

Le rôle des parois du réacteur dans les procédés plasmas

Gilles Cunge

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique



Ecole Technologique des Plasmas Froids

17èmes journées du réseau

13-16 octobre 2024 - Carry-le-Rouet



L'art de la gravure par plasma : analogie lithographie

Rembrandt 1643 « Le paysage aux 3 arbres » (eau-forte)



Technologie : une plaque métallique est couverte de vernis, le vernis est gravé avec une aiguille, le métal est gravé à l'acide. Le procédé est répété plusieurs fois → 10 ans de travail !

L'art de la gravure par plasma : analogie lithographie

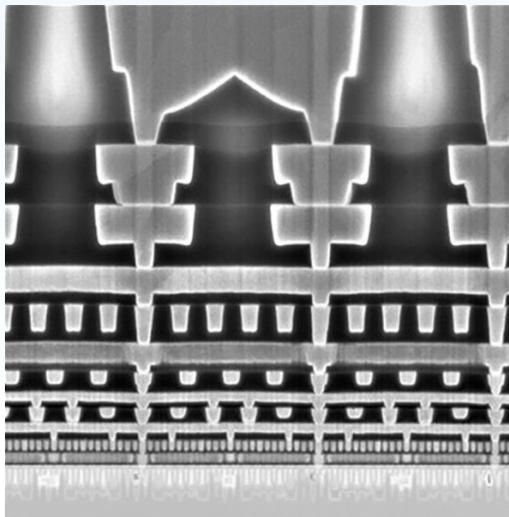
Rembrandt 1643 « Le paysage aux 3 arbres » (eau-forte)



Taille motifs
/ 1 Million

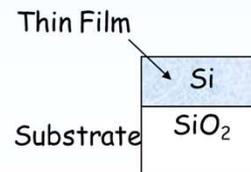
Technologie : une plaque métallique est couverte de vernis, le vernis est gravé avec une aiguille, le métal est gravé à l'acide. Le procédé est répété plusieurs fois → 10 ans de travail !

Intel vers 2020 (je compare la techno, pas la beauté !)

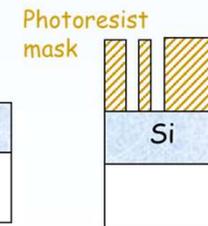


Technologie:

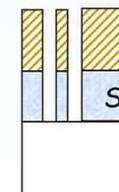
1) Dépôt



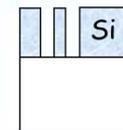
2) Lithographie



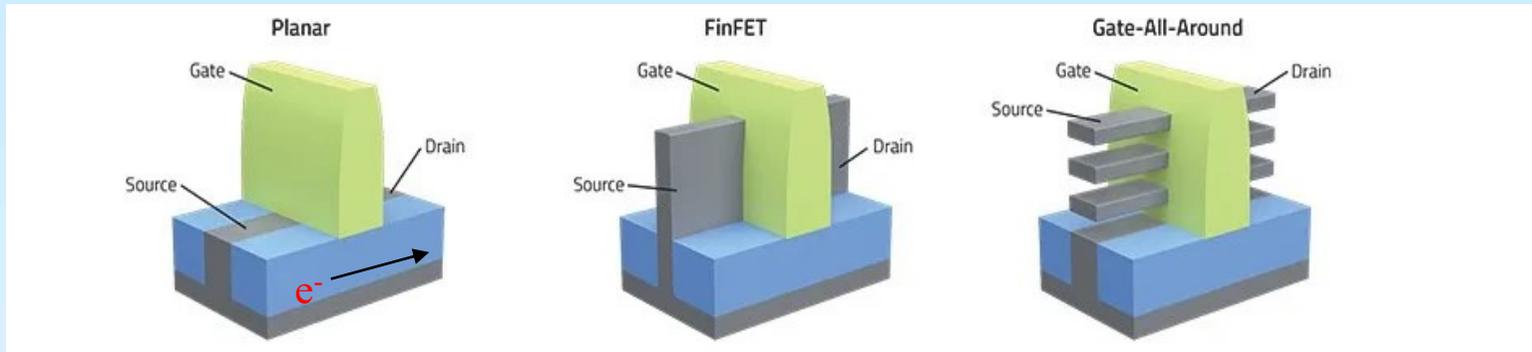
3) Gravure Plasma anisotrope



4) Gravure résine: motif de résine dupliqué dans substrat



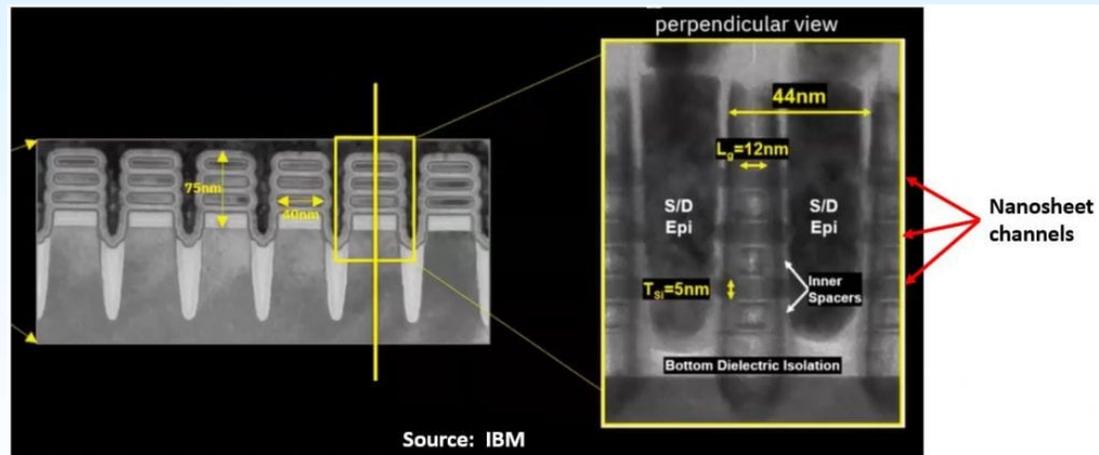
Dispositif pour la logique: le transistor



Nœud 90 nm
MosFet planaire

Nœud 15 nm
FinFet

Nœud < 5 nm
Nanofils

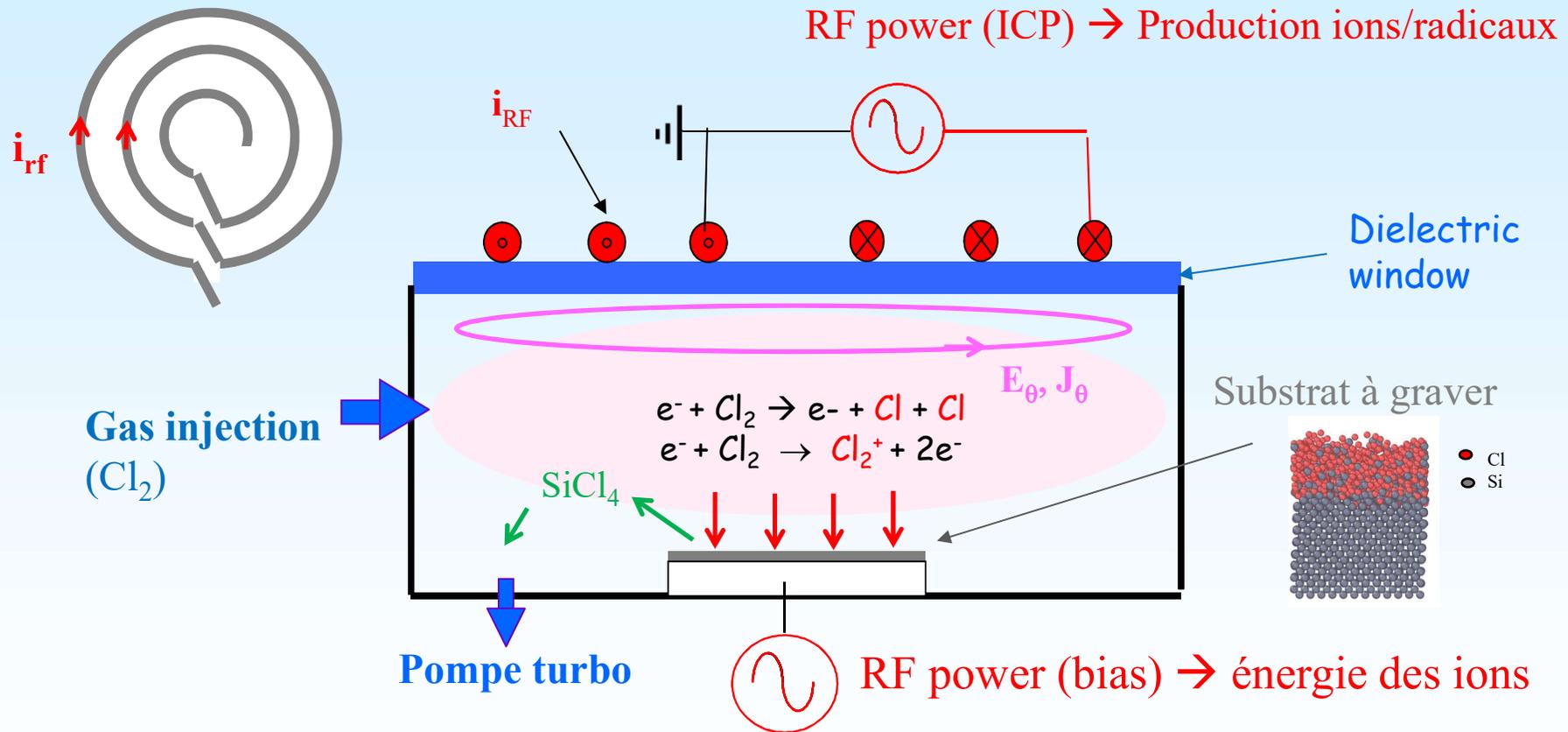


A chaque nouvelle génération: la taille et l'épaisseur des structures diminuent → la gravure doit être contrôlée à < 1 nm près (quelques couches atomiques) dans des structures à fort facteur d'aspect !

→ **Nécessité d'avoir des procédés parfaitement contrôlés et REPRODUCTIBLES**

Plasma dans une source à couplage inductif

- Le courant RF circulant dans une antenne induit un champ électrique dans le réacteur → accélération des électrons → création des ions + et des radicaux

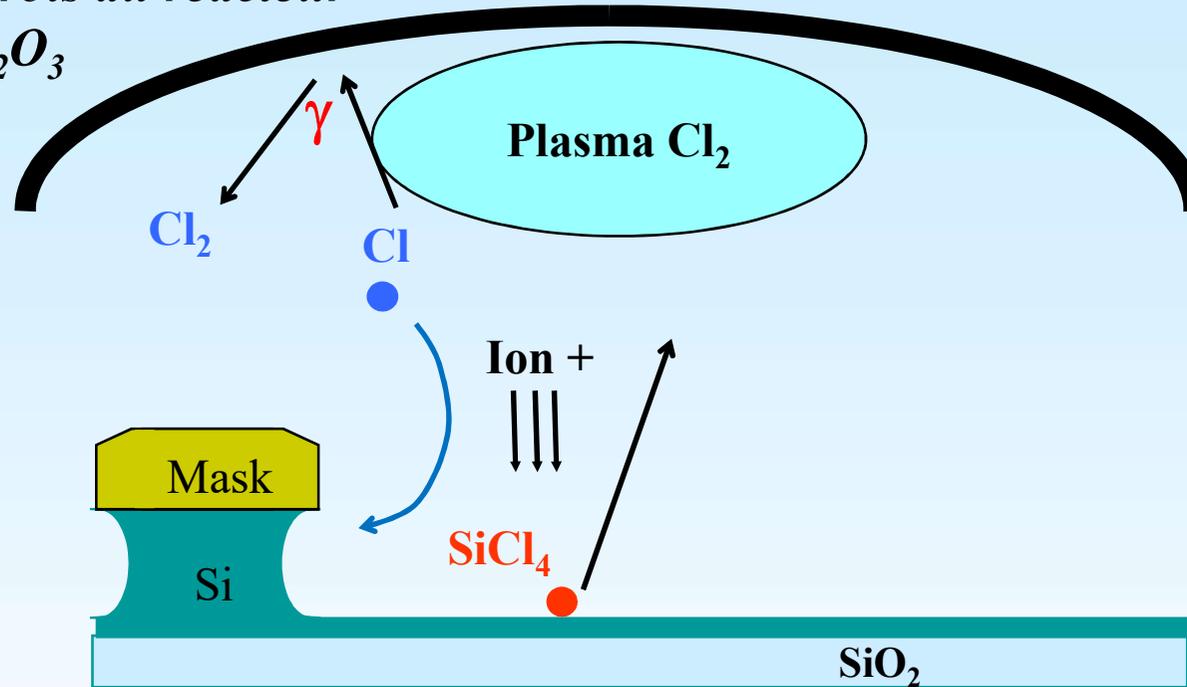


La gravure est contrôlée par le flux de radicaux (Cl), le flux d'ions, la nature des ions et leur énergie → impact des parois dur ces grandeurs physiques ?

Exemple d'un procédé de gravure: Silicium en plasma Cl_2

Parois du réacteur

Al_2O_3

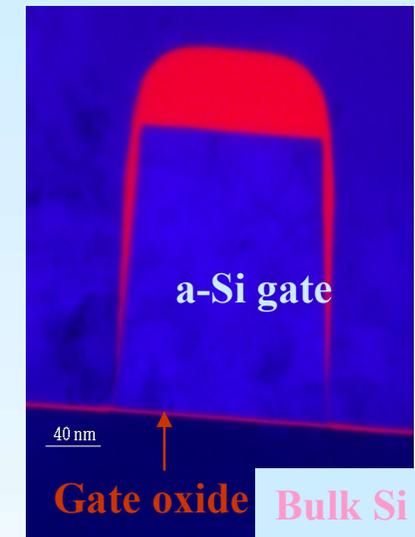
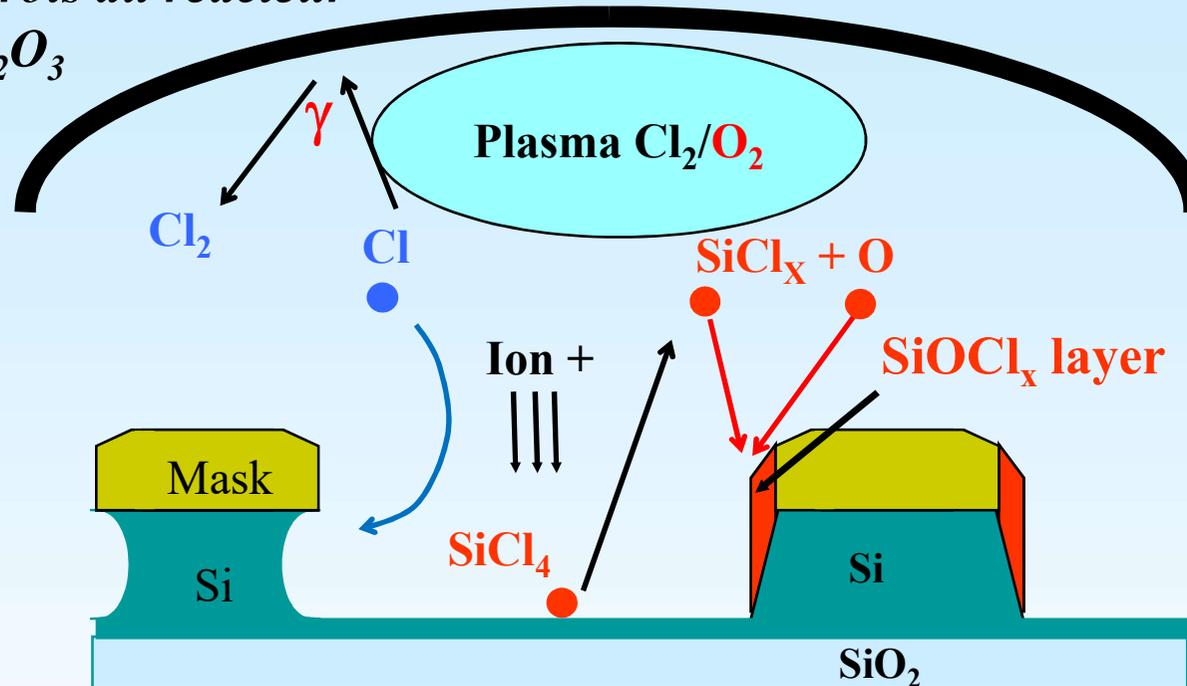


- La gravure anisotrope nécessite souvent d'utiliser une chimie "polymérisante"

Exemple d'un procédé de gravure: Silicium en plasma Cl_2/O_2

Parois du réacteur

Al_2O_3

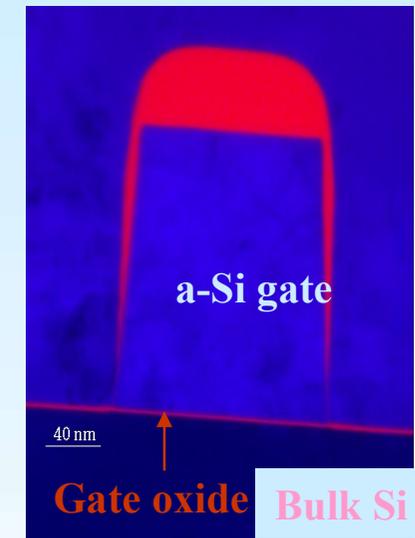
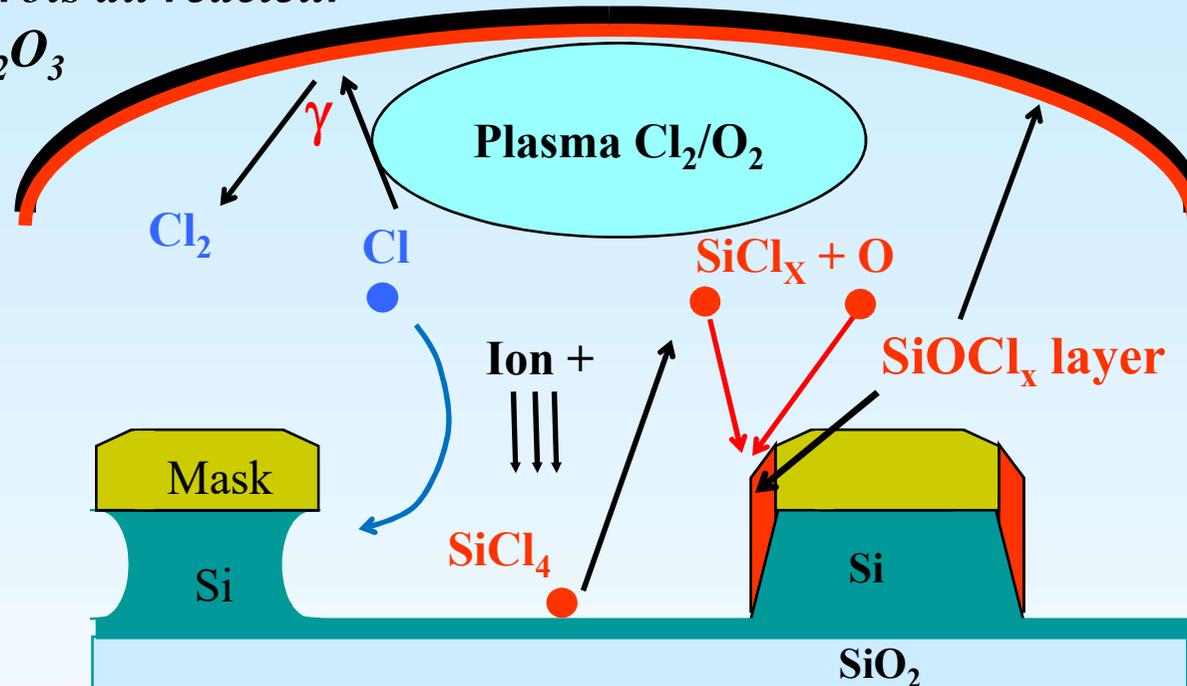


- La gravure anisotrope nécessite souvent d'utiliser une chimie "polymérisante"
→ formation de couches de passivation ($\text{SiCl}_Y + \text{O} \Rightarrow \text{SiOCl}_X$) sur les surfaces non-bombardées i.e. les flancs des motifs

Exemple d'un procédé de gravure: Silicium en plasma Cl_2/O_2

Parois du réacteur

Al_2O_3



- La gravure anisotrope nécessite souvent d'utiliser une chimie "polymérisante"
→ formation de couches de passivation ($\text{SiCl}_Y + \text{O} \Rightarrow \text{SiOCl}_X$) sur les surfaces non-bombardées i.e. les flancs des motifs

- Problème: des dépôts se forment aussi sur les parois (flottantes) du réacteur
→ Change le taux de perte des radicaux en surface et donc la chimie du plasma
→ Dérive du Procédé

Impact des parois du réacteur sur la densité de radicaux

Dans les plasmas à basse pression, les radicaux entrent en collision aussi souvent avec les parois du réacteur qu'entre eux → les réactions chimiques se produisant au niveau des parois du réacteur contrôlent la chimie du plasma.

- 1 cm² de surface représente une vitesse potentielle de pompage > 10 litres/sec (i.e., un "trou noir" !)
- Les parois du réacteur représentent une surface importante: typiquement > 3000 cm².
Pour un radical ayant une probabilité de perte en surface de 3% la vitesse de pompage équivalente est d'environ 1300 litres/sec !!!

Le rôle des parois du réacteur sur les procédés de gravure est reconnu comme étant important dans tous les types de réacteurs et pour toutes les applications !

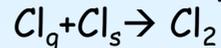
La densité d'un radical est contrôlée par le rapport de son taux de production sur son taux de perte

Radicaux réactifs précurseurs à la gravure/dépôt (F, Cl, CF_x etc ...)

- Produits par dissociation des gaz injectés
- Perdus par pompage, réaction gravure et réactions sur les parois du réacteur

Molécules stable (Cl₂, CF₄..)

- Produites par injection de gaz
- Produites par réactions de recombinaison sur les parois du réacteur

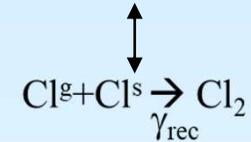


- Perdues par dissociation et pompage

Produits de gravure (SiF_x)

- Produits par le substrat
- Perdus par pompage et/ou collage sur les parois du réacteurs

$$N_{Cl} = \frac{2n_0 K_{diss} N_{Cl_2}}{k_{pump} + k_{rec} A_{wall} + k_{etch} A_{wafer}}$$



Les surfaces en contact avec le plasma (substrat et parois du réacteur) ont un fort impact sur la chimie du plasma

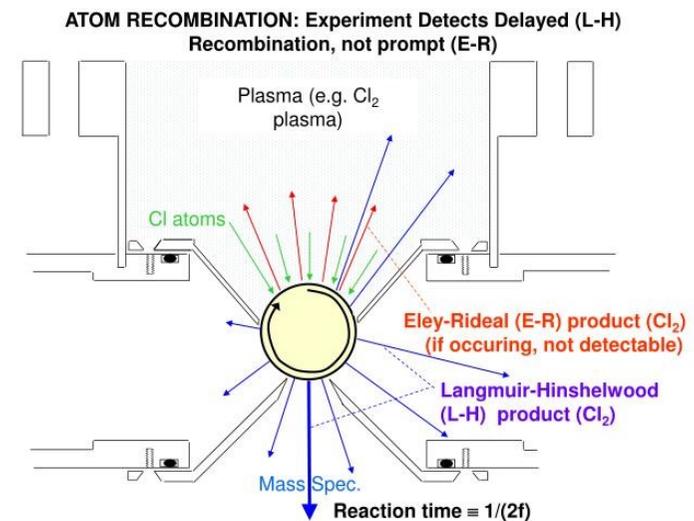
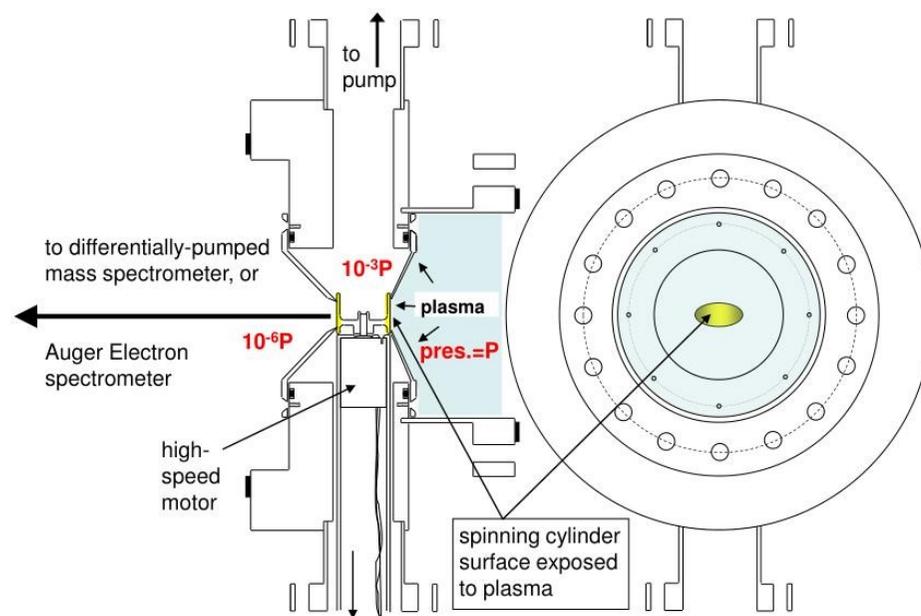
Cela se traduit par un impact sur la nature des ions et le flux ionique et parfois sur le couplage RF/plasma

→ Nécessité d'analyser les parois des réacteurs et les réactions qui s'y produisent !

Technique d'analyse des réactions sur les parois: « spinning wall » (V.M. Donnelly)

Un cylindre tournant a haute fréquence est inséré dans la paroi du réacteur et les espèces désorbant du cylindre sont analysées par spectro de masse

“SPINNING WALL” Method for Studying Plasma-Surface Interactions

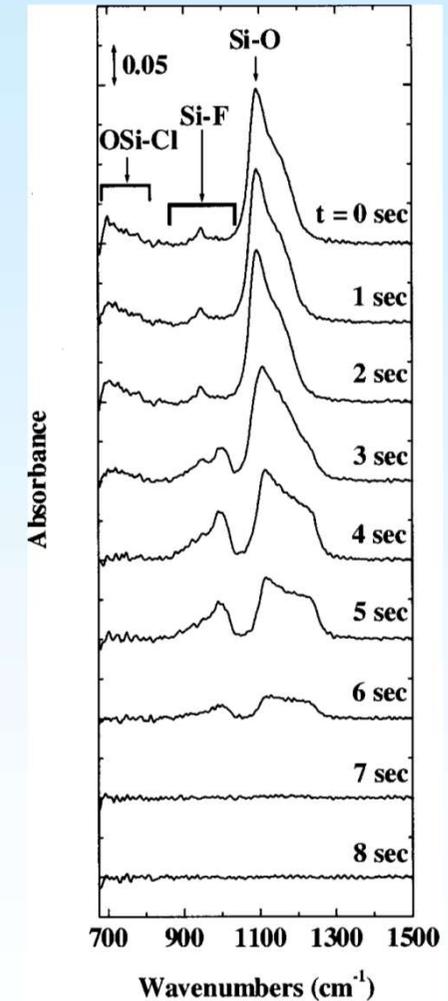
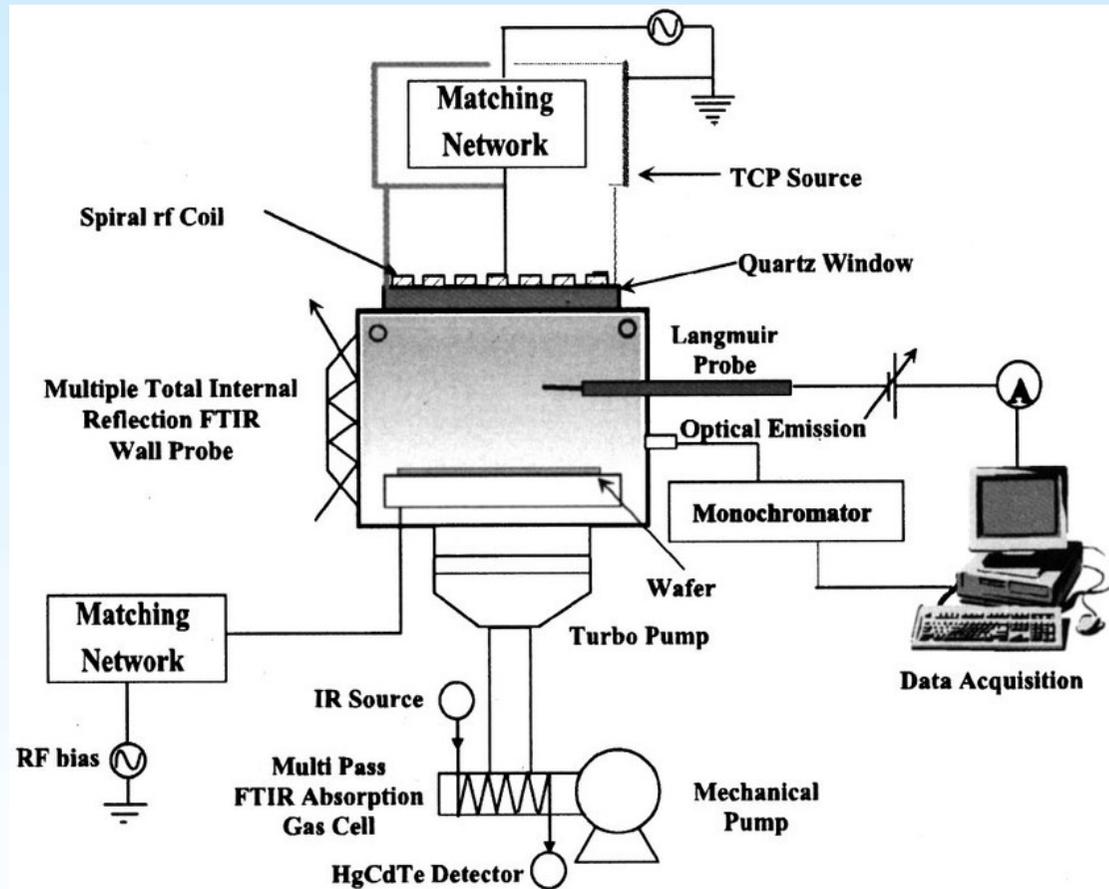


Le signal de Cl_2 en fonction de la vitesse de rotation permet d'avoir des informations fines sur la dynamique des réactions de recombinaison et de remonter à leur probabilité

Technique puissante mais complexe... très utile pour fournir des données fondamentales

Technique directe d'analyse des parois: insertion d'un système FTIR sur la paroi

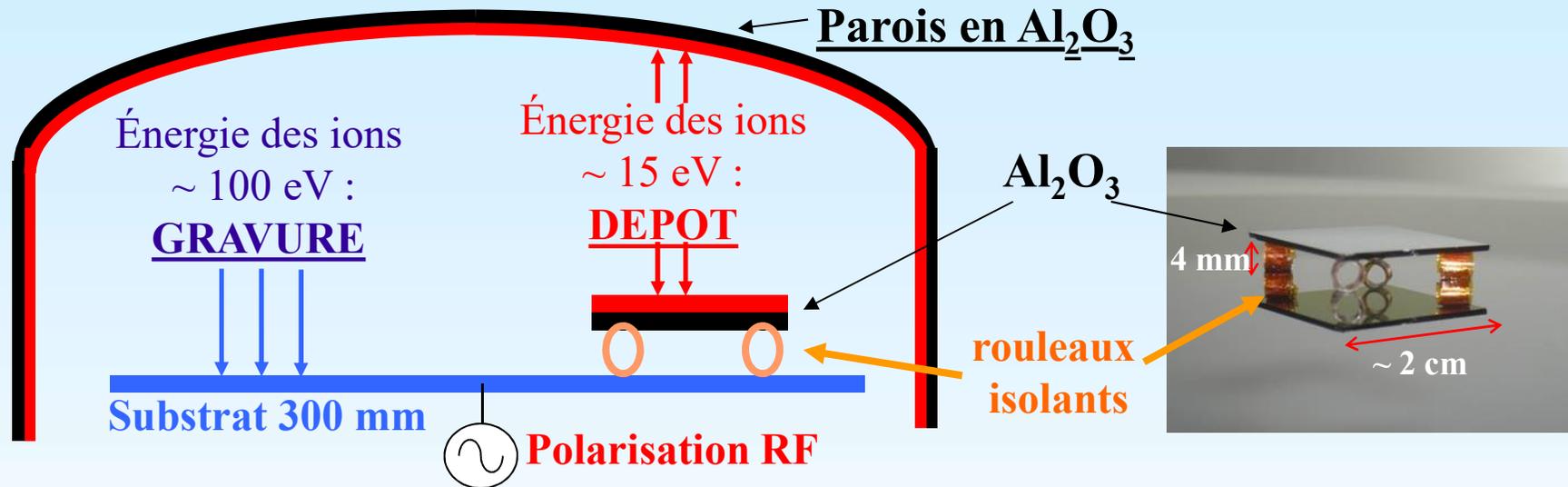
Saurabh J. Ullal, Harmeet Singh, John Daugherty, and Vahid Vahedi, Eray S. Aydil



Technique puissante mais le matériau du cristal (ZnSe) est différent de la paroi + difficultés inhérentes au FTIR et toutes les espèces ne sont pas détectables.

Analyses XPS des parois du réacteur (LTM-2004)

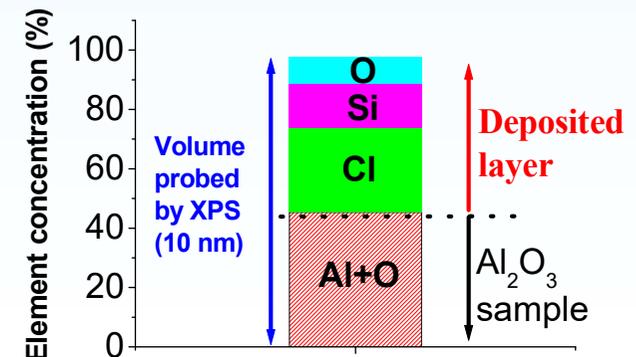
Nous utilisons un échantillon flottant d' Al_2O_3 pour simuler les parois.



Après la gravure → transfert sous vide wafer+sample vers XPS

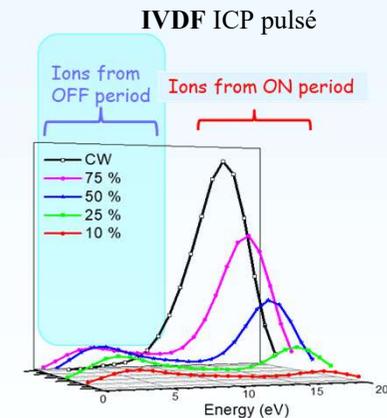
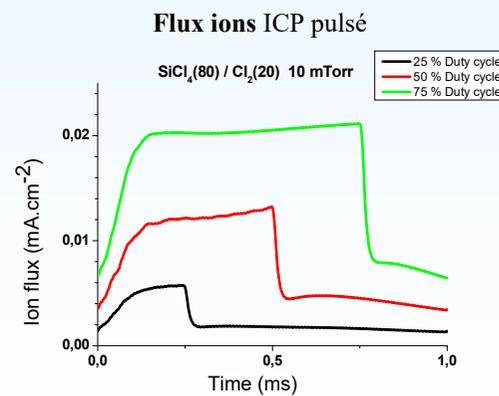
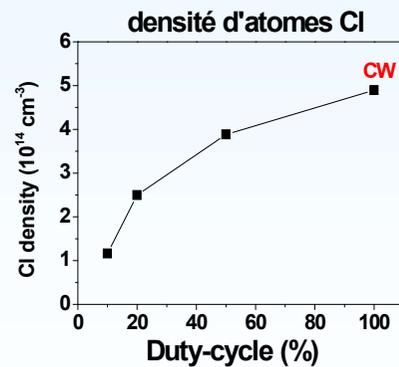
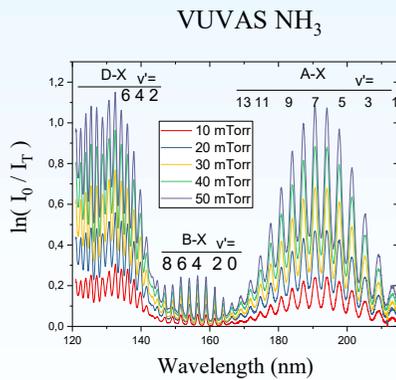
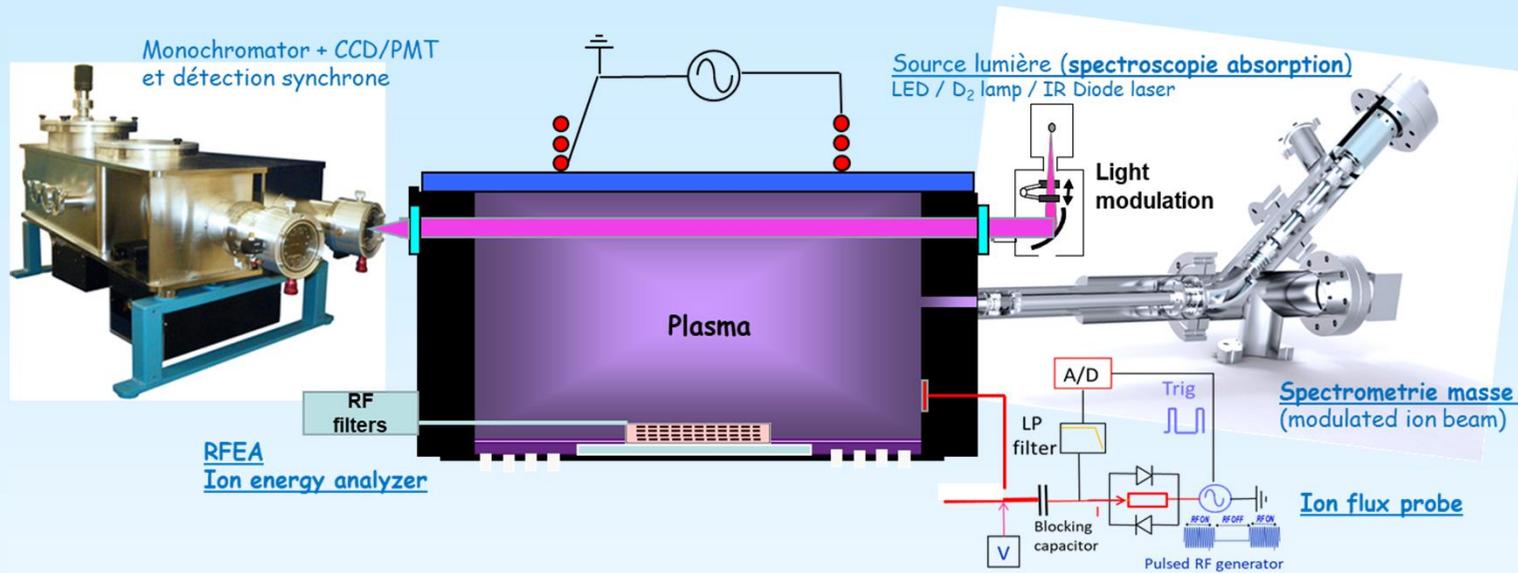
⇒ nature chimique et épaisseur du dépôt formé sur les parois du réacteur

⇒ évaluation des chimies de nettoyage post-gravure



Réacteur et diagnostic utilisés

Mesures effectuées dans un réacteur industriel avec des Diagnostics plasma : mesure de la nature chimique, du flux et de l'énergie des radicaux/ions en fonction de l'état des parois du réacteur



Tous les paramètres plasma sont mesurés avec une excellente résolution temporelle ($< 1 \mu\text{s}$)

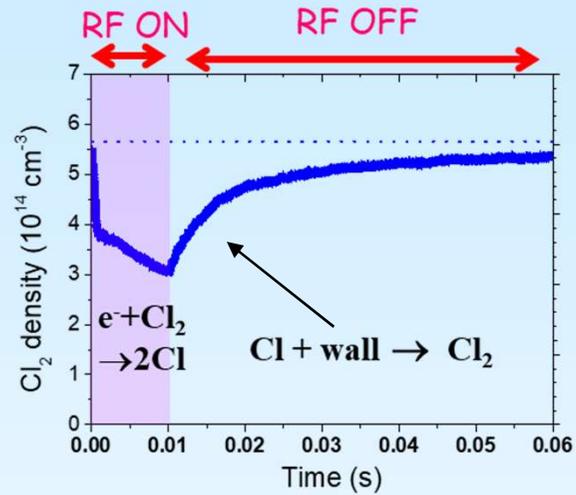
Illustration: rôle des parois dans les chimies HBr et Cl₂

Partie 1: réacteur sans substrat

→ réactions de recombinaison des halogènes

Illustration des réactions de recombinaison: plasma pulsé

- Recombination homogène des atomes de Cl sur les parois: variation de Cl_2 dans un plasma pulsé



➤ Plasma ON: $e^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$

➤ Plasma OFF (low T_e): $\text{Cl} + \text{wall} \rightarrow \text{Cl}_2$

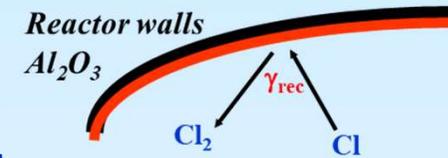
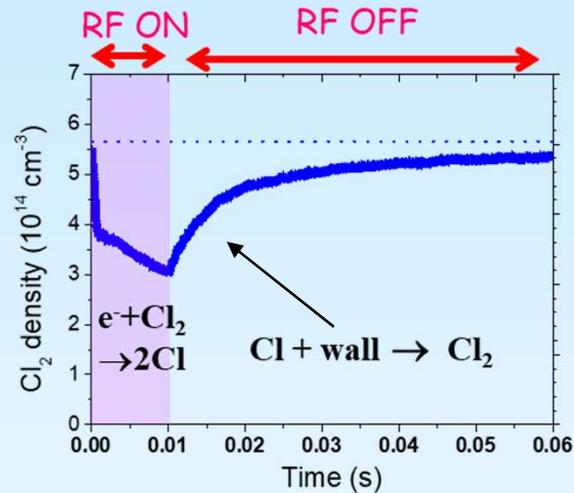


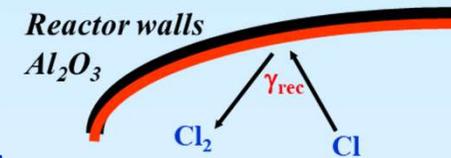
Illustration des réactions de recombinaison: plasma pulsé

- Recombination homogène des atomes de Cl sur les parois: variation de Cl_2 dans un plasma pulsé

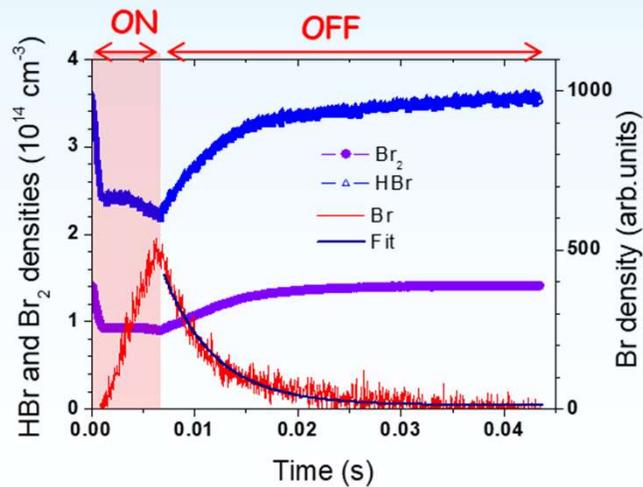


➤ Plasma ON: $e^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$

➤ Plasma OFF (low T_e): $\text{Cl} + \text{wall} \rightarrow \text{Cl}_2$

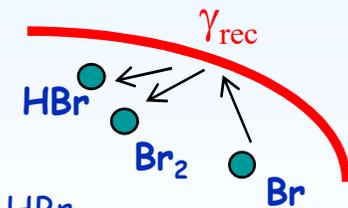


- Recombination homogène/hétérogène des atomes de Br sur les parois: variation de Br, HBr et Br_2



➤ Plasma ON: $e^- + \text{HBr} \rightarrow \text{H} + \text{Br}$

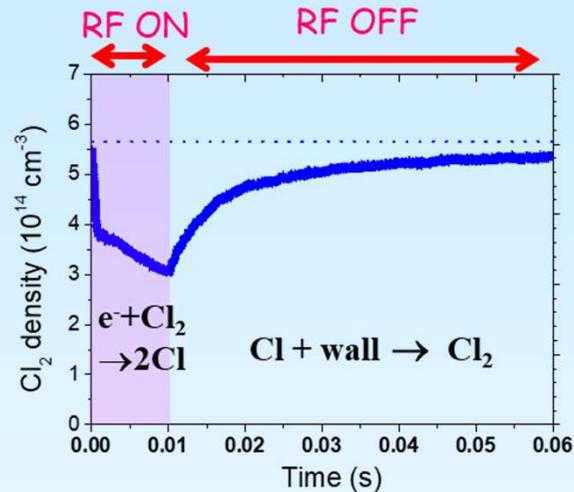
➤ Plasma OFF (low T_e): $\text{Br} + \text{wall} \rightarrow \text{Br}_2$ and HBr



Nouvelle espèce créée sur les parois

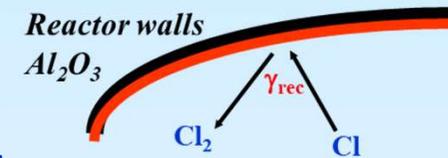
Illustration des réactions de recombinaison: plasma pulsé

- Recombination homogène des atomes de Cl sur les parois: variation de Cl_2 dans un plasma pulsé

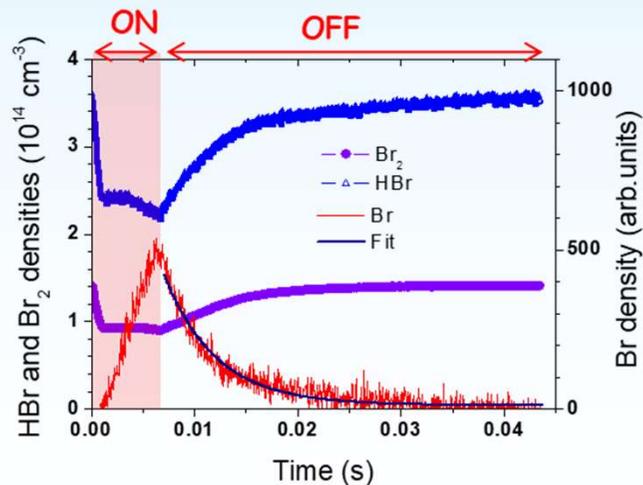


➤ Plasma ON: $e^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$

➤ Plasma OFF (low T_e): $\text{Cl} + \text{wall} \rightarrow \text{Cl}_2$

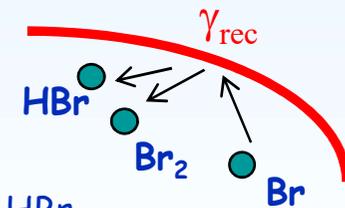


- Recombination homogène/hétérogène des atomes de Br sur les parois: variation de Br, HBr et Br_2



➤ Plasma ON: $e^- + \text{HBr} \rightarrow \text{H} + \text{Br}$

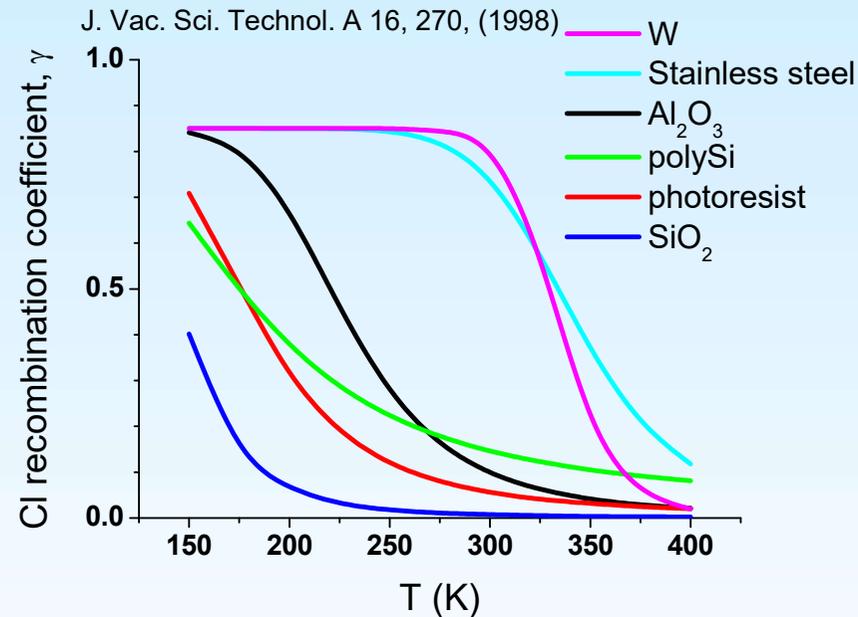
➤ Plasma OFF (low T_e): $\text{Br} + \text{wall} \rightarrow \text{Br}_2$ and HBr



Nouvelle espèce créée sur les parois

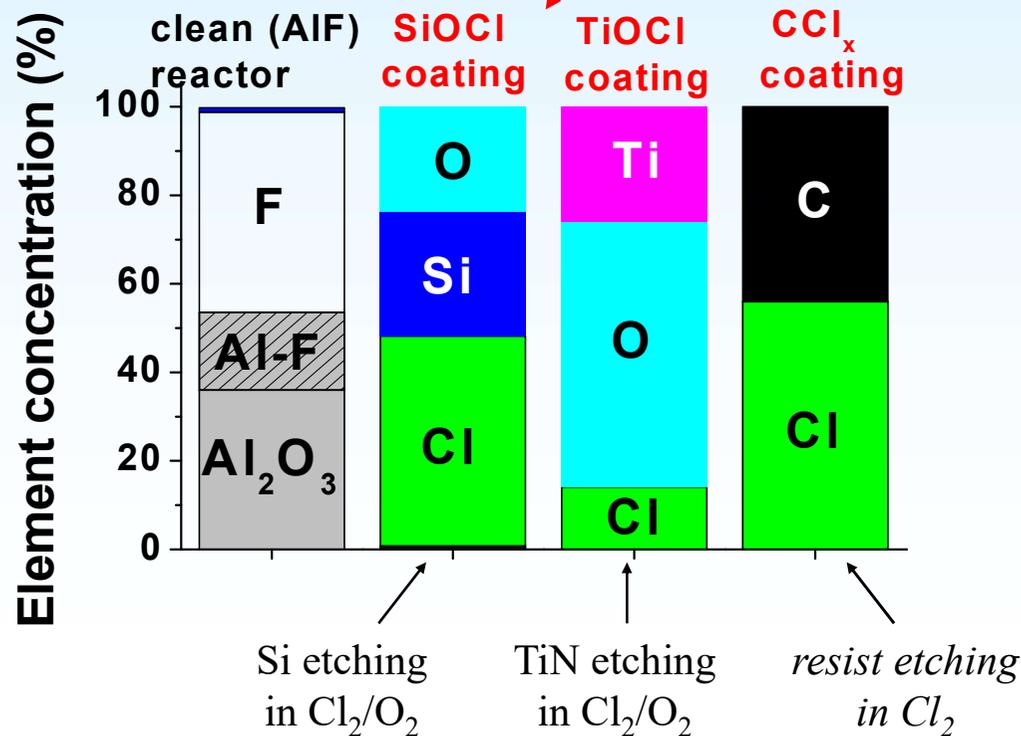
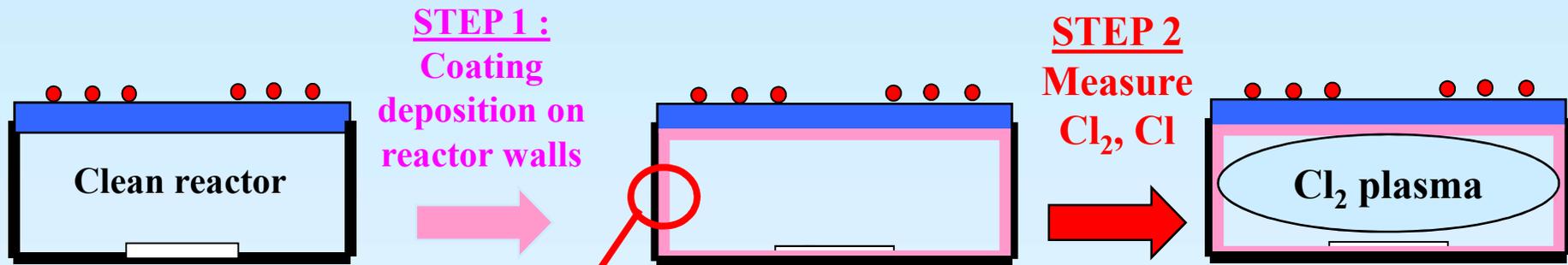
Problème associé à ces réactions: la probabilité de recombinaison γ_{rec} de Cl et Br (ainsi que O, H, N...etc) dépend fortement de l'état des parois du réacteur (nature chimique, température, rugosité...) qui change pendant les procédés !

Probabilité de recombinaison du Cl sur différents matériaux en fonction de T



- La probabilité de recombinaison de Cl en Cl_2 dépend fortement de la nature des la surface et de sa température
- Quand T augmente, le taux de desorption de Cl augmente plus vite que le taux de réaction $\Rightarrow \gamma$ baisse

Procédure pour analyser l'impact de la nature des parois sur la densité de Cl (sans substrat)

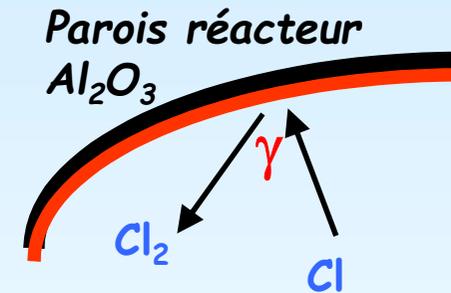
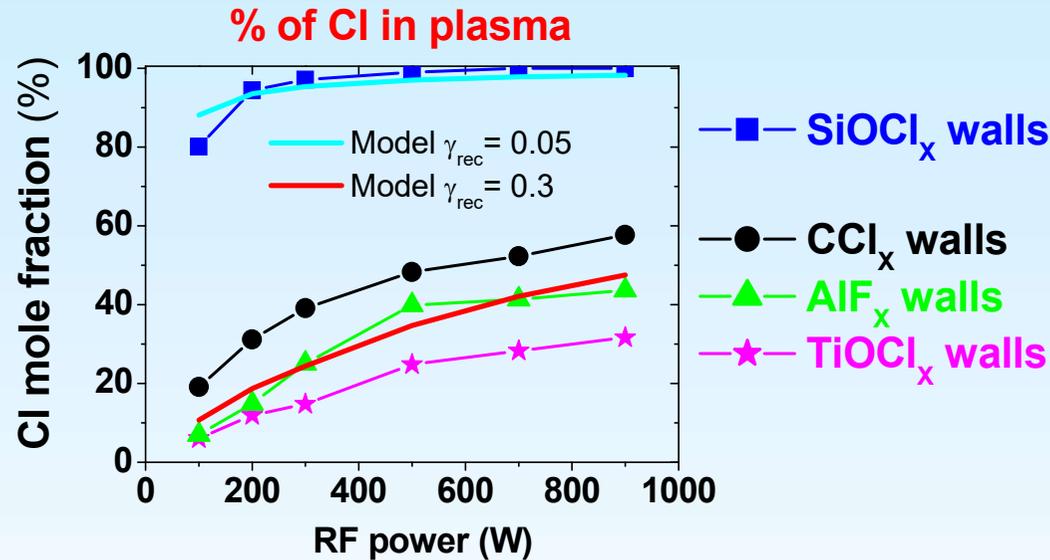


Diagnostics plasma

La chimie du plasma est caractérisée dans des conditions de parois bien définies

Impact de la nature des parois sur la densité de Cl (pas de substrat)

Le même plasma de Cl_2 plasma est analysé avec différents coating de parois

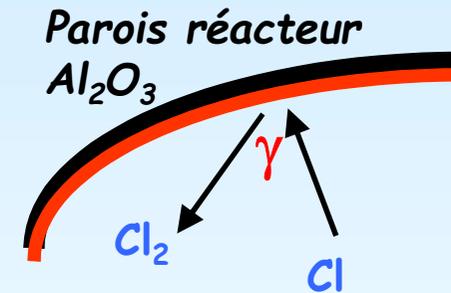
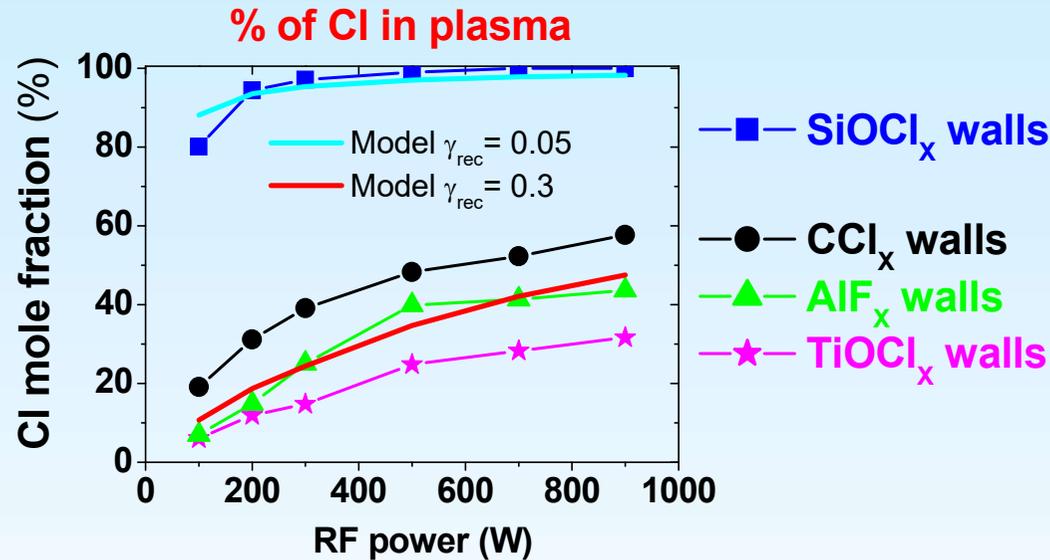


La densité de Cl dépend très fortement de la nature des parois !



Impact de la nature des parois sur la densité de Cl (pas de substrat)

Le même plasma de Cl₂ plasma est analysé avec différents coating de parois



La densité de Cl dépend très fortement de la nature des parois !

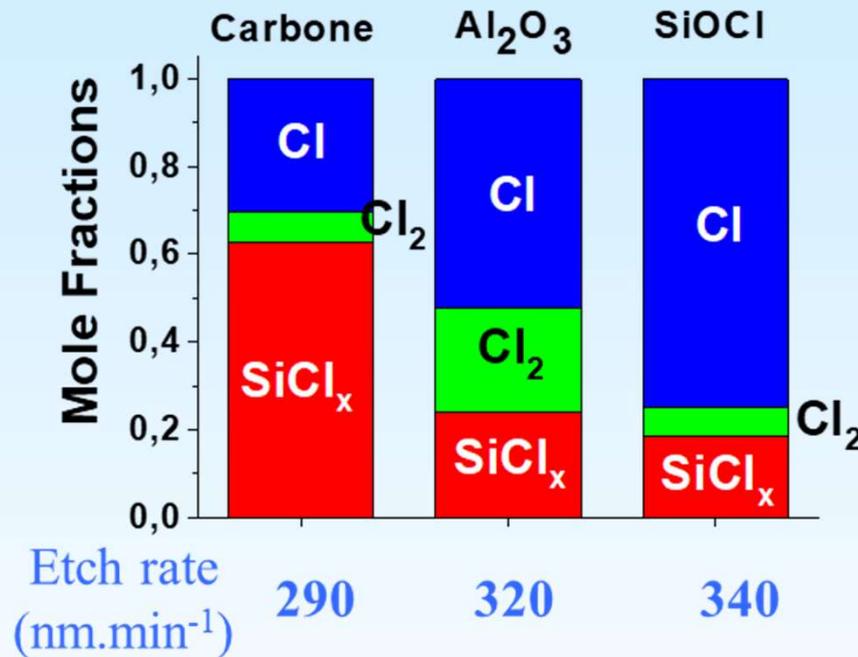


Les réactions de recombinaison contrôlent le rapport Cl/Cl₂ dans le plasma
 ⇒ Toute modification des dépôts formés sur les parois fera dériver le procédé
**Reproductibilité d'un procédé ⇔ stratégie de nettoyage/conditionnement du réacteur
 entre chaque substrat gravé**

Illustration: rôle des parois dans la chimie Cl_2

Partie 2: réacteur avec substrat de Si

Impact de la nature des parois sur les densité de Cl et SiCl_x (Pendant la gravure d'un substrat de Si en plasma Cl₂)

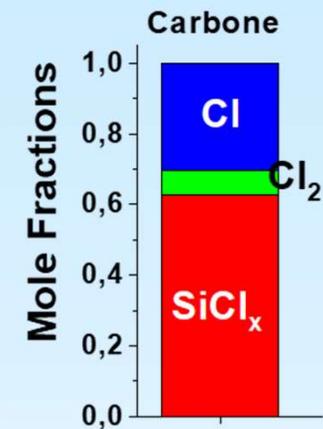
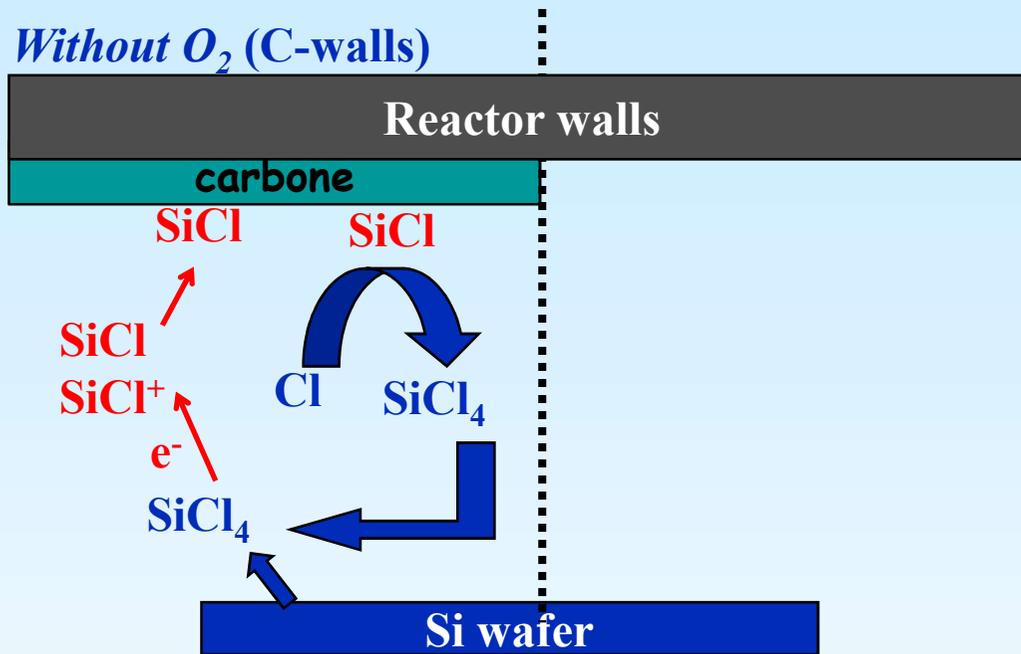


- Fort impact des parois sur la chimie du plasma
- Les changements des coefficient de recombinaison de Cl ne suffisent pas à expliquer cela

Plus la vitesse de gravure du substrat augmente et moins il y a de SiCl_x !!!

→ la densité de SiCl_x dépend de leurs taux de perte/production sur les parois

Impact de la nature des parois sur la densité de Cl et SiCl_x

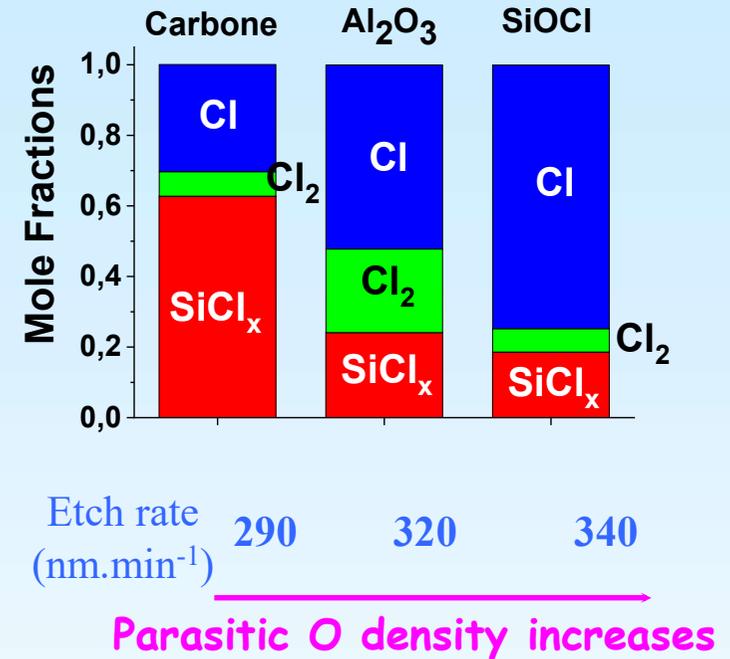
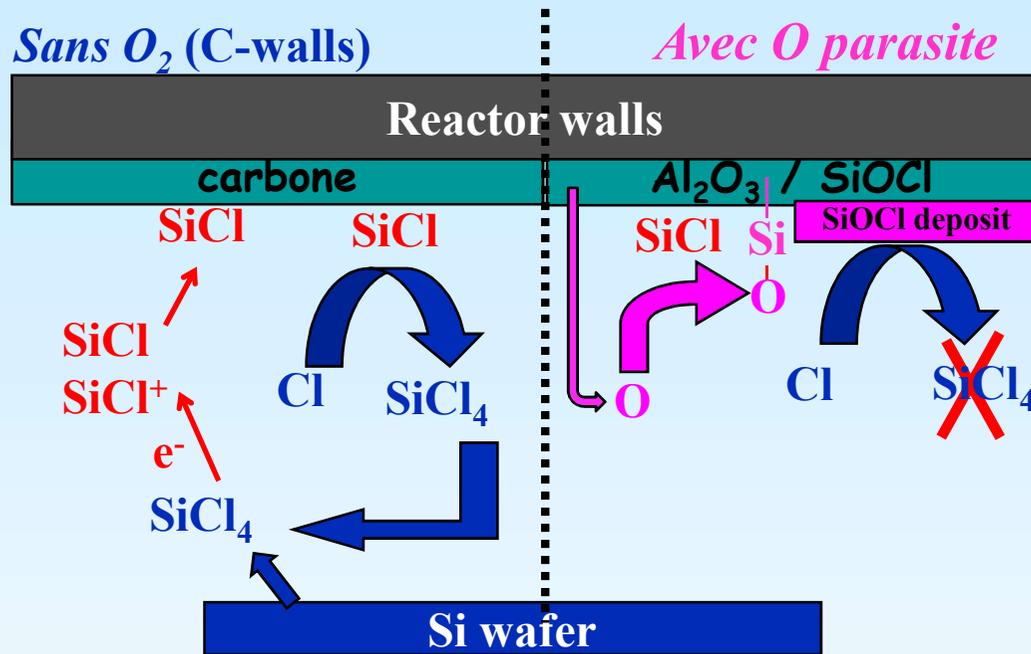


Etch rate (nm.min⁻¹) 290

Un radical SiCl chemisorbé en surface peut soit:

- 1) Être gravé par Cl et recyclé dans le plasma comme SiCl₄ → SiCl_x élevé, Cl faible

Impact de la nature des parois sur la densité de Cl et SiCl_x



Un radical SiCl_x chemisorbé en surface va soit :

- 1) Etre gravé par Cl et recyclé dans le plasma en SiCl₄ → SiCl_x élevé, Cl faible
- 2) Etre oxydé par un atome parasite O menant à la formation d'un dépôt SiOCl_x

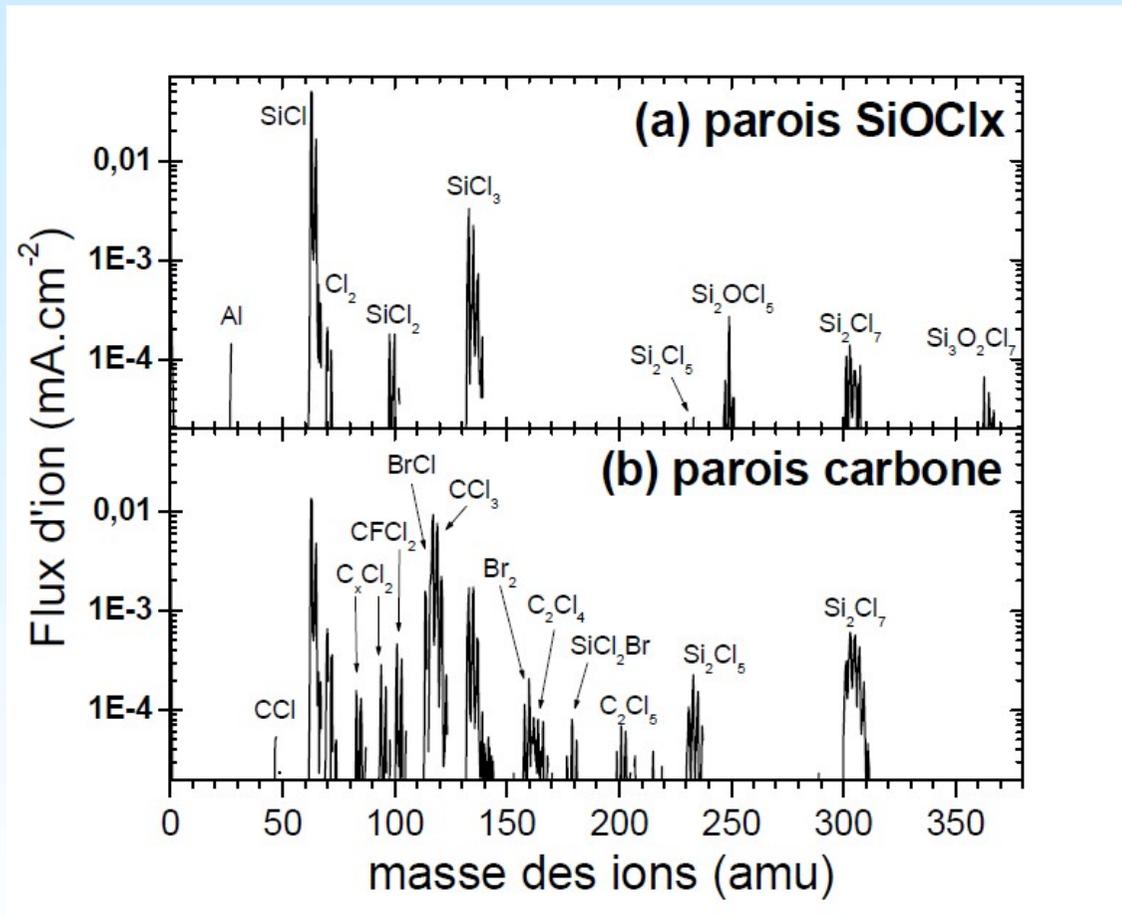
Si la densité de O augmente : un plus grand pourcentage de Si est fixé en surface

⇒ La densité de SiCl₄ chute

⇒ La densité de Cl augmente ⇒ la vitesse de gravure augmente

Les parois du réacteur contrôlent la chimie du plasma via les réactions de recombinaison et via la quantité d'O parasite qu'elles relâchent

Conséquence: le flux et la nature chimique des ions dépendent aussi des parois

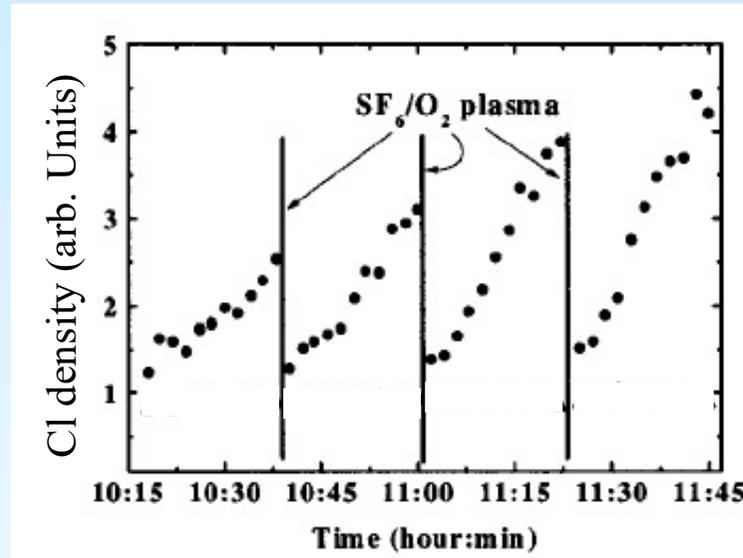


La nature chimique des ions qui bombardent le substrat dépend aussi fortement de la nature chimique des parois du réacteur

Dérive des procédés causées par les réactions des radicaux sur les parois du réacteur

- Lors des procédés de gravure, des dépôts se forment sur les parois du réacteur : leur nature chimique est généralement comparable à celle des couches de passivation sur les flancs des structures gravées.
- La formation de ces couches sur les parois en Al_2O_3 modifie le taux de perte en surface des radicaux, ce qui à son tour modifie la chimie du plasma et les performances du procédé → manque de reproductibilité d'un substrat au suivant
- Les coefficients de recombinaison sont très sensibles à la nature chimique et à la température des parois: cela est critique en Cl_2 , HBr , H_2 , N_2 , O_2 ...
- La densité de produits de gravure SiCl_x dépend de la quantité d'O dans le plasma
- Permettre l'accumulation d'un dépôt sur le substrat après substrat (« conditionnement du réacteur ») conduit à la génération de particules (lorsque le film devient trop épais, il s'écaille).
- La meilleure solution pour éviter les dérives du procédé est de nettoyer les parois du réacteur avec un plasma approprié après chaque substrat et de contrôler la température de la chambre.

Nettoyage du réacteur par plasma SF_6/O_2 entre chaque substrat gravé



JVSTA 20, 43 (2002)

- Début d'expérience dans un réacteur propre en Al_2O_3 : Cl faible car γ_{rec} est élevé
- Pendant le plasma de Cl un dépôt $SiOCl$ (faible γ_{rec}) se forme progressivement sur l'ensemble des parois : la densité de Cl augmente (et la vitesse de gravure du substrat augmente)
- Un nettoyage du réacteur post-gravure en plasma SF_6/O_2 permet de nettoyer le dépôt $SiOCl$ et de reseter le réacteur → il y a une dérive pendant la gravure mais identique à chaque substrat donc reproductible.
- Le développement de ces procédés de nettoyage nécessite de connaître la nature des dépôts formés sur les parois du réacteur pendant un procédé donné.

Dépôt formés sur les parois: quelle quantité ? Quelle stratégie de nettoyage ?

Le taux de dépôt d'espèce issues du plasma sur les parois dépend fortement du procédé utilisé et du matériau gravé:

1) Matériaux carbonés

Les plasmas CFX et CHX peuvent déposer des "polymères" riches en carbone à des taux très élevés ($>500 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$): la densité de précurseur au dépôt est élevée car il s'agit du gaz parent utilisé pour créer le plasma

- le taux de dépôt peut être minimisé en chauffant fortement les parois du réacteur.
- Les dérives de procédés sont éliminées par des nettoyage périodiques à base de plasma O_2 (+ autre gaz nécessaire à la gravure des produits de gravure piégés dans le film carboné).

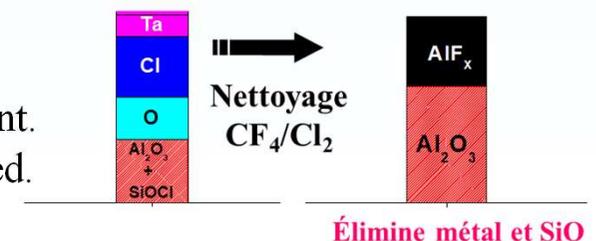
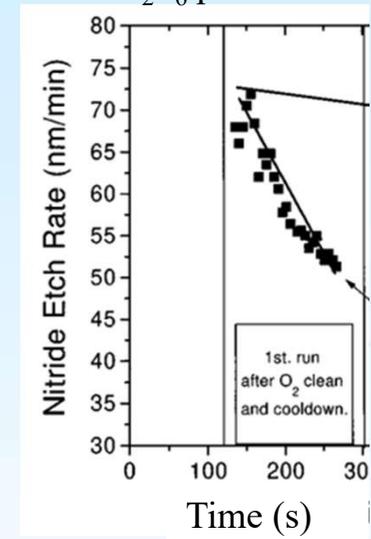
2) Produits de gravure

Le redepot de produits de gravure se fait à un taux plus faible: la surface des parois du réacteur est $>5000 \text{ cm}^2$ alors que les substrats ont une surface de 700 cm^2 .

→ Si le substrat est grave à $500 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, le taux de dépôt ne peut guère dépasser $70 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

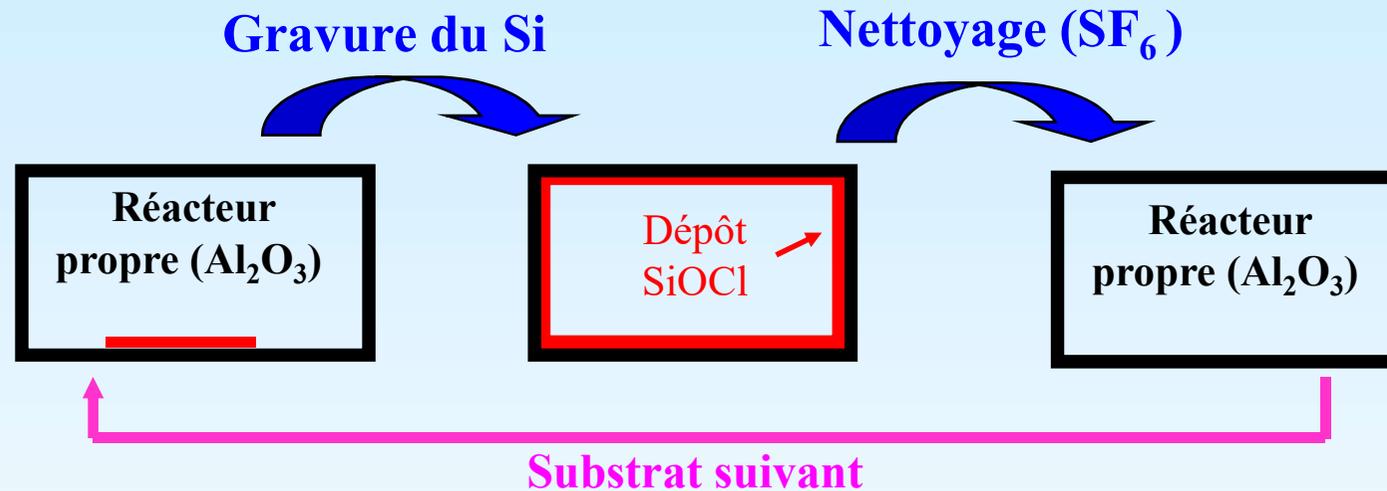
- For Silicon based species, SF_6 -based cleaning of the chamber are efficient.
- In case of metallic residues Cl_2 cleaning followed by SF_6 may be required.
- What about new materials ???

SiN etch rate
 C_2F_6 plasma



Analyse et limitations de la stratégie industrielle

Nettoyage plasma du réacteur entre chaque substrat



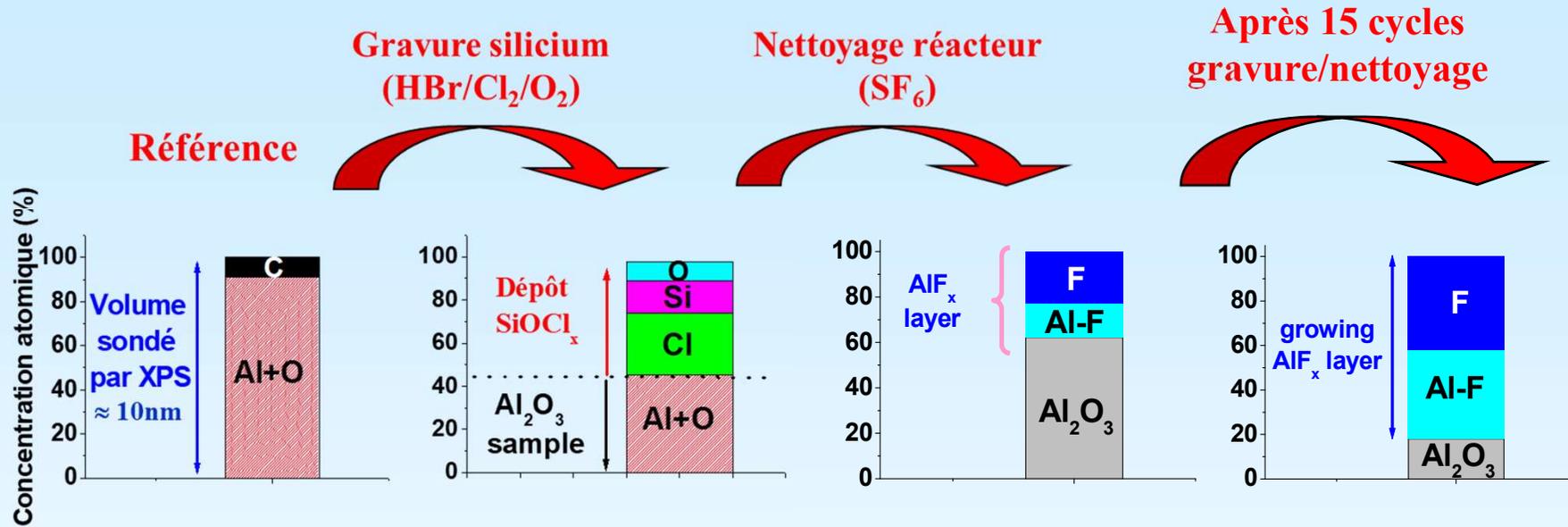
- Quelles sont les limites de cette stratégie ?

- Comment l'appliquer après la gravure de nouveaux matériaux (nature des dépôts inconnue)?
- Quelle chimie de plasma utiliser pour nettoyer et quelle durée ?

⇒ Il est impératif d'analyser les dépôts qui se forment sur les parois du réacteur et de développer des stratégies de nettoyage adaptées → enjeu écologique très important !!!

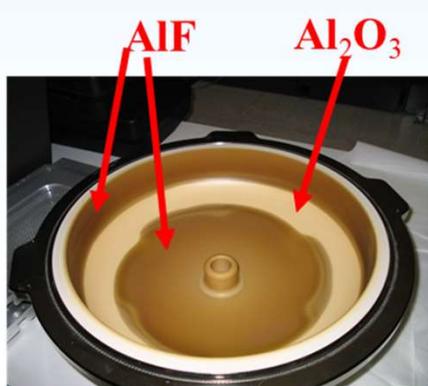
⇒ Développement d'une nouvelle technique pour analyser les parois par XPS

Exemple de résultat XPS: analyse de la stratégie industrielle / gravure Si

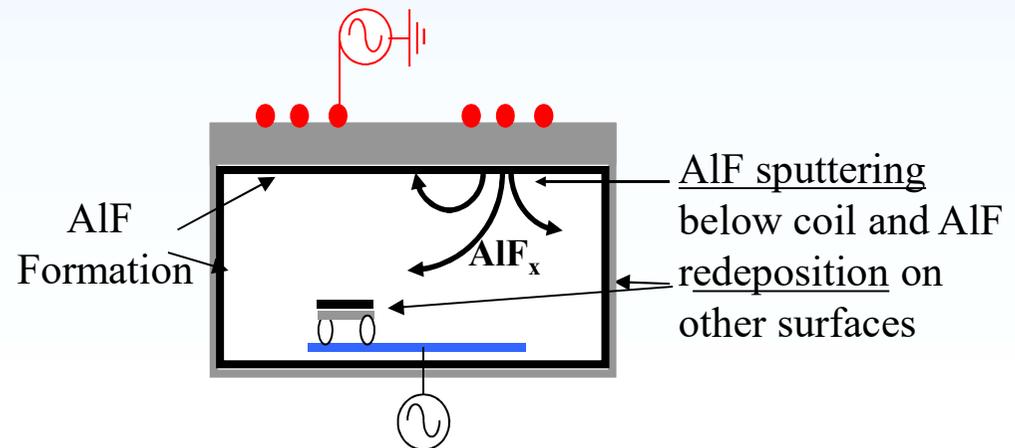


- Un dépôt de type SiOCl_x se forme sur les parois pendant la gravure du Si.

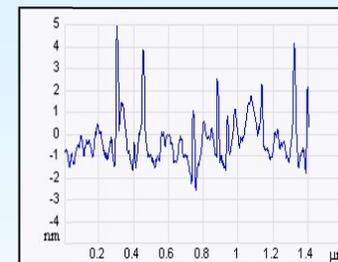
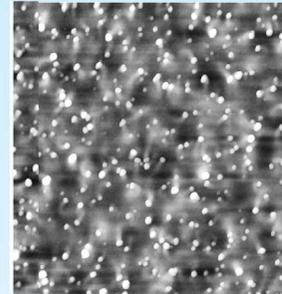
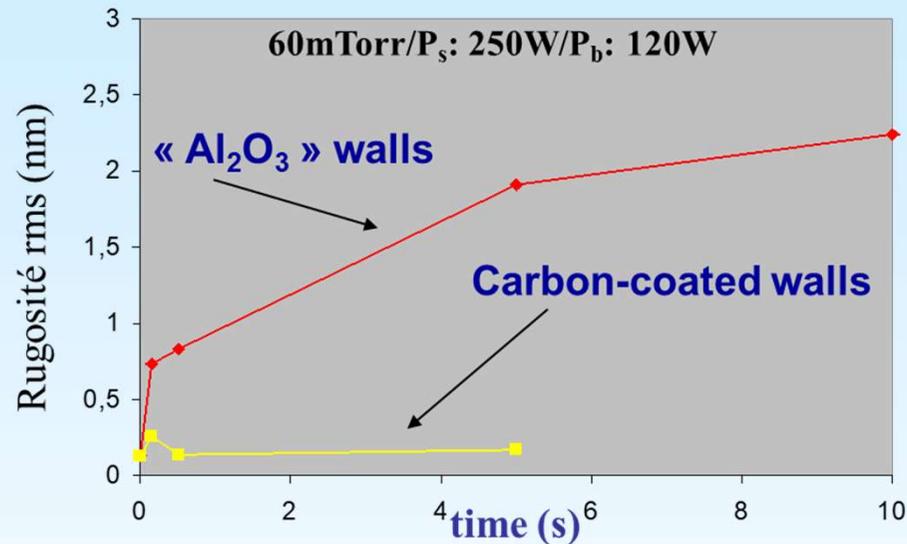
- Le nettoyage SF₆ permet d'éliminer ce dépôts *mais* il génère une couche d'AlF₃ sur les parois.



Toit du réacteur



La production de particule AlF_x par les parois \rightarrow contamination et rugosité du substrat



Toit du réacteur

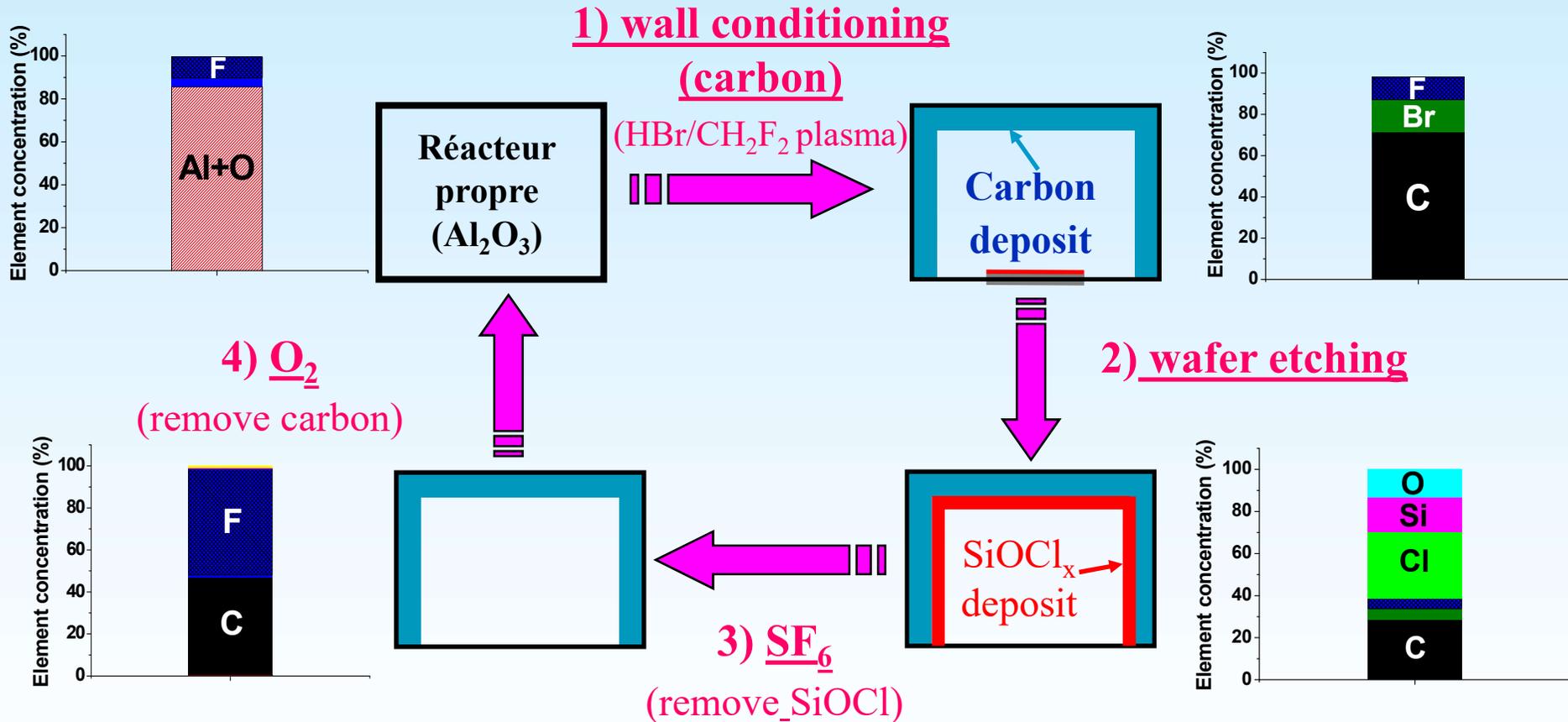
Le dépôt d'un coating en carbone permet dans certains cas d'éviter cette contamination

\rightarrow En plus de générer des dérives des procédés, les parois sont une source potentielle de contamination du plasma et des substrats (O, F, particules AlF_3 ...)

La formation-pulvérisation-redépôt d' AlF_3 empêche de maintenir un réacteur dans un état stable !

Meilleure stratégie pour un procédé reproductible sans AlF3?

Nécessité d'avoir un état de parois reproductible à chaque substrat



→ **Perfect reproducibility** (etching always starts in a carbon coated chamber)

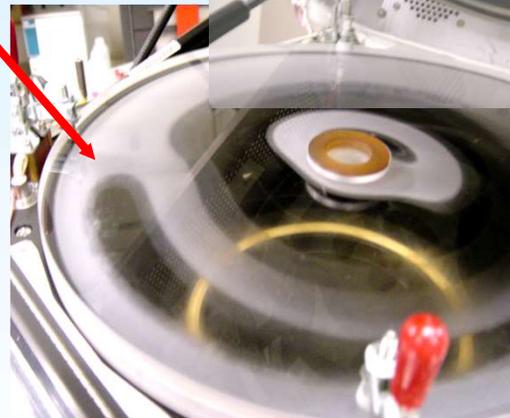
→ **No ageing of Al_2O_3 walls** (exposed only to O atoms and not to F)

Note: aujourd'hui l' Al_2O_3 a été remplacé par des céramiques à base d'Yttrium plus résistantes

Le toit d'un réacteur ICP est différent du reste des parois !

Le couplage capacitif de l'antenne ICP au plasma à travers le diélectrique épais fait que le toit est bombardé localement par des ions plus énergétiques
→ pulvérisation accrue de cette région des parois

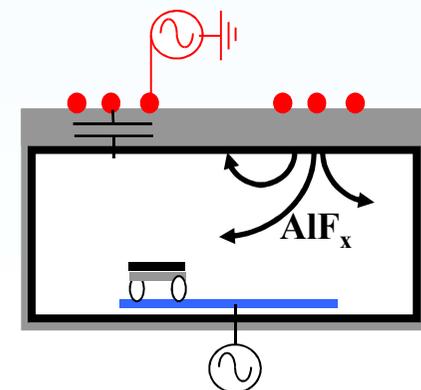
RF coil foot-print
(Roof is etched locally below coil)



RF coil

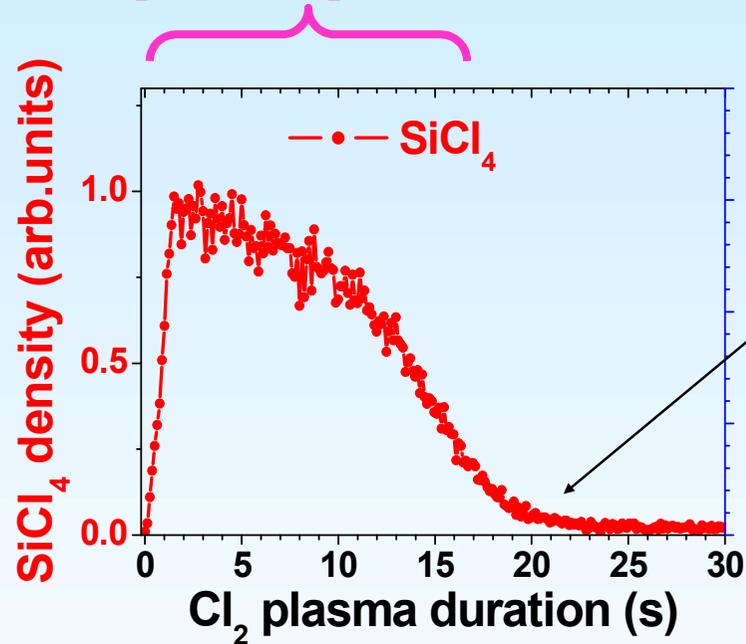
SiO₂ roof

- Le toit du réacteur produit/consomme plus de radicaux que le reste des parois.
- La formation de dépôts sur cette partie du réacteur impacte aussi le couplage inductif de l'antenne RF au plasma !



Exple : SiCl_4 est détecté sans substrat quand un plasma de Cl_2 est allumé dans un réacteur couvert de SiOCl

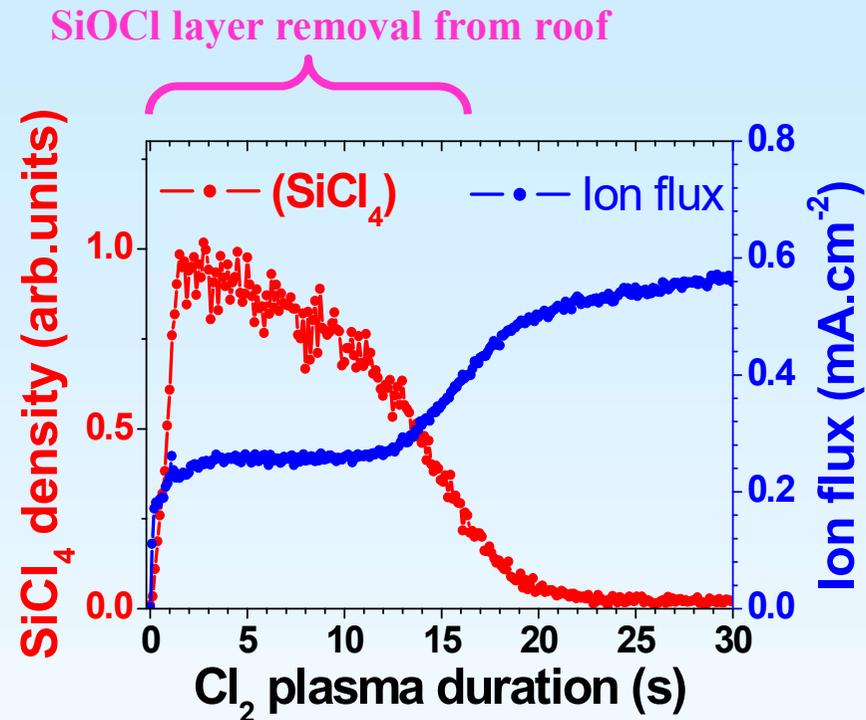
Gravure du dépôt SiOCl par Cl sous l'antenne ICP



Dépôt SiOCl complètement éliminé du toit après 20 s

- Sans substrat la seule source de Si est la couche SiOCl

Impact of the coating on RF power coupling efficiency



Le flux ionique augmente quand la couche SiOCl disparaît ⇒ la présence d'une couche conductrice (ou isolante) sous l'antenne **impacte fortement l'efficacité du couplage de puissance RF inductive** (see Sobolewski)

⇒ Des instabilités plasma ou des sauts de mode E to H peuvent être observés

⇒ Dans le cas de dépôt conducteurs il peut devenir impossible d'amorcer le plasma !

⇒ Les dépôts formés sur le toit du réacteur ont aussi un impact sur les propriétés électriques du plasma

Conclusion

Les plasmas de gravure (et de dépôt) génèrent des dépôts sur les parois des réacteurs

- Fort impact sur les densités de radicaux et d'ions
 - Impact sur le couplage de puissance RF au plasma
- Tout changement des parois → Dérive des procédés

→ Nécessité de nettoyer/passiver le réacteur entre chaque procédé

→ Nécessité d'analyser les parois des réacteurs pour développer des nettoyages COURTS (écologie) et efficaces

→ Ce problème s'applique à TOUS les types de plasmas et d'applications (même en gaz rare la pulvérisation des zones de parois bombardée par des ions énergétique va s'éroder et relâcher des espèces parasites dans le plasma + effet température)