

Le dépôt et la gravure des couches minces par plasma réactif

par Guy Turban et Yves Catherine

(Laboratoire de physique corpusculaire, E.R.A. C.N.R.S. 924, Université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex)



G. Turban

Cet article décrit l'utilisation des plasmas réactifs basse pression dans la technologie des couches minces organiques et inorganiques intéressant divers domaines comme la micro-électronique, l'optique, l'énergie solaire. Les réactions chimiques et la nature des espèces actives du plasma sont décrites. On montre que la complexité du milieu gazeux engendré par la décharge électrique permet d'obtenir des matériaux à propriétés physiques et chimiques inédites. Les méthodes de gravure sèche par plasma des circuits intégrés sont décrites. Les problèmes soulevés par la conception des réacteurs de dépôt et de gravure sont également examinés.

1. Introduction

On sait depuis un siècle qu'une décharge électrique dans un gaz moléculaire peut donner naissance à des réactions chimiques en phase gazeuse et à la surface de l'enceinte à décharge (1). Mise à part la production d'ozone, la méthode n'avait pas connu beaucoup de succès commerciaux. En effet, les phénomènes mis en jeu étaient fort complexes et difficiles à maîtriser pour obtenir le produit désiré avec un rendement compétitif vis-à-vis d'autres méthodes de préparation. Cette situation est en train de changer. Ainsi, dans des domaines comme la micro-électronique, l'optique, l'énergie solaire, l'utilisation des décharges électriques basse pression se développe avec succès. C'est le but de cet article de présenter brièvement les développements récents dans l'utilisation de la technologie plasma appliquée au dépôt et à la gravure des couches minces.

Nous ne traiterons pas ici du grand nombre de méthodes physiques et chimiques qui permettent d'obtenir des dépôts de couches minces dont l'épaisseur varie de quelques centaines d'angström à quelques microns (2). Nous nous intéresserons uniquement aux méthodes qui utilisent un plasma chimique à basse pression.

Les phénomènes aux électrodes ou en phase gazeuse dans les décharges luminescentes (spécialement les décharges radiofréquence) représentent une très riche source de processus utilisés pour déposer ou graver une couche mince. Nous ne citerons que pour mémoire les procédés plasma purement physiques, bien que leurs applications soient très importantes : la pulvérisation cathodique, la pulvérisation par faisceaux d'ions, la pulvérisation magnétron, le dépôt ionique (ion plating), l'usinage ionique (ion milling). Mentionnons également l'anodisation par plasma qui est une technique pour produire des films très minces d'oxydes ($< 1\,000\text{ Å}$) sur des métaux tels que l'aluminium, le tantale et le zirconium (3). Ce dernier procédé est plutôt à classer dans la catégorie des traitements de surface.

Notre propos est de présenter l'état actuel des connaissances en ce qui concerne : la polymérisation par plasma de couches organiques, le dépôt par plasma réactif de couches inorganiques (essentiellement à base de silicium), la gravure sèche par plasma réactif.



Y. Catherine

2. Le dépôt de couches minces par plasma réactif

2.1. Spécificité de la méthode de préparation

Dans le procédé de pulvérisation cathodique, une cible solide (par exemple du silicium, du cuivre, etc.) est soumise au bombardement des ions positifs (Ar^+ généralement), d'un plasma à basse pression ($\sim 10^{-2}$ torr). L'énergie des ions étant supérieure à 1 000 eV, des atomes neutres sont éjectés de la cible, par le transfert de la quantité de mouvement, et vont se coller sur un substrat voisin. Un grand nombre de matériaux simples ou composés peuvent ainsi être pulvérisés (3).

Le dépôt par plasma réactif (plasma chemical vapor deposition) utilise comme source, non pas un solide, mais un ou plusieurs gaz, par exemple l'éthylène, le silane, etc. La décharge électrique est produite dans le gaz, à une pression de 0,1 à 1 torr environ. Les électrons du gaz ionisé (plasma), dont l'énergie moyenne est de quelques électron-volts, heurtent les molécules gazeuses. Selon l'énergie des électrons, divers processus ont lieu : l'excitation, la fragmentation en radicaux libres, l'ionisation simple ou dissociative. Généralement, le taux de production des radicaux libres neutres et des atomes est nettement supérieur au taux d'ionisation. Ces plasmas moléculaires seront donc chimiquement actifs essentiellement par la présence de ces radicaux et atomes. Cependant, les ions positifs (et négatifs) pourront aussi avoir un rôle actif en phase gazeuse et à la surface. La chimie de tels processus présente donc des similitudes avec celle des radiolyses et des photolyses, en un mot avec la chimie des rayonnements. Le tableau 1 récapitule les principaux phénomènes existant dans la décharge.

Tableau 1. Processus dans une décharge luminescente.

Électrodes et parois	Phase gazeuse
Bombardement ionique	Ionisation par électrons
Bombardement électronique	Ionisation Penning
Production de photons (UV, visible, IR)	Production de neutres métastables
Émission d'électrons secondaires	Production de radicaux libres neutres et d'atomes
Réactions chimiques en surface gazeuse	Réactions radicaux-molécules
Décomposition des composés adsorbés	Réactions ions-molécules
Modification structurale	

Le dépôt de couches minces par plasma s'est développé (du moins pour les films inorganiques) comme une alternative basse température de la C.V.D. Les deux procédés ont en commun l'aspect interdisciplinaire du sujet (réactions chimiques, cinétique, transport de matière, croissance de couches minces, technologie des réacteurs). De même, les nombreuses variables du procédé, telles que la température, la pression, les concentrations initiales, les débits, la géométrie des réacteurs, influencent fortement les vitesses de dépôt et les propriétés du matériau solide obtenu. Toutefois, au contraire de la C.V.D., les calculs thermodynamiques ne sont pas d'un grand secours pour prévoir les conditions optimales de la C.V.D. plasma. La chimie des plasmas réactifs basse pression est donc une science tout à fait spécifique.

2.2. Nature des matériaux déposés par plasma

On peut classer les couches minces déposées par plasma en deux catégories :

- les couches minces organiques. Le procédé d'obtention est alors nommé « polymérisation par plasma » ;

- les couches minces inorganiques, principalement à base de silicium. Le procédé s'appelle alors « dépôt par plasma réactif », bien qu'il n'y ait pas de grandes différences avec le précédent.

Nous donnons ci-dessous quelques exemples de vapeurs organiques utilisées pour la polymérisation par plasma :

- les hydrocarbures (4 à 7) : aromatiques, à triple liaison $\text{C} \equiv \text{C}$, à double liaison $\text{C} = \text{C}$, ou à simple liaison $\text{C} - \text{C}$. Citons par exemple : le benzène, le styrène, l'acétylène, l'éthylène, l'éthane, le méthane,
- les composés contenant l'azote, par exemple : les amines, les acrylonitriles (5),
- les composés contenant du fluor ou du chlore, ex : C_2F_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (8),
- les composés contenant de l'oxygène : groupements $\text{C} = \text{O}$,
- des monomères plus complexes comme l'hexaméthylsiloxane (9, 10).

D'une manière générale, la polymérisation est plus aisée avec les vapeurs organiques comprenant des doubles ou triples liaisons $\text{C} - \text{C}$. Toutefois, même un gaz aussi simple que CH_4 peut se polymériser. La structure exacte du composé obtenu varie selon les conditions de préparation : polymère ou « carbone amorphe ».

Au contraire de la polymérisation conventionnelle, la polymérisation par plasma produit un matériau à réseau irrégulier, amorphe et très fortement réticulé. La composition stœchiométrique du polymère déposé par plasma peut différer de manière significative du monomère initial. Cette possibilité de préparer des matériaux ayant des structures et des compositions uniques ouvre de nombreuses promesses d'application dans différents domaines : les diélectriques pour condensateur, les couches anti-reflet, les couches de protection de métaux, les membranes pour filtration de l'eau de mer, les membranes pour filtrer les gaz, les guides d'ondes optiques, les matériaux bio-compatibles.

Dans le cas des matériaux inorganiques, les gaz les plus couramment utilisés sont : SiH_4 , NH_3 , PH_3 , B_2H_6 , GeH_4 , AsH_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$. Ces gaz peuvent être mélangés entre eux ou avec d'autres gaz comme O_2 , N_2 , CO_2 et les hydrocarbures (11, 12).

Beaucoup de ces gaz sont très toxiques et/ou fortement corrosifs et les besoins de l'industrie électronique (avec la C.V.D. notamment) ont permis la mise au point de systèmes de pompage adaptés. On ne peut pas encore dire qu'actuellement tous les problèmes de sécurité et de fiabilité des systèmes de pompage aient trouvé des solutions satisfaisantes dans tous les cas.

Les matériaux inorganiques ainsi déposés ont des propriétés souvent très différentes de ceux réalisés par des méthodes conventionnelles comme l'évaporation sous vide ou la C.V.D. Ainsi, par exemple, le « nitrure de silicium » élaboré à partir d'un plasma de SiH_4 et NH_3 (ou N_2) (13) ne répond pas à la stœchiométrie Si_3N_4 . Il contient de l'hydrogène. Le rapport $\frac{\text{Si}}{\text{N}}$

peut varier de 0,75 à 1,50 selon les conditions de préparation : composition initiale de la phase gazeuse et puissance du plasma. Comme le nitrure de silicium peut être déposé par plasma à une température inférieure ou égale à 400 °C, des couches de 3 000 à 10 000 Å d'épaisseur sont utilisées comme couches de passivation de dispositifs électroniques : le nitrure « plasma » est une excellente barrière contre la diffusion des ions alcalins provenant des impuretés ambiantes.

Un autre exemple de matériau inorganique élaboré par plasma est le silicium amorphe hydrogéné $a - \text{Si} : \text{H}$ (14). Il contient de 10 à 40 % d'hydrogène lié au silicium sous forme de SiH , SiH_2 ou $(\text{SiH}_2)_n$. Ses propriétés de photoconduction ont été découvertes en 1975. Il est donc apte à de nombreuses applications électroniques : cellules photovoltaïques pour l'énergie solaire, tubes Vidicon, senseurs d'images, photorécepteurs pour la xéographie, photodétecteurs ultrarapides.

Nous pouvons citer, enfin, le « carbure de silicium amorphe hydrogéné » a -Si-C:H (15) qui s'obtient à partir d'un plasma de SiH_4 - C_2H_4 ou SiH_4 - CH_4 . Ce matériau a des propriétés voisines de a -Si:H et n'a qu'un lointain rapport avec le Si-C déposé par C.V.D. En particulier, toutes les compositions $\frac{\text{Si}}{\text{C}}$ peuvent être réalisées depuis le silicium a -SiH jusqu'au carbone amorphe de a -C:H.

D'autres matériaux ont été élaborés (11): oxyde de silicium, oxynitride de silicium, carbonitride de silicium, germanium amorphe, arsenic amorphe, oxyde de bore, nitrure de bore, nitrure d'aluminium, nitrure de gallium, arséniure de gallium.

La réalisation de couches de silice ou de mélanges SiO_2 - GeO_2 par C.V.D. plasma est maintenant une méthode fiable de préparation de fibres optiques pour les télécommunications (16).

2.3. Les réacteurs de dépôt par plasma

Tout système de dépôt par plasma comprend les composants suivants: le réacteur ou chambre de dépôt, le générateur électrique d'entretien du plasma, l'adaptateur d'impédance entre le générateur et la décharge, le système d'alimentation en gaz, le système de pompage.

Les générateurs utilisés sont à haute fréquence (13,56 MHz) ou à moyenne fréquence (50 kHz). Le contrôle des débits de gaz est impératif. La pression est généralement mesurée au moyen d'un manomètre à capacitance qui permet une lecture indépendante de la nature des gaz.

Les paramètres qui contrôlent le processus de dépôt sont très nombreux et sont imbriqués. On peut distinguer:

- les paramètres cinétiques, qui sont réglés par le système de vide: monomères, gaz porteur, débit, pression, type d'injection,
- les paramètres électriques, qui sont réglés par la décharge: fréquence, électrodes d'excitation, puissance,
- les paramètres de surface, qui sont réglés par le porte-substrat et le substrat: température, position, nature du substrat.

Deux types de réacteurs sont généralement utilisés:

- le réacteur tubulaire à électrodes internes ou externes: il présente, extérieurement, des analogies avec les réacteurs de C.V.D. Son principal inconvénient est la non-uniformité des dépôts ainsi réalisés,
- le réacteur à électrodes planes, espacées de 1 à 6 cm environ. Il est indispensable dans les équipements industriels.

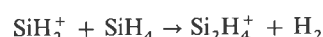
Le porte-substrat est constitué par une électrode thermostatée. L'uniformité en épaisseur et en composition des couches déposées est obtenue en agissant sur le mode de répartition du flux gazeux. Le réacteur à flux radial est maintenant le plus courant.

2.4. Les mécanismes de formation des dépôts

Nous prendrons l'exemple du plasma de silane qui conduit à la formation de couches de silicium amorphe hydrogéné a -Si:H. La méthode la plus couramment utilisée pour le diagnostic du plasma est la spectrométrie de masse (17).

Il est particulièrement difficile de décrire le mécanisme de dépôt par plasma à cause du très grand nombre de processus élémentaires qui doivent être considérés (voir tableau 1). Aussi les descriptions existant actuellement ne constituent-elles que des schémas simplifiés qui ne peuvent prétendre qu'à donner les processus dominants.

Certains travaux sur la polymérisation par plasma ont cherché à expliquer la formation de dépôt par un mécanisme ionique. Il est vrai que des chaînes de polymérisation ionique existent dans les plasmas réactifs. Dans le cas du silane, on a pu mettre en évidence (18) des réactions ion-molécule telles que:



Des amas ioniques Si_nH_m^+ avec $n = 1$ à 9 ont été détectés dans une décharge dans le silane pur. Toutefois, un ensemble de résultats récents indique que les radicaux libres sont les espèces dominantes responsables de la croissance des chaînes. En effet, comme le taux

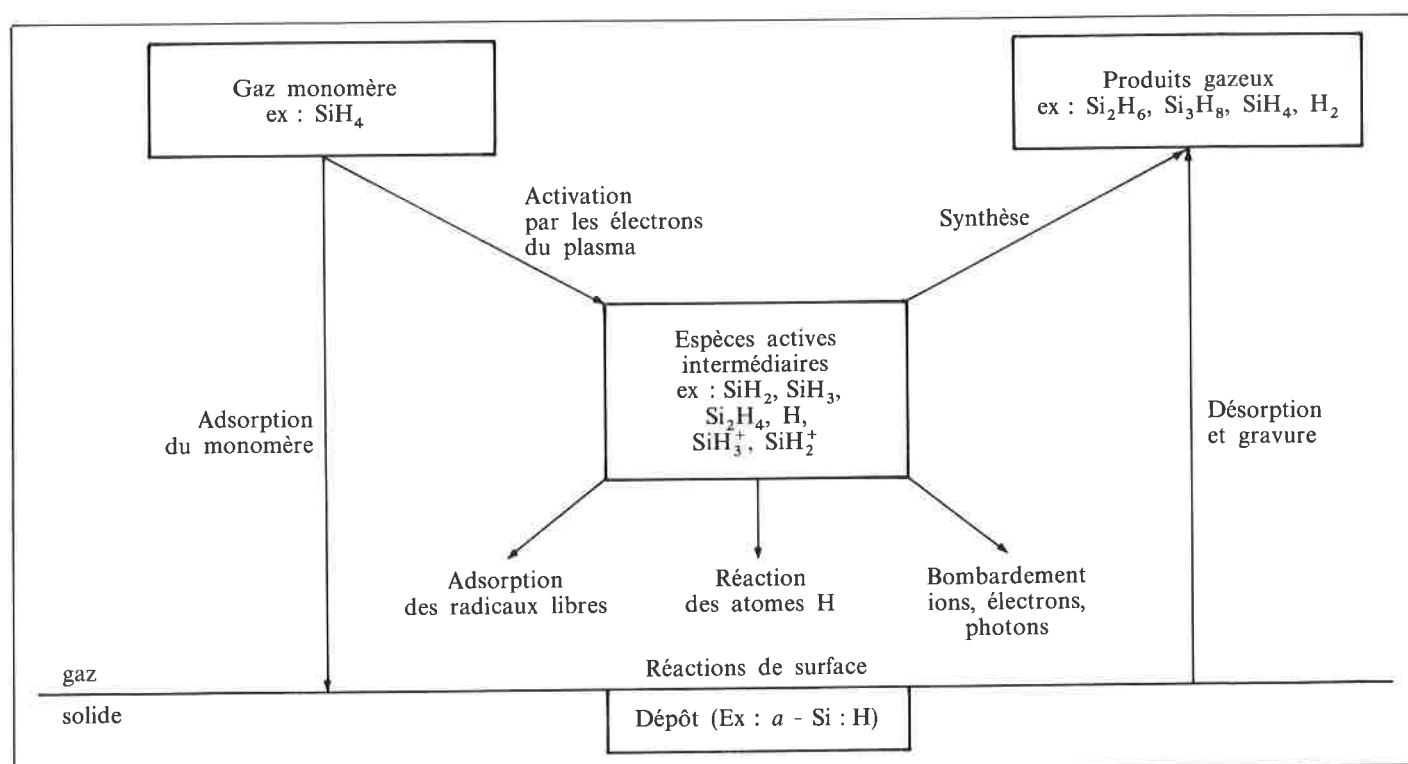
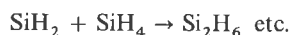


Figure 1. Schéma simplifié du mécanisme de dépôt par plasma.

de production des radicaux libres neutres est supérieur d'un à deux ordres de grandeur à celui des ions, les réactions radicaux-molécules l'emporteront dans le plasma sur les réactions ions-molécules. Cette propagation des chaînes peut se faire en phase gazeuse et/ou à la surface du tube à décharge selon les conditions de pression, de puissance et la nature chimique du gaz.

Dans le cas du plasma de silane, un début de polymérisation radicalaire peut se produire en phase gazeuse, surtout avec du silane pur, par exemple :



Avec du silane dilué dans l'hélium, on a pu montrer (17) que les radicaux libres SiH_2 et SiH_3 générés dans le plasma atteignent les surfaces sans effectuer de collisions réactives ($\leq 10\%$). A la paroi, les radicaux se collent avec une probabilité élevée (voisine de l'unité). Ces radicaux adsorbés sont alors soumis au bombardement ionique et aux réactions chimiques en phase adsorbée. Ils se dissocient et de nouvelles liaisons Si — Si et Si — H se reforment. Certaines réactions en phase adsorbée entre les atomes d'hydrogène et la couche mince en croissance donnent naissance à des composés volatils (silane, disilane...) par un mécanisme de « gravure » par plasma. Dans le cas de monomères qui s'adsorbent sur les parois, une dissociation de la molécule

adsorbée peut se produire, induite par l'impact des électrons, des ions ou des photons. La figure 1 donne un schéma du mécanisme de dépôt par plasma dans le cas du silane. Les 4 grandes classes de réactions (décomposition, synthèse, gravure et dépôt) se produisent simultanément et concurremment. Chaque processus élémentaire est encore mal connu, les espèces actives intermédiaires sont difficilement accessibles à la mesure. Aussi ne connaît-on pas, à l'heure actuelle, le détail du schéma réactionnel représenté sur la figure 1.

Il a été récemment montré que les liaisons Si — H existant dans la couche de silicium déposé provenaient, pour une part, des espèces actives du plasma (SiH_2 , SiH_3) et, pour une autre part, d'une incorporation directe d'atomes H dans la couche en croissance (19). La chimie des plasmas de dépôt porte donc non seulement sur les réactions dans la phase gazeuse, mais aussi sur la chimie des surfaces.

Pour l'utilisateur, la question essentielle est de connaître les propriétés du matériau déposé en fonction des paramètres du réacteur de dépôt. Or le processus de formation est très complexe, il comprend un grand nombre de réactions homogènes et hétérogènes. Aussi la corrélation entre les paramètres du plasma et les propriétés du matériau déposé est-elle actuellement un sujet de recherches de laboratoire (20, 21).

3. La gravure sèche par plasma réactif

3.1. Introduction

La gravure sèche par plasma d'une substance solide consiste à obtenir un composé volatil, produit de la combinaison chimique du solide et des espèces actives du plasma. Nous avons indiqué précédemment (voir figure 1) qu'un plasma de dépôt était aussi le siège de réactions hétérogènes conduisant à la formation de produits volatils. Par exemple les atomes H du plasma de silane attaquent le film de α -SiH pour former du silane et du disilane. D'une manière générale, il n'y a pas de séparation stricte entre les plasmas de dépôt et les plasmas de gravure. Les deux types de réactions se produisent toujours, on cherche seulement à minimiser l'une d'elles.

Dans l'industrie électronique, au cours de la fabrication des circuits intégrés, il est nécessaire de procéder à l'enlèvement de substances solides telles que : le silicium polycristallin, le nitrure de silicium, la silice, l'aluminium, etc. Ces substances sont déposées en couches minces de 500 Å à 10 000 Å sur un substrat de silicium monocristallin. Des motifs très fins, de 10 à 1 µm, doivent être transférés par photolithographie pour réaliser le circuit désiré. Il convient donc d'enlever d'une manière sélective l'une ou l'autre des substances déjà citées pour reproduire dans la couche le micromotif voulu. La zone à conserver dans cette étape de gravure est protégée par une laque durcie aux ultra-violets (photorésist.). Le reste est soumis à l'attaque chimique. Cette attaque se fait encore actuellement, dans l'industrie électronique, en milieu liquide : HNO_3 , HF, etc. Mais cette gravure humide est isotrope (voir figure 2) et ne permet pas de bons transferts de motifs plus fins que 5 µm.

Depuis quelques années la gravure sèche assistée par plasma prend une importance croissante en microélectronique car elle permet, dans certaines conditions, de procéder à un transfert de micromotifs avec une résolution élevée (22). L'anisotropie d'une telle gravure résulte, directement ou non, du bombardement du matériau solide par les particules chargées du plasma (ions, électrons). La gravure verticale est ainsi accélérée par rapport à la gravure latérale (voir figure 2).

Dans le domaine des circuits imprimés, des matériaux organiques comme dans les polyimides, les polyacryliques, qui sont des constituants des circuits multicouches, sont aussi gravés par plasma. Dans ce cas, les contraintes techniques sont différentes, on cherche à

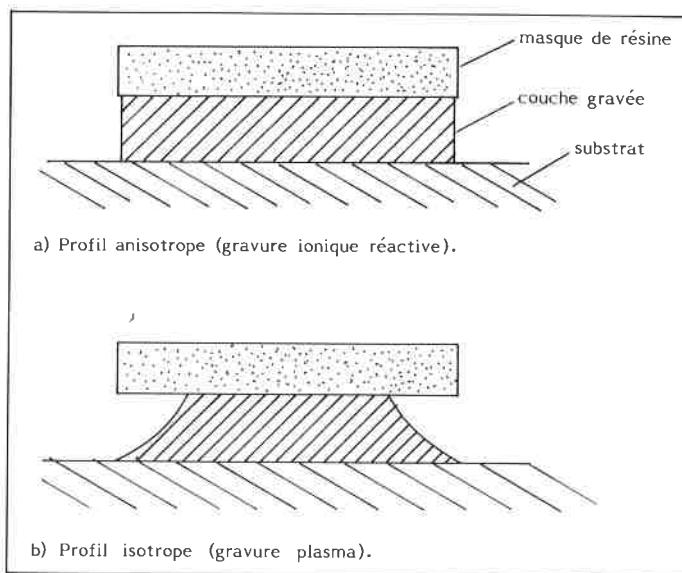


Figure 2. Profils de gravure sèche par plasma.

nettoyer par plasma des trous percés dans les plaques multicouches et dont l'accès aux agents actifs est difficile par d'autres méthodes (23).

3.2. Les divers types de gravure par plasma

Les méthodes de gravure sèche assistée par plasma peuvent être classées en 3 catégories (voir tableau 2) : l'usinage ionique, la gravure ionique réactive et la gravure par plasma.

L'usinage ionique repose sur le phénomène de pulvérisation que nous avons déjà décrit. Des ions de gaz rares bombardent la couche à graver, les atomes du matériau sont ainsi éjectés. Le principal inconvénient de la méthode vient du redépôt de ces atomes non volatils qui se produit au voisinage. Cette technique est utilisée dans les dispositifs à mémoire à bulles magnétiques pour lesquels on ne connaît pas de produits volatils de la couche à graver (NiFe).

Tableau 2. Principales technologies de gravure plasma.

Nom de la technologie	Usinage ionique (ion milling)	Gravure ionique réactive (reactive ion etching)	Gravure plasma (plasma etching)
Gaz de décharge	Ar	CHF ₃ ; SF ₆	CF ₄ ; CF ₄ - O ₂
Produits de l'attaque	Non volatils	Surtout volatils	Volatils
Pression	10 ⁻³ à 10 ⁻¹ torr	10 ⁻³ à 10 ⁻¹ torr	10 ⁻¹ à 10 torr
Qualité de l'attaque	Anisotrope	Anisotrope	Isotrope

La gravure plasma peut être définie comme la formation d'un composé gazeux par réaction chimique entre le solide et les radicaux réactifs du plasma. La gravure ionique réactive se situe entre ces deux extrêmes : les effets chimiques et physiques contribuent à la gravure par un mécanisme coopératif spécifique.

D'une manière simplifiée on peut dire que la gravure par plasma, qui fait agir des atomes et radicaux neutres (F, CF₃, Cl...), produira une gravure isotrope, la gravure ionique réactive sera au contraire anisotrope (figure 2).

La fabrication des circuits intégrés nécessite (en plus de l'anisotropie) une gravure sélective. Par exemple, il est nécessaire de graver 10 à 15 fois plus vite le silicium que SiO₂ ou Si₃N₄, ou l'inverse. Ceci pour éviter d'attaquer la couche située en dessous du matériau à graver.

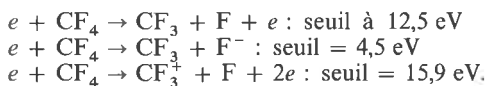
3.3. La chimie des plasmas de gravure

La gravure par plasma s'est développée depuis 1976 pour la fabrication des circuits intégrés au silicium. Les plasmas utilisés sont donc essentiellement fluorés ou chlorés car il s'agit d'obtenir à la température ambiante un produit gazeux (exemple SiF₄). Comme les Freons ne sont pas toxiques, ils sont largement employés (tableau 3).

Tableau 3. Principaux gaz de gravure par plasma.

Gaz de gravure	Matériau à graver
CF ₄ , CF ₄ - O ₂ , SF ₆ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₈ , CHF ₃ CF ₃ Cl CF ₃ Br CCl ₂ F ₂ , CCl ₄ , PCl ₃ , HCl, COCl ₂ CCl ₄ , CCl ₄ - O ₂ CCl ₄ - Cl ₂ BCl ₃ , BCl ₃ - Cl ₂	Si, SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , Ti, Mo, Ta, W SiO ₂ , Si ₃ N ₄ Si, Au, Ti Si, Ti, Pt AsGa Al, Si, Cr Al

Un exemple typique de gaz de gravure est le Freon 14 (CF₄). Dans la décharge, les molécules CF₄ sont soumises au bombardement électronique selon les réactions suivantes (24) :



Dans les conditions de la gravure plasma (voir tableau 2), la décharge contient beaucoup d'électrons de basse énergie (< 20 eV), aussi les 2 premières réactions sont-elles dominantes.

Le silicium est gravé principalement par le fluor atomique ainsi produit. La probabilité de réaction des atomes F sur le silicium est de 1,68.10⁻³ à 23 °C. Le produit de la réaction est SiF₄.

Comme le taux de production des atomes fluor dans le plasma de CF₄ est limité par la densité et l'énergie des électrons (donc par la puissance appliquée), on observe que la vitesse linéaire de gravure (en Å/mn) décroît lorsque la surface de silicium au contact du plasma augmente. Cet effet de chargement nécessite une surveillance du processus de gravure pour déterminer la fin de l'attaque avec une bonne précision.

La gravure de SiO₂ est obtenue par action du fluor atomique et des radicaux CF₃. Ces radicaux une fois adsorbés sur le matériau se dissocient, spontanément ou sous l'impact des ions du plasma (25). Le carbone ainsi libéré se combine à l'oxygène de la silice pour produire CO, CO₂, COF₂. Le fluor produit SiF₄ par attaque des atomes de silicium (24, 26).

Comme toute paroi placée au contact d'un plasma r.f. est soumise au bombardement d'ions de 10 à 50 eV, le processus de chimisorption dissociative peut aussi se produire sur une surface de silicium. Dans ce cas, le carbone résiduel restera sur la surface, constituant un dépôt préjudiciable à la qualité de la gravure.

Tous les plasmas fluorocarbonés ne gravent pas le silicium. Les plasmas de CF₄ et C₂F₆ gravent le silicium, mais celui de C₂F₄ donne naissance à un dépôt de polymère du type PTFE. Avec C₄F₁₀ il y aura gravure ou dépôt selon la polarisation électrique du substrat à graver. De manière simplifiée, on peut dire qu'il y aura gravure si dans le gaz le rapport fluor/carbone est supérieur ou égal à 3. Pour F/C ≤ 2, la polymérisation se produit. Une méthode simple pour modifier le rapport F/C dans un plasma de CF₄ consiste à ajouter O₂ ou H₂ (25, 27).

L'addition d'oxygène au gaz de gravure permettra la formation de composés comme CO₂, CO, COF₂ et aura pour conséquence de consommer le carbone, donc d'accroître le rapport F/C. On observe ainsi que le fluor atomique est en concentration 10 fois plus élevée dans un plasma de CF₄-20 % O₂, la vitesse de gravure du silicium augmente d'autant (26).

L'addition d'hydrogène dans CF₄ a l'effet opposé. L'hydrogène forme avec le fluor de l'acide fluorhydrique très stable dans le plasma. Le rapport F/C décroît, la concentration des radicaux CF₃ augmente. Le silicium est alors peu ou pas gravé, du carbone se dépose. La silice est gravée grâce à l'action de CF₃. On obtient ainsi une bonne sélectivité de la gravure de SiO₂ par rapport à celle de Si. Un résultat analogue est obtenu avec un plasma de CHF₃.

La gravure ionique réactive consiste alors à soumettre simultanément le matériau à graver à l'action des espèces actives neutres et au bombardement des ions positifs CF₃⁺. Grâce à cette action simultanée, la vitesse de gravure verticale sous bombardement ionique augmente par le jeu de la dissociation de CF₃ en phase adsorbée. Des profils anisotropes peuvent ainsi être obtenus (28).

3.4. Conception des réacteurs de gravure

L'équipement des réacteurs de gravure par plasma est assez analogue à celui des réacteurs de dépôt. Les deux principaux problèmes techniques à résoudre sont : le pompage des gaz corrosifs, la conception de la chambre à plasma (29). On peut dire que, d'une manière générale, les problèmes posés par la mise au point de ces réacteurs sont nettement plus ardues que ceux rencontrés dans celle des machines de dépôt. Le marché pour les machines de gravure a été estimé à 50 millions de dollars en 1980 et il pourrait tripler en trois ans. Aussi la compétition est-elle rude entre les sociétés qui commercialisent de telles machines.

La connaissance du fonctionnement de ces machines est assez embryonnaire, car l'application a devancé la compréhension des lois de ces plasmas. Le débit gazeux est un paramètre primordial dans l'analyse de ces réacteurs. Il règle en effet la concentration

des espèces actives, la vitesse d'écoulement, donc le temps de résidence de toutes les molécules. Ces réacteurs (comme les réacteurs de dépôt) sont des réacteurs de diffusion, le temps de séjour des gaz est de 1 à 3 ordres de grandeur plus long que le temps de diffusion vers les parois (17, 30).

Avec des temps de diffusion aussi courts que 10^{-2} à 10^{-3} secondes, toute variation de concentration apparaissant en un point du réacteur se répercute sur l'ensemble du plasma. Cette propriété fait que de subtiles variations des paramètres ou des parois vont produire des gravures nettement différentes. Aussi les machines actuellement commercialisées tendent-elles à être équipées de système de surveillance automatique des variables par microprocesseur. Le réacteur est souvent limité à la capacité d'une tranche de silicium de 4 ou 5 pouces pour éliminer les effets de chargement et assurer une bonne reproductibilité. Enfin, des sas d'entrée et de sortie permettent d'éviter les remises à l'air qui risquent de polluer les parois internes de la chambre (31).

Conclusion

L'utilisation des plasmas basse pression dans la fabrication des dispositifs semiconducteurs est devenue très courante en l'espace d'une dizaine d'années. Des machines industrielles sont commercialisées pour le délaquage des résines, le dépôt de nitrure de silicium, la gravure du nitrure de silicium, du silicium polycristallin et de l'aluminium. Le dépôt par plasma de silicium amorphe a donné naissance à la fabrication de cellules photovoltaïques pour

la conversion de l'énergie solaire. La chimie de ces plasmas est donc un domaine très riche de potentialités. Elle nécessite une synthèse entre plusieurs disciplines : la physicochimie des plasmas, la chimie des rayonnements, la physicochimie des surfaces, la physique du solide. On peut en attendre d'importants développements.

Bibliographie

- (1) P. L. Spedding, *The chemical engineer*, jan.-feb. 1969, p. 17.
- (2) J. L. Vossen et W. Kern (édit.), *Thin Film Processes*, Academic Press 1978, 564 p.
- (3) L. I. Maissel et R. Glang (édit.), *Handbook of Thin Film Technology*, Mac Graw Hill, 1970.
- (4) H. Kobayashi, A. T. Bell et M. Shen, *Macromolecules*, 1974, **7**, 277.
- (5) H. Yasuda, in ref. (2), Chap. IV-2, p. 361.
- (6) B. Vuillermoz, *Thin Solid Films*, 1975, **29**, 285.
- (7) H. Carchano, *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, 3634.
- (8) H. Kobayashi, M. Shen et A. T. Bell, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1974, **A8**, 1345.
- (9) J. C. Dubois, M. Gazard et A. Zann, *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **24**, 297.
- (10) Y. Segui et Bui Ai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, **20**, 1611.
- (11) J. R. Hollahan et R. S. Rosler, in ref. (2), chap. IV-1, p. 335.
- (12) A. R. Reinberg, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1979, **9**, 341.
- (13) G. Turban et Y. Catherine, *Thin Solid Films*, 1976, **35**, 179.
- (14) J. C. Knights, *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sci.*, 1980, **9**, 211.
- (15) Y. Catherine et G. Turban, *Thin Solid Films*, 1979, **60**, 193.
- (16) D. Küppers et H. Lydtin, *Topics in current chem.* n° 89, *Plasma Chemistry 1*, Springer Verlag 1980, p. 108.
- (17) G. Turban, Thèse d'État, Nantes, 1981.
- (18) G. Turban, Y. Catherine et B. Grolleau, *Thin Solid Films*, 1980, **67**, 309.
- (19) G. Turban, Y. Catherine et B. Grolleau, *Thin Solid Films*, 1981, **77**, 287.
- (20) Y. Catherine, Thèse d'État, Nantes, 1981.
- (21) Y. Catherine, G. Turban et B. Grolleau, *Thin Solid Films*, 1981, **76**, 23.
- (22) C. M. Melliar-Smith et C. J. Mogab, in réf. 2, chap. V-2, p. 497.
- (23) M. Jawitz et E. Nellis, *IPC techn. review*, aug-sept. 1979, p. 12.
- (24) G. Smolinsky et D. L. Flamm, *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**, 4982.
- (25) J. W. Coburn et H. F. Winters, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1978, **16**, 391.
- (26) G. Turban, Y. Catherine, B. Grolleau et J. Pasquereau, C.R. Contrat D.G.R.S.T., C.C.M. 78-7-2099.
- (27) J. W. Coburn et E. Kay, *I.B.M. J. Res. Develop.*, 1979, **23**, 33.
- (28) P. Laporte et L. Peccoud, C.R. Contrat D.G.R.S.T., Composants 79-7-0773.
- (29) L. Peccoud, M. Chevalier et P. Laporte, C.R. Contrat D.G.R.S.T. C.C.M. 78-7-2098.
- (30) G. Turban, J. Pasquereau, M. Rapeaux, Y. Catherine et B. Grolleau, 3rd Symp. Plasma Processing, oct. 1981, Electrochem. Soc.
- (31) L. Lowe, *Electronics*, Feb. 24, 1981, p. 183.