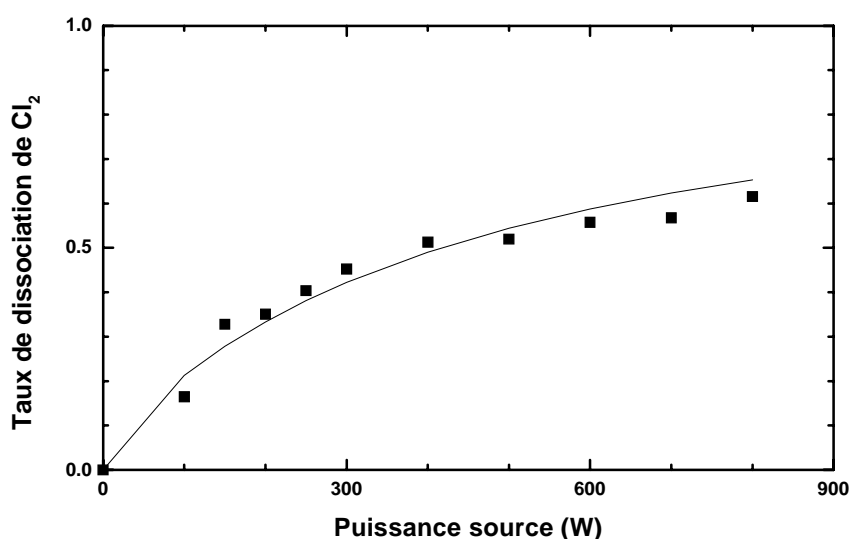


Fig. IV.9 : Taux de dissociation de Cl<sub>2</sub> (■) en fonction de la puissance source à 60 mTorr et modèle théorique (— modèle global)

D'après le modèle global, la densité électronique ne varie pas en fonction de la pression et  $T_e$  ne dépend que de la pression. Donc le taux de dissociation ne dépend que de la température électronique à puissance source donnée. En prenant la valeur de la température électronique  $T_e$  pour une pression donnée calculée à partir du modèle global de Lieberman [LEE95], nous pouvons calculer à partir de ce même modèle le taux de dissociation  $D$  pour des pressions entre 15 mTorr et 100 mTorr.

La mesure de la dissociation par absorption U.V. nécessite l'acquisition du spectre d'absorption pendant le plasma mais aussi lorsqu'il y a simplement le gaz Cl<sub>2</sub>. Le rapport des deux spectres donne directement le taux de dissociation. Afin d'obtenir une plus grande précision sur le taux de dissociation, l'acquisition avec le gaz est faite à chaque changement de pression avant les expériences avec plasma ce qui permet de connaître parfaitement la pression totale de Cl<sub>2</sub>. La pression partielle de Cl<sub>2</sub> dans le plasma est alors comparée à la pression totale indépendamment de la jauge de pression, ce qui évite les problèmes de dérives de celle-ci.

La figure IV.10 montre que les variations du taux de dissociation en fonction de la puissance RF et de la pression peuvent être modélisées avec un paramètre  $k_{RF}$  fixe.

La valeur optimale de  $k_{RF}$  est de  $2 \times 10^8$  ce qui correspond à une densité de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  à une puissance de 50 W.

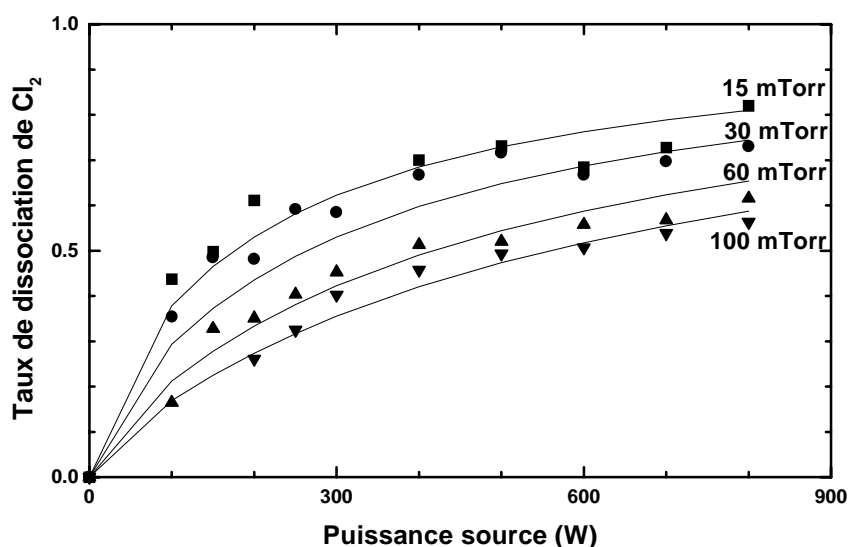


Fig.IV.10 : Taux de dissociation de Cl<sub>2</sub> en fonction de la puissance source à différentes pressions : 15 mTorr (■) ; 30 mTorr (●) ; 60 mTorr (▲) ; 100 mTorr (▼) ; modèle théorique (— modèle global).

L'accord entre nos expériences et le modèle théorique est parfaitement illustré par la figure IV.10

La densité électronique varie de 2 à  $14 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  pour une puissance source allant de 100 W à 800 W et ce, quelle que soit la pression.

Le taux de dissociation de Cl<sub>2</sub> augmente avec la puissance source, ce qui montre que la densité électronique croît avec la puissance injectée. A la hausse de la densité, s'associe la baisse de la concentration de Cl<sub>2</sub>, le taux de dissociation tend à saturer à forte puissance source. A 100 mTorr, le modèle se superpose parfaitement avec les données expérimentales ce qui montre que nos hypothèses sont bonnes (notamment que  $\gamma_{\text{rec}}$  est indépendant de la puissance RF et de la pression)

Lorsque la pression augmente, la température électronique diminue puisque le libre parcours moyen des électrons diminue. Les électrons subissent plus de collisions et ne peuvent plus acquérir beaucoup d'énergie par l'accélération du champ RF. Les mécanismes de perte de Cl<sub>2</sub> sont donc moins efficaces et le taux de dissociation décroît avec la pression à puissance constante (cf. figure IV.11).

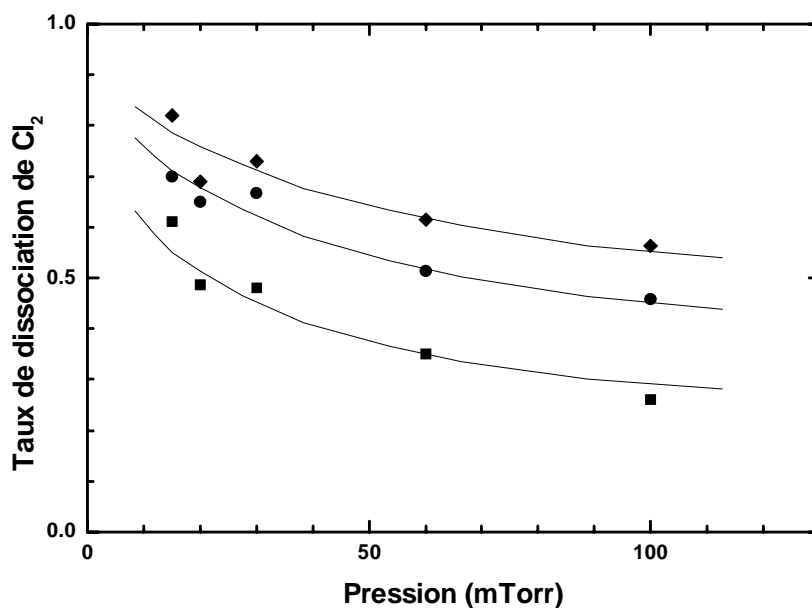


Fig IV.11 : Calcul du taux de dissociation de  $Cl_2$  selon la pression à puissance source fixe. (■ : 200W ; ● : 400W ; ◆ : 800 W) ; modèle théorique (— modèle global).

Sur la figure IV.11,  $k_{RF}$  est ajusté pour chaque puissance afin de superposer au mieux le modèle théorique avec les données expérimentales. Nous avons reporté les valeurs obtenues sur la figure IV.12 ainsi que les valeurs du modèle linéaire pour comparer l'écart entre ces deux méthodes.

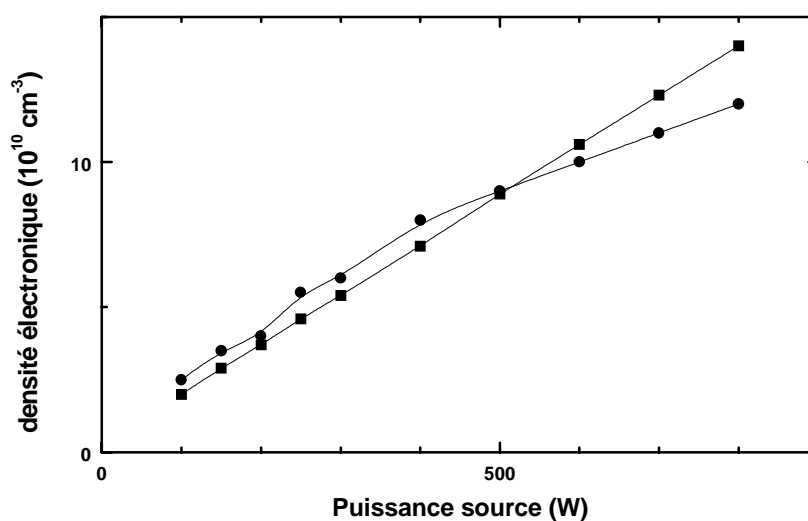


Fig IV.12 : Comparaison entre le modèle linéaire (pression constante (■) et le modèle de puissance constante (●) de la densité électronique en fonction de la puissance source.

L'écart obtenu entre les deux méthodes permet de justifier l'hypothèse linéaire de  $k_{RF}$  (à 10% près).

## II.5. Actinométrie de $Cl_2$ .

Donnelly [DONNELLY96a] a proposé de mesurer le taux de dissociation  $D$  par actinométrie. L'actinométrie est une méthode simple pour mesurer les variations relatives des concentrations. Appliquées au chlore moléculaire, les mesures peuvent être mises sur une échelle absolue et ne nécessitent pas de mesures supplémentaires ou indirectes pour calibrer ces variations. La concentration de  $Cl_2$  est connue de manière exacte lorsque le plasma n'est pas allumé puisqu'elle est reliée à la pression du gaz. L'extrapolation des raies d'émission à 0 W permet alors l'autocalibration et l'actinométrie devient quantitative.

La dissociation mesurée par absorption dans notre réacteur inductif est plus faible que celle mesurée par Malyshev dans un réacteur ICP [MALYSHEV98] par actinométrie à 2 et 10 mTorr. Cependant cette différence notable pourrait venir du fait que nos mesures sont faites non pas dans la source mais dans la chambre de diffusion au dessus de la plaquette de silicium. La proximité de cette surface où la recombinaison est rapide, amène à un taux de dissociation localement plus faible.

La recombinaison du  $Cl_2$  sur les surfaces fait que la concentration de  $Cl_2$  est importante au niveau des parois et est faible au centre du réacteur. En appliquant les lois de diffusion ce gradient de concentration peut être évalué.

Le libre parcours moyen pour les collisions élastiques d'une espèce neutre est plus petit que la dimension de notre réacteur. Le transport des particules neutres est contrôlé par les lois de la diffusion. La loi de Fick de la diffusion à une position  $x$  arbitraire donne

$$\Gamma = D_{Cl/Cl_2} \frac{dc}{dx} \quad \text{Eq. IV.13}$$

où  $D_{Cl/Cl_2}$  est le coefficient de diffusion de Cl dans le  $Cl_2$ . Le flux  $\Gamma$  au niveau des parois est relié au coefficient de recombinaison  $\gamma_{rec}$  par

$$\Gamma = \frac{\gamma_{rec} \bar{v}}{2(2 - \gamma_{rec})} c_0 \quad \text{Eq. IV.14}$$

avec  $\bar{v}$  la vitesse cinétique du neutre et  $c_0$  la concentration à la surface.

Pour le chlore atomique,  $D_{Cl/Cl_2} = 0,113 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 100 mTorr et  $\bar{v} = 438 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  en supposant une température de gaz de 300K.

En utilisant ces valeurs, nous obtenons qu'au niveau des parois en alumine ( $\gamma_{\text{rec}}=0,06$ ), à 100 mTorr, la concentration de Cl double à 1,7 cm et à 11,4 cm pour une pression de 15 mTorr.

Au dessus de la plaque en silicium ( $\gamma_{\text{rec}}=0,12$ ), la concentration double à 0,9 cm à 100 mTorr et à 5 cm à 15 mTorr.

Ces chiffres montrent qu'il y a un gradient non négligeable de concentration par rapport à la taille de notre réacteur. Buckwosky & al. [BUCKWOSKY96] obtiennent des résultats similaires en simulant une décharge de  $\text{Cl}_2$  dans un ICP. Nos mesures se faisant sur une colonne proche de la plaquette de silicium (7 cm), la dissociation mesurée est plus faible que dans la source.

Il est donc intéressant de calculer la dissociation de  $\text{Cl}_2$  par actinométrie dans notre réacteur et de comparer avec les mesures directes obtenues par absorption afin de pouvoir valider l'actinométrie du chlore. Afin de pouvoir comparer les résultats, il est impératif de garder le même montage optique en sortie du réacteur (à savoir la lentille convergente et la fibre optique) pour analyser la même région du plasma.

L'actinométrie sur le chlore est possible avec l'émission de  $\text{Cl}_2$  à 306 nm et la raie d'argon à 750,4 nm. L'émission de l'argon n'est due qu'aux excitations par impacts électroniques, la contribution des métastables pour cette raie étant négligeable.

L'intensité  $I_X$  de l'excitation de l'espèce X par impact électronique est donc proportionnelle à sa concentration et à la densité électronique :  $X + e^- \rightarrow X^* + e^-$

$$I_{\text{Cl}_2} = k_{\text{Cl}_2} n_e [\text{Cl}_2]$$

$$I_{\text{Ar}} = k_{\text{Ar}} n_e [\text{Ar}]$$

La température électronique est supposée être constante lorsque la puissance RF varie. Il est alors possible de comparer les intensités des raies en intégrant la température électronique dans la constante k et ce, malgré des seuils d'excitation différents pour ces deux gaz (8,4 eV pour le  $\text{Cl}_2$  et 13,5 eV pour l'Ar).

$$\frac{I_{\text{Cl}_2}}{I_{\text{Ar}}} = C^{\text{te}} \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Ar}]} \quad \text{Eq. IV.15}$$

L'argon étant un gaz non réactif, sa concentration peut être considérée comme constante. Le taux de dissociation D défini dans l'équation IV.11 peut donc s'écrire :

$$D = 1 - \frac{I_{Cl_2}}{I_{Ar}} \bigg|_w \bigg|_0 \frac{I_{Ar}}{I_{Cl_2}} \bigg|_0 \quad \text{Eq. IV.16}$$

L'indice étant la puissance source en Watts (0 : sans plasma ; w : plasma allumé w Watts). Il faut donc déterminer la valeur en 0 i.e. sans plasma. Les mécanismes de formation et de perte de  $Cl_2$  vont nous permettre d'extrapoler cette valeur en 0.

En effet, en remplaçant l'expression de Cl par celle de  $Cl_2$  dans l'équation IV.10, et en l'injectant dans l'équation bilan IV.9, on obtient :

$$-(k_{diss} + k_{det})n_e[Cl_2] + \frac{\gamma_{rec} \bar{v} S}{8V} ([Cl_2]_0 - [Cl_2]) = 0$$

soit

$$\frac{1}{[Cl_2]} = \frac{k_{diss} + k_{det}}{\gamma_{rec} \bar{v} S} n_e + \frac{1}{[Cl_2]_0} \quad \text{Eq. IV.17}$$

Les coefficients de réaction sont indépendants de la densité électronique puisque la température électronique est considérée comme constante, l'équation s'écrit donc

$$\frac{1}{[Cl_2]} = K n_e + \frac{1}{[Cl_2]_0} \quad \text{Eq. IV.18}$$

D'après l'équation IV.15, et en remplaçant la densité électronique par la puissance source P, on obtient une relation entre l'intensité des émissions et la puissance source

$$\frac{I_{Ar}}{I_{Cl_2}} \propto \frac{1}{[Cl_2]} = \frac{1}{[Cl_2]_0} + K k_{RF} P_{RF}$$

$$\frac{I_{Ar}}{I_{Cl_2}} \propto \left( \frac{I_{Ar}}{I_{Cl_2}} \right)_0 + K k_{RF} P_{RF} \quad \text{Eq. IV.19}$$

Cette équation est celle d'une droite. L'extrapolation à 0 W se fait donc facilement et en l'injectant dans l'équation IV.16, nous pouvons déterminer la dissociation de manière relativement fiable. La figure IV.13 donne un exemple de variation du rapport d'intensité  $Ar/Cl_2$  en fonction de la puissance source à 60 mTorr.

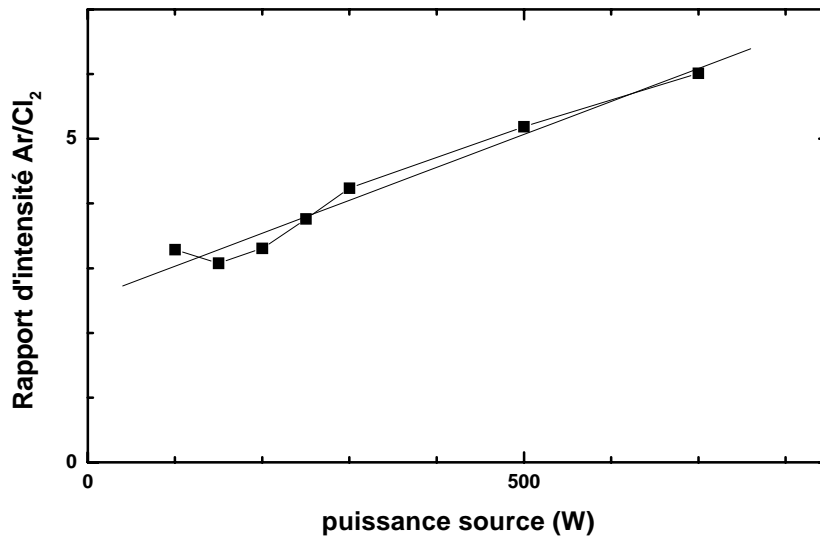


Fig IV.13 : Rapport des intensités d'Ar/Cl<sub>2</sub> en fonction de la puissance source (plasma à 60 mTorr).

A faible puissance, les intensités des raies d'émission sont relativement faibles, ce qui donne une incertitude importante sur le rapport argon sur chlore. Ainsi à 60 mTorr (fig.IV.13), le point à 100W se trouve au dessus de la droite extrapolée, ce qui donne une dissociation plus élevée qu'à 200W.

Avec la valeur déterminée en 0W, le taux de dissociation à 60 mTorr peut être calculé. Les valeurs du taux de dissociation D en fonction de la puissance sont montrées dans la figure IV.14.



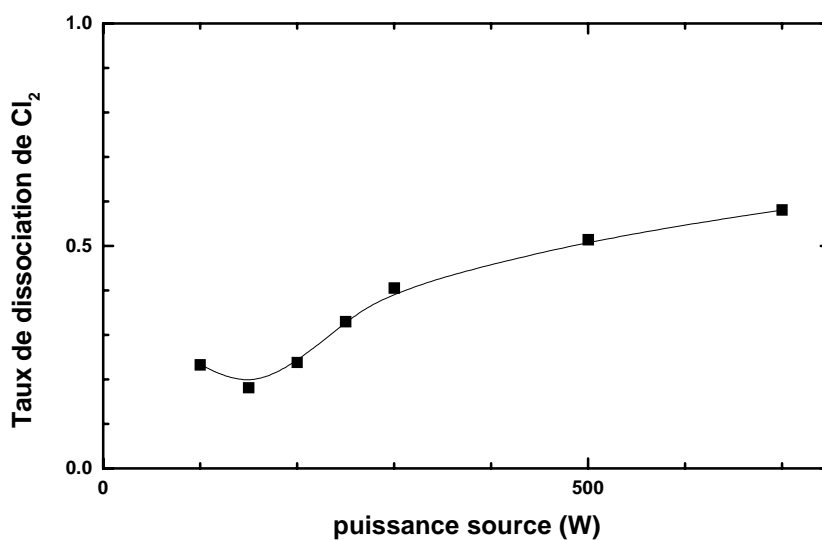


Fig IV.14 :Taux de dissociation de Cl<sub>2</sub> dans un plasma à 60 mTorr obtenu par actinométrie.

La détermination de la valeur en 0 se fait pour chaque pression. Les figures IV.15 à IV.18 montrent les valeurs de D déterminées par absorption U.V. et par actinométrie.

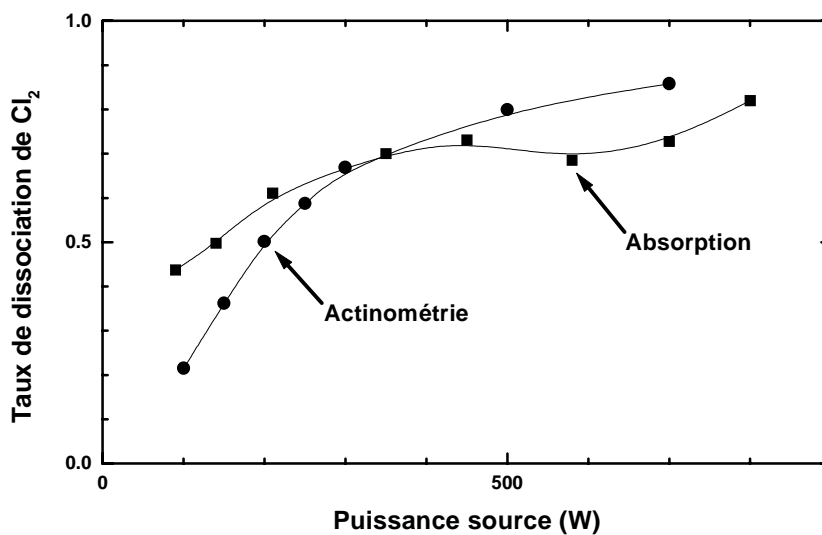


Fig IV.15 : Comparaison entre la dissociation de Cl<sub>2</sub> à 15 mTorr obtenue par absorption (■) et par actinométrie (●).

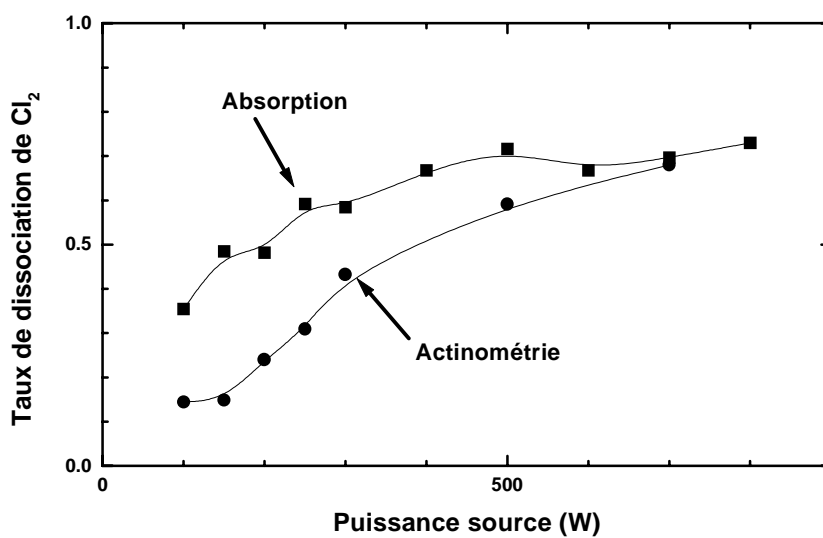


Fig IV.16 : Comparaison entre la dissociation de  $Cl_2$  à 30 mTorr obtenue par absorption (■) et par actinométrie (●).

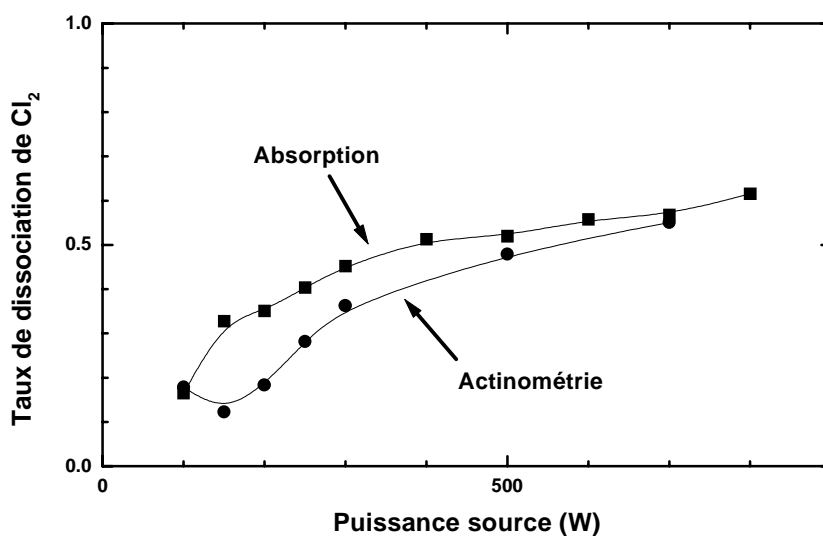


Fig. IV.17 : Comparaison entre la dissociation de  $Cl_2$  à 60 mTorr obtenue par absorption (■) et par actinométrie (●).

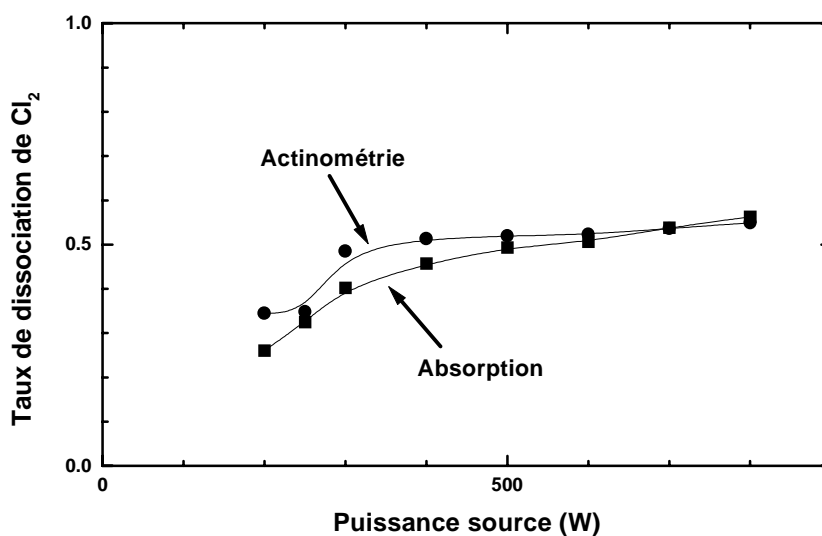


Fig. IV.18 : Comparaison entre la dissociation de  $Cl_2$  à 100 mTorr obtenue par absorption (■) et par actinométrie (●).

### II.5.1. Accord entre l'absorption et l'actinométrie de $Cl_2$

La comparaison entre les 2 méthodes donne un bon accord à haute pression mais les écarts s'accroissent pour les plus faibles pressions et faibles puissances RF. L'incertitude sur les valeurs de dissociation par actinométrie provient notamment de la valeur extrapolée à 0W. Une erreur dans cette valeur entraîne une surévaluation ou sous-évaluation de toutes les valeurs de dissociation. La différence entre la dissociation à basse puissance et à haute puissance est plus importante pour l'actinométrie que pour l'absorption. Cette tendance s'accroît avec la baisse de pression. A 15 mTorr, la dissociation passe de 20% à 100W à 85% à 700W pour l'actinométrie, contre une variation de 43% à 80% pour l'absorption. Ceci peut s'expliquer par l'expansion du plasma avec la puissance source qui, à faible pression, est plus importante qu'à forte pression. La zone d'acquisition se trouve dans la chambre de diffusion et non au cœur de la source. Les variations de l'intensité de l'émission y sont donc plus importantes, notamment avec le déplacement des gaines. Ce déplacement des gaines dans la zone d'acquisition peut mener à des variations différentes d'intensités des raies d'Ar et de  $Cl_2$  car ces derniers n'ont pas le même seuil d'excitation. L'actinométrie est très sensible aux modifications de la température électronique, tandis qu'une variation de la température électronique en fonction de la puissance RF ne perturbe pas les mesures d'absorption. De plus l'augmentation de la puissance source induit une hausse de la température du gaz

[DONNELLY96a] ce qui entraîne une diminution de la densité des neutres à pression constante. La dissociation est surévaluée.

Ces deux phénomènes sont plus importants à basse qu'à forte pression et ne peuvent être négligés. Donnelly tient compte de ces effets en admettant une variation linéaire de la température en fonction de la puissance. Il est plus difficile de déterminer la température du gaz car les parois sont régulées en température, et donc il y a un gradient de température dans notre réacteur. Buckowski & al. [BUCKWOSKY96] ont simulé une décharge de chlore pur dans un réacteur ICP à 20 mTorr. Ils ont observé un fort gradient de température du chlore moléculaire entre les parois et le centre de la décharge (jusqu'à 1000K), ce qui est en accord avec les mesures de Forrester & al. [FORRESTER95].

Enfin notre montage optique, conçu pour l'absorption, n'est pas optimisé pour des expériences d'émission. Le détecteur étant une simple caméra CCD, une barrette photodiode amplifiée serait plus adaptée. En effet l'intensité récoltée sur la caméra est très faible (de l'ordre de  $10^5$  photons au maximum de puissance pour un puits de  $12 \times 10^6$  photons) ce qui est loin de la saturation de la CCD et ne permet pas d'obtenir un bon rapport signal sur bruit.

Néanmoins, ces expériences valident le calcul de dissociation du chlore moléculaire par actinométrie. Autant à haute pression, l'actinométrie est une mesure fiable de  $\text{Cl}_2$ , autant à basse pression, il faut tenir compte des variations de température du gaz surtout si ces mesures s'effectuent dans la chambre de diffusion où le plasma est moins homogène, et une variation minime des conditions peut mener à des modifications importantes, notamment sur le taux de dissociation de  $\text{Cl}_2$ .

### III. Produit de gravure du silicium dans un plasma de $\text{Cl}_2$

#### III.1. Théorie et modèle de gravure

##### III.1.1. Modèle de Mayer et Barker

D'après Mayer et Barker [MAYER82], la gravure du silicium par le chlore se fait par absorption de chlore sur la plaquette et désorption de  $\text{SiCl}_x$  par bombardement ionique et/ou par désorption spontanée.

Mayer & al. montrent que la vitesse de gravure s'exprime en fonction d'une partie ionique et d'une partie neutre :

$$V_g = k\Theta\Gamma_i(\sqrt{E_{\text{ion}}} - \sqrt{E_{\text{seuil}}}) + k'\varepsilon(1 - \Theta)\Gamma_n \quad \text{Eq. IV.20}$$

où  $\Theta$  est le taux de couverture de la surface par les espèces réactives,  $\Gamma_i$  et  $\Gamma_n$  sont respectivement le flux d'ions et de neutres,  $\varepsilon$  la probabilité pour un neutre de former avec le matériau un composé volatil et  $k, k'$  les épaisseurs moyennes enlevées respectivement par ions et par neutres incidents ;  $E_{ion}$  et  $E_{seuil}$  sont l'énergie des ions et l'énergie de seuil minimale pour la pulvérisation.

La gravure chimique spontanée par plasma de chlore pur peut être négligée car aucune trace de SiCl (voire de Si) n'a été observée lors de la gravure par plasma sans polarisation. Dès lors la vitesse de gravure est uniquement proportionnelle au flux ionique, au taux de couverture et à la racine de l'énergie des ions.

Ces paramètres ne sont pas les paramètres fondamentaux des phénomènes mis en jeu et sont dépendants les uns des autres. Les variations des conditions plasmas (pression, puissance, flux des gaz...) modifient plusieurs de ces paramètres. Nous allons étudier chaque changement de conditions des paramètres de l'équation IV.20 et étudier leur impact au niveau du plasma.

La figure IV.19 montre le rendement de gravure, i.e. le nombre d'atomes de silicium arraché par ion incident en fonction de l'énergie incidente. La vitesse de gravure est obtenue en multipliant le rendement par la densité surfacique du silicium et par le flux ionique. Pour des énergies inférieures ou égales à 100 eV, la vitesse de gravure est bien proportionnelle à la racine carrée de l'énergie des ions, i.e. à la polarisation du substrat, comme le montre la figure IV.19 tirée de la publication de Balooch et al. [BALOOCH96]. L'énergie seuil varie selon la nature des ions et des neutres car les radicaux réagissent avec la surface et modifient l'énergie de liaisons.

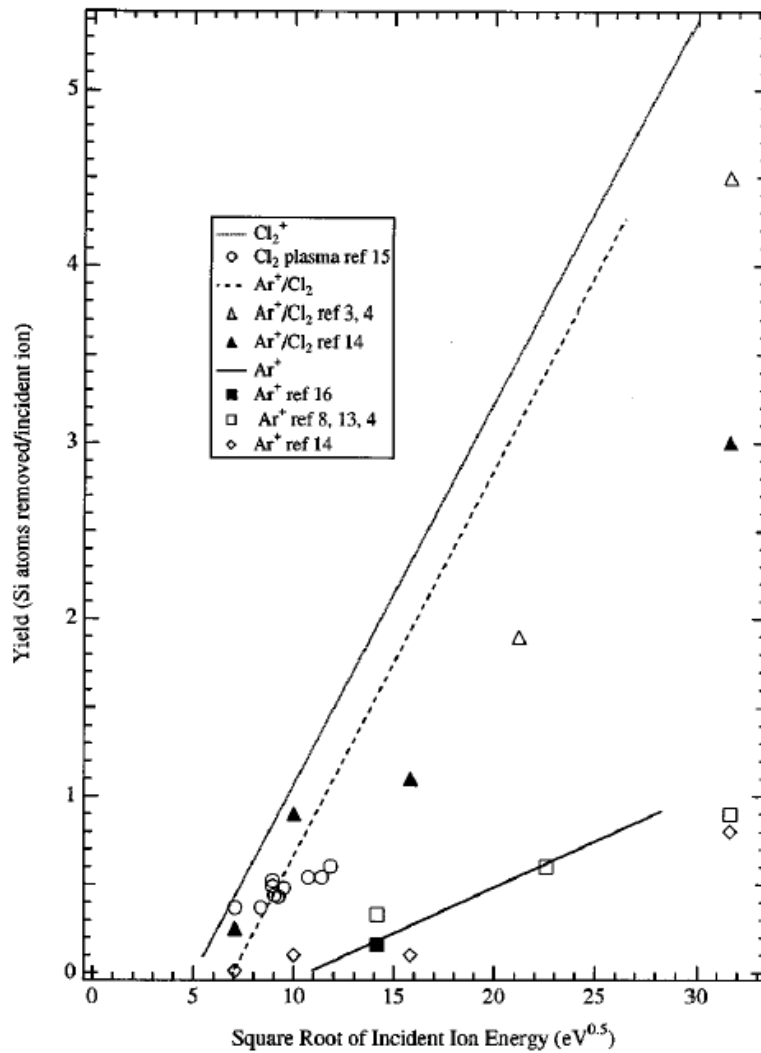


Fig. IV.19 : Rendement de gravure en fonction de l'énergie des ions [BALOCH96].

A haute énergie, la gravure est régie par le modèle de collisions en cascade<sup>3</sup> et le rendement est inférieur à celui prévu par la loi en racine carrée.

Le recouvrement  $\Theta$  est fonction à la fois du flux d'ions et du flux des neutres. Mais si le flux des ions est faible par rapport aux flux de neutres, le taux de recouvrement ne dépend pas du flux de neutres car la surface de silicium est alors saturée en neutres. Alors la vitesse de gravure est uniquement proportionnelle au flux ionique (voir équation IV.20). Par contre quand le flux ionique n'est pas négligeable devant le flux de neutres, la surface n'est plus saturée en Cl et le taux de couverture dépend du flux d'ions et de neutres.

<sup>3</sup> L'énergie et la quantité de mouvement sont toutes deux transférées dans le volume du substrat.

Chang & al. [CHANG97b] (cf. figure IV.20) ont montré que lorsque le rapport des flux neutres/ions est supérieur à 200, le rendement de gravure ne dépend plus du flux des neutres car la surface est saturée,  $V_g \propto J_i$ ,  $\Theta$  est constant. Par contre si le flux ionique augmente suffisamment par rapport au flux de neutres, le taux de couverture varie, alors  $V_g \propto J_i \Theta$ . La figure IV.21 montre la variation du taux de couverture du silicium par le chlore en fonction du flux ionique.

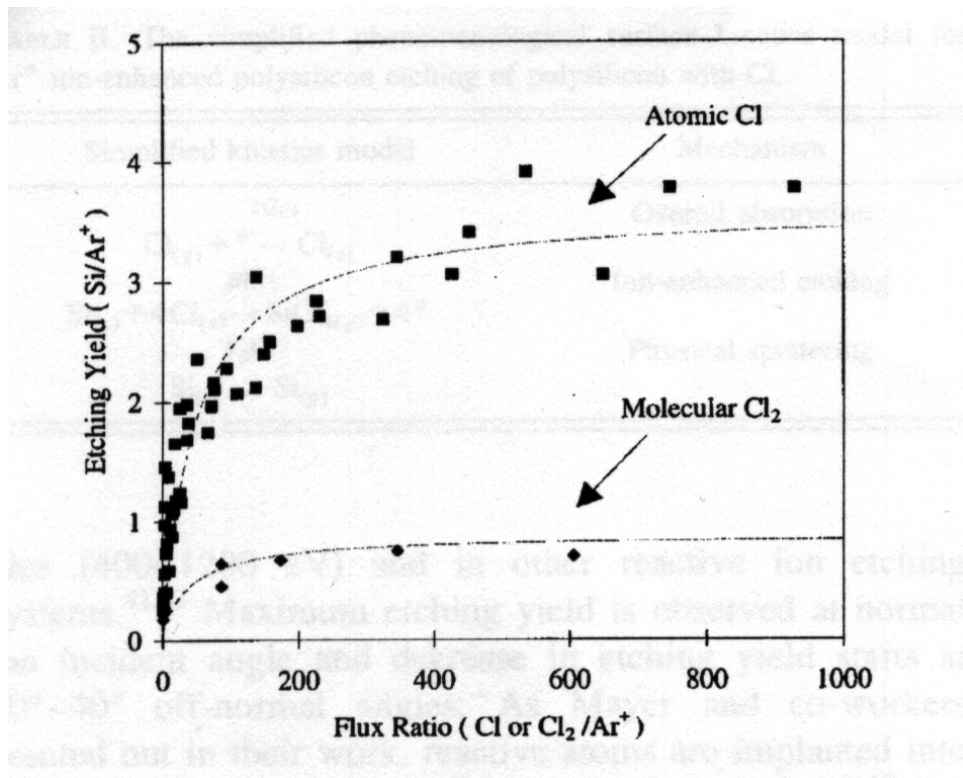


Fig. IV.20 : Rendement de gravure en fonction du rapport des flux de neutre/ion [CHANG97b].

Dans notre cas, une évaluation du flux d'ion  $\Phi_{\text{ion}} = I_{\text{ion}}/e$  avec le courant ionique  $I_{\text{ion}}$  mesuré à l'aide de la sonde donne une valeur de  $1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 15 mTorr à 600W et 100W de polarisation de puissance source. Le flux de Cl est déterminé par l'équation IV.14. La concentration de Cl à la surface de la plaquette de silicium n'est pas connue mais, à 15 mTorr, 80% de Cl<sub>2</sub> est dissocié, donc la concentration maximale pour Cl est  $4 \times 10^{14} \text{ molécule/cm}^3$ . En prenant cette valeur et l'appliquant dans l'équation IV.14, nous pouvons évaluer le flux de Cl.

Le rapport  $\Phi_{\text{Cl}}/\Phi_{\text{ion}}$  est égal à 75. Si le rapport augmente, le taux de couverture sera constant et la gravure ne dépendra que du flux ionique ; par contre s'il diminue, la gravure dépendra du flux ionique et du flux des neutres.

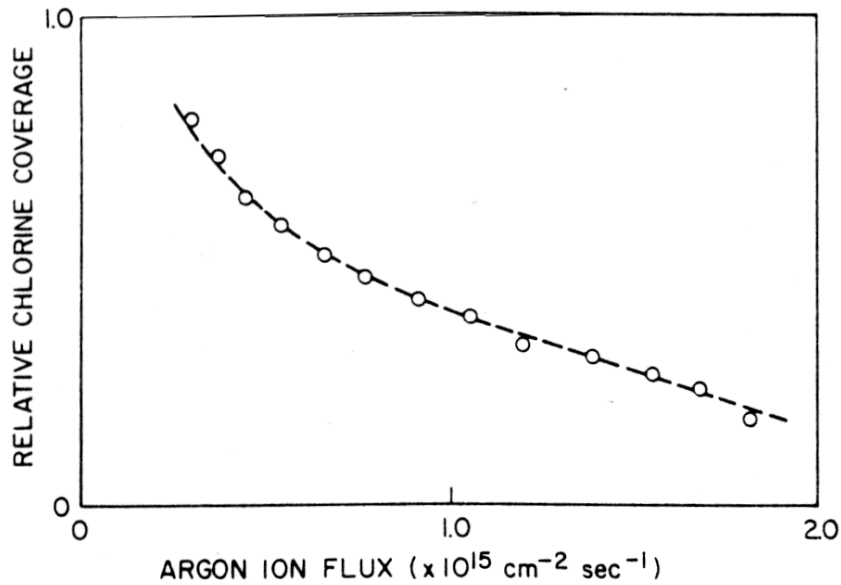


Fig. IV.21 : Taux de couverture du chlore en fonction du flux d'ions à flux de neutres constant [BARKER83].

Lorsque la puissance source augmente et que les flux d'ions et de neutres sont comparables, le flux ionique augmente tandis que le taux de couverture diminue, et d'après l'équation IV.20, les deux effets se compensent et le rendement n'est plus linéaire mais tend à saturer.

### III.1.2. Absorption de SiCl : données sur la transition observée

La transition  $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$  du SiCl absorbe dans l'U.V. [HUBER79]. La figure IV.22 montre le spectre de transmission entre 250 et 310 nm pour un plasma de chlore à 15 mTorr avec une puissance source de 800W et une polarisation sur une plaquette de silicium de 600W. La transmission du spectre de  $\text{Cl}_2$  est supérieure à un puisqu'elle est référencée par rapport aux gaz ; donc, comme le plasma dissocie le chlore, il y a plus de transmission qu'avec le gaz et celle-ci est supérieure à un. Pour les produits de gravure, ceux-ci ne sont créés qu'avec le plasma et donc la transmission de leurs spectres d'absorption est inférieure à un.



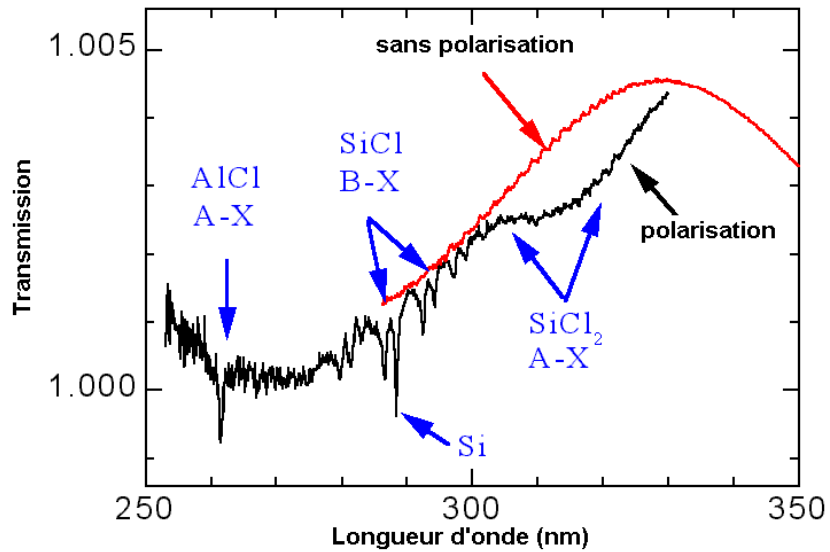


Fig. IV.22 : Spectre d'absorption avec et sans polarisation de la plaquette de silicium à 15 mTorr, 800W source et 600W de polarisation.

Quatre doublets de bandes rotationnelles peuvent être identifiés.

Tableau IV.2 : Tableau des longueurs d'ondes des différentes bandes rotationnelles de SiCl.

Bande	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$
(0,0)	292,5	294,2
(1,0)	286,6	288,3
(2,0)	280,8	282,5
(0,1) bande chaude	297,1	298,8

La raie  $(1,0)_{3/2}$  est à 288,3 nm qui est proche de la raie du silicium (288,2 nm), ce qui fausse les mesures. Nous avons donc sélectionné la transition (0,0) moins intense, mais isolée des autres raies.

Tableau IV.3 : Tableau des probabilités des transitions vibrationnelles pour le système B-X de SiCl.

Transition vibrationnelle	Facteur Franck-Condon
1,0	0,366
1,1	0,003
1,2	0,141
1,3	0,236
1,4	0,16
1,5	0,068
1,6	0,021

La durée de vie radiative de l'état B a été calculée par Meijer [MEIJER87] et est estimée à  $\tau=9 \pm 1$  ns. Les facteurs de Franck-Condon ont été calculés par S. Singleton [SINGLETON92] et sont reportés dans le tableau IV.3.

A partir de l'équation IV.6 et de ces coefficients, sachant que  $g'=2$  et  $g''=4$ , il est possible de déterminer la concentration de SiCl. Ainsi une absorption de 1 % est équivalente à une concentration au centre de  $2,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

### III.2.3. Absorption de SiCl<sub>2</sub> : données sur la transition observée

Le SiCl<sub>2</sub> absorbe lui aussi dans l'U.V. mais la transition  $A^1B^1 \leftarrow X^1A^1$  est un continuum de 306 nm à 335 nm environ avec un maximum à 317 nm [RUZSICKA85]. Les Facteurs Franck-Condon ne sont pas connus pour SiCl<sub>2</sub>, donc nous supposons que cette transition est diagonale, i.e. les transitions  $\Delta v \neq 0$  sont très faibles. En fait, cette hypothèse est fautive [SUZUKI86], la transition  $\Delta v=0$  n'est pas égale à 1, la force de transition est plus faible ce qui induit donc une raie plus petite et une concentration plus grande. Nos valeurs de SiCl<sub>2</sub> sont par conséquent sous-estimées. En prenant  $g'=2$  et  $g''=4$  et une durée de vie radiative de 77 ns [SUZUKI86] et en utilisant l'équation IV.6, avec une absorption de 1 %, on obtient une concentration au centre de  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . La difficulté provient du fait que cette transition est, qu'elle se situe dans le continuum de Cl<sub>2</sub>. Ceci rend difficile l'estimation de l'intensité du continuum de SiCl<sub>2</sub>. L'incertitude sur la concentration de SiCl<sub>2</sub> est plus grande que pour celle de SiCl.

### III.2.4. Absorption d'AlCl : données sur la transition observée

Un autre composé chloré différent de SiCl<sub>x</sub> absorbe aussi dans l'U.V. Il s'agit de chlorure d'aluminium AlCl. L'aluminium provient des parois du réacteur ou du porte-substrat qui sont des surfaces au potentiel flottant.

La raie observée est la transition  $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$  à 261,4 nm. La durée de vie est de 5,17 ns pour cette transition diagonale [LANGHOFF89]. Les dégénérescences  $g'$  et  $g''$  valent respectivement 2 et 1 ce qui donne une section efficace intégrée de  $3,52 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ . Une absorption de 1% équivaut donc à une concentration en AlCl de  $4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ .

### III.3. Concentration des produits de gravure par Absorption U.V.

#### III.3.1. SiCl, SiCl<sub>2</sub>

Les conditions expérimentales sont exactement les mêmes que pour les mesures de Cl<sub>2</sub> avec une puissance RF de 600W (maximum du générateur) appliquée à la plaquette de silicium afin d'avoir des concentrations élevées des produits de gravure.

Nous avons représenté sur la figure IV.23, la concentration de SiCl. Celle-ci augmente avec la puissance source à 15 mTorr comme à 30 mTorr. Par contre, à 15 mTorr la concentration de SiCl n'augmente plus au delà d'une puissance de 500W.

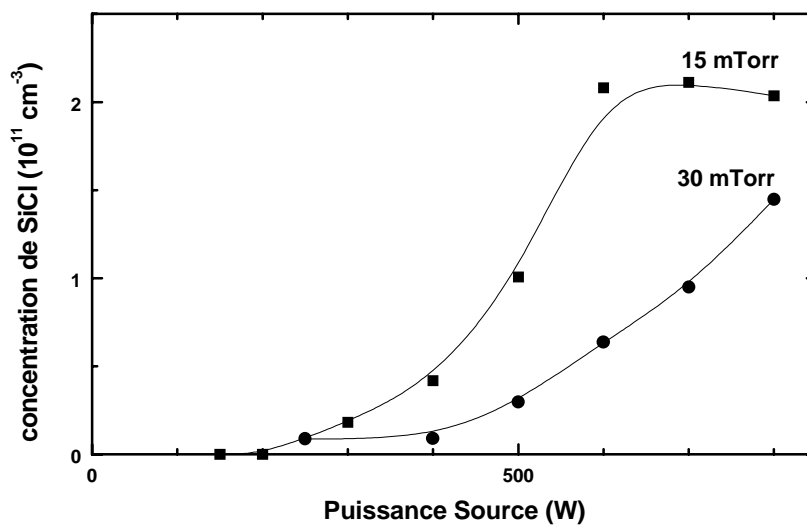


Fig. IV.23 : Concentration de SiCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) selon la puissance source ; Puissance Bias = 600W.

L'augmentation de la puissance injectée dans le plasma implique surtout une augmentation de la densité électronique et par conséquent une augmentation du courant ionique. En retraçant les mêmes données en fonction, non plus de la puissance source mais du courant ionique (déterminé à l'aide de la sonde ionique), on s'aperçoit que les courbes, tracées en figure IV.24, à 15 mTorr et 30 mTorr se superposent, le flux ionique diminuant lorsque la pression augmente.

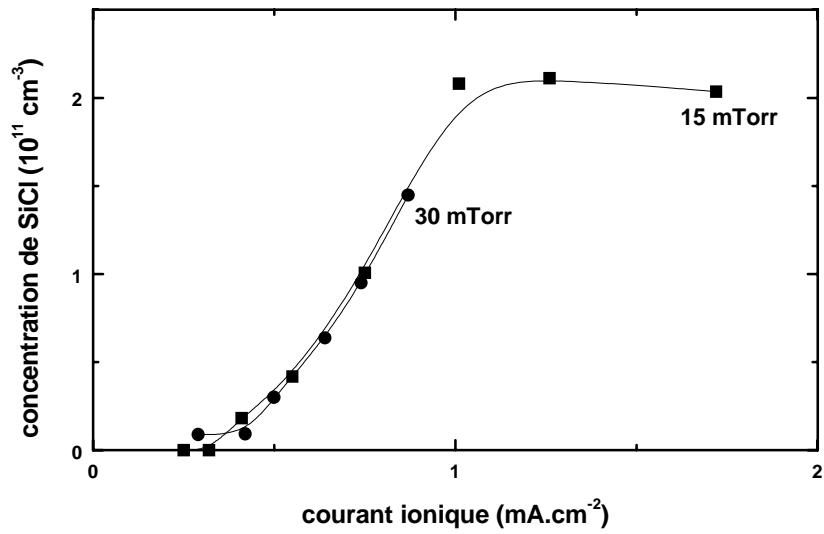


Fig. IV.24 : Concentration de SiCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) mTorr selon le courant ionique.

La courbe à 30 mTorr ne représente qu'une partie de la courbe à 15 mTorr, les variations de flux ionique étant plus faibles. Il apparaît qu'un flux minimum de 0,4 mA.cm<sup>2</sup> est nécessaire pour produire du SiCl en deçà duquel aucune raie de SiCl n'est visible.

Sur les figures IV.25 et IV.26, la concentration de SiCl<sub>2</sub> est tracée en fonction de la puissance source et du courant ionique. Le SiCl<sub>2</sub> a le même comportement que le SiCl. On constate que le courant ionique est là encore, le paramètre clé.

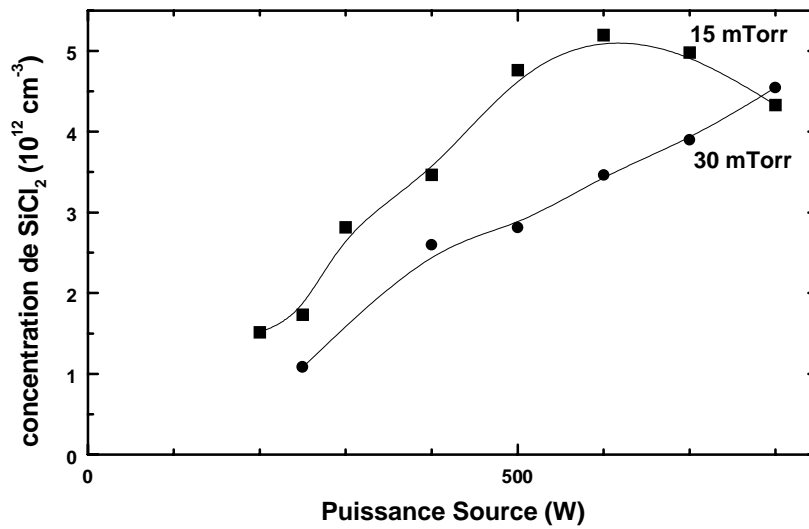


Fig. IV.25 : Concentration de SiCl<sub>2</sub> à 15 (■) et 30 mTorr (●) selon la puissance source ; puissance bias = 600 W.

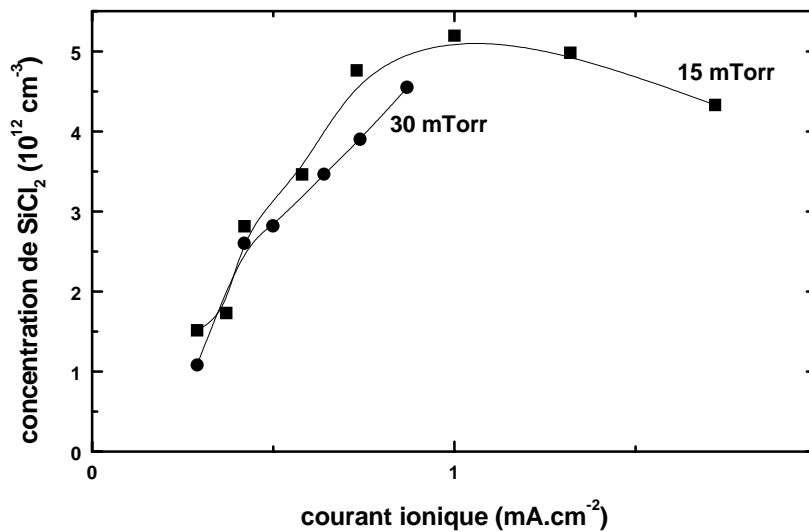


Fig. IV. .26 : Concentration de SiCl<sub>2</sub> à 15 (■) et 30 mTorr (●) mTorr selon le courant ionique.

On constate que tout comme pour le SiCl au delà d'un certain courant ionique, la concentration de SiCl<sub>2</sub> sature. La variation de la concentration en fonction du courant ionique a un comportement très semblable aux résultats de Chang sur la gravure du silicium par Cl<sub>2</sub> et Ar<sup>+</sup> [CHANG97b]. Il y a une variation linéaire des concentrations en fonction du courant ionique puis une tendance à la saturation qui peut s'expliquer par le modèle énoncé par Meyer.

Tout d'abord le courant ionique est faible par rapport aux flux de neutres, la surface du substrat est toujours saturée en Cl : le taux de couverture ne varie pas. Au fur et à mesure que le courant ionique augmente (en augmentant la puissance source), la surface n'est plus saturée et le taux de couverture en chlore diminue. Les deux effets se compensent et il y a alors diminution ou stagnation du rendement  $\text{SiCl}_x$  par ion incident car le recouvrement diminue mais le courant ionique augmente.

Un calcul rapide montre que le chlore atomique est sans doute le facteur limitant. En effet, à 15 mTorr, il y a environ  $5 \times 10^{14}$  molécules de chlore par  $\text{cm}^3$ . Avec un taux de dissociation d'environ 80%, la concentration de chlore atomique est d'environ  $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . La concentration mesurée de  $\text{SiCl}_2$  est d'environ  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  au minimum. Le  $\text{SiCl}$  a une concentration 10 fois moins importante mais les produits de type  $\text{SiCl}_x$  ( $x=3-4$ ) ne sont pas observés, bien qu'ils soient en quantité non négligeable, [DONNELLY96b] voire majoritaire pour le  $\text{SiCl}_4$ . Il y a sans doute une consommation trop importante de chlore atomique, ce qui mène à une diminution du flux de Cl vers la surface, et donc à un taux de recouvrement réduit et à une saturation du taux de gravure.

Finalement, pour les faibles puissances RF, le rapport du flux ionique sur le flux de neutres est faible, ce qui entraîne que le recouvrement du silicium par le chlore est constant, ainsi la vitesse de gravure est proportionnelle au flux ionique. Sa variation est donc linéaire avec la puissance RF. Par contre à forte puissance RF, le flux ionique est important mais le flux de neutres diminue, ce qui induit une baisse du recouvrement, la vitesse de gravure est proportionnelle au produit du flux ionique et du taux de recouvrement, et n'a plus un comportement linéaire.

La vitesse de gravure dépend également de la tension d'autopolarisation. Ainsi à puissance source constante, la figure IV.27 montre que la concentration de  $\text{SiCl}$  croît avec la puissance bias à 30 mTorr mais reste relativement constante à 15 mTorr.

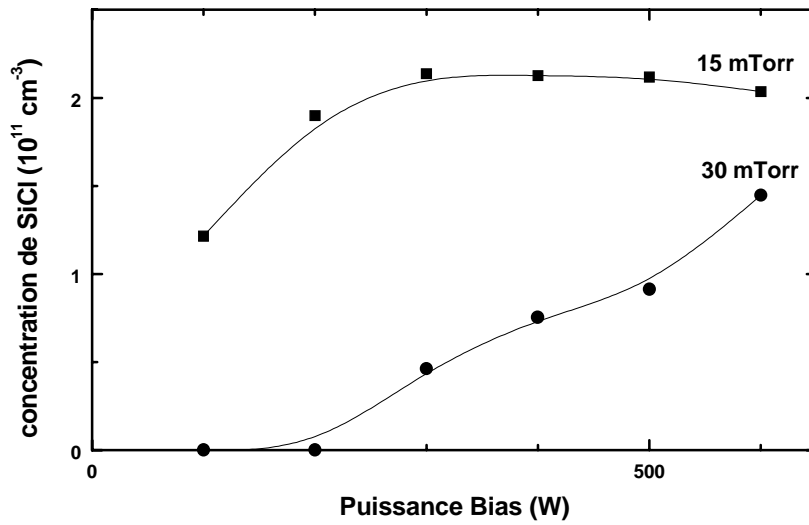


Fig. IV.27 : Concentration de SiCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) selon la puissance Bias ; puissance source = 800W.

La tension d'autopolarisation  $V_{dc}$  et donc l'énergie des ions arrivant sur la plaquette augmente avec la puissance bias.

La tension d'autopolarisation a été mesurée à l'aide d'un multimètre connecté au porte substrat.

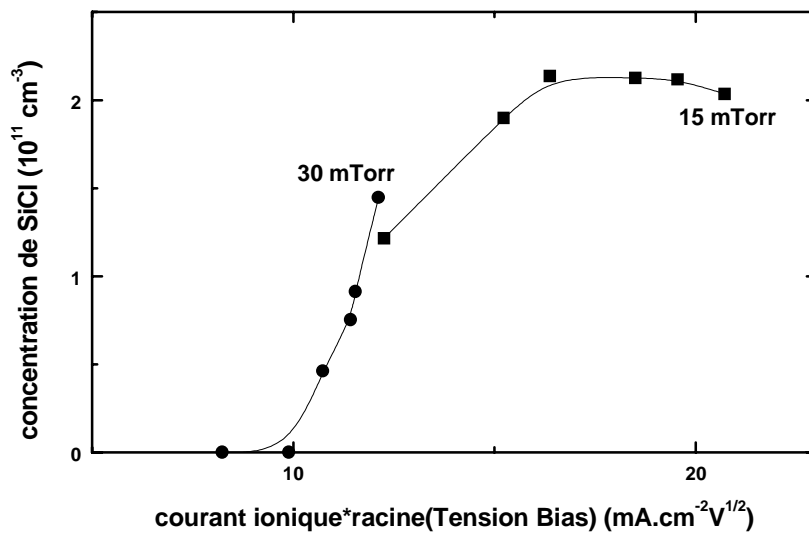


Fig. IV. 28 : Concentration de SiCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) en fonction de  $\Theta_{ion} \cdot \sqrt{V_{dc}}$ .

En traçant la concentration de SiCl en fonction de  $\Theta_{\text{ion}} \cdot \sqrt{V_{\text{dc}}}$  comme le montre la figure IV.28, nous observons pour une pression de 30 mTorr, une variation linéaire de la concentration de SiCl comme le prédit le modèle de gravure par pulvérisation. A 30 mTorr, les faibles valeurs d'autopolarisation ne permettent pas de graver le silicium, il faut atteindre un seuil pour pouvoir observer du SiCl. A 15 mTorr, il y a toujours cette tendance linéaire identique à celle de 30 mTorr mais la concentration sature pour de hautes puissances bias. Ce phénomène de saturation est prévu par le modèle de collision en cascade à forte puissance bias. Le manque de chlore atomique doit aussi intervenir puisque la concentration de SiCl<sub>2</sub> ne croît plus à la même puissance bias. Le flux de neutres est insuffisant par rapport au rendement de pulvérisation pour conserver une surface saturée en chlore et donc le taux de couverture diminue. Il en résulte une stagnation des concentrations des produits de gravure.

Le SiCl<sub>2</sub> a le même comportement et sa concentration est représentée en figure IV.29 et IV.30.

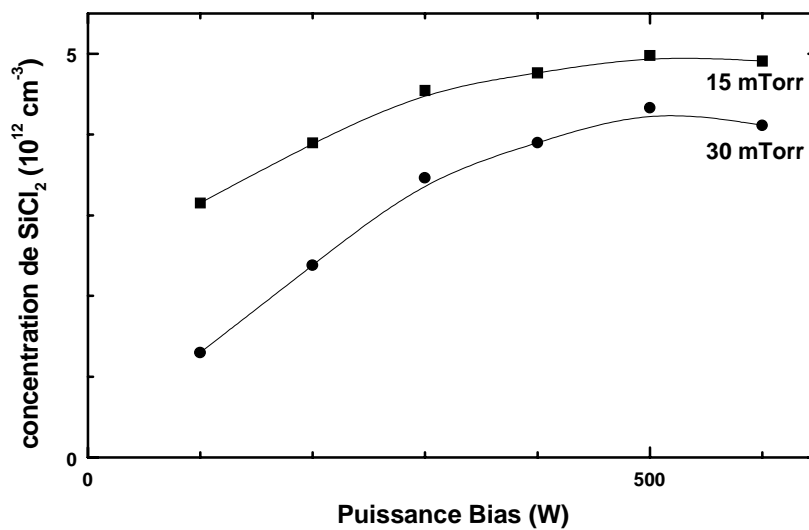


Fig. IV.29 : Concentration de SiCl<sub>2</sub> à 15 (■) et 30 mTorr (●) en fonction de la puissance bias ; puissance source = 800 W.



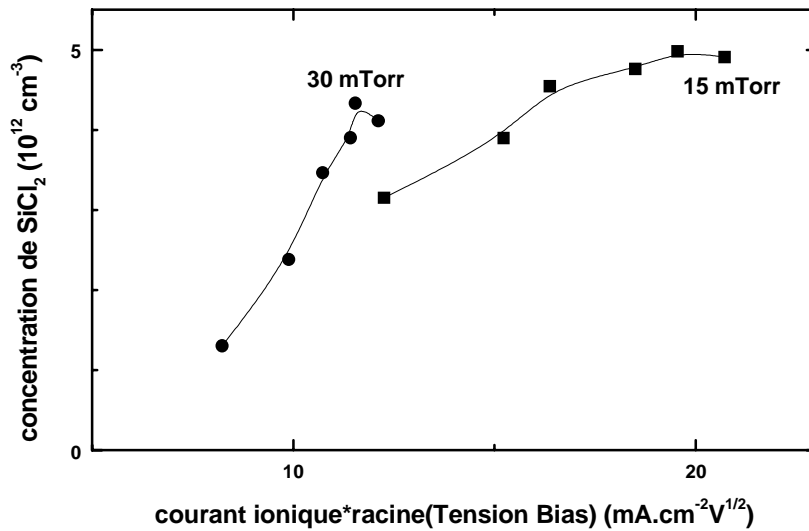


Fig. IV.30 : Concentration de  $\text{SiCl}_2$  à 15 (■) et 30 mTorr (●) en fonction de  $\Theta_{\text{ion}} \cdot \sqrt{V_{\text{dc}}}$ .

### III.3.2. AlCl

La concentration d'AlCl varie elle aussi avec la puissance source et la puissance bias. Nous avons représenté sur la figure IV.31 la concentration d'AlCl en fonction de la puissance source, puis en fonction du courant ionique sur la figure IV.32. Afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus pour le SiCl et le  $\text{SiCl}_2$ , la variation de la source se fait dans les mêmes conditions que pour le SiCl et  $\text{SiCl}_2$ . Ainsi la puissance bias est fixée à 600 W. Pour les mesures de potentiel d'autopolarisation, la puissance source est fixée à 800W.

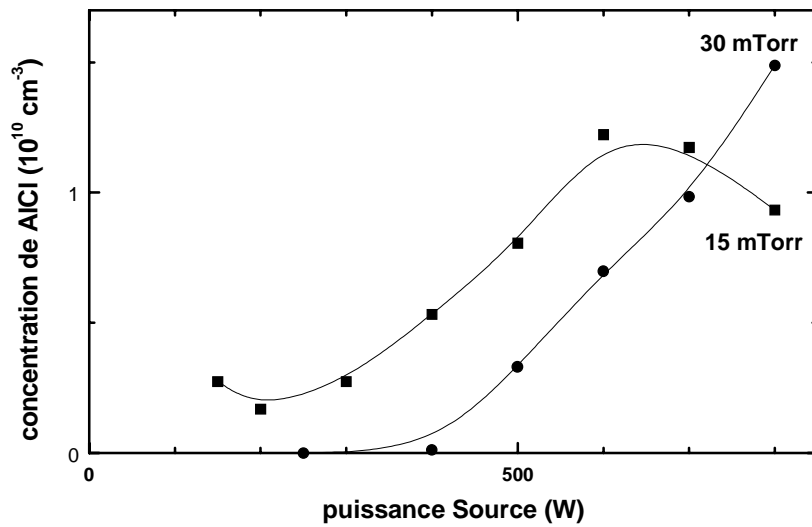


Fig. IV.31 : Concentration de AlCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) selon la puissance source ; puissance bias = 600 W.

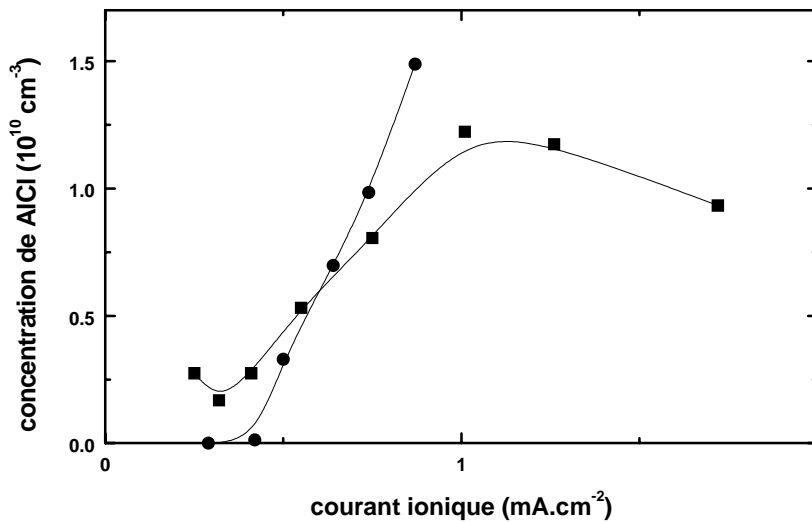


Fig. IV.32 : Concentration de AlCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) mTorr selon le courant ionique.

Les concentrations d'AlCl sont de l'ordre de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  ce qui est relativement important dans un réacteur où l'on grave du silicium et non de l'aluminium. Il ne devrait y avoir que des traces d'aluminium, or il y a seulement 10 fois moins d'AlCl que de SiCl, et cent fois moins d'AlCl que de SiCl<sub>2</sub>. Le bâti du réacteur est érodé de manière importante, ce qui peut entraîner des contaminations des plaquettes de silicium.

La concentration d'AlCl en fonction de la puissance source (figures IV.31 et IV.32) montre une dépendance linéaire de ce radical avec le flux ionique comme pour le SiCl et SiCl<sub>2</sub> mais les courbes à 15 mTorr et 30 mTorr se superposent moins bien. En effet, l'écart entre les 2 pentes est de 40%. Il y a une saturation à 15 mTorr pour les mêmes courants ioniques que pour les produits SiCl<sub>x</sub> qui doit être due à un taux de couverture diminuant à cause du flux de neutres trop faible pour saturer les surfaces.

La variation de la puissance bias ne devrait pas modifier énormément la concentration d'AlCl car l'aluminium ne provient que des parois et non du substrat.

Les figures IV.33 et la figure IV.34 montrent néanmoins une variation relativement importante de l'AlCl en fonction de la puissance bias.

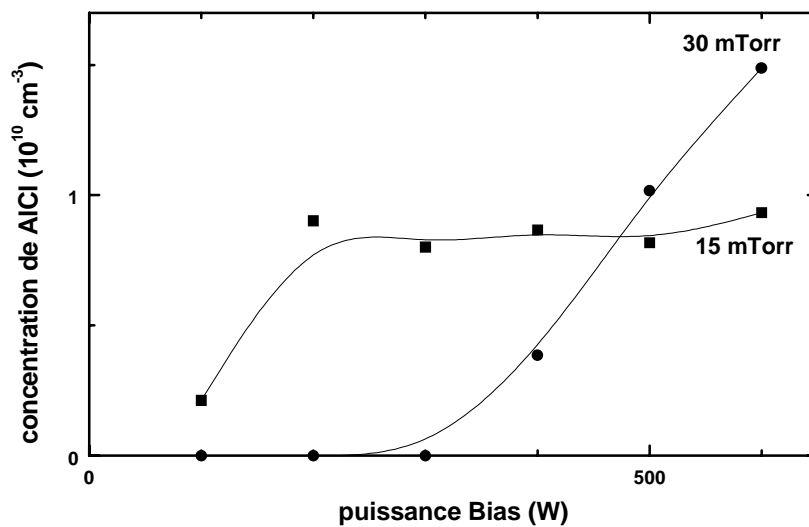


Fig. IV.33 : Concentration de AlCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) en fonction de la puissance bias ; puissance source = 800 W.

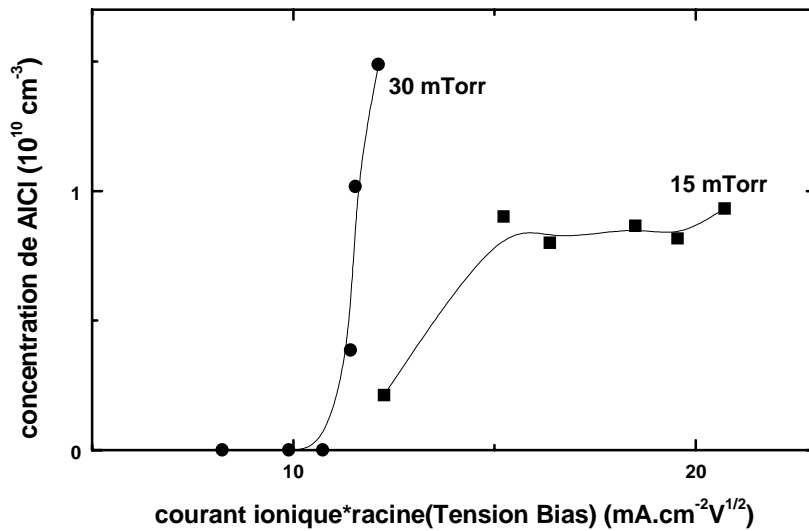


Fig. IV. 34 : Concentration de AlCl à 15 (■) et 30 mTorr (●) en fonction de  $\Theta_{\text{ion}} \cdot \sqrt{V_{\text{dc}}}$ .

La concentration suit le modèle de Mayer de gravure par pulvérisation, alors que les surfaces en alumine sont au potentiel flottant. On peut expliquer ce résultat par une hausse du potentiel plasma avec la puissance bias (la surface du porte-substrat est non négligeable devant la surface du réacteur) ce qui accroît l'énergie des ions ( $V_{\text{plasma}} - V_{\text{flottant}}$ ) bombardant les surfaces. Cette variation du potentiel plasma n'est pas forcément la même à 15 mTorr et à 30 mTorr ce qui expliquerait la différence de pente. Néanmoins la représentation en fonction de la tension Bias n'est pas la plus adaptée puisqu'elle n'est pas directement liée à l'énergie des ions bombardant les surfaces au potentiel flottant. A 15 mTorr, il y a à nouveau une hausse de la concentration d'AlCl après une zone de palier intermédiaire. Les parois du réacteur sont bien au potentiel flottant, pour le tour du porte-substrat, il est possible qu'il y ait un mauvais contact qui polariserait la partie extérieure du porte-substrat et justifierait mieux la dépendance de la concentration d'AlCl en fonction de la tension bias. L'écart entre les pentes pour les zones linéaires ne dépend que du courant ionique. Celui-ci pourrait être différent selon les pressions si un plasma secondaire était créé au niveau du porte-substrat par une mauvaise mise à la masse du porte-substrat. Cela expliquerait, outre les différences de pentes, les variations des concentrations d'AlCl en fonction de la puissance bias.

## IV. Influence de l'addition de $\text{CF}_4$ dans un plasma de chlore

Les gaz fluorocarbonés sont également utilisés dans les réacteurs de gravure du silicium avec le  $\text{Cl}_2$  et le  $\text{HBr}$ . Il sont utilisés soit dans les plasmas de nettoyage, soit dans les pré-gravures de l'oxyde natif (Breakthrough) ou bien dans la gravure des tranchées profondes. Comme nous l'avons vu au chapitre II, de nombreuses études montrent que le mélange de chimies différentes dans un même réacteur provoque des dérives de procédés. De plus, ces effets, qui sont parfois dramatiques pour les transistors, sont provoqués par des mécanismes peu connus. Autant il est admis que le fluor (sous forme atomique ou moléculaire) est la cause principale des dérives, autant le temps de reconditionnement en chlore, le flux des gaz voire même la température des parois semblent être des paramètres modifiant les procédés. Les effets mémoires ont trop de paramètres variables pour être reproductibles. De simples résidus de chimie fluorée ne sont pas suffisants pour faire des études reproductibles. Il faut des concentrations stables pour pouvoir étudier les effets du fluor sur les procédés de gravures chlorées. Compte tenu du temps nécessaire pour obtenir un spectre d'absorption, nous avons choisi de mélanger un flux constant de  $\text{CF}_4$  au chlore pour obtenir des conditions expérimentales reproductibles.

Il est alors possible d'étudier l'influence des plasmas fluorocarbonés sur les plasmas de  $\text{Cl}_2$  et plus particulièrement sur les produits de gravure chlorés de type  $\text{SiCl}_x$ .

En faisant varier le pourcentage de  $\text{CF}_4$  dans un plasma de  $\text{Cl}_2$ , nous observons des variations des concentrations de  $\text{SiCl}$  et  $\text{SiCl}_2$ . Quand ensuite un plasma de  $\text{Cl}_2$  pur est créé dans le réacteur juste après un plasma de  $\text{CF}_4$ , nous suivons les concentrations des produits gravés chlorés.

### IV.1. Plasma de $\text{CF}_4$ pur

Les radicaux de type  $\text{CF}_x$  jouent un rôle important dans les plasmas de gravure, tant au niveau de la vitesse de gravure qu'au niveau de la sélectivité et de l'anisotropie. L'absorption U.V. nous permet de mesurer les concentrations de ces radicaux. La transition A-X de CF se trouve à 223,9 nm pour la bande (1,0) et à 215,8 nm pour la bande (2,0) [BOOTH98].  $\text{CF}_3$  n'absorbe qu'en dessous de 160 nm [LARRIEU92]. Le spectre de  $\text{CF}_2$  absorbe quant à lui entre 230 nm et 270 nm [TYERMAN64]. Malheureusement la lampe à arc Xénon a un spectre qui s'atténue très rapidement vers les U.V. lointains. Notre montage était légèrement différent des expériences dans les plasmas de chlore pur, notamment au niveau des filtres. N'ayant pas mis

de prisme, nous avons utilisé un filtre interférentiel centré à 255 nm pour éliminer la lumière parasite. Il est difficile d'obtenir une intensité suffisante sans réduire la résolution spatiale en ouvrant la fente d'entrée du monochromateur. Concrètement, nous n'observons qu'une partie du spectre complet des transitions vibrationnelles entre l'état fondamental de  $\text{CF}_2$   $\tilde{X}$  (0,0,0) vers les différents niveaux de pliage  $\nu_2$  dans l'état excité  $\tilde{A}$  (0,  $\nu_2$ , 0) comme le montre la figure IV.35. La section efficace d'absorption a été déterminée par Sharpe et al. [SHARPE87]. A partir de la loi de Beer-Lambert, la concentration de  $\text{CF}_2$  est calculée aisément.

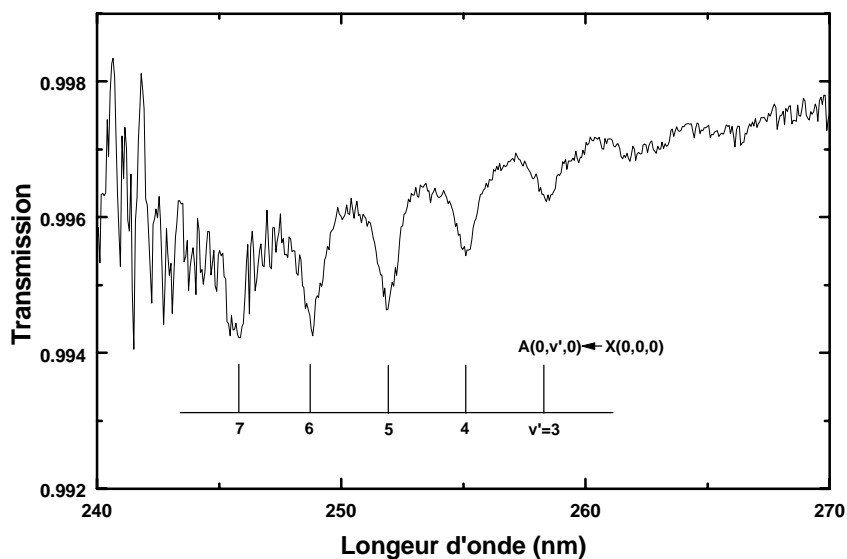


Fig. IV.35 : Transitions  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  de  $\text{CF}_2$  pour un plasma de  $\text{CF}_4$  à 30 mTorr, 800W source et 500W de polarisation.

Nous avons représenté sur la figure IV.36 la concentration de  $\text{CF}_2$  mesurée dans un plasma de  $\text{CF}_4$  pur. A 30 mTorr, avec une plaquette de silicium polarisée à 500W, la concentration de  $\text{CF}_2$  est toujours égale à  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  quelle que soit la puissance source, comme le montre la figure IV.36. Par contre, à 60 mTorr, elle augmente à partir de  $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  pour saturer à  $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  pour une puissance source de 500 W, comme le montre la figure IV.36.

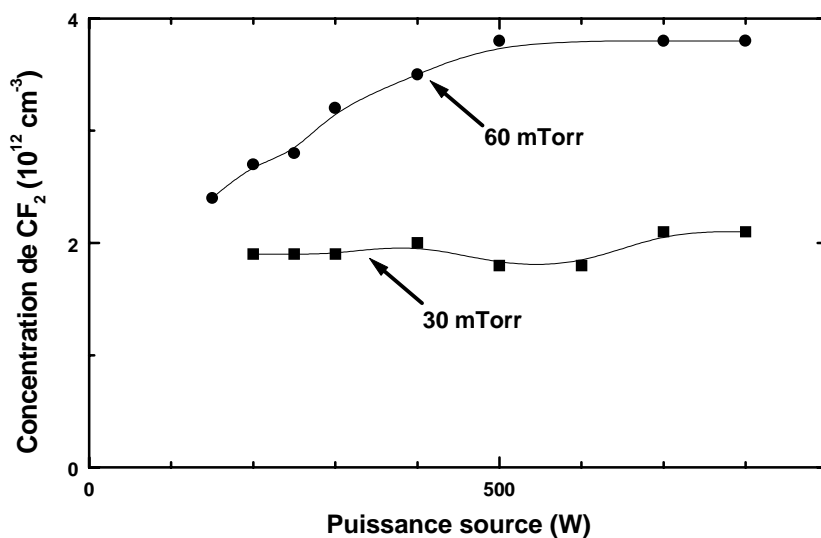


Fig. IV.36 : Concentration de  $CF_2$  en fonction de la puissance source à 30 (■) et 60 mTorr (●).

Enfin, la concentration de  $CF_2$  croît légèrement avec la polarisation du substrat de silicium comme le montre la figure IV.37.

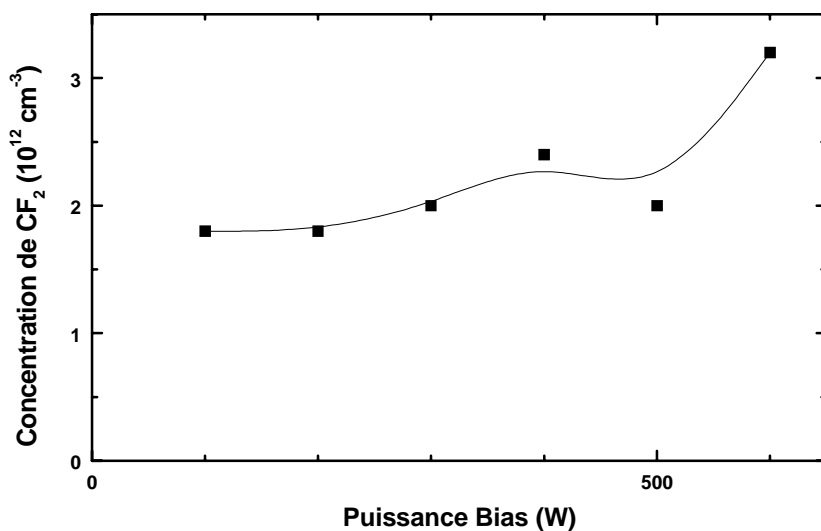


Fig. IV.37 : Concentration de  $CF_2$  en fonction de la puissance bias à 15 mTorr.

L'absorption U.V nous permet de suivre la concentration absolue de  $CF_2$  selon les conditions plasmas. La concentration est de l'ordre de  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  à 30 mTorr, ce qui représente moins de 1% du gaz de  $CF_4$ .

## IV.2. Plasma Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>

L'addition de CF<sub>4</sub> dans les plasmas de Cl<sub>2</sub> s'effectue en maintenant le débit de Cl<sub>2</sub> constant à 30 sccm. Seul le débit de CF<sub>4</sub> varie pour obtenir une pression partielle variable de fluor. La position de la vanne d'étranglement est réglée alors en conséquence pour que la pression totale soit fixe. Seul le temps de résidence est modifié et passe de 1,03 s. à 0% de CF<sub>4</sub> à 0,86 s. à 20% de CF<sub>4</sub> pour une pression totale 15 mTorr.

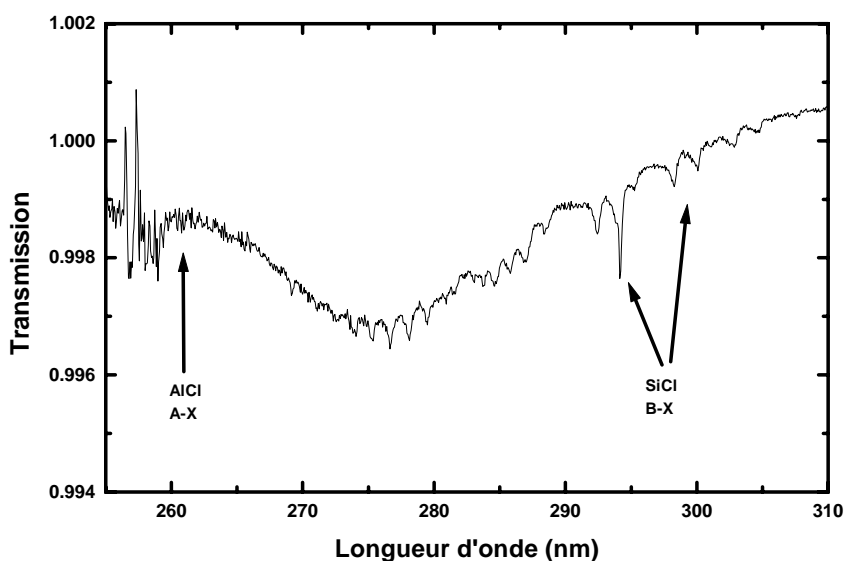


Fig. IV.38 : Spectre typique d'absorption entre 255 et 310 nm dans un plasma de Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> (5%) à 15 mTorr ; puissance source 800W ; puissance bias 600W.

Les expériences ont été effectuées dans les conditions où il y a le plus de produits de gravure, i.e. à 15 mTorr avec une puissance source de 800W et une polarisation de la plaquette de silicium de 600W. La figure IV.38 montre un spectre typique d'absorption entre 255 nm et 300 nm d'un plasma de Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> (10%). Tout d'abord, des raies nouvelles non identifiées apparaissent entre 270 nm et 280 nm. Ensuite, quel que soit le pourcentage de CF<sub>4</sub> ajouté, le pic d'AICI disparaît complètement. La disparition d'AICI est peut être due à la formation préférentielle d'AIF qui est un composé commun dans les plasmas de fluor. Malheureusement, l'AIF absorbe à 227,5 nm [LANGHOFF88] qui est trop loin dans les U.V. pour notre montage optique, mais a déjà été mesuré par cette méthode [BOOTH98].

Nous avons représenté respectivement la concentration de SiCl et SiCl<sub>2</sub> en fonction du pourcentage de CF<sub>4</sub> sur les figures IV.39 et IV.40. Les raies de SiCl et SiCl<sub>2</sub> diminuent



progressivement pour ne disparaître qu'aux alentours de 20% de  $\text{CF}_4$  (cf. figure IV.39, et figure IV.40).

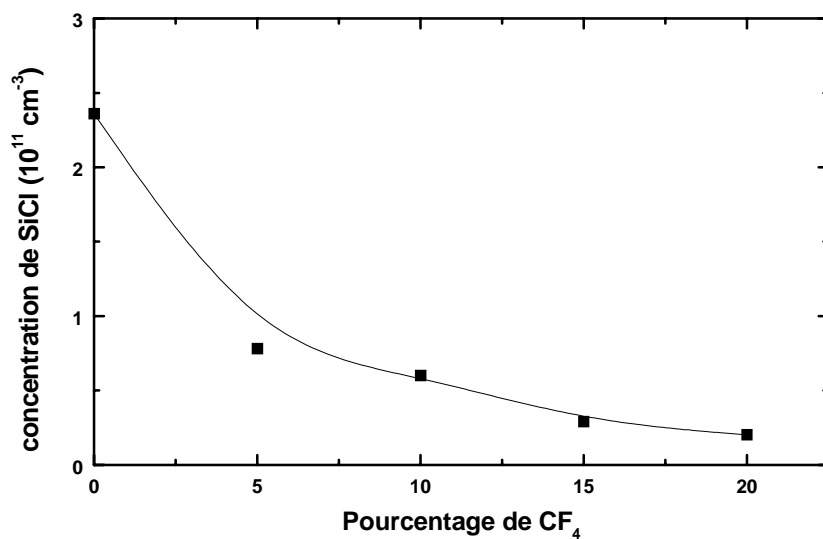


Fig. IV.39 : Variation de la concentration de SiCl en fonction du pourcentage de  $\text{CF}_4$  à 15 mTorr ; puissance source 800 W et puissance bias 600 W.

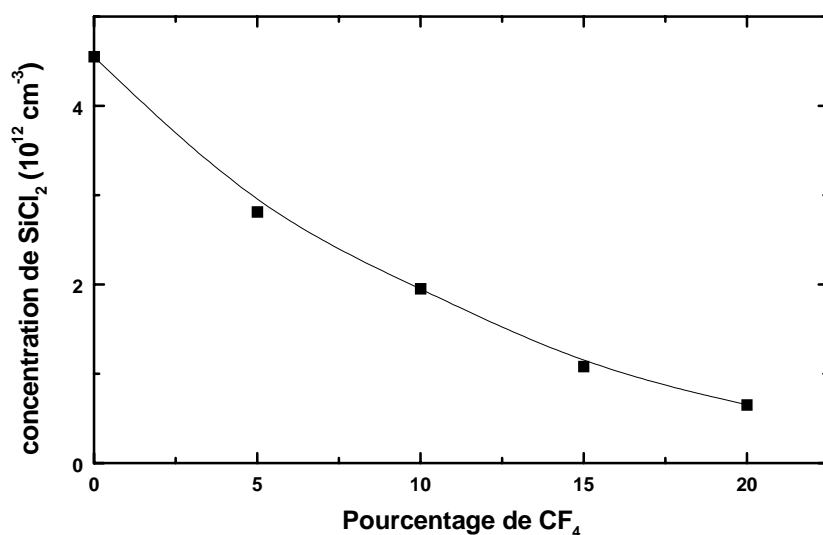


Fig. IV.40 : Variation de la concentration de  $\text{SiCl}_2$  en fonction du pourcentage de  $\text{CF}_4$  à 15 mTorr ; puissance source 800 W et puissance bias 600 W.

La diminution de SiCl et  $\text{SiCl}_2$  en fonction du pourcentage de  $\text{CF}_4$  peut s'expliquer de deux manières : soit il s'agit d'une modification de la chimie du plasma et d'une consommation de

Cl, soit il s'agit d'une modification des mécanismes de gravure et de production de nouvelles espèces réactives au détriment des produits de type  $\text{SiCl}_x$ .

Les mécanismes de gravure du silicium par le chlore ou le fluor sont relativement semblables du fait de leur capacité à former tous les deux des produits de gravure volatils de type  $\text{SiX}_y$ . Mais le fluor a une réactivité plus élevée que le chlore avec les surfaces de silicium. Seel & Bagus [SEEL83] ont trouvé que le fluor pénètre le substrat de silicium avec une barrière d'environ 1 eV contre 13 eV pour un atome de chlore. La surface de silicium est donc plus facilement recouverte de fluor que de chlore. Ainsi lorsque le pourcentage de  $\text{CF}_4$  augmente, le substrat est de plus en plus recouvert de liaison Si-F au détriment de la liaison Si-Cl. Ainsi, les concentrations de  $\text{SiCl}$  et  $\text{SiCl}_2$  diminuent. Un autre facteur expliquant la meilleure réactivité du fluor par rapport au chlore, est que le fluor a un rayon atomique de 0,72 Å contre 0,97 Å pour le chlore. Un plus grand rayon atomique peut bloquer les sites adjacents d'absorption et par conséquent réduire la densité de l'halogène le plus lourd sur la surface du silicium [CHANG95].

Du point de vue énergétique, les produits fluorés sont plus stables que les produits chlorés. Les produits de type  $\text{SiF}_x$  sont donc formés préférentiellement par rapport aux produits  $\text{SiCl}_x$ .

Tableau IV.4 : Enthalpie de formation pour différents produits de gravure :

Molécule	Enthalpie $\Delta H_f$ (kJ/Mol)	Molécule	Enthalpie $\Delta H_f$ (kJ/Mol)
$\text{SiF}_4$	-1615	$\text{SiCl}_4$	-662
$\text{SiF}_3$	-1085	$\text{SiCl}_3$	-390
$\text{SiF}_2$	-587	$\text{SiCl}_2$	-168
$\text{SiF}$	-20	$\text{SiCl}$	+198
$\text{SiF}_3\text{Cl}$	-1318	$\text{SiFCl}_3$	-840

Une consommation de Cl réduirait aussi la production des  $\text{SiCl}_x$ . Le SiC a une énergie de liaison de 4,52 eV contre 4,56 eV pour le  $\text{SiCl}$  et 5,04 eV pour le  $\text{SiF}$ . L'énergie de la liaison CCl est elle de 4,40 eV. Le carbone peut être une source de consommation du chlore. Dans notre cas, nous n'avons pas de résine photosensible sur nos plaques, nous n'avons donc pas de carbone dans le réacteur. Par contre FCl a une énergie de liaison de 2,61 eV et joue un rôle important dans les mécanismes de perte de Cl. Kota & al. [KOTA99] observent sa formation en bombardant par du chlore atomique une surface de polysilicium préalablement exposé à du fluor et inversement. Suto & al. [SUTO89] ont établi l'existence de FCl en phase gazeuse lors de la gravure de tranchées dans le silicium avec un mélange de  $\text{NF}_3/\text{Cl}_2$  ce qui a pour conséquence de réduire la concentration de Cl dans le plasma. Comme Kota [KOTA99], Suto

[SUTO89] détecte également des produits de gravure de type  $\text{SiF}_x\text{Cl}_y$  par spectrométrie de masse. Le spectre observé dans le plasma montre une structure vibrationnelle à 270 nm qui est peut être du  $\text{SiFCl}$  qui aurait éventuellement une absorption située entre celle de  $\text{SiCl}_2$  et  $\text{SiF}_2$ .

### IV.3. Reconditionnement

Nous avons vu que l'addition de  $\text{CF}_4$  dans un plasma de  $\text{Cl}_2$  réduit la concentration des produits de gravure chlorés  $\text{SiCl}$ ,  $\text{SiCl}_2$  et parfois va jusqu'à les éliminer comme pour l' $\text{AlCl}$ . Mais cette réduction n'est pas instantanée. Elle est progressive au fur et à mesure que le nombre d'expériences avec du  $\text{CF}_4$  augmente. Il en va de même pour la remise en état qui n'est pas spontanée. Il faut plusieurs plasmas de  $\text{Cl}_2$  pur avant de retrouver l'état initial. La figure IV.41 montre cet effet.

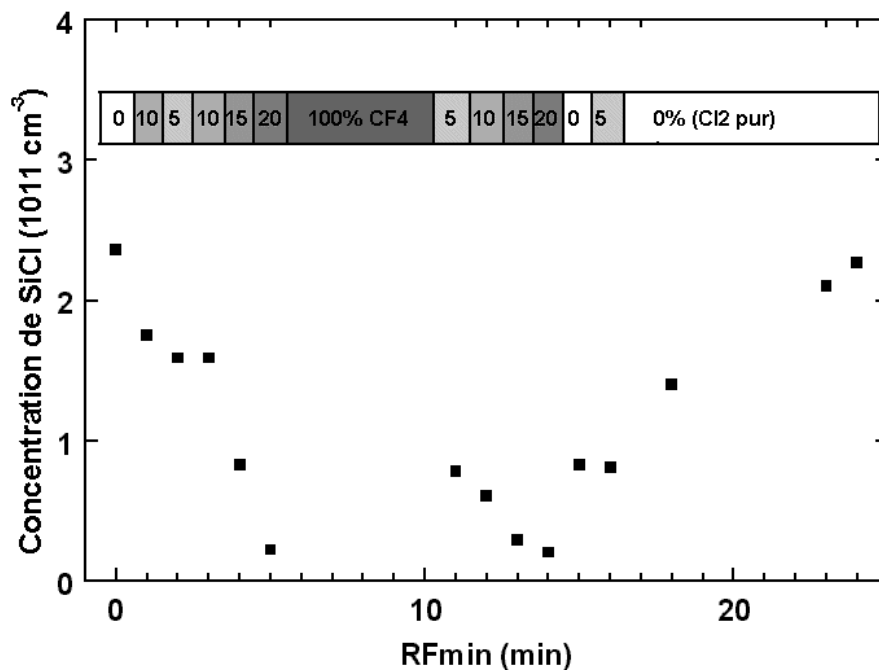


Fig. IV.41 : Variation de la concentration de  $\text{SiCl}$  en fonction du nombre d'expériences avec du  $\text{CF}_4$ .

La concentration de  $\text{SiCl}$  diminue progressivement. En effet, la seconde expérience avec du  $\text{CF}_4$  donne une valeur de  $\text{SiCl}$  plus faible alors qu'il n'y a que 5% de  $\text{CF}_4$  au lieu de 10% pour la première expérience. Après 10 minutes de plasma avec  $\text{CF}_4$ , l'état est stationnaire et les expériences avec 5% de  $\text{CF}_4$  ont bien plus de  $\text{SiCl}$  qu'avec 10% de  $\text{CF}_4$  ou plus. Un premier plasma de chlore pur donne la même concentration de  $\text{SiCl}$  que dans un plasma contenant 5% de  $\text{CF}_4$  et il faut plus de 5 minutes de plasma de chlore pur pour revenir à l'état initial avant l'addition de  $\text{CF}_4$ .

Le courant ionique suit la même tendance et est représenté sur la figure IV.42.

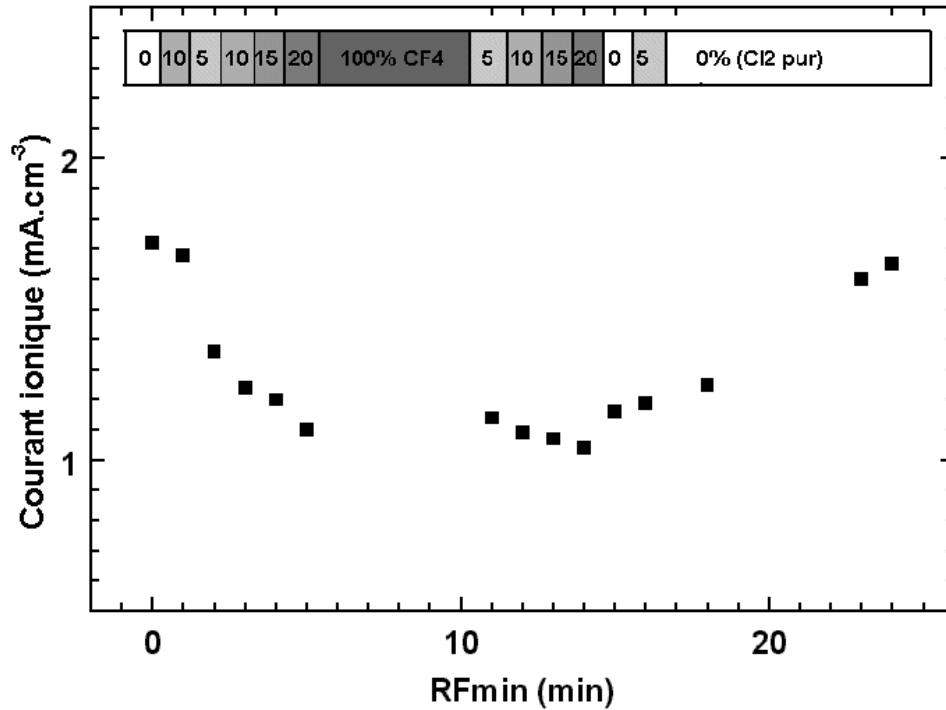


Fig. IV.42 : Variation du courant ionique en fonction du nombre d'expériences avec du CF<sub>4</sub>.

Plus le réacteur est exposé à un plasma de CF<sub>4</sub>, plus, les produits de gravure chlorés tendent à disparaître. Un état stationnaire survient au bout de dix minutes de plasma fluoré. Le retour à un état que nous qualifierons de standard, i.e. sans fluor, n'intervient qu'au bout de cinq minutes minimum après un plasma de chlore pur. La figure IV.43 montre la variation de la concentration de SiCl en fonction du pourcentage de CF<sub>4</sub>. Les concentrations des premières expériences (■) montrent une diminution progressive de la concentration de SiCl et tendent vers l'état stationnaire (○) au fur et à mesure que le nombre d'expériences avec des plasmas à base de CF<sub>4</sub> augmente. Le retour à l'état initial (◆), i.e. sans fluor, est lui aussi progressif.

Il y a un effet d'hystérésis sur la mesure de la concentration de SiCl qui n'est pas le même selon que le réacteur a subi de longues ou bien de courtes expositions au CF<sub>4</sub>.

Le courant ionique subit ce même effet d'hystérésis. Cette variation du courant ionique est représentée en figure IV.44.

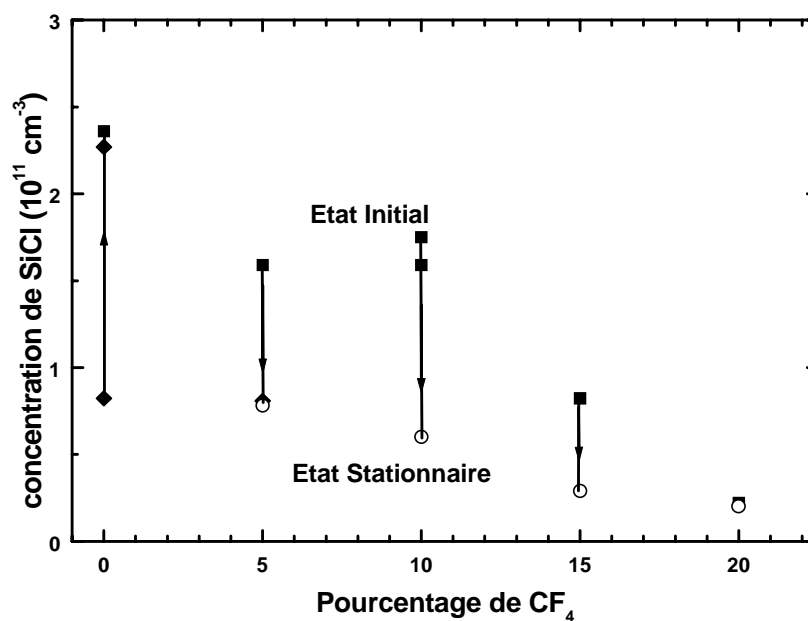


Fig.IV.43 : Effet d'hystérésis sur la concentration de SiCl selon le pourcentage de CF<sub>4</sub> ajouté dans un plasma de chlore.

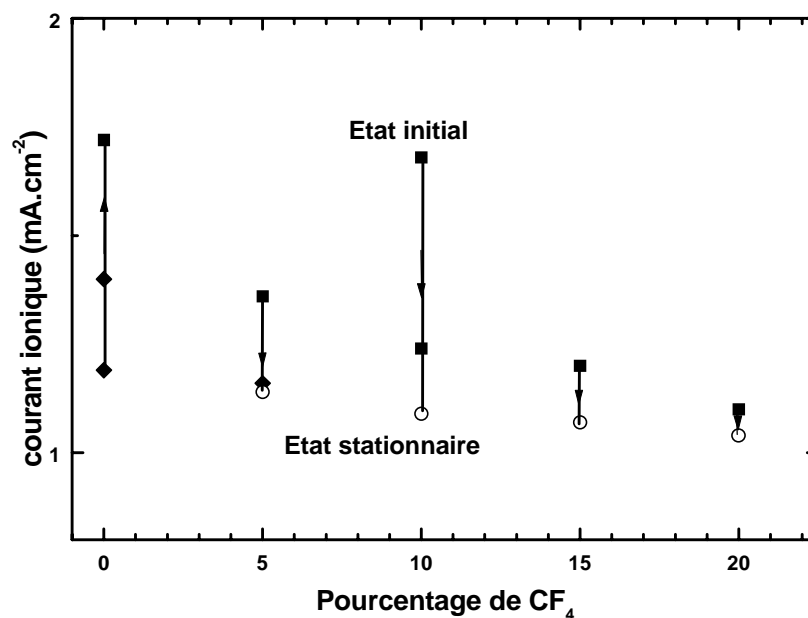


Fig. IV.44 : Effet d'hystérésis sur le courant ionique selon le pourcentage de CF<sub>4</sub> ajouté dans un plasma de chlore.

Au delà du troisième plasma contenant du fluor, le courant ionique chute de 1,7 mA/cm<sup>2</sup> à 1,4 mA/cm<sup>2</sup> pour 10% de CF<sub>4</sub> dans un plasma de chlore. Le fluor est très électronégatif, ce

qui explique la chute de la densité ionique. Même lorsqu'il n'y a plus de fluor, la densité ne revient pas aussitôt à son niveau initial. Il y a donc des composés fluorés qui désorbent dans le plasma et forment des ions négatifs.

Cet effet d'hystérésis prouve que l'historique du réacteur a une importance primordiale puisque les propriétés des plasmas peuvent être modifiées de manière significative. Ainsi entre un réacteur propre de toute trace de  $\text{CF}_4$  et un réacteur ayant subi des plasmas  $\text{Cl}_2/\text{CF}_4$ , la concentration de  $\text{SiCl}$  varie du simple au triple dans un plasma de chlore pur. Les plasmas fluorocarbonés réagissent donc avec toutes les surfaces dans la chambre de gravure et leur forte réactivité fait qu'une concentration importante de fluor se fixe sur les surfaces et modifie les propriétés de celles-ci même après plusieurs plasmas de nettoyage.

Une remise en état nécessite de nombreux plasmas sans fluor, ainsi après 5 plasmas d'une minute en chlore pur, le réacteur est à peine décontaminé en fluor et la concentration de  $\text{SiCl}$  redevient à peine égale à celle d'un réacteur propre. Il faut donc un plasma continu de plus de 5 minutes pour retrouver l'état initial. Cela prouve que les effets mémoires peuvent se répercuter sur plusieurs plaques de silicium d'un même lot. Enfin, plus le flux de fluor est élevé, plus les effets mémoires importants vont durer.

## **V. Discussion**

### **V.1. Mesure de concentration absolue grâce à l'absorption U.V.**

La mesure du taux de dissociation de  $\text{Cl}_2$  par actinométrie nécessite des points de mesures à très basse puissance RF pour calibrer les résultats ainsi qu'une température électronique stable. La mesure du taux de dissociation de  $\text{Cl}_2$  par analyse du signal LIF de  $\text{Cl}$  nécessite un montage expérimental coûteux et précis. La spectrométrie U.V. large bande permet de mesurer des absorptions de l'ordre de  $10^{-4}$ . Les concentrations sont intégrées sur une colonne et n'ont pas la résolution spatiale des mesures par les techniques laser. Par contre les concentrations sont directement proportionnelles à l'absorption et ce, de manière absolue et ne nécessitent pas de calibration. Le spectre complet est obtenu en une seule acquisition ce qui affranchit les résultats des problèmes de dérives de la source laser lors du balayage en longueur d'onde. Enfin l'absorption U.V requiert un équipement relativement simple et peu coûteux par rapport aux montages laser.

## V.2. Produits de gravure chlorés

Les sections efficaces de photoabsorption de  $\text{Cl}_2$  données par Christophorou & al. [CHRISTOPHOROU99] nous permettent de calculer l'absorption du  $\text{Cl}_2$ . Ces mesures de concentrations absolues fonctionnent dans toutes les conditions plasma. A partir du modèle de Lieberman [LEE95] qui suppose que la température électronique ne dépend que de la pression et de la géométrie du réacteur et que la densité électronique est proportionnelle à la puissance source RF injectée dans le réacteur, nous avons développé un modèle théorique de cinétique du chlore. Le mécanisme réactionnel responsable de la perte de  $\text{Cl}_2$  est principalement la dissociation directe à basse pression auquel s'ajoute l'attachement dissociatif à haute pression. La formation de  $\text{Cl}_2$  dans un plasma se fait par recombinaison du chlore atomique sur les parois. Les termes de perte dépendent essentiellement de la température électronique, tandis que les termes de création dépendent de la température des parois. Après avoir ajusté notre modèle théorique avec nos résultats expérimentaux par un coefficient de proportionnalité entre la puissance RF injectée et la densité électronique, le modèle prédit parfaitement le taux de dissociation de  $\text{Cl}_2$  dans le plasma et ce, pour toutes les pressions et les puissances RF.

Nous avons comparé nos résultats d'absorption avec ceux obtenus par actinométrie. L'accord à forte pression est correct mais ne l'est plus à faible pression. Cela provient sans doute d'une variation de la température électronique à laquelle les mesures d'actinométrie sont sensibles alors que celles de l'absorption U.V. ne le sont pas.

L'absorption U.V. nous a permis de mesurer la concentration des produits de gravure chloré :  $\text{SiCl}$  et  $\text{SiCl}_2$ . Les concentrations sont relativement faibles et cela montre qu'ils ne s'agit pas des produits de gravure principaux. Néanmoins leurs concentrations suivent le modèle de gravure du Silicium de Mayer & Barker [MAYER82]. Lors que la puissance source augmente, le flux ionique s'accroît, ainsi que les concentrations de  $\text{SiCl}$  et  $\text{SiCl}_2$ . Au delà d'un certain flux ionique, le recouvrement en chlore de la plaquette de silicium diminue, ce qui compense l'augmentation du bombardement ionique, les concentrations des produits gravés n'augmentent plus. Lorsque que la puissance bias varie (à puissance source constante), le flux ionique reste constant. A faible puissance source, les ions n'ont pas assez d'énergie pour graver et aucun produit de gravure n'est visible. Lorsque la polarisation augmente suffisamment, les concentrations de  $\text{SiCl}$  et  $\text{SiCl}_2$  suivent le modèle prédit par Mayer & al.

Un autre produit de gravure chloré a été détecté lors de la polarisation de la plaquette de silicium, il s'agit d' $\text{AlCl}$ . Ce résultat est remarquable car aucune partie contenant de l'aluminium (parois ou porte-substrat) n'est polarisée (seule la plaquette du porte-substrat est

polarisée). En plus d'une concentration relativement importante (de l'ordre de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) pour un produit non gravé, la concentration d'AlCl suit elle aussi, le modèle de gravure de Mayer & al. Cela suppose sans doute un mauvais contact au niveau du porte-substrat (dû à une mauvaise conception de celui-ci) polarisant celui-ci. Il faut noter que les produits contenant de l'aluminium sont connus pour être générateurs de défauts [HERSHKOWITZ98] et leur détection de manière absolue est primordiale pour le contrôle des procédés de gravure.

### V.3. Plasma $\text{Cl}_2/\text{CF}_4$

Hemker & al. [HEMKER93] ont observé une baisse régulière de la vitesse de gravure du silicium par plasma de  $\text{Cl}_2$  sur un lot de 25 plaques lorsque toutes les plaques subissaient une pré-gravure en fluor pendant un temps égal à la moitié de la gravure principale en chlore pur. Lorsque le rapport de temps de gravure F/ $\text{Cl}_2$  est égal à 1 pour 10, il n'y a plus de variation. Le retrait de la pré-gravure en fluor lorsque le rapport de temps de gravure F/ $\text{Cl}_2$  est de 1/2 provoque un rapide retour à la normale. Ceci montre qu'il faut une quantité importante de fluor pour obtenir des effets mémoires. Pour avoir des effets stables, il faut donc un mélange  $\text{Cl}_2/\text{CF}_4$  pour avoir une source contrôlée de fluor et pour avoir des gravures de plaque reproductibles.

Nous avons donc ajouté une quantité fixe et importante de  $\text{CF}_4$  dans un plasma de  $\text{Cl}_2$ . L'ajout de  $\text{CF}_4$  provoque une réduction de la concentration des produits de gravure chlorés tels que SiCl et  $\text{SiCl}_2$ , voire même une disparition d'AlCl. Cette diminution des concentrations peut s'expliquer de plusieurs manières.

Les produits fluorés ont une stabilité thermodynamique plus grande que les produits chlorés. Le fluor a une très grande réactivité, il interagit beaucoup avec les surfaces pour former des composés fluorés ( $\text{SiF}$ ,  $\text{SiF}_2$ ...) mais aussi il consomme du chlore atomique en créant des interhalogènes comme le FCl aussi bien sur les surfaces de silicium que sur l'alumine. Enfin il forme des composés de type  $\text{SiF}_x\text{Cl}_y$ .

Suto & al. [SUTO89] ont montré que le fluor modifiait la sélectivité  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  par la création de FCl qui ne grave pas  $\text{SiO}_2$ . Des mélanges de  $\text{Cl}_2$  et de  $\text{CF}_4$  pour la gravure du silicium ont montré que la vitesse de gravure diminue avec une augmentation du pourcentage de  $\text{CF}_4$  (jusqu'à 15%) pour ensuite remonter (le fluor grave le silicium plus vite que le chlore) [BRUN98], ce qui s'explique bien avec le modèle  $\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FCl} + \text{Cl}$  qui consomme les 2 espèces réactives sans pour autant graver le silicium.



Selon la quantité de fluor, celui-ci n'est pas totalement consommé dans les réactions de formation de produits volatils. Il y a du fluor résiduel (probablement dans des couches de type  $CF_x$ ) sur les surfaces du réacteur (ou bien absorbé dans le  $Al_2O_3$ ), c'est pourquoi on observe un effet d'hystérésis sur la concentration de  $SiCl$  et sur le courant ionique selon que l'on augmente ou diminue le flux de fluor dans le réacteur. Lee & al. [LEE99] ont observé ce même effet d'hystérésis pour la gravure d'un diélectrique (TEOS) selon que la chimie est pauvre en oxygène mais riche en CO (conditionnement) ou bien riche en oxygène (nettoyage). Les variations de la concentration du fluor atomique présentaient les mêmes tendances que les variations de la vitesse de gravure, tandis que les radicaux  $CF_x$  ( $x \sim 1-3$ ) et  $SiF$  avaient des tendances inverses. Ils en concluent que le fluor est responsable de la gravure du diélectrique tandis que les  $CF_x$  se déposent sur les parois. Hemker a lui aussi observé les mêmes effets de dérive de vitesse de gravure avec une pré-gravure à base de  $CF_4$  ou de  $SF_6$ . Le fluor réagit aussi avec les parois du réacteur.

Le fluor se dépose sur toutes les surfaces dans le réacteur et en modifie les propriétés du plasma :

- Soit en occupant les sites libres des surfaces, le chlore atomique a une probabilité plus faible d'être absorbé par la surface ; le coefficient de recombinaison du chlore est diminué.
- Soit en réagissant avec les radicaux du plasma pour former des produits fluorés, des interhalogènes comme  $FCl$  ou bien des composés de gravure comme les  $SiF_xCl_y$ .

## Bibliographie du chapitre IV

- [BALOOCH96] M. Balooch, M. Moalem, W. Wang, & A. Hamza, *JVST A* **14** (1), p229 (1996)
- [BARKER83] R. Barker, T. Mayer, W. Pearson, *JVST B* **1** (1), p37, 1983]
- [BOOTH98] J. Booth, G. Cunge, F. Neuilly & N. Sadeghi. *Plasma Sources Sci. Technol.* **7**, p423 (1998)
- [BRUN98] N. Brun, conversations privées
- [BUCKWOSKY96] J. Bukowski, D. Graves, P. Vitello, *J. Appl. Phys.* **80** (5) p2614 (1996)
- [CHANG95] C. Chang, K. Guinn, I. Herman, V. Donnelly, *JVSTA* **13** (4) p1970 (1995)
- [CHANG97a] J. Chang & H. Sawin *JVSTA* **15** (3), p610 (1997)
- [CHANG97b] J. Chang, J. Arnold, G. Zau, H. Shin & H. Sawin *JVST A* **15** (4), p1853 (1997)
- [CHOE97] J. Choe, I. Herman, V. Donnelly, *JVSTA* **15** (6) p3024 (1997)
- [CHRISTOPHOROU99] L. Christophorou & J. Olthoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28** (1) p131 (1999)
- [COLLISON98] W. Collison, T. Ni, & M. Barnes, *JVSTA* **16** (1) p100 ; (1998)
- [DONNELLY96a] V. Donnelly, *JVSTA* **14** (3) p1076 (1996)
- [DONNELLY96b] Donnelly, *J. Appl. Phys.* **79** (12), p9353 (1996)
- [FORRESTER95] R. Forrester & H. Anderson, *Bull Am. Phys. Soc.* **40** p1556 (1995)
- [HEBNER97] G. Hebner, *JAP* **81** (2) p578 (1997)
- [HEMKER93] D.J. Hemker, X. Qian, R. Lum & G. Hills, symposium sur "Highly selective dry etching and damage control" p149 (1993)
- [HERSHKOWITZ98] N. Hershkowitz, *IEEE Trans. Plasma Science*, **26** (6) p 1610 (1998)
- [HUBER79] K. Huber & G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure - IV Constants of Diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, (1979)
- [KOTA98] G. P Kota, J.W. Coburn, D.B. Graves, *JVST A* **16**(1), p270 1998
- [KOTA99] G. Kota, J. Coburn, D. Graves *J. Appl. Phys.* **85** (1) p74 (1999)
- [LANGHOFF88] S. Langhoff, C. Bauschlicher & P. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **88** p5715 (1988)

- [LANGHOFF89] S. Langhoff & C. Bauschlicher, J. Chem. Phys. **88** (9), p5715 (1989)
- [LARRIEU92] C. Larrieu, M. Chaillot, A. Dargelos, J. Chem. Phys. **96**, p3732 (1992)
- [LEE95] C. Lee, M. Lieberman, JVSTA **13**(2) p368 ; 1995
- [LEE99] S. Lee, Y. Tien, C. Hsu, Plasma. Chem. Plasma Proc. **19** (2) p285 (1999)
- [MALYSHEV98] M. Malyshev, V. Donnelly, A. Kornblit & N. Ciampa JAP **84** (1) p137 ; 1998
- [MALYSHEV99] M. Malyshev, N. Fuller, K. Bogart, V. Donnelly, I. Herman, APL **74** (12), p1666 (1999)
- [MAYER82] T. Mayer & R. Barker, JVSTA **21**, p757 (1982)
- [MEIJER87] G. Meijer, W. Ubachs, J. Ter-meulen & A. Dynamus, chem. Phys. Lett. Vol 136, 6, p603 (1987)
- [ONO92] K. Ono, T. Oomori, M. Tuda & K. Namba, JVSTA **10** (4) p1071 (1992)
- [RA93] Y. Ra & C. Chen, JVSTA **11** (6) p2911 (1993)
- [ROGOFF86] G. Rogoff, J. Kramer & R. Piejak, IEEE Trans plasma Sci. **PS-14** p103 (1986)
- [RUZSICKA85] B. Ruzsicka, A. Jodhan, I. Safarik, O. Strausz & T. Bell, Chem Phys. Lett. **113**, (1) p.67 (1985)
- [SAMUKAWA99] S. Samukawa, JVSTA **17**(3) p 774 (1999)
- [SEEL83] M. Seel & P. Bagus, Phys. Rev. B, **28** p2023 (1983)
- [SHARPE87] S. Sharpe, B. Hartnett, H. Sethi & D. Sethi, J. Photochem. **38**; p 1 (1987)
- [SHIRAKAWA93] T. Shirakawa, H. Sugai, JJAP **32** (11A) p5129 (1993)
- [SINGLETON92] S. Singleton, K. McKendrick, R. Copeland & J. Jaffries, J. Phys. Chem., **96**, p9703 (1992)
- [SUTO89] S. Suto, N. Hayasaka, H. Okama & Y. Horiike, J. Electrochem. Soc. **136** (7) p2032 (1989)
- [SUZUKI86] M. Suzuki, N. Washida & G. Inoue, Chem. Phys. Lett., **131** (1,2) p 24 (1986)
- [TYERMAN64] W. Tyerman, Trans Faraday Soc., **64** p1188 (1964)
- [ZANGWILL88] A. Zangwill, Physics at Surfaces, Cambridge University Press (1988)

## **Conclusion**



Dans ce travail, nous avons étudié les plasmas inductifs en chimie chlorée, leurs interactions avec la surface du réacteur et l'impact de celles-ci lors de gravures avancées en micro-électronique.

L'objectif de départ était de déterminer les mécanismes responsables des dérives de procédés observées lors de la gravure des transistors sub-microniques pour les circuits intégrés. Nous avons pour cela mis en place des techniques de diagnostic plasma sur des réacteurs industriels et expérimentaux, afin de mesurer les paramètres internes des plasmas telles que la composition chimique, la densité et le flux d'ions vers les parois.

Dans une première partie, nous avons observé les dérives des procédés de gravure (chapitre II). Nous avons étudié les variations des paramètres tels que les profondeurs des tranchées d'isolement, la forme du profil gravé, la sélectivité et l'uniformité du procédé à travers la plaquette de silicium.

Nous avons pu conclure que ces effets notables apparaissent lors d'un changement de chimie de gravure (gravure d'un produit différent, plasma de nettoyage) ou bien après un nettoyage complet du réacteur. Cela implique que l'historique du réacteur est primordial dans la stabilité des procédés. Pour compléter ces observations, nous avons installé principalement durant cette étude deux diagnostics qui répondent aux critères requis pour des diagnostics dans des plasmas à gaz réactifs (in-situ, non-perturbant, tolérant aux chimies) qui sont la sonde ionique et l'absorption U.V. La sonde ionique donne des informations sur le flux d'ions, quant à l'absorption, elle caractérise la concentration des neutres. Ces deux diagnostics nous permettent de caractériser correctement notre plasma.

Le premier diagnostic utilisé est la sonde ionique (chapitre III). Nous avons mis en évidence les problèmes liés au montage expérimental de la sonde ionique dans un réacteur industriel tel que l'ouverture peu fréquente du réacteur nous obligeant à améliorer le circuit de mesure pour une grande tolérance aux dépôts sur le détecteur. Cette sonde permet de mesurer le courant ionique sur les parois grâce à une technique de sonde plane à couplage capacitif située au niveau de la paroi du réacteur. Elle est tolérante aux dépôts sur sa surface et fonctionne avec toutes les chimies et même les plasmas électronégatifs. Cependant, cette mesure est localisée : Dans les plasmas électronégatifs, il peut y avoir de forte inhomogénéités du flux ionique. Ainsi le flux ionique mesuré peut différer du flux ionique incident sur la plaquette gravée.

Le flux ionique a été mesuré selon la pression et la puissance pour différentes chimies. A puissance constante, le flux ionique ne varie pas selon la pression pour l'argon (entre 5 mTorr

et 50 mTorr) mais par contre, il décroît pour les plasmas de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{HBr}$ . A plus forte pression, le taux de dissociation est plus faible. De plus, les effets d'attachement électronique sont plus importants. Ces deux phénomènes augmentent l'électronégativité du plasma et réduisent donc le flux ionique.

Le second diagnostic utilisé pour notre étude est l'absorption U.V. large bande. Nous avons montré qu'une caméra CCD ayant une bonne linéarité est indispensable pour mesurer des absorptions de l'ordre du pour mille et qu'une procédure expérimentale alternée doit être mise en place pour tenir compte des instabilités de la lampe. Nous avons réalisé ces expériences sur un réacteur de recherche avec un plasma de  $\text{Cl}_2$  pur, néanmoins, la technique devrait fonctionner avec un mélange de gaz tel que le  $\text{Cl}_2/\text{HBr}$  ou bien lors de la gravure de la résine si les spectres d'absorption de chaque espèce ne se superposent pas de manière complète. Il en va de même pour les produits de gravure.

L'absorption U.V large bande est une méthode originale qui permet d'obtenir un spectre complet en une seule acquisition. Utilisée pour la première fois sur le chlore moléculaire et malgré une faible section efficace, nous avons pu calculer les pressions partielles de  $\text{Cl}_2$  dans les plasmas. Nous avons développé un modèle théorique pour mesurer le taux de dissociation à partir du modèle global de Lieberman. Il est basé sur une température électronique indépendante de la puissance RF source et une densité électronique proportionnelle à la puissance RF. Notre modèle permet de calculer le taux de dissociation de chlore et ce, quelle que soit la pression. Nous avons montré que la dissociation dépend principalement de la puissance injectée qui est proportionnelle à la densité électronique.

L'absorption U.V. nous a aussi permis de mettre en évidence les produits de gravure chlorés tel que le  $\text{SiCl}$  et  $\text{SiCl}_2$  et de mesurer leurs concentrations. Le flux ionique vers une plaquette gravée est un paramètre clé dans la vitesse de gravure. Les mesures absolues de concentrations des produits de gravure  $\text{SiCl}$  et  $\text{SiCl}_2$  couplées aux mesures de flux ionique nous ont permis de comprendre un peu mieux les mécanismes réactionnels impliqués lors de la gravure du silicium par le chlore. Les concentrations de ces espèces sont proportionnelles au flux ionique et suivent le modèle de gravure par pulvérisation.

De plus, nous avons été surpris par l'importante concentration d' $\text{AlCl}$  mis en évidence lors de la polarisation de la plaquette de silicium. Toutes les surfaces contenant de l'aluminium (parois, porte-substrat) sont au potentiel flottant et par conséquent ne devraient pas subir pas de bombardement ionique énergétique. Néanmoins, nous avons observé que les concentrations d' $\text{AlCl}$  sont corrélées avec la puissance d'autopolarisation. Il apparaît donc que les surfaces du porte-substrat subissent un bombardement ionique énergétique. Ceci peut

avoir des conséquences importantes sur le nombre de défauts générés sur les transistors fabriqués dans les réacteurs industriels.

Nous avons également directement établi que l'addition de  $\text{CF}_4$  dans le plasma de  $\text{Cl}_2$  pur provoque une diminution progressive de la concentration des produits de gravure chlorés. Le fluor étant plus réactif que le chlore avec le silicium, il est probable que les produits de gravure chlorés soient remplacés par des produits de gravure fluorés tel que le  $\text{SiF}$  et  $\text{AlF}$ . Malheureusement, notre montage expérimental n'était pas assez performant pour détecter ces espèces. Ceci était probablement dû aux hublots du réacteur qui coupaient le rayonnement U.V.

Lorsque le débit de  $\text{CF}_4$  est arrêté, nous observons un retour à un réacteur conditionné uniquement en  $\text{Cl}_2$  (i.e. sans trace de fluor) qui est progressif. Les concentrations de  $\text{SiCl}$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{AlCl}$  reviennent progressivement à leurs valeurs initiales (avant les expériences avec du fluor). Le flux ionique subit des variations du même type que les concentrations. Nous pouvons donc en conclure que le fluor modifie les états de surfaces du réacteur.

Nous avons ainsi établi que les interactions plasma/surface jouent un rôle important. Le changement de chimie (du fluor vers le chlore ou l'inverse) modifie les dépôts sur les parois, ce qui influe sur les plasmas tant au niveau chimique, qu'au niveau des ions. Les caractéristiques du plasma sont perturbées. Ainsi il y a une période de transition où les concentrations des espèces réactives et le flux ionique varient. Ces dérives ont un impact sur les plaquettes gravées.

Ces diagnostics peuvent-ils être implantés dans un milieu industriel pour la production ?

Le diagnostic de la sonde de flux ionique est simple, fiable et donne des mesures absolues. Il permet de mesurer un paramètre clé dans la détermination de la vitesse de gravure : le flux ionique.

Pour l'absorption U.V. large bande, le montage est plus complexe à mettre en place. Cependant, avec des composants optiques intégrés, il est possible de simplifier ce montage. L'absorption permet des mesures absolues dans toutes les conditions plasma. Il est possible de réduire le temps en prenant un détecteur multicanal plus performant permettant de compter plus de photons en une acquisition. Le protocole expérimental peut être amélioré en faisant passer un faisceau dans le réacteur et un faisceau à l'extérieur et ainsi faire les deux acquisitions simultanément. Ceci éviterait les problèmes de dérives de la lampe source.

Les suivis statistiques sont faits généralement grâce à des plaquettes de tests ou à des mesures sur des plaquettes de lot prises de manière aléatoire. Ce suivi statistique nécessite



beaucoup d'acquisitions sur des plaques de tests afin de vérifier la stabilité de la machine et des procédés. Malheureusement; les instabilités sont observées après plusieurs plaques de tests, i.e. longtemps après les dérives.

Les diagnostics plasma permettent plutôt un contrôle direct des procédés et des machines puisqu'ils sont effectués sur toutes les plaquettes. Cela diminue considérablement le temps de réponse face à un éventuel problème.

Les diagnostics permettront un meilleur rendement et une réduction des plaquettes de test. Les machines nécessiteront alors moins de maintenances préventives et seront dédiées plus longtemps à la production. Avec les nouvelles générations de transistors à 0,12 puis 0,1  $\mu\text{m}$  et avec les plaques de silicium de 300 mm, il ne s'agit plus de faire du suivi lot à lot mais un suivi à la plaque que seuls les diagnostics plasmas peuvent effectuer.

Enfin, nous avons vu dans ce travail que les diagnostics plasma permettent une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels lors de la gravure sub-micronique, étape nécessaire pour le développement des nouveaux procédés plasma.

# Appendice I



# Absolute radical densities in etching plasmas determined by broad-band UV absorption spectroscopy

Jean-Paul Booth, Gilles Cunge, François Neuilly† and Nader Sadeghi

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Joseph Fourier-Grenoble, BP 87, 38402 St Martin d'Hères, France

Received 30 January 1998, in final form 1 June 1998

**Abstract.** Broad-band UV absorption spectroscopy was used to determine radical densities in reactive gas plasmas generated in a 13.56 MHz capacitively coupled parallel plate reactor. Five radical species were detected:  $\text{CF}_2$ , CF, AlF,  $\text{SiF}_2$  and  $\text{S}_2$ . Absolute (line-integrated)  $\text{CF}_2$  densities were determined in  $\text{CF}_4$  and  $\text{C}_2\text{F}_6$  plasmas, as were the  $\text{CF}_2$  vibrational and rotational temperatures in the latter case. In  $\text{CF}_4$  plasmas the CF radical was also detected, along with the etch products AlF (from the Al powered electrode) and  $\text{SiF}_2$  (when an Si substrate was present). The fraction that  $\text{SiF}_2$  comprises of the total etch products was estimated. Finally, the  $\text{S}_2$  dimer was detected in an  $\text{SF}_6$  plasma in the presence of an Si substrate. This simple technique allows absolute concentrations of many key reactive species to be determined in reactive plasmas, without the need to analyse the complex rotational spectra of these polyatomic molecules.

## 1. Introduction

Small polyatomic radicals, such as  $\text{CF}_x$ , play an important role in determining the etch rate, selectivity and anisotropy of plasma etching processes. Concentration measurements using optical spectroscopy techniques are needed to test models of the physical chemistry of these systems. Furthermore, simple, reliable techniques are needed to optimize reactor and process development, and in the long term may be useful for *in situ* process control. A variety of techniques have been developed. Whereas laser-induced fluorescence (LIF) offers excellent signal-to-noise (S/N) ratio and spatial and temporal resolution [1, 2], it only gives relative concentrations unless calibration techniques are used [3], and necessitates sophisticated equipment. Absorption techniques, in contrast, give the absolute (line-integrated) concentration directly, albeit with poorer spatial resolution and S/N ratios. Far-infrared diode laser absorption has been used to detect an impressive range of species [4–6], but again sophisticated and temperamental equipment is needed. The recently developed laser technique of cavity ring-down spectroscopy [7] allows very weak absorbances ( $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ ) to be detected, and has recently been applied to radical detection in plasmas [8].

The time-honoured technique of broad-band UV absorption spectroscopy offers the possibility of detecting a substantial number of key species using rather simple equipment, but in the past has lacked the necessary sensitivity to be of use in low-pressure plasma systems. This has changed due to the current availability of sensitive multi-channel optical detectors, which allow the effect of lamp intensity fluctuations to be minimized, so that fractional absorptions in the range  $10^{-3}$  or less can be readily observed [9–12]. Whereas the spectral resolution of this technique (determined by the spectrograph) cannot match that of tunable lasers, it has the advantage that the whole absorption band is recorded simultaneously. Not only does this eliminate temperature sensitivity from the density measurement (as the integrated band intensity is used), but it also allows the determination of vibrational and rotational temperatures without the drift problems associated with long laser wavelength scans.

## 2. Experiment

The experimental equipment is shown schematically in figure 1. The plasma reactor has been described previously [2]. Briefly, it consists of an aluminium reaction chamber (30 cm internal diameter by 10 cm high) fitted with 8 cm diameter UV-grade quartz windows. The 11 cm diameter powered electrode (raised 3 cm from the reactor base) is surrounded by a 27 cm external diameter coplanar earthed

† Present address: Centre commun CNET-SGS Thomson, 850 rue Jean Monnet, 38926 Crolles Cédex, France.

guard ring. A 27 cm diameter ground electrode was positioned at 3.3 cm from the powered electrode. The powered electrode was maintained at 20 °C by cooling fluid in a closed circuit thermostat. RF power (50–200 W) at 13.56 MHz was supplied by an L-type matching network.

Light from a 75 W Xe arc lamp (Hamamatsu) was focused through a diaphragm, collimated and then dispersed with a quartz prism. By translating the 2 cm diameter collecting mirror placed at 50 cm from this prism, a beam with a tuneable wavelength spectrum spanning several tens of nm in UV could be selected. In this way the intense unwanted light (mostly in the visible region) was rejected. This was necessary in order to avoid problems from scattered light in the monochromator, and to minimize any perturbation of the plasma by the light beam. A 20 cm FL lens was used to focus the beam at the centre of the reactor, giving a beam approximately 2 cm in diameter at the entry and exit windows and 0.5 cm at the reactor centre.

The light transmitted through the reactor was focused by a 10 cm FL lens into a bundle of optical fibres and analysed with a 30 cm monochromator fitted with a 1200 grooves mm<sup>-1</sup> grating blazed at 300 nm. The dispersed light was detected with a liquid nitrogen cooled CCD camera (1024 × 256 elements) with a UV scintillator. This allowed a spectral range of 56 nm to be recorded at one time, with a dispersion of about 0.055 nm/column. The spectral resolution (determined by observing the 253 nm line of a low-pressure mercury lamp) was 0.39 nm FWHM. Higher resolution spectra were acquired with a 2 metre SOPRA spectrograph.

The data acquisition PC could control a shutter in the light beam, and turn the RF power on or off. In this way spectra were acquired in four modes:

$L_P(\lambda)$  (plasma and lamp on)

$L_0(\lambda)$  (plasma off, lamp on)

$P(\lambda)$  (plasma on, lamp off)

$B(\lambda)$  (plasma and lamp off: background, dark counts and readout noise).

The exposure time was varied so that the signal was near to, but did not exceed, the A/D converter limit of 2<sup>18</sup> counts. Saturation often occurred for the minimal exposure time (limited by the CCD readout and data transfer time to the PC), so it was necessary to diminish the light intensity by aperturing the beam. Thus the shot noise/data acquisition time trade-off was often determined by the data transfer time rather than by the lamp intensity. Data for each of the four modes was typically accumulated in the PC memory for ten exposures (6 seconds) before passing to the next mode. This acquisition sequence was repeated 100 times (40 minutes), giving around  $2 \times 10^8$  counts for the  $L_P$  and  $L_0$  spectra. As one count represents about four photoelectrons, this gives a shot-noise limit of about  $5 \times 10^{-5}$  for absorption spectra.

Apart from shot noise, the biggest source of uncertainty in the spectra comes from slight variations in the intensity and (particularly) the spectral distribution of the UV beam. This problem is inherent to the technique, as the UV beam spectrum depends upon which part of the arc is imaged onto the optical fibre input, and the arc itself moves slightly,

due to thermal and ageing effects. Whilst the utmost attention was paid to minimizing this effect (by letting the lamp stabilize for 1 hour before recording, and by the repetitive acquisition technique described above) it leads to an uncertainty in the zero absorption baseline of a few  $10^{-4}$ , varying slowly across the spectrum. Whereas this is not a problem for species which show narrow absorption peaks (width  $\leq$  a few nm), it is more troublesome for the triatomic species observed, which have overlapping vibrational bands spread over a wider wavelength range.

### 3. Results and discussion

The transmission spectra were calculated from:

$$\frac{I_T}{I_0}(\lambda) = \frac{L_P(\lambda) - P(\lambda)}{L_0(\lambda) - B(\lambda)} = \exp(-A(\lambda)) \quad (1)$$

where  $A(\lambda)$  is the absorbance. The light emitted by the plasma,  $P(\lambda)$ , although very weak compared to the lamp intensity, was often comparable to the absorbed light intensity,  $A(\lambda)(L_0(\lambda) - B(\lambda))$ , and cannot be ignored.

Two sources of error must be considered:

(1) The UV beam may perturb the plasma, for instance by ejecting photoelectrons from the powered electrode. There was some evidence for a slight effect, leading to a small increase ( $\approx 1\%$ ) in the plasma emission intensity in the presence of the beam, sometimes leading to apparent transmission greater than unity at the edges of the lamp spectrum where the intensity was very low. The effect may be neglected provided  $P(\lambda)$  is not large compared to the absorbed intensity at that wavelength.

(2) The molecules excited by the UV beam will emit fluorescence (at longer wavelengths), some of which will be detected. However, this will only be a problem (and was observed under some conditions for CF<sub>2</sub>) when the UV beam intensity drops sharply by several orders of magnitude towards the long wavelength end of a wide absorption spectrum. Careful optimization of the filtering optics allow the beam intensity to be kept constant within 20% over the required spectral range, eliminating this problem.

The absorbance is related to the radical density,  $n(x)$ , by:

$$A(\lambda) = \alpha(\lambda) \int_0^L n(x) dx \quad (2)$$

where  $\alpha(\lambda)$  is the wavelength-dependent absorption coefficient (or cross-section),  $x$  is the position along the beam and  $L$  is the beam path length through the plasma (equal to reactor diameter in this case). If we define an *effective* absorption length,  $L_{eff}$ :

$$L_{eff} = \frac{1}{n_{centre}} \int_0^L n(x) dx \quad (3)$$

such that  $n_{centre}$  is the concentration at the reactor centre, then equation (2) becomes:

$$A(\lambda) = \alpha(\lambda)L_{eff}n_{centre}. \quad (4)$$

For a uniform concentration profile  $L_{eff}$  is equal to  $L$ . As in our reactor the radicals are mostly created in

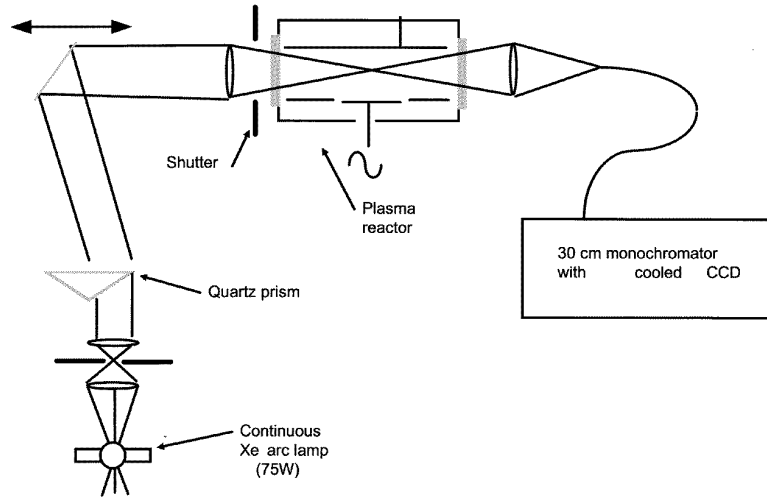


Figure 1. Experimental layout.

the central region (diameter of the powered electrode), and react at the reactor walls [1], it is appropriate to assume a radial concentration profile given by the fundamental diffusion mode, which for cylindrical geometry is given by the Bessel function:

$$n(r) = n_{centre} J_0 \left( 2.4 \frac{r}{R} \right) \quad (5)$$

where  $r$  is the distance from the reactor centre, and  $R$  is the reactor radius. In this case  $L_{eff}$  is equal to  $1.22R \approx 18$  cm.

In order to calculate the concentration it is also necessary to know the value of  $\alpha(\lambda)$ . Ideally, this should be measured, as a function of wavelength and with a comparable spectral resolution, for a sample of known concentration. This is generally difficult for a reactive free radical, although it has been done for the molecule  $CF_2$ . In this case the molecule was created by flash photolysis, and the concentration determined from its chemical lifetime [13]. However, the *integrated* band strength can be estimated from the fluorescence lifetime of the excited state in a given vibrational level,  $\tau_{v'}$ . *The column density can be deduced without analysing the complex rotational spectra of polyatomic molecules, provided that the transmission spectrum integrated over this structure (even at low resolution) is measured.* Provided that the transition concerned is between the ground state and the first electronically excited state, and that the lifetime of the excited state is determined solely by radiative deexcitation to the ground state (i.e. there is no pre-dissociation, perturbation from other states or collisional quenching), by analogy with atomic transitions we can write:

$$\frac{1}{\tau_{v'}} = \sum_{v''} A_{v'v''} \quad (6)$$

where  $A_{v'v''}$  are the Einstein A factors between the excited state and ground state vibrational levels,  $v'$  and  $v''$  respectively. These are related to the Einstein B factors for absorption by:

$$B_{v''v'} = \frac{g'}{g''} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{v'v''} \quad (7)$$

where  $g'$  and  $g''$  are the electronic degeneracies of the upper and lower states, respectively.  $B_{v''v'}$  is related to the integrated absorption coefficient by:

$$B_{v''v'} = \frac{c}{h \nu_{v''v'}} \int \alpha_{v''v'} d\nu. \quad (8)$$

If we assume that the Born–Oppenheimer approximation is valid, we can write:

$$B_{v''v'} = B''' q_{v''v'} \quad (9)$$

where  $q_{v''v'}$  is the Franck–Condon factor, and  $B'''$  is the Einstein B factor for the overall electronic transition. Summing (7) over the ground state vibrational levels, and substituting (6) and (8), we obtain:

$$\int \alpha_{v''v'} d\nu = \frac{g'}{g''} \frac{\nu_{v''v'} c^2 q_{v''v'}}{8\pi \tau_{v'} \sum_{v''} \nu_{v''v'}^3 q_{v''v'}}. \quad (10)$$

This is rather cumbersome, as it requires knowledge of the fluorescence branching ratios from the vibrational state  $v'$  for which the lifetime has been determined. However, if the vibrational transitions do not spread over a wide wavelength range, we can assume an average value of  $\nu_{v''v'}$ . Assuming a vibrational-level independent lifetime,  $\tau'$ , and using the Franck–Condon sum rule we obtain:

$$\int \alpha_{v''v'} d\nu = \frac{g'}{g''} \frac{\lambda^2 q_{v''v'}}{8\pi \tau}. \quad (11)$$

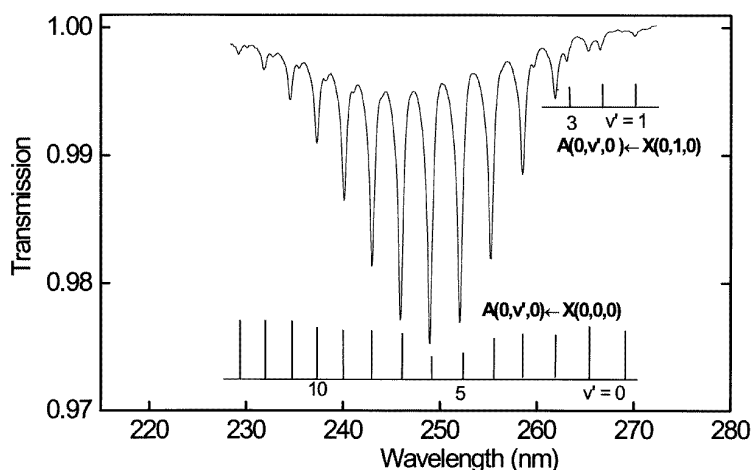
Converting from frequency,  $\nu$ , to wavenumbers,  $\sigma$ , we obtain:

$$\int \alpha_{v''v'} d\sigma = 1.33 \times 10^{-17} \frac{g'}{g''} \frac{\lambda^2 q_{v''v'}}{\tau'} \quad (12)$$

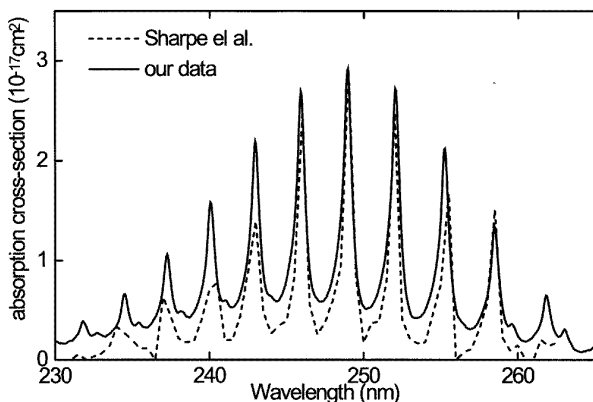
where the units of the integral are  $\text{cm}^2 \text{cm}^{-1} = \text{cm}$  and  $\lambda$  and  $\tau$  are in nm and ns respectively. Finally, integrating (4) with respect to  $\sigma$  gives:

$$\int A d\sigma = n_{centre} L_{eff} \int \alpha d\sigma. \quad (13)$$

This, with equations (10) or (12), allows us to calculate the line-integrated density from the observed integrated absorbance and the fluorescence lifetime.



**Figure 2.** Transmission spectrum of a 100 mTorr  $C_2F_6$  100 W RF plasma, showing the A–X transition of the  $CF_2$  molecule.



**Figure 3.** The absolute  $CF_2$  absorption cross-section taken from Sharpe *et al* [13], compared with our data (spectrum of figure 2 converted to absorbance and divided by a column density of  $8.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ).

### 3.1. $CF_2$

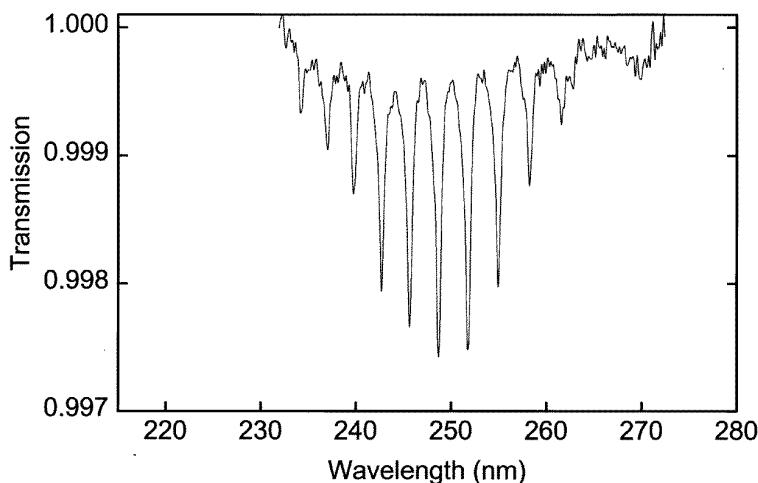
The transmission spectrum in the 230–270 nm region obtained for a 100 mTorr pure  $C_2F_6$  plasma at 100 W RF power is shown in figure 2. The regular progression of bands observed is due to the  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  absorption of the  $CF_2$  molecule, first observed in 1950 by Venkateswarlu [14]. The structure corresponds to transitions from the  $\tilde{X}(0,0,0)$  ground state to sequentially higher vibrational bending levels in the excited state,  $\tilde{A}(0, v_2, 0)$ . The rotational constants of the ground state and the  $v_2 = 0-5$  levels of the  $\tilde{A}$ -state were determined by Mathews [15]. The absorption cross-section for the whole band has been measured at 0.5 nm intervals [13]. O'Neill and Singh [16, 17] used UV absorption spectroscopy to detect  $CF_2$  in a high density  $C_2F_4H_2/CF_4$  discharge. Their simple photomultiplier/lock-in amplifier system was much less sensitive than the multi-channel technique used in this work, but was adequate for the extremely high (up to 50%) absorptions observed in their case. It should be noted that, for these very high absorption levels, the assumption that the absorbance (observed at rather low spectral resolution)

increases linearly with concentration becomes invalid due to the saturation of the most intense (but narrow, therefore experimentally unresolved) peaks in the spectrum.

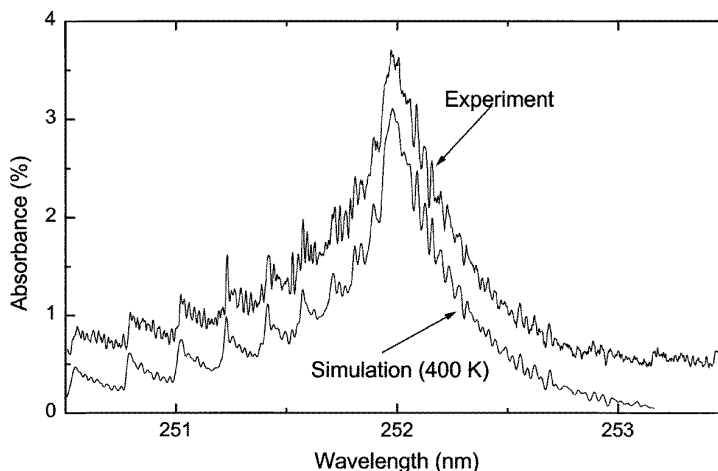
A peak absorbance of 2.5% is observed in figure 2 at 248.7 nm. Using the peak absorption cross-section given by Sharpe *et al* [13] ( $2.91 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  at 249.0 nm), and assuming the density profile of equation (5), leads to an estimate of  $4.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  for the  $CF_2$  density at the centre of the reactor. The  $CF_2$  concentration therefore represents 1% of the gas phase in the case of a  $C_2F_6$  plasma. The noise level at this wavelength is about  $5 \times 10^{-5}$ , indicating that  $CF_2$  concentrations as low as  $5 \times 10^{11}$  could be detected with this method with an S/N ratio of 5:1.

In order to make a better estimate of the concentration, in figure 3 the spectrum of figure 2 (converted to absorbance) is compared to the absorption cross-section spectrum determined by Sharpe *et al*. There are a number of differences between the two spectra. One should first note that our spectrum was taken with a resolution of 0.39 nm and a sampling interval of 0.055 nm, whereas the Sharpe *et al* data were taken with a resolution of 0.16 nm and an interval of 0.5 nm (*larger* than the resolution). They state, however, that there was no change in the spectrum for resolutions between 0.04 and 0.2 nm. The Sharpe *et al* spectrum clearly misses some of the absorption peaks, and is significantly more noisy than our data.

A clear difference between the two spectra is that the Sharpe *et al* data falls to lower values *between* the absorption bands, suggesting the presence of a 'background absorption' in our spectra. The magnitude of this 'background absorption' ( $\approx 4 \times 10^{-3}$ ) is an order of magnitude bigger than the uncertainty in the absorption baseline. The origin of this effect is discussed below. If a background absorption of  $4 \times 10^{-3}$  is subtracted from the peak absorption intensity, our estimate of the concentration is decreased by 16% to  $3.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . The relative intensities of the vibrational bands that we observe are somewhat different from those given by Sharpe *et al*. In this light, and considering the dispersion of cross-section values found in literature, we estimate an uncertainty of a factor



**Figure 4.** The transmission spectrum of a 100 mTorr  $\text{CF}_4$  100 W plasma with a silicon wafer on the powered electrode, showing the  $\text{CF}_2$   $A \leftarrow X$  band.



**Figure 5.** High resolution absorbance spectrum of the  $\text{CF}_2$   $A(0, 5, 0) \leftarrow X(0, 0, 0)$  band for the same conditions as figure 2. Also shown is a simulated spectrum with a resolution of  $3 \text{ cm}^{-1}$  FWHM and a rotational temperature of 400 K. The spectrum baselines have not been adjusted.

of  $\pm 30\%$  in the absorption cross-section, which represents the major uncertainty in the concentration determination.

The transmission spectrum obtained for a 100 mTorr pure  $\text{CF}_4$  plasma with a silicon wafer on the powered electrode is shown in figure 4. The peak absorption in this case is  $2.6 \times 10^{-3}$ , indicating a  $\text{CF}_2$  concentration of  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Although the signal-to-noise ratio was poorer for the  $\text{CF}_4$  plasma spectrum, the relative magnitude of the inter-band absorption was similar to that observed for the  $\text{C}_2\text{F}_6$  plasma.

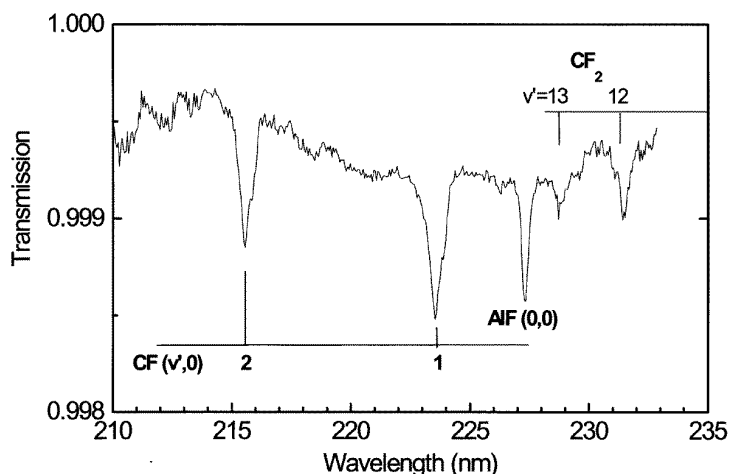
**3.1.1. Origin of the ‘background absorption’.** The background absorption phenomenon could be explained in one of several ways, which we will consider in turn: high  $\text{CF}_2$  rotational or vibrational temperatures in the plasma, or the presence of another absorbing species with a broad continuum in the region 230–260 nm.

**3.1.2.  $\text{CF}_2$  vibrational temperature.** Figure 2 shows peaks at 263 and 266 nm that can be attributed to absorption

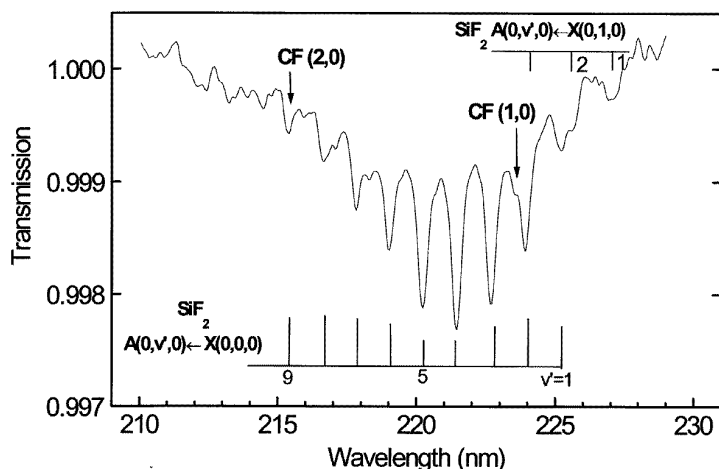
from the lowest *vibrationally excited* level,  $\tilde{X}(0, 1, 0)$ . From the intensity of these bands relative to the ‘cold’ bands, and the published Franck–Condon factors [18], we estimate that the vibrational temperature is  $425 \pm 25 \text{ K}$ . All other ‘hot band’ contributions will be much smaller, so the ‘background absorption’ is unlikely to be due to vibrationally excited levels of the ground state.

**3.1.3.  $\text{CF}_2$  rotational temperature.** To get an idea of the rotational temperature, we took higher resolution spectra of the  $(0, 5, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$  band at 252 nm using a 2 metre spectrograph, giving a resolution of  $1.6 \text{ cm}^{-1}$ . The results are shown in figure 5. Rotational band heads can be seen clearly. The rotational temperature can be determined by comparison with simulated rotational spectra (using an asymmetric rotor program and the well known rotational constants [15]). A good fit was obtained for a 400 K rotational temperature assuming a constant background absorption of  $4 \times 10^{-3}$ , as shown in figure 5. *It was*





**Figure 6.** Transmission spectrum of a 200 mTorr  $\text{CF}_4$  150 W plasma with no wafer in the 210–235 nm region, showing absorption bands of CF, AIF and  $\text{CF}_2$ .



**Figure 7.** Transmission spectrum of a 100 mTorr  $\text{CF}_4$  100 W plasma with a silicon wafer in the 210–235 nm region, showing absorption bands of  $\text{SiF}_2$ .

*not possible to obtain a good fit with a high rotational temperature and no background absorption.*

**3.1.4. Other absorbing species.** Table 1 shows molecular species that may be present in a fluorocarbon plasma, and what is known about their absorption spectra. None of these molecules seems a likely candidate, except perhaps CHF.

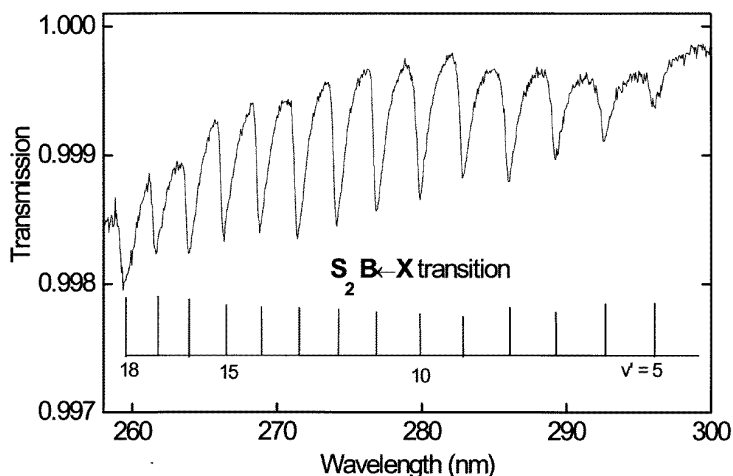
### 3.2. CF, AIF and $\text{SiF}_2$

Figure 6 shows the transmission spectrum obtained in the 210–235 nm region in a 200 mTorr  $\text{CF}_4$  plasma at 150 W with no wafer present. Apart from the last weak bands of the  $\text{CF}_2$  A–X spectrum, three other bands are observed. Two bands of the CF A–X spectrum are readily identified, the (1, 0) at 223.9 nm and the (2, 0) at 215.8 nm [19, 20]. The two bands have very similar intensities, as is expected from the Franck–Condon factors (table 2). This is in contrast to LIF, where the (2, 0) band is very difficult to observe due to strong pre-dissociation [19]. The CF (0, 0)

band at 232.9 nm is weaker and is confounded with the (0, 12)–(0, 0) band of  $\text{CF}_2$ .

The fluorescence lifetime of the A ( $v' = 1$ ) state has been measured to be  $25.6 \pm 1.8$  ns [21]. Using the experimentally determined fluorescence branching ratios [19], and the degeneracies  $g' = 2$  and  $g'' = 4$ , a value of  $3.3 \times 10^{-15}$  cm is obtained for the absorption coefficient integrated (in wavenumbers) over the (1, 0) band. Integrating the (1, 0) absorbance in figure 6 gives a value of  $0.11 \text{ cm}^{-1}$ , leading to a column density of  $3.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , or a centre density of  $1.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , taking  $L_{\text{eff}} = 18$  cm. This can be compared to the value of  $3 \pm 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  obtained in the same reactor at 100 mTorr  $\text{CF}_4$  and 200 W RF power by comparison with the LIF signal from NO [3].

The narrow absorption feature at 227.5 nm was initially puzzling, but can be attributed to the AIF molecule [22], generated by sputtering of the Al powered electrode. The  $\text{A}^1\Pi\text{--X}^1\Sigma^+$  transition is very diagonal, that is to say that  $\Delta v \neq 0$  transitions are extremely weak, so that only the (0, 0) transition is observed in absorption, and the transition is very strong (the A ( $v' = 0$ ) level has a calculated lifetime



**Figure 8.** Transmission spectrum of a 50 mTorr SF<sub>6</sub> 100 W plasma with a silicon wafer in the 260–300 nm region, showing absorption bands of the S<sub>2</sub> dimer.

**Table 1.** Molecular species present in a fluorocarbon plasma that absorb in the UV region.

Molecule	Comments	Reference
CF <sub>3</sub>	Only absorbs below 160 nm	[28]
F <sub>2</sub>	Broad absorption peaking at 300 nm but very weak	[29]
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	Only absorbs below 210 nm	[13]
Saturated fluorocarbons	Only absorb in the VUV region	[30]
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CF <sub>3</sub>		
Triplet <sup>3</sup> CF <sub>2</sub>	Expected to be present only in very low concentration. UV absorption spectrum and excited states not known	
CHF	Absorption to the A state occurs in the visible region. Absorption to higher states may occur in the UV, but are not known	

**Table 2.** Franck–Condon factors for CF A–X ( $v' \leftarrow 0$ ) excitation [20].

$v'$	$q_{v'v''}$
0	0.1028
1	0.2780
2	0.3281

of 1.89 ns). Using equation (10), with  $g' = 2$  and  $g'' = 1$ , gives an integrated absorption coefficient of  $7.2 \times 10^{-13}$  cm. The integrated absorbance of the AIF band in figure 6 is  $0.06 \text{ cm}^{-1}$ , indicating a column density of  $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , or a centre concentration,  $[AIF] \approx 4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ .

The transmission spectrum obtained when a silicon wafer is placed on the powered electrode is shown in figure 7. The CF and AIF bands are replaced by a broad progression of bands that can be attributed to the A–X transition of the etch product SiF<sub>2</sub> [2, 23, 24]. The lifetime of the A state has been measured as  $6.2 \pm 1$  ns [2], leading to an integrated absorption cross-section of about  $1 \times 10^{-13}$  cm for the whole band (taking  $\lambda = 220$  nm, as the fluorescence branching ratios are not known). The absorbance integrated over the whole band in figure 7 is about  $2 \text{ cm}^{-1}$ , giving a column density of  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , or a centre density of  $\approx 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

This determination of the absolute SiF<sub>2</sub> concentration allows an estimation of the desorbed SiF<sub>2</sub> flux, and furthermore an estimation of the fraction of the total etch products that this comprises. Under these conditions the Si etch rate was found to be about  $75 \text{ nm min}^{-1}$ . This corresponds to a flux of  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  silicon atoms leaving the surface. The absolute concentration determined here allows the relative concentration profiles determined by LIF in [2] to be put on an absolute scale. If we assume that the value determined here represents the concentration at the centre of the reactor (on axis and 16 mm from the powered electrode, see figure 8 in [2]), we deduce that one concentration unit in [2] is equal to  $\approx 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . The absolute desorbed flux is then estimated by multiplying the relative flux given in table 1 of [2] (best-fit parameters to a reaction/diffusion model) by this scale factor. Thus at 200 mTorr CF<sub>4</sub> the SiF<sub>2</sub> flux is about  $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , representing only 7% of the etch products. However, this fraction depends strongly upon the etching conditions, especially the ion flux and energy reaching the surface. Under conditions of 50 mTorr CF<sub>4</sub>/100 W RF the desorbed SiF<sub>2</sub> flux was 3.3 times higher, whereas the etch rate was diminished to  $45 \text{ nm min}^{-1}$ , so that SiF<sub>2</sub> represents about 40% of the total etch products. However, it should be stressed that the uncertainty in the absolute concentration

(and thus in the SiF<sub>2</sub> etch product fraction) is about a factor of two either way, due to the uncertainty in the absorption cross-section, the radial concentration profile and the zero baseline for this weak absorption spectrum.

### 3.3. S<sub>2</sub>

The transmission spectrum obtained in the 260–300 nm region for a 50 mTorr 100 W SF<sub>6</sub> plasma with a silicon wafer on the powered electrode is shown in figure 8. The long progression of bands observed is readily attributed to the B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> ← X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> transition of the S<sub>2</sub> dimer, already observed under these conditions by LIF [25]. The fluorescence lifetime has been measured to be of the order of 35 ns [26], and the Franck–Condon Factors have been determined from dispersed laser-induced fluorescence spectra [27]. As levels above *v*' = 8 in the excited state are predissociated, the Franck–Condon factors are probably less reliable, so we decided to use the (8,0) transition for concentration determination. From equation (12), we estimate the integrated cross-section for this transition to be 5 × 10<sup>-15</sup> cm. The integrated absorption for this band in figure 8 is 0.3 cm<sup>-1</sup>, indicating an S<sub>2</sub> concentration of the order of 3 × 10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>.

### 4. Conclusion

UV absorption spectroscopy is a simple and non-perturbative technique that allows absolute concentrations and temperatures of reactive intermediates to be determined with relatively simple equipment. These parameters, which are linked to etch rate, anisotropy and selectivity, can be observed in real time, offering potential for control and optimization of semiconductor processing.

### Acknowledgment

We wish to thank Anne-Marie Bonnot of LEPES Grenoble for lending the CCD camera used in these experiments.

### References

- [1] Booth J P, Hancock G, Perry N D and Toogood M J 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 5251
- [2] Cunge G, Chabert P and Booth J P 1997 *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** 349
- [3] Cunge G, Booth J P and Derouard J 1996 *Chem. Phys. Lett.* **263** 645
- [4] Maruyama K, Sakai A and Goto T 1993 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** 199
- [5] Maruyama K, Ohkouchi K, Ohtsu Y and Goto T 1994 *Japan. J. Appl. Phys.* **33** 4298
- [6] Haverlag M, Stoffels E, Stoffels W W, Kroesen G M W and de Hoog F J 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 384
- [7] Romanini D, Kachanov A A, Sadeghi N and Stoeckel F 1997 *Chem. Phys. Lett.* **264** 316
- [8] Campargue A, Romanini D and Sadeghi N 1997 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 1168
- [9] Childs M A, Menningen K L, Chevako P, Spellmeyer N W, Anderson L W and Lawler J E 1992 *Phys. Lett.* **171A** 87
- [10] Childs M A, Menningen K L, Toyoda H, Ueda Y, Anderson L W and Lawler J E 1994 *Phys. Lett.* **194A** 119
- [11] Menningen K L, Childs M A, Toyoda H, Ueda Y, Anderson L W and Lawler J E 1994 *Diamond Relat. Mater.* **33** 422
- [12] Wamsley R C, Mitsuhashi K and Lawler J 1993 *Rev. Sci. Instrum.* **64** 45
- [13] Sharpe S, Hartnett B, Sethi H S and Sethi D S 1987 *J. Photochem.* **38** 1
- [14] Venkateswarlu P 1950 *Phys. Rev.* **77** 676
- [15] Mathews C W 1967 *Can. J. Phys.* **45** 2355
- [16] O'Neill J A and Singh J 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 5967
- [17] O'Neill J A and Singh J 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 497
- [18] King D S, Schenk P K and Stephenson J C 1979 *J. Mol. Spectrosc.* **78** 1
- [19] Booth J P, Hancock G, Toogood M J and McKendrick K G 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 47
- [20] Porter T L, Mann D E and Acquista N 1965 *J. Mol. Spectrosc.* **16** 228  
McKendrick K G, private communication
- [21] Booth J P and Hancock G 1988 *Chem. Phys. Lett.* **150** 457
- [22] Langhoff S R, Bauschlicher C W Jr and Taylor P R 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 5715
- [23] Khanna V M, Besenbruch G and Margrave J L 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 2310
- [24] Vanhaelemeersch S, Van Hoeymissen J, Vermeylen D and Peeters J 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 3892
- [25] St-Onge L, Sadeghi N, Booth J P, Margot J and Barbeau C 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6957
- [26] Quick C R Jr and Weston R E Jr 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 4951
- [27] Anderson W R, Crosley D R and Allen J E Jr 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 821
- [28] Larrieu C, Chaillet M and Dargelos A 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 3732
- [29] Holland R and Lyman J L 1987 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **38** 79
- [30] Lee L C, Phillips E and Judge D L 1977 *J. Chem. Phys.* **67** 1237



**Caractérisations optique et électrique d'un plasma de chlore haute densité et effets des interactions plasma/surface en gravure silicium.**

Dans ce travail, nous avons étudié les plasmas inductifs en chimie chlorée, leurs interactions avec la surface du réacteur et l'impact de celles-ci lors de la gravure avancée en micro-électronique. Nous avons utilisé principalement deux diagnostics plasma in-situ et non perturbants : la sonde électrostatique et la spectrométrie d'absorption U.V. La sonde électrostatique plane permet de mesurer le flux ionique sur les parois du réacteur. Grâce à un couplage capacitif, elle est tolérante aux dépôts sur sa surface. Elle fonctionne aussi avec les plasmas électronégatifs, mais à fortes pressions, les inhomogénéités de ces plasmas font que le flux ionique localisé sur les parois peut différer du flux ionique sur les plaques gravées. Avec l'absorption U.V., la concentration absolue de  $\text{Cl}_2$  a été mesurée et le taux de dissociation en a été déduit. En se basant sur le modèle global de Lieberman qui suppose la température électronique indépendante de la puissance source injectée, un modèle théorique a été élaboré pour calculer le taux de dissociation. La dissociation de  $\text{Cl}_2$  dépend principalement de la puissance source injectée mais n'atteint jamais 100% à cause des recombinaisons rapides et diminue lorsque la pression augmente. Les concentrations des produits de gravure  $\text{SiCl}$ ,  $\text{SiCl}_2$  et  $\text{AlCl}$  ont également été déterminées. Couplées aux mesures de flux ionique, ils apparaissent que ces produits sont produits directement par la gravure ionique. L'addition de  $\text{CF}_4$  dans un plasma de chlore provoque une baisse progressive des concentrations des produits chlorés jusqu'à un état stationnaire. Le retour à des plasmas en chlore pur provoque une hausse également progressive des concentrations de produits chlorés. Le changement de chimie perturbe l'état des surfaces du réacteur ce qui modifie la composition chimique et le flux ionique des plasmas. L'historique du réacteur a une grande importance sur les dérives des procédés.

**Mot clés** : Spectroscopie, absorption U.V. ; gravure plasma ; interaction plasma/surface ; sonde de Langmuir ; chlore ; dérives de procédés ; flux ionique ; plasma inductif

**Optical and electrical characterisation of high-density chlorine plasmas and effect of plasma/surface interactions on silicon etching.**

This work concerns the study of inductively coupled plasmas in chlorine gas, their interactions with reactor surfaces and their impact on advanced etching in micro-electronics. Principally two in-situ, non-perturbative plasma diagnostics were used: electrostatic RF-coupled probe and the U.V. absorption spectroscopy. The plane electrostatic probe measured the ion flux to reactor walls. Due to a capacitive coupling, the probe is tolerant of surface deposition. It also works with electronegative plasmas, even if, at high pressures, plasma inhomogeneities make the local flux to the walls different from the ion flux to the wafer. The absolute  $\text{Cl}_2$  concentration was determined by U.V. absorption and the fractional dissociation in the plasmas deduced from it. Using the global model of Lieberman, which assumes that the electron temperature is independent of the RF power absorbed, a model was developed to calculate the dissociation fraction.  $\text{Cl}_2$  dissociation mainly depends on the RF power but never reaches 100% due to fast recombination rate and decreases when the pressure increases. The etch products  $\text{SiCl}$  and  $\text{SiCl}_2$  and  $\text{AlCl}$  were also measured. With comparison to the ion flux measurements, it appears that these species are direct products of ion-induced etching. Adding  $\text{CF}_4$  to a chlorine plasma causes a progressive decrease in the concentrations of chlorine-containing etch products until a steady state is reached. Returning to a pure chlorine plasma causes a progressive increase. Changing the plasma chemical composition changes the chemistry at the reactor walls which in return can modify the chemical composition and the ion flux in the plasma. Chamber history is a major factor inducing for process drifts.

**Keyword** : Spectroscopy, U.V. absorption ; plasma etching ; plasma/surface interaction ; Langmuir probe ; chlorine ; process drift ; ion flux ; inductive plasma.