Analyse XPS des surfaces de Si et SiO₂ exposées aux plasmas de CHF₃ et CHF₃-C₂F₆. Polymérisation et gravure

Christophe Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban, B. Grolleau

► To cite this version:

Christophe Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban, B. Grolleau. Analyse XPS des surfaces de Si et SiO₂ exposées aux plasmas de CHF₃ et CHF₃-C₂F₆. Polymérisation et gravure. *Revue de Physique Appliquée*, 1989, 24 (3), pp.309-321. 10.1051/rphysap:01989002403030900 . jpa-00246052

HAL Id: jpa-00246052

<https://hal.science/jpa-00246052>

Submitted on 1 Jan 1989

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.

Classification

Physics Abstracts

33.65 — 52.75 — 68.55 — 79.60 — 81.60 — 82.35

Analyse XPS des surfaces de Si et SiO₂ exposées aux plasmas de CHF₃ et CHF₃—C₂F₆. Polymérisation et gravure

Ch. Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban et B. Grolleau

Laboratoire des plasmas et des couches minces, U.A. C.N.R.S. 838, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex 03, France

(Reçu le 18 juin 1987, accepté le 26 septembre 1988)

Résumé. — Des surfaces de Si et SiO₂ exposées à des plasmas de CHF₃ et CHF₃—C₂F₆ sont caractérisées par spectroscopie de photoélectrons (XPS). Un dépôt fluorocarboné, d'épaisseur variable suivant la composition du gaz et le temps d'exposition, est observé à la surface des matériaux ; les groupements CF₃, CF₂, CF, C—CF_x $x = 1$ à 3 sont mis en évidence. La composition et la structure du polymère sont discutées. L'interface polymère-substrat est analysée en détail ainsi que le rôle des ions du plasma sur le mécanisme d'initiation du polymère. La compétition entre les processus de gravure et de polymérisation est étudiée dans les mélanges CHF₃—C₂F₆. Une corrélation est faite entre les résultats d'analyse de surface et ceux d'analyse du plasma par spectrométrie de masse. La gravure du polymère en plasma d'oxygène est enfin étudiée : la vitesse de gravure et la pression partielle du principal effluent de gravure COF₂ sont étudiées en fonction du débit ; les surfaces nettoyées sont caractérisées.

Abstract. — Si and SiO₂ surfaces exposed to 50 W, 200 mtorr CHF₃ and CHF₃—C₂F₆ RF plasmas (RIE mode) are characterized by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). A fluorocarbon overlayer containing CF_x and C—CF_x ($x = 1$ to 3) species is observed ; its thickness depends on the exposure time and the gas mixture. The substrate-overlayer interface is investigated. As the gas mixture evolves from pure C₂F₆ to pure CHF₃, the predominant phenomenon changes from etching to polymerization ; modifications in the C_{1s} and the F_{1s} spectra are correlated to mass spectrometry measurements performed on the $m/e = 81$ amu peak (C₂F₃⁺). O₂ plasma stripping is successfully used to eliminate the overlayer, the influence of the O₂ flow rate on the stripping rate and the COF₂ partial pressure is studied.

Introduction.

La gravure ionique réactive de structures SiO₂ sur Si en plasma de gaz fluorocarboné est une étape classique de l'élaboration des circuits à grande intégration [1, 2]. En permettant le transfert de motifs très fins et une gravure sélective de l'oxyde vis-à-vis du silicium, cette technique répond aux impératifs industriels. Cependant il est bien établi que la réalisation d'une gravure sélective conduit à la formation d'un dépôt fluorocarboné sur le silicium lorsque l'on atteint l'interface SiO₂—Si [1, 2]. De plus, le bombardement ionique inhérent à la gravure ionique réactive peut créer des défauts dans le substrat de silicium, défauts dans lesquels des espèces provenant du plasma peuvent être piégées [3, 4].

L'opinion générale exprimée dans la littérature concernant le sujet est que la mise au point d'un procédé de nettoyage des substrats après gravure ionique réactive, ou d'inhibition du polymère au

cours de la gravure, nécessite de connaître la structure chimique du dépôt et son mécanisme de formation. Différents plasmas fluorocarbonés et leur interaction avec des surfaces de silicium et d'oxyde ont été analysés au cours des dernières années [3, 5, 6, 7].

Dans le présent article nous exposons des résultats concernant l'interaction des surfaces de Si et SiO₂ avec des plasmas de CHF₃ et CHF₃—C₂F₆ de type gravure ionique réactive. Ces plasmas ont été étudiés de façon détaillée [8, 9] par spectrométrie de masse. Le but de notre démarche était de caractériser la structure du ou des polymères déposés, puis de remonter si possible au mécanisme d'initiation du polymère. Pour cela nous avons effectué les traitements plasma dans des conditions proches de la gravure ionique réactive mais qui permettaient de déposer facilement des polymères. La première partie de cet article est donc consacrée à la caractérisation des polymères déposés en plasma de CHF₃ sur

Si et SiO₂, ainsi qu'à l'étude détaillée de l'interface polymère-substrat. Dans une seconde partie nous exposons des résultats concernant les mélanges CHF₃—C₂F₆. Suivant la composition du mélange on obtient un phénomène de gravure ou de polymérisation. Une étroite corrélation entre l'analyse des surfaces traitées, les vitesses de gravure ou de polymérisation et la pression partielle de la molécule C₂F₄ dans le plasma est observée. Enfin, dans une troisième partie, nous présentons des résultats concernant l'élimination par plasma d'oxygène des dépôts de polymère. Bien que présentées séparément, ces trois parties sont étroitement liées, l'interprétation des résultats de chacune nécessitant la connaissance des autres.

Procédure expérimentale.

ECHANTILLONS, TRAITEMENT PLASMA. — Les substrats de silicium sont des plaquettes <100> de type N (3 Ω.cm) ; ceux de SiO₂ sont obtenus par dépôt C.V.D.

Les échantillons sont dépoussiérés à l'azote sec avant leur utilisation.

Les traitements plasma sont effectués dans un réacteur diode décrit ailleurs [10]. Un tube d'alumine en constitue le corps principal, les électrodes sont en aluminium anodisé. Les gaz utilisés, CHF₃ (98 %), C₂F₆ (99,6 %) et O₂ (99,995 %) ne reçoivent aucune purification avant leur introduction dans le réacteur. Le débit total est de 36 sccm et la pression est maintenue à 200 mtorr. Un plasma radio-fréquence 13,56 MHz est produit par un générateur HF et un adaptateur d'impédance de type L, la puissance appliquée est de 50 W.

X.P.S. — Les spectres de photoélectrons sont réalisés avec un spectromètre Leybold-Heraeus LH 11 (Université de Nantes, C.N.R.S.) utilisant les raies MgKα (1 253,6 eV) ou AlKα (1 486,6 eV) ; cette dernière source est équipée d'un monochromateur. Les spectres détaillés de toutes les régions intéressantes sont excités avec la raie MgKα et enregistrés à transmission constante (ΔE = 50 eV). Ces spectres servent à la quantification de la surface.

Les régions C_{1s} et Si_{2p} ont été étudiées plus en détail avec la source AlKα monochromatique et une transmission ΔE = 25 eV ; cette dernière configuration donne une largeur à mi-hauteur de 0,65 eV pour le niveau Au 4f 7/2.

Avant la quantification, le fond situé sous les spectres expérimentaux est soustrait suivant la méthode de Shirley [11], puis la composition est déterminée à partir des intensités résultantes corrigées des facteurs de sensibilité relatifs. Au sein de chaque distribution, l'intensité relative des différentes contributions peut être évaluée : le programme procède selon l'algorithme de Marquardt [12], cha-

que contribution est assimilée à une combinaison de Gaussienne et de Lorentzienne, les positions en énergie, hauteurs des pics, et largeurs à mi-hauteur sont ajustées pour avoir le meilleur accord avec la courbe expérimentale.

Les échantillons sont fixés sur la canne d'introduction par deux vis en acier inoxydable recouvertes d'or pour assurer le meilleur contact électrique possible entre la surface et le spectromètre. Des effets de charge sont observés pour les échantillons isolants (SiO₂ ou polymères épais) ; dans ce cas l'échelle des énergies est ajustée sans ambiguïté en alignant la composante CF₂ de la distribution C_{1s} sur celle observée pour un échantillon non chargé.

Les photoélectrons sont collectés selon la normale à la surface ; une rotation de l'échantillon pour analyser les photoélectrons en émergence rasante (70° par rapport à la normale à la surface) a été effectuée dans certains cas pour exalter des effets de surface.

SPECTROMÉTRIE DE MASSE. — Le spectromètre de masse est couplé au réacteur, le montage est décrit ailleurs [13]. Les molécules du plasma effluent par un trou de 200 μm de diamètre vers une chambre intermédiaire située entre le réacteur et le spectromètre. A ce niveau, une tension de + 300 V est appliquée pour repousser les ions positifs avant l'entrée du jet moléculaire dans le spectromètre de masse.

Caractérisation du polymère déposé en plasma de CHF₃

L'exposition de surfaces de Si et SiO₂ à un plasma de CHF₃ conduit à la formation d'un dépôt fluorocarboné sur la surface ; la vitesse de dépôt sur Si, déterminée à l'aide d'un profilomètre est typiquement de 100 Å/min. La densité du dépôt a été évaluée à 1,9.

L'analyse XPS montre que ce dépôt est constitué exclusivement ⁽¹⁾ de carbone et de fluor. La distribution F_{1s} (Fig. 1) est symétrique et centrée à 688,5 eV, ce pic est attribué aux liaisons F—C ; le spectre C_{1s} (Fig. 1) révèle la présence de groupements CF₃ (293,5 eV), CF₂ (291,2 eV), CF (289,0 eV) et C—CF_x (286,9 eV x = 1 à 3) ; il n'y a pas ou très peu de liaisons C—C/C—H (284,8 eV). A partir des intensités F_{1s} et C_{1s} on obtient la composition globale suivante : [F] 51 %, [C] 49 % et un rapport [F]/[C] de 1,05. Les importances relatives des différentes contributions à la distribution C_{1s} sont respectivement : CF₃ 11 %, CF₂ 22 %, CF 33 %, C—CF_x 34 %. A partir de cette décomposition on

(1) Rappelons que l'hydrogène ne peut être détecté par XPS.

Fig. 1. — Distributions F_{1s} et C_{1s}: analyse XPS d'un polymère déposé sur Si (plasma CHF₃ — temps d'exposition : 1 min).

[XPS analysis of an Si substrate exposed 1 min to a 50 W, 200 mtorr, 13.56 MHz, CHF₃ plasma.]

peut remonter au rapport [F_c]/[C] du nombre d'atomes de fluor liés au carbone sur le nombre d'atomes de carbone par la relation :

$$[F_c]/[C] = \left(\sum_x x \cdot I_{CF_x} \right) / I_c$$

où I_{CF_x} est l'intensité de la contribution de type CF_x x = 1 à 3 au spectre C_{1s} et I_c est l'intensité totale.

La valeur de 1,08 obtenue est en bon accord avec le rapport [F]/[C]. Ceci nous permet d'affirmer que la totalité du fluor est liée au carbone sous forme de groupements CF₃, CF₂ et CF.

Une rotation de l'échantillon permet, en collectant les photoélectrons en émergence rasante, d'exalter les effets de surface (Fig. 2). Nous obtenons alors un pic supplémentaire à 285,0 eV sur la distribution C_{1s}. La distribution F_{1s} demeure inchangée et le rapport $\left(\sum_x x \cdot I_{CF_x} \right) / (I_c - I_{285,0})$ est égal à 1,00. Il

est alors raisonnable d'attribuer le pic supplémentaire à des espèces C—C/C—H superficielles dues à la pollution atmosphérique. Ces espèces, bien que situées à la surface du polymère, ne font pas à proprement parler partie du dépôt. Celui-ci ayant la même composition et structure pour les deux angles d'analyse, il est donc homogène et constitué des groupements précités.

Etude de l'interface polymère-substrat.

Afin d'étudier l'interface polymère-substrat dans le cas des plasmas de CHF₃ et de remonter au mécanisme d'initiation du dépôt, nous avons fait varier le

Fig. 2. — *Idem* figure 1. Analyse en émergence rasante.

[As figure 1 for glancing emission geometry (70° with respect to surface normal).]

temps d'exposition. Les résultats montrent que la formation du dépôt est instantanée.

SUBSTRATS DE SILICIUM (Fig. 3). — Pour une exposition brève (< 1 s), nous observons une nouvelle composante sur le spectre C_{1s} à 283,4 eV et une contribution des liaisons C—C/C—H (285,0 eV) plus ou moins importante. La distribution F_{1s} dissymétrique et plus large que précédemment, peut être décomposée en deux contributions, l'une à 688,0 eV, l'autre à 686,7 eV. Les niveaux Si_{2p} et O_{1s} sont également détectés ; le spectre O_{1s} est symétrique et centré sur 532,7 eV (liaisons O—Si). La distribution Si_{2p} est assez semblable à celle que l'on observe pour le substrat brut : deux composantes situées à 99,3 eV et 99,9 eV avec des intensités dans un rapport 2/1, caractéristiques du silicium cristallin, proviennent du substrat proprement dit, la troisième à 102,7 eV (103,5 eV pour le substrat brut) est attribuée aux espèces SiO_x.

Cet oxyde est un reste de l'oxyde natif présent à la surface du substrat brut. Toutefois, la décomposition de la distribution Si_{2p} d'un échantillon exposé au plasma nécessite l'introduction d'une quatrième composante vers 100,2 eV pour s'ajuster à la courbe expérimentale. Le tableau I donne les paramètres (position, largeur à mi-hauteur et intensités relatives) des composantes issues de la décomposition du niveau Si_{2p}.

L'étude de couches minces SiO_x sur Si [14] montre que le déplacement chimique du niveau Si_{2p} dû à la présence de liaisons Si—O est d'environ 1,05 eV par degré d'oxydation. Le déplacement observé pour nos échantillons étant de 3,2 eV, cela correspond alors à SiO_{1,5}.

Remarquons que pour un substrat brut, la largeur à mi-hauteur de la composante Si—O est de 1,5 eV,

Fig. 3. — Interface polymère-Si : distributions F_{1s} , C_{1s} et Si_{2p} obtenues pour des substrats de Si exposés au plasma de CHF_3 pendant 15 s (A), 5 s (B), 0,5 s (C).

[Polymer-Si interface : F_{1s} , C_{1s} and Si_{2p} distributions for Si substrates exposed 15 s (A), 5 s (B), 0.5 s (C) to a CHF_3 plasma.]

alors qu'elle est de 1,8 eV pour les substrats exposés au plasma ; aussi la composante unique à 102,7 eV représente-t-elle plus d'une espèce et la valeur de x n'est qu'une indication moyenne du degré d'oxydation du silicium.

Sur le spectre F_{1s} la composante à 688,0 eV est attribuée aux liaisons F—C. Le déplacement de $-0,5$ eV observé par rapport au polymère épais reste inexpliqué.

La composante à 686,6 eV est attribuée à des liaisons F—Si, ainsi qu'il sera détaillé plus loin.

A l'intérieur de la composante C_{1s} C—C/C—H (285,0 eV), il est impossible de séparer ce qui est dû au polymère de ce qui provient de la pollution atmosphérique, on ne peut donc faire de raisonnement au sujet de la composition et de la structure du polymère au voisinage de l'interface à partir des intensités des différentes contributions au spectre C_{1s} .

Toutefois, il faut noter que la proportion des CF_x $x = 1$ à 3 reste dans le même rapport ($[CF] = \frac{3}{2} [CF_2] = 3 [CF_3]$) que pour le polymère épais. Par contre, l'intensité du groupement C— CF_x est maintenant plus importante que celle du groupement CF ; ceci peut être dû à des liaisons C—O (pollution atmosphérique) qui contribuent au spectre autour de 286,0 eV. On peut alors émettre l'hypothèse que le polymère très mince (estimé à 10 Å), déposé lors de

l'exposition brève, a la même structure que le polymère épais.

Cependant, le principal fait marquant est la nouvelle composante à 283,4 eV. La formation d'un carbure de silicium a été observée récemment [15] lors de la gravure ionique réactive de SiO_2/Si dans un mélange CF_4-H_2 ; selon les auteurs, les espèces SiC contribuent aux spectres C_{1s} et Si_{2p} à 283,7 eV et 101,3 eV respectivement. D'autres études sur des alliages amorphes hydrogénés de carbone-silicium [16] indiquent 283,7 eV et 100,1 eV respectivement. Ceci permet d'attribuer sans ambiguïté à des liaisons Si—C les pics observés directement (C_{1s} 283,4 eV) ou déduits lors de la décomposition (Si_{2p} 100,2 eV).

L'étude de la formation de ces liaisons à la surface du silicium apporte des renseignements sur le mécanisme d'initiation du polymère.

Le carbure de silicium rapporté ci-dessus [15] a été localisé dans le substrat de silicium sous la couche d'oxyde SiO_x [17].

En gravure ionique réactive, le substrat est soumis à un bombardement ionique qui peut sévèrement endommager la surface [18], des ions du plasma peuvent alors s'implanter et se lier au silicium [15]. Dans notre montage, l'énergie maximum des ions est d'environ 150 eV. Pour préciser le rôle des ions dans le mécanisme de dépôt du polymère nous avons réalisé plusieurs expositions au plasma dans les mêmes conditions que précédemment, mais en pla-

Tableau I. — *Décomposition du spectre Si_{2p} : position, largeur à mi-hauteur et intensités relatives des différentes contributions. Substrats de Si, temps d'exposition au plasma de CHF_3 : 15 s (A), 5 s (B), 0,5 s (C).*
[Si_{2p} decomposition : Position, FWHM, and relative intensities of the different contributions. Si substrates exposed 15 s (A), 5 s (B) and 0.5 s (C) to a CHF_3 plasma.]

Echantillon	Attribution composante	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	doublet 2p 1/2-3/2		Intensités relatives
				rapport d'intensité	séparation (eV)	
Si substrat	Si—Si	99,6	0,4	0,52	0,6	85,6
	Si—O	103,6	1,5	—	—	14,4
A exposition 15 s	Si—Si	99,2	0,4	0,52	0,6	87,5
	Si—O	102,6	1,7	—	—	12,5
	Si—C	—	—	—	—	—
B exposition 5 s	Si—Si	99,3	0,4	0,55	0,6	88,6
	Si—O	102,6	2,2	—	—	11,4
	Si—C	—	—	—	—	—
C exposition 0,5 s	Si—Si	99,4	0,5	0,49	0,6	75,3
	Si—O	103,4	1,8	—	—	12,7
	Si—C	100,2	2,1	—	—	12,1

çant une grille (mailles 32 μm) juste au-dessus du substrat (1 mm), de façon à collecter les ions et en inversant les polarités des électrodes, ce qui permet de limiter l'énergie maximum des ions se dirigeant vers le substrat à 50 eV. Les résultats (Fig. 4) indiquent que les liaisons C—Si ont disparu du

Fig. 4. — Rôle des ions du plasma : distributions F_{1s} , C_{1s} et Si_{2p} , exposition de substrats de Si en mode ionique réactif (C) et en mode plasma + grille (D). (Plasma CHF_3 ; exposition 0,5 s).

[Ion bombardment effect : F_{1s} , C_{1s} and Si_{2p} distributions for Si substrates exposed in reactive ion etching mode (C) and plasma mode + grid (D) to a CHF_3 plasma, exposure time 0.5 s.]

spectre C_{1s} et la distribution Si_{2p} est semblable à celle obtenue pour le substrat brut. D'autre part, le polymère est quasiment absent puisque le seul groupement fluorocarboné détectable est le groupement CF, la teneur en fluor est considérablement réduite (Tab. II) et la composante F_{1s} (F—Si) est plus intense que celle associée aux liaisons F—C. Ainsi il apparaît que le bombardement ionique, composante essentielle du processus de gravure anisotrope dans les procédés de gravure ionique réactive, est responsable de la formation d'un dépôt fluorocarboné sur les surfaces de silicium lors de la gravure par plasma de CHF_3 .

SUBSTRATS DE SiO_2 (Fig. 5). — La distribution Si_{2p} observée après une exposition brève (< 1 s) est semblable à celle du substrat brut mais est centrée sur 103,9 eV. La distribution F_{1s} peut être décompo-

Tableau II. — *Composition en atome pour cent. Substrats de Si exposés dans la configuration ionique réactive (C) et dans la configuration mode plasma + grille (D) au plasma de CHF_3 . Temps d'exposition 0,5 s.*

[Composition in atom per cent. Si substrates exposed, 0.5 s, in RIE mode (C) and plasma mode + grid configuration (D), to a CHF_3 plasma.]

Echantillons	Composition atome %			
	F	C	O	Si
C	20,2	14,5	17,3	48,0
D	1,5	10,8	28,7	59,0

sée en deux contributions, l'une à 688,5 eV et l'autre à 687,5 eV. Comme précédemment, la première est attribuée aux liaisons F—C. La seconde est attribuée aux espèces SiOF, par analogie à ce qui est exposé plus loin. La distribution C_{1s} est constituée de quatre composantes : aucun pic n'apparaît autour de 283,5 eV, il n'y a donc pas de liaisons C—Si isolées. Les molécules COF_2 et SiF_4 sont connues pour être des effluents de gravure de SiO_2 en plasma de CHF_3 [9]. Une étape du mécanisme de gravure peut être la formation à la surface d'espèces SiCO, SiOC, SiOC—CF ou SiO—CF ; de tels groupements devraient contribuer au spectre C_{1s} vers 285,5 eV, 286,0 eV, 288,1 eV ou 290,3 eV respectivement. Si ces contributions existent, elles sont confondues avec celles des espèces CF (289,0 eV), C—CF (286,9 eV) C—O (286,0 eV) et C—C (284,7 eV). Dans la première partie de cet article nous avons rapporté que la composition et la structure du polymère ne dépendaient pas de la nature du substrat et nous avons obtenu pour les intensités relatives de différents groupements : CF_3 11 %, CF_2 22 %, CF_3 33 %, C— CF_x 34 % ; lors de l'étude de l'interface polymère-Si, nous avons fait l'hypothèse que la structure du polymère mince était semblable à celle du polymère épais ; en supposant qu'il en est de même pour l'interface polymère- SiO_2 , cela nous permet d'évaluer les intensités relatives des espèces CF et C— CF_x en se référant aux espèces CF_3 et CF_2 .

Le tableau III donne les intensités relatives expérimentales pour tous les groupements, celles déduites des groupements CF_3 et CF_2 pour les groupements CF et C— CF_x et les différences observées. Celles-ci sont suffisamment significatives pour que l'on envisage sérieusement l'existence d'une ou plusieurs des espèces citées plus haut ; les meilleurs candidats étant SiCO, SiOC et SiOC—CF.

Fig. 5. — Interface polymère- SiO_2 : distributions F_{1s} , C_{1s} et Si_{2p} obtenues pour un substrat de SiO_2 exposé au plasma de CHF_3 pendant 0,5 s (E).

[Polymer- SiO_2 interface : F_{1s} , C_{1s} and Si_{2p} distributions for SiO_2 substrates exposed to a CHF_3 plasma, exposure time 0.5 s.]

Tableau III. — Décomposition du spectre C_{1s} , intensités relatives des différents groupements. Plasma de CHF_3 , exposition 0.5 s, substrats de Si (C) et SiO_2 (E).

[C_{1s} decomposition : Relative intensities of the various components ; CHF_3 plasma, exposure time 0.5 s, Si (C) and SiO_2 (E) substrates.]

Echantillons	Groupements	Intensités relatives	Estimation (polymère épais)	Ecart	Attribution de l'écart
C	CF_3	5,7	5,2	0,5	Non significatif
	CF_2	9,2	10,3	- 1,1	N.S.
	CF	15,7	15,5	0,2	N.S.
	$C-CF_x$	29,3	15,9	13,4	C—O pollution
	C—C	27,1			
	C—Si	12,9			
E	CF_3	7,0	6,1	0,9	N.S.
	CF_2	10,2	12,1	- 1,9	N.S.
	CF	42,7	18,2	24,5	SiO—CF SiOC ; SiCO
	$C-CF_x$ C—C	40,2	18,7	21,5	C—O pollution C—C pollution

Polymérisation et gravure par plasma de $CHF_3-C_2F_6$.

Le mélange $CHF_3-C_2F_6$ est utilisé industriellement en technologie M.O.S. pour graver sélectivement SiO_2 sur Si. Il était donc intéressant d'analyser les surfaces de Si et SiO_2 exposées à un tel plasma et de relier les résultats aux caractérisations effectuées sur le plasma [9].

ANALYSE XPS. — Lorsque la composition du gaz de gravure passe de C_2F_6 à CHF_3 , on observe que le processus de gravure prédominant en C_2F_6 fait place (progressivement pour Si et brutalement pour SiO_2) à celui de polymérisation (Figs. 6 et 7). La distribution C_{1s} présente les contributions décrites précédemment (Figs. 8 et 9). En particulier, les groupements CF_3 , CF_2 , CF sont présents quelle que soit la composition du mélange gazeux, ce qui confirme qu'un dépôt de polymère se produit à la surface, même lorsque le processus de gravure prédomine. Notons dès à présent que des espèces SiC existent à l'interface polymère-silicium et qu'elles sont absentes de l'interface polymère- SiO_2 .

En C_2F_6 pur nous observons une composante à 686,4 eV (Si Fig. 8) et à 687,4 eV (SiO_2 Fig. 9) sur la distribution F_{1s} en plus de la composante à 688,5 eV attribuée aux liaisons F—C. Cette nouvelle compo-

sante disparaît progressivement lorsque le mélange gazeux s'enrichit en CHF_3 et devient invisible dès que le polymère est suffisamment épais pour masquer le substrat. Nous proposons donc de les attri-

Fig. 6. — Analyse XPS de substrats de Si (droite) et de SiO_2 (gauche) exposés au plasma de $CHF_3-C_2F_6$. Intensités absolues (unités arbitraires) des distributions F_{1s} (■), O_{1s} (Δ), C_{1s} (●) et Si_{2p} (○) en fonction du mélange gazeux.

[XPS analysis of Si (right) and SiO_2 (left) substrates exposed to $CHF-C_2F_6$ plasmas. Absolute intensities (arbitrary units) of F_{1s} (■), O_{1s} (Δ), C_{1s} (●) and Si_{2p} (○) core levels as a function of gas mixture.]

Fig. 7. — Vitesses de gravure et de polymérisation ($\mu\text{g}/\text{min}$) en fonction du mélange gazeux pour des substrats de Si (●) et SiO_2 (○).

[Etching polymerization rate ($\mu\text{g}/\text{min}$) versus gas mixture for Si (●) and SiO_2 (○) substrates.]

buer respectivement à des espèces SiF (686,4 eV) et SiOF (687,4 eV). Cette attribution est corroborée par le spectre Si_{2p} qui présente une queue étendue entre 100,0 eV et 103,5 eV pour Si [19] (Fig. 8) et une distribution centrée sur 104,0 eV pour SiO_2 [20] (Fig. 9). La surface du substrat est donc fortement

fluorée. Ce résultat confirme l'idée générale que le processus de gravure du silicium passe par une étape de chimisorption du fluor sur le substrat jusqu'à formation d'un composé volatil, la désorption du composé étant assistée par le bombardement ionique.

SPECTROMÉTRIE DE MASSE. — Les études de spectrométrie de masse effectuées sur les plasmas de CHF_3 et C_2F_6 [9] montrent qu'en présence de silicium la fraction molaire des molécules C_2F_4 (ion associé C_2F_3^+) augmente considérablement.

Nous avons suivi l'intensité du pic $m/e = 81$ uma (C_2F_3^+) en fonction de la composition du mélange (Fig. 10).

En C_2F_6 pur, l'intensité observée est élevée, la présence d'un substrat de silicium ne provoque pas de variation significative de l'intensité, contrairement à ce qui a été rapporté ailleurs [9].

Précisons que dans notre réacteur la présence d'un substrat de silicium n'introduit pas de variation significative de la nature des parois. Les variations de composition du plasma reflètent des modifications de type chimique dans la nature du plasma. Dans la référence [9], le plasma est confiné et la nature des électrodes (Al ou Si) joue un rôle très important.

La décomposition de C_2F_6 suit deux voies principales [21, 22] :

Fig. 8. — Distributions F_{1s} , C_{1s} et Si_{2p} pour des substrats de Si exposés au plasma de CHF_3 - C_2F_6 . La composition du mélange gazeux est indiquée sur la figure, temps d'exposition : 1 min.

[F_{1s} , C_{1s} and Si_{2p} distributions for Si substrates exposed 1 min to CHF_3 - C_2F_6 plasmas. The gas mixture is indicated in the figure.]

Fig. 9. — *Idem* figure 8 pour substrats de SiO₂ et temps d'exposition : 10 min.

[As figure 8 for SiO₂ substrates and exposure time 10 min.]

Fig. 10. — Spectrométrie de masse : Intensité du pic $m/e = 81$ uma (molécule parente C₂F₄) en fonction du mélange gazeux ; en présence (■) et en absence (□) de substrat de Si.

[Mass spectrometry : Intensity of the $m/e = 81$ amu peak (parent molecule C₂F₄) versus gas mixture with (■) or without (□) Si substrate.]

Par impact électronique, les radicaux existants se décomposent et produisent du fluor atomique. Les radicaux CF₂ se recombinaient pour donner C₂F₄ ou polymérisent sur le substrat. Les mesures de vitesse de gravure (Fig. 7) montrent que dans la compétition entre la gravure et la polymérisation, c'est le premier phénomène qui l'emporte. Par ailleurs, l'analyse XPS de la surface indique que la surface est fortement fluorée. Notre explication est que le plasma est suffisamment riche en fluor atomique pour saturer la surface du silicium en fluor. Ceci inhiberait la polymérisation et permettrait au processus de gravure de s'accomplir. Il est probable que la valeur

élevée de la fraction molaire des molécules C₂F₄ soit la conséquence de l'inhibition de la polymérisation.

Dès que le mélange gazeux contient du CHF₃ (10 %), on observe une diminution spectaculaire de l'intensité du pic $m/e = 81$ uma. CHF₃ se décompose en :

L'augmentation de la production de CF₂ ne se traduit pas par un accroissement de la fraction molaire en C₂F₄.

Des processus de recombinaison tels que

consommant tous deux des radicaux CF₂ peuvent entrer en compétition avec :

et être responsable de la diminution de la fraction molaire en C₂F₄.

Lorsque le mélange devient riche en CHF₃, la présence d'un substrat de silicium influe sur la fraction molaire en C₂F₄.

Il est connu que la décomposition de CHF₃ est exaltée en présence de silicium [9]. Comme il y a peu de C₂F₆ dans le mélange, la principale voie de recombinaison des radicaux CF₂ conduit à C₂F₄. Le mélange gazeux ne contenant également que peu de fluor atomique, rien ne s'oppose à la polymérisation

du C_2F_4 sur la surface de silicium et la compétition entre la gravure et la polymérisation est en faveur de cette dernière.

Elimination des polymères par plasma d'oxygène-effet des parois.

XPS. — Des surfaces de Si et SiO_2 ont subi un premier plasma en mélange $CHF_3-C_2F_6$, puis elles ont été traitées en oxygène (4 min). Les résultats d'analyse de surface (Fig. 11) montrent que le polymère a été éliminé : les espèces CF_3 et CF_2 ont totalement disparu, il reste un résidu d'espèces CF. Les atomes de fluor apparaissent liés sous forme de groupements SiF (substrats Si) et SiOF (substrats Si et SiO_2). Une couche d'oxyde se forme lors du traitement sur les substrats de silicium, son épaisseur est évaluée à environ 25 Å. Une rotation de l'échantillon n'entraîne aucune modification des intensités relatives des diverses composantes de la distribution F_{1s} . Nous en déduisons que les espèces SiF et SiOF sont mélangées de façon homogène.

Afin d'avoir un point de référence nous avons oxydé de la même manière un substrat de silicium

brut. Les résultats quantitatifs de l'analyse de la surface sont comparés dans le tableau IV.

Les résultats numériques sont identiques, et les spectres obtenus (Fig. 12) semblables en tout point, qu'il y ait eu ou non un dépôt de polymère sur le silicium. La faible teneur en carbone, comparable à ce qui est observé sur un substrat brut, montre que le polymère (plasma CHF_3 , temps d'exposition 10 min) est totalement éliminé. Le fluor existant provient sans aucun doute des électrodes et du tube d'alumine constituant le corps du réacteur. Ceux-ci sont saturés en fluor et les nettoyages en plasma d'oxygène (O_2 , 50 W, 200 mtorr, 30 min) qui sont effectués entre chaque série d'expérience apparaissent inefficaces pour restaurer l'état de surface du réacteur.

La couche oxyfluorée de surface est instable ; quelques jours d'exposition à l'atmosphère ambiante conduisent à une nette diminution de la teneur en fluor (Tab. III) (l'augmentation de la concentration en carbone est essentiellement due à la pollution atmosphérique). On observe également un déplacement de $-0,5$ eV de la composante oxydée de la distribution Si_{2p} . Nous interprétons ces résultats par une hydrolyse des espèces SiF et SiOF au contact de

Fig. 11. — *Idem* figure 8 après nettoyage de la surface en plasma d'oxygène (4 min). Substrats de Si (haut) et de SiO_2 (bas).

[As figure 8 after polymer stripping (4 min) in O_2 plasma. Si (top) and SiO_2 (bottom) substrates.]

Tableau IV. — *Composition en atome pour cent après exposition à un plasma d'oxygène. Substrat de Si, exposition 30 min (F), polymère (déposé sur Si plasma de CHF₃ 10 min), exposition 1 min (H) 30 min (G).*
 [Composition in atom per cent after exposure to an O₂ plasma. Bare Si substrate, 30 min exposure (F) ; CHF₃ plasma polymer (10 min exposure) on Si, exposed 1 min (H) and 30 min (G).]

Echantillons	Composition (atome %)				Idem 4 jours plus tard			
	F	C	O	Si	F	C	O	Si
F	15,3	6,3	43,0	35,3	—	—	—	—
G	14,7	6,0	44,0	35,3	6,9	18,0	39,9	34,2
H	10,9	5,7	39,3	44,1	4,0	13,1	40,5	42,4

Fig. 12. — *Idem* figure 11 pour un substrat de silicium nu (F, exposition 30 min) et un polymère (CHF₃ 10 min) sur Si : G (exposition 30 min) et H (exposition 1 min).

[As figure 11 for a bare Si substrate (F, exposure time 30 min), and a polymer (CHF₃ 10 min) deposited on Si : G (exposure time 30 min), H (exposure time 1 min).]

la vapeur d'eau atmosphérique produisant des molécules volatiles de HF et un oxyde stable de type SiO₂ sur la surface.

SPECTROMÉTRIE DE MASSE ET VITESSE DE GRAVURE. — En complément de l'analyse de surface, nous avons effectué une étude en fonction du débit d'oxygène de la vitesse de gravure et de l'intensité du pic $m/e = 47$ uma (ion COF⁺ molécule parente COF₂), principal effluent de gravure du polymère en plasma d'oxygène.

Les polymères sont déposés par plasma de CHF₃ (10 min). Nous obtenons une variation linéaire (Fig. 13) de la vitesse de gravure pour les débits

supérieurs à 12 sccm, en dessous, la vitesse apparaît limitée par un autre facteur que le débit.

La figure 14 représente l'intensité I du pic $m/e = 47$ uma en fonction du temps d'exposition au plasma pour différents débits.

Les courbes obtenues présentent toutes une phase croissante, très brève pour les forts débits et beaucoup plus longue au fur et à mesure que l'on diminue le débit, puis on observe un maximum du courant ($I_{\max}$) et une décroissance.

L'épaisseur initiale du polymère est d'environ 1 000 Å. En utilisant la figure 13, on peut localiser sur la figure 14, l'instant auquel le polymère est théoriquement éliminé. Avec une grande régularité,

Fig. 13. — Vitesse de gravure du polymère en fonction du débit d'O₂.

[Stripping rate versus the O₂ flow.]

sauf pour les faibles débits, on obtient un point légèrement au-delà de $I_{\max}$ au début de la décroissance. On peut dès lors interpréter les courbes obtenues de la manière suivante :

Cas des forts débits 50 à 20 sccm. — La phase croissante et très brève correspond à l'attaque du

polymère par le plasma d'oxygène. La pression partielle en COF₂ passe rapidement de 0 à une valeur maximum. La valeur de $I_{\max}$ augmente lorsque le débit diminue. Dans tous les cas, celui-ci est donc suffisamment élevé pour limiter la pression partielle maximum ($P_{\max}$). Ceci est corroboré par le fait que l'on observe $I_{\max}$ pour le même temps (~ 10 s), quel que soit le débit. Le début de la phase décroissante correspond approximativement à l'instant où le polymère est quasiment éliminé. Le courant mesuré et la pression partielle de COF₂ diminue alors rapidement vers 0.

Cas des faibles débits 12 et 4 sccm. — La phase croissante est nettement observable et $I_{\max}$ est atteint pour des temps plus longs (35 s et 115 s). L'attaque du polymère est probablement aussi rapide qu'auparavant, mais le débit plus faible n'assure pas l'élimination des effluents de gravure qui s'accumulent et interviennent dans des processus de redéposition. Cette hypothèse, étayée par la partie décroissante de la courbe qui n'évolue que très lentement, rend également compte de la non-linéarité de la vitesse de gravure en fonction du débit dans cette région.

Dans notre interprétation nous avons suggéré que la valeur $I_{\max}$ était étroitement liée au débit. La pression partielle $P_{\max}$ associée est obtenue à partir de $I_{\max}$ par la relation :

$$P_{\max} = \frac{I_{\max}}{\sigma_p \cdot T}$$

où σ_p est la section efficace partielle d'ionisation et T le facteur de transmission de l'ion.

Fig. 14. — Spectrométrie de masse : Intensité du pic $m/e = 47$ uma (molécule parente COF₂) en fonction du temps d'exposition au plasma pour différents débits d'O₂.

[Mass spectrometry : Intensity of the $m/e = 47$ amu peak (parent molecule COF₂) as a function of plasma exposure time for various O₂ flow.]

Nous obtenons une variation linéaire de $I_{\max}$ et de $P_{\max}$ en fonction du débit (Fig. 15).

Fig. 15. — Intensité maximum du pic $m/e = 47$ en fonction du débit d'O₂.

[Maximum of intensity of the $m/e = 47$ amu peak versus the O₂ flow.]

Conclusion.

Nous avons caractérisé le polymère déposé en plasma de CHF₃ : la nature du substrat (Si ou SiO₂) n'a pas d'influence sur la structure et la composition du polymère. Celui-ci est formé des groupements CF₃, CF₂, CF et C—CF_x ; le rapport $[F]/[C]$ est voisin de l'unité.

Les processus de gravure et de polymérisation sont compétitifs, et leurs importances relatives sont liées à la composition du mélange gazeux. Il a aussi été montré qu'un dépôt de polymère était présent à la surface pour tous les mélanges gazeux. Enfin, le bombardement par les ions du plasma est responsable de la formation d'espèces SiC à la surface du silicium ; il apparaît être également un facteur essentiel du mécanisme d'initiation du polymère. On peut donc séparer en deux processus distincts l'initiation du polymère et son développement : le bombardement ionique est un facteur essentiel de la première étape alors que la seconde est contrôlée par la composition du mélange gazeux.

Le plasma d'oxygène est un procédé efficace pour éliminer les polymères, mais présente l'inconvénient de former un oxyde d'environ 25 Å d'épaisseur à la surface. Enfin, un effet mémoire des parois du réacteur a été mis en évidence : le plasma d'oxygène étant contaminé par des espèces fluorées provenant des électrodes et du corps du réacteur.

References

- [1] COBURN J. W., WINTERS H. F., *Ann. Rev. Mater. Sci.* **13** (1983) 19.
- [2] COBURN J. W., Plasma Etching and Reactive Ion Etching, American Vacuum Society Monograph Series N.Y. (1982).
- [3] OEHRLEIN G. S., TROMP R. M., LEE Y. H., PETRILLO E. J., *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 420.
- [4] FRIESER R. G., MANTILLO F. J., ZINGERMAN B. N., CHU W. K., MADER S. R., *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 2237.
- [5] VALENTE M., QUEIROLO G., *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 1132.
- [6] D'AGOSTINO R., CRAMAROSSA F., FRACASSI F., DESIMONI E., SABBATINI L., ZAMBONIN P. G., CAPORICCIO G., *Thin Solid Films* **143** (1986) 163.
- [7] MU X. C., FONASH S. J., OEHRLEIN G. S., CHAKRAWARTI S. N., PARKS C., KELLER J., *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 2958.
- [8] LAUNAY P., TURBAN G., GROLLEAU B., DE PROST C., Le Vide-Les couches minces 218 suppl. (1983) 107.
- [9] TURBAN G., GROLLEAU B., LAUNAY P., BRIAUD P., *Revue Phys. Appl.* **20** (1985) 609.
- [10] TURBAN G., RAPEAUX M., *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 2231.
- [11] SHIRLEY D. A., *Phys. Rev. B* **5** (1979) 4709.
- [12] MARQUARDT D. W., *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11** (1963) 431.
- [13] TURBAN G., CATHERINE Y., GROLLEAU B., *Thin Solid Films* **67** (1980) 309.
- [14] HOLLINGER G., HIMPEL F. J., *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984) 93.
- [15] COYLE G. J., OEHRLEIN, *Appl. Surf. Sci.* **25** (1986) 423.
- [16] DRISS KHODJA M., Diplôme de Magister, Oran (1986) ;
SOLOMON I., SCHMIDT M. P., DRISS KHODJA M., SENEMAUD C., à paraître.
- [17] OEHRLEIN G. S., COYLE G. J., CLABES J. G., LEE Y. H., *Surf. Int. Anal.* **9** (1986) 275.
- [18] OEHRLEIN G. S., TROMP R. M., TSANG J. C., LEE Y. H., PETRILLO E. J., *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 1441.
- [19] MCFEELY F. R., MORAR J. L., SHINN N. D., LANDGREN G., HIMPEL F. J., *Phys. Rev. B* **30** (1984) 764.
- [20] THOMAS J. H., III, MAA J. S., *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983) 859.
- [21] FLAMM D. L., *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 5692.
- [22] D'AGOSTINO R., CRAMAROSSA F., DE BENEDICTIS S., *Plasma Chem. Plasma Process.* **2** (1982) 213.