

**ПЛАЗМЕННАЯ ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КАМЕР В
ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЕМКОСТНОМ РАЗРЯДЕ****В. Лисовский^{*,**,***}, Ж.-П. Бут^{*}, К. Ландри^{**}, Д. Дуэ^{**}, В. Касань^{**}****Laboratoire de Physique et Technologie des Plasmas
France****Unaxis Displays Division France SAS
France*****Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины
Украина*

Поступила в редакцию 15.11.2004

В настоящей работе исследованы характеристики процесса плазменной очистки технологической камеры, покрытой пленками нитрида кремния и аморфного кремния во фторсодержащих газах CF_4 , SF_6 и NF_3 в высокочастотном емкостном разряде. Процесс очистки камеры контролировался с помощью масс-спектрометрии, регистрации давления газа, амплитуды ВЧ напряжения, угла сдвига фазы между током и напряжением, тока проводимости, а также величины второй гармоники ВЧ тока. Анализируется возможность использования этих методов для контроля плазменной очистки и определения момента окончания процесса. Измерены скорости очистки камеры от пленок для различных условий. На основании полученных результатов сделан вывод о целесообразности использования NF_3 для процесса плазменной очистки технологических камер с кремнийсодержащими загрязнениями. Показано, что очистка камеры сложной геометрии или с неоднородным распределением осажденной пленки может иметь двухступенчатый характер.

ВВЕДЕНИЕ

Плазменное травление (использование газовых разрядов в химически активных газах для травления твердых поверхностей) является важным составным процессом в производстве изделий микроэлектроники [1 – 4]. При травлении селективно удаляется материал поверхности с помощью химических реакций и/или физического распыления. В газовом разряде относительно стабильные молекулы диссоциируют, образуя химически реактивные атомы и молекулы (радикалы), которые вступают в реакцию с обрабатываемым твердым телом. Так, в обычно используемых для травления газах ($CF_4 + O_2$, $SF_6 + O_2$, NF_3 и т.д.), которые при обычных условиях являются стабильными, не вступающими в реакцию с различными материалами, при диссоциации в газовом разряде образуются атомы фтора, а также радикалы (CF_x , SF_x , NF_x). Атомы фтора диффундируют к поверхности обрабатываемых материалов, вступают с ними в реакцию, образуя летучие продукты (SiF_4 в случае травления кремнийсодержащих подложек – Si, SiO_2 , Si_3N_4 и т.д.), которые испа-

ряются с поверхности и далее откачиваются из разрядного объема. Травление в газоразрядной плазме используется также для очистки и полировки поверхностей, обработки кромок и краев пластин, разделения пластин на кристаллы и т.д.

Плазменная очистка является разновидностью травления и также основана на комбинации химических реакций загрязненной поверхности с радикалами, образованными в разрядном объеме и на поверхности, и распыления ионной бомбардировкой. Изначально плазменная очистка была разработана для подготовки поверхностей больших вакуумных объемов, используемых ускорителями заряженных частиц и установками термоядерного синтеза [5-14]. Однако, затем плазменная очистка начала широко применяться в различных технологических процессах, – обезгаживание поверхности разрядных камер, очистка кремниевых пластин от углеродных загрязнений и оксидных пленок, удаление с электродов и стенок технологических камер загрязнений, образовавшихся при осаждении полупроводниковых и полимер-

ных материалов, очистка деталей самолетов и других устройств от смазочных материалов, обезжиривание и подготовка поверхностей перед окраской, удаление металлических загрязнений с поверхности керамических изоляторов, восстановление металлических археологических артефактов и т.д. [15 – 39].

Методам контроля процессов плазменного травления и очистки уделяется большое внимание. Это связано с тем, что процессы травления не прекращаются на границе раздела между пленками стравливаемого материала и подслоя (подложки). Если травление вовремя не остановить, происходит удаление материала подслоя или подложки, приводящее к ухудшению характеристик обрабатываемых структур. Когда слой стравливаемого материала удален, газовый разряд должен быть погашен, чтобы не допустить излишнее перетравливание подслоя. Этот момент называется моментом окончания процесса травления (плазменной очистки).

В литературе можно найти множество методов для определения момента окончания процесса. Наиболее широко используемым методом является оптическая эмиссионная спектроскопия [40 – 45]. Оптическая эмиссия, наблюдаемая при процессе плазменного травления, возникает благодаря электронным возбужденным состояниям газов, используемым при травлении, а также продуктов реакции и их фрагментов (радикалов). Многие из этих электронных возбужденных состояний при дезактивации (переходе из возбужденного в основное либо другое состояние с более низкой энергией возбуждения) излучают линии или полосы эмиссии в диапазоне от УФ до ИК (200 – 1000 нм). Для определения момента окончания процесса обычно используются линии и полосы, излучаемые продуктами реакции (Si, SiF, SiCl, CO, OH), а также газами, участвующими в травлении материалов (CF₂, F, Cl). Оптическая спектроскопия газового разряда обладает тем преимуществом, что обеспечивает информацию о процессе травления, не оказывая на него влияния. Этот же метод можно использовать для определения момента окончания процесса очистки пластин от фоторезиста в плазме кислорода, когда регистрируется

излучение образующихся летучих продуктов травления фоторезиста (CN, CO, CH, C₂) [46].

Фотометрический способ используется как для определения момента окончания процесса, так и для измерения скорости травления. Для этого регистрируется изменение коэффициента отражения стравливаемой пленки в зависимости от времени. При этом можно использовать как лазерную интерферометрию [41, 47, 48], так и эллипсометрию [49]. При травлении прозрачных диэлектрических пленок на зависимости интенсивности отраженного света от времени травления наблюдается последовательность интерференционных максимумов и минимумов. При нормальном падении луча два соседних минимума находятся на расстоянии $\lambda \leq (2n)$, где λ – длина волны монохроматического света в вакууме, n – коэффициент преломления пленки. Зная эти величины, можно следить за скоростью травления, а по изменению характера временной зависимости коэффициента отражения определить момент окончания процесса травления. Однако этот метод может быть нестабильным из-за помутнения прозрачных окон в результате их взаимодействия с химически активными частицами и загрязнения их продуктами травления.

К оптическим методам контроля процесса травления можно отнести также лазерно-индуцированную флуоресценцию, позволяющую регистрировать молекулы SiF₂, CF и CF₂ [50 – 55], использование ультрафиолетового спектра поглощения для определения концентраций CF и CF₂ [56, 57], ИК абсорбционную спектроскопию [58 – 60], позволяющую узнать тип и концентрацию молекул, присутствующих в разрядном объеме.

Масс-спектроскопия является надежным диагностическим методом для газоразрядной плазмы, не возмущающим разряд [47, 49, 61 – 66]. При определении момента окончания процесса анализируется нейтральный поток газа, выходящий из реактора плазменного травления. Для контроля процесса травления и момента его окончания для кремния и кремнийсодержащих материалов во фторсодержащих газах (CF₄, SF₆, NF₃) обычно используется пик SiF₃⁺ с $m/e = 85$ атомных единиц

массы (а.е.м.). Это соединение при травлении кремнийсодержащих пленок и фоторезиста на подложках кремния может использоваться как универсальный детектор завершения травления каждого отдельного слоя и/или начала травления следующего слоя. Различные соединения реагируют со фтором и продуктом этих реакций является SiF_4 , но каждое соединение при травлении производит SiF_4 со своей характерной скоростью для данных условий в газовом разряде.

Метод контроля импеданса [48, 67] использует изменение импеданса разряда, которое имеет место при изменении химического состава (и, как следствие, физических характеристик – плотности плазмы, температуры электронов, потенциала плазмы и т.д.) разряда в момент окончания процесса. При изменении импеданса промежутка ВЧ напряжение на электродах, ВЧ разрядный ток и угол сдвига фазы между током и напряжением также изменяются. При этом изменяется и напряжение самосмещения на ВЧ электроде, что также может быть использовано для определения момента окончания процесса. Несомненным достоинством этого метода является то, что он не возмущает разрядную плазму.

Наверное, самым простым методом определения момента окончания процесса является контроль давления газа при проведении процессов травления и очистки [48, 68]. Зажигание разряда даже в химически не активном газе приводит к частичной диссоциации молекул газа, изменению температуры газа. При фиксированных скоростях напуска и откачки газа это приводит к изменению давления, которое легко детектируется обычными измерителями давления газа (Baratron, Pirani и т.д.). При травлении в химически активных газах происходит превращение твердого материала в летучие вещества, которые дают свой вклад в изменение давления газа.

Ленгмюровские зонды также могут быть использованы для контроля процесса травления и момента окончания процесса [69 – 71]. При этом измеряется множество вольт-амперных характеристик зонда в течение процесса травления, из которых определяют плотность плазмы, температуру электронов,

потенциал плазмы. Для эффективного определения момента окончания процесса достаточно измерять, скажем, только плавающий потенциал зонда или электронный ток насыщения. При завершении травления одного слоя и перехода к другому слою с другой скоростью травления изменяется состав газовой смеси в разрядном объеме. Это приводит к тому, что изменяется функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), которая зависит от упругих и неупругих столкновений электронов с молекулами газа. В свою очередь, изменение вида ФРЭЭ приведет к изменению плотности плазмы, ВЧ и постоянному падению напряжения на приэлектродном слое, что может быть легко измерено. К недостаткам этого метода относятся следующее: 1) зонд должен находиться в разрядном объеме, тем самым возмущая плазму, 2) возможность переосаждения продуктов травления на поверхности зонда или травление самого материала зонда, что приведет к изменению зондового тока, которое не будет иметь отношения к моменту окончания процесса.

В последнее время для определения момента окончания процесса стали использовать изменение гармоник ВЧ напряжения при горении разряда [72 – 75]. Авторы этих работ показали, что при удалении фоторезиста с поверхности кремния в ВЧ разряде в кислороде некоторые гармоники (с 5 по 8) оказываются чувствительными к изменениям в разряде и могут быть использованы для определения момента окончания процесса. Теоретический анализ этого метода был выполнен авторами работы [76].

Фторсодержащие газы CF_4 , SF_6 и NF_3 , используемые в промышленности микроэлектроники, в последнее время привлекают все возрастающий интерес из-за их роли в глобальном потеплении [77]. Сильное поглощение в ИК спектре этими молекулами приводит к захвату и переизлучению тепла, что повышает среднюю глобальную температуру земной поверхности. Это явление получило название “парниковый эффект” (“greenhouse effect”). Хотя это явление также вызывается естественным путем, благодаря присутствующим в атмосфере газам (CO_2 , CH_4 , N_2O и др.), концентрация которых тоже возрастает в

результате деятельности людей, фторсодержащие газы при нынешней скорости накопления в атмосфере могут вызвать дополнительный нагрев земной поверхности на 3°C до конца этого века.

Фторсодержащие газы широко используются в ряде плазменных процессов, например, при травлении тонких пленок SiO_2 , Si_3N_4 , поликремния, вольфрама и т.д. Однако наибольшее количество этих газов (60–95 %) используется для очистки технологических камер, удаления загрязнений с электродов и стенок камер, появившихся в процессе осаждения пленок (так называемого PECVD, plasma-enhanced chemical vapor deposition). В PECVD процессе диэлектрические или тонкие металлические пленки осаждаются как на подложках, так и на всех внутренних поверхностях технологических камер. Эти загрязнения в конце каждого процесса осаждения должны быть удалены, т.к. их накопление может привести как к дополнительному загрязнению подложек и увеличению брака, так и изменению условий осаждения пленок и нежелательному изменению их характеристик. Используемая изначально механическая очистка камер затем была замещена плазменной очисткой, гораздо более быстрой и поэтому позволяющей увеличить производительность установки. В течение процесса плазменной очистки фторсодержащие молекулы диссоциируют в плазме, образовавшиеся атомы фтора реагируют с поверхностными загрязнениями, затем летучие продукты реакции и остаток недиссоциированного газа откачиваются из камеры и выпускаются в атмосферу. Обычно степень диссоциации фторсодержащих газов в ВЧ разряде находится в диапазоне 15–70 % и зависит от разрядных условий и сорта используемого газа.

На рис. 1а приведены характерные времена жизни молекул газа в атмосфере Земли [77]. Если молекула CO_2 существует примерно 150 лет, то для CF_4 пока не найдены естественные механизмы разложения в атмосфере, и время жизни такой молекулы достигает 50 тысяч лет. Молекулы NF_3 и SF_6 существуют примерно 740 лет и 3200 лет, соответственно. Такое долгое время жизни приводит к постепенному их накоплению в атмосфере и

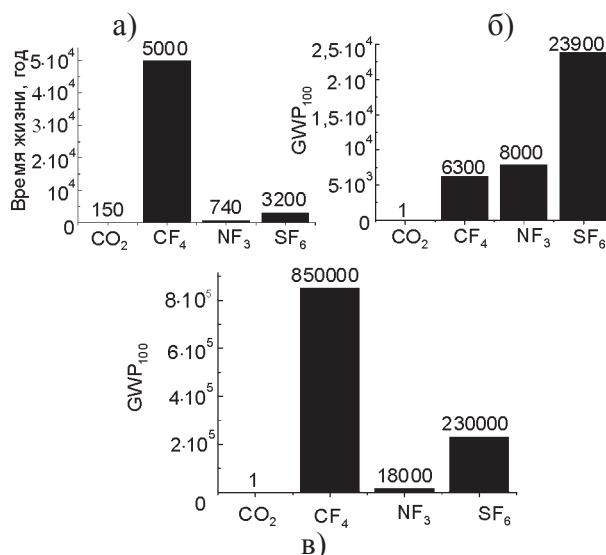


Рис.1. Время жизни в атмосфере (а), коэффициенты глобального потепления GWP_{100} (б) и GWP_{inf} (в) для CO_2 , CF_4 , NF_3 и SF_6 .

все возрастающему влиянию на температуру земной поверхности.

Коэффициент глобального потепления (GWP , the global warming potential) сравнивает способность различных газов увеличивать среднюю глобальную температуру земной поверхности в течение данного промежутка времени. Обычно “реперным” является углекислый газ, а промежуток времени принимается равным 100 годам. GWP_{100} для разных газов показан на рис. 1б, из которого следует, что наиболее опасным газом для экологии является SF_6 (GWP_{100} для него в 3 раза больше, чем для NF_3 , и в 3,8 раза больше, чем для CF_4). Однако 100-летний промежуток способен адекватно описывать только роль естественных газов (CO_2 , CH_4 , N_2O), время жизни которых в атмосфере меньше или сравнимо со 100 годами. Время жизни фторсодержащих газов значительно больше, чем 100 лет, что побудило авторов [77] ввести дополнительную величину, описывающую способность газов увеличивать среднюю глобальную температуру земной поверхности в течение бесконечного промежутка времени GWP_{inf} . Оказалось, что при таком рассмотрении наибольший вклад в разогрев земной поверхности дает CF_4 (из-за очень большого времени жизни в атмосфере), при этом GWP_{inf} для CF_4 в 47 и в 3,7 раз выше, чем для NF_3 и SF_6 , соответственно (рис. 1в).

Можно сделать вывод, что наименее вредным для экологии фторсодержащим газом является NF_3 . Но его дороговизна (он дороже, чем CF_4 и SF_6 , в 3 – 4 и 5 – 7 раз, соответственно) тормозит широкое его использование в процессах плазменной очистки.

Целью настоящей работы является исследование характеристик процесса плазменной очистки технологической камеры, покрытой пленками нитрида кремния (Si_3N_4) и аморфного кремния ($\alpha\text{-Si:H}$) во фторсодержащих газах (CF_4 , SF_6 и NF_3) в высокочастотном емкостном разряде для частот 13,56 МГц и 27,12 МГц. Процесс очистки камеры контролировался с помощью масс-спектрометрии, регистрации давления газа, амплитуды ВЧ напряжения, угла сдвига фазы между током и напряжением, тока проводимости, активной мощности, а также величины второй гармоники ВЧ тока. Анализируется возможность использования этих методов для определения момента окончания процесса. Измерены скорости очистки камеры от пленок для различных условий. Показано, что очистка камеры сложной геометрии может иметь двухступенчатый характер.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В нашей исследовательской установке емкостный ВЧ разряд зажигался при частотах ВЧ поля $f = 13,56$ МГц и $f = 27,12$ МГц. Эксперименты проводились с CF_4 , SF_6 и NF_3 в диапазоне давлений газа $p \approx 0,1 - 0,5$ Торр при расстоянии между электродами $d = 25$ мм. Плоские круглые электроды из алюминия имели диаметр 143 мм. ВЧ напряжение с амплитудой $U_{rf} < 1300$ В от генератора через согласующее устройство прикладывалось к потенциальному электроду, а второй электрод был заземлен. Электроды находились внутри кварцевой трубки с внутренним диаметром 145 мм. Исследуемый газ напускался во внутреннюю камеру через маленькие отверстия в одном электроде и затем откачивался через зазор между вторым электродом и стенкой кварцевой трубки. Эта газоразрядная камера была полностью окружена заземленной сеткой и помещена внутрь большей заземленной камеры диаметром 315 мм, а ее высота была равна 231 мм (так называемая система “Plasma Box” [21], см.

рис. 2). Заземленная сетка, кварцевая трубка вокруг электродов и более низкое давление газа (на 1 – 2 порядка величины) в большой камере препятствовали зажиганию в ней самостоятельного ВЧ разряда. Внешняя камера имела достаточно большое окно из кварцевого стекла, что позволяло наблюдать за поведением разряда в процессе очистки внутренней камеры.

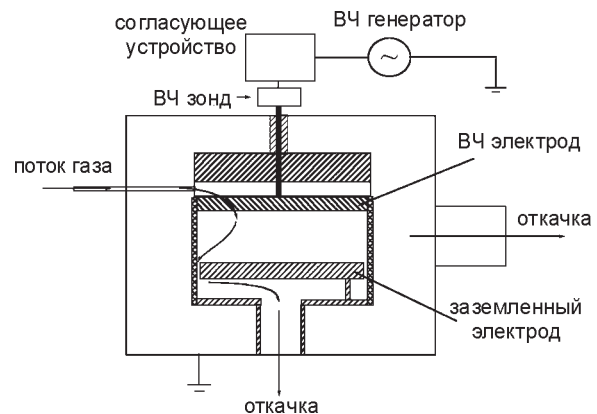


Рис.2. Структура экспериментальной камеры.

Эффективное ВЧ напряжение U_{rms} измерялось с помощью ВЧ зонда (RF probe Z’SCAN, Advanced Energy). Этот ВЧ зонд находился на минимальном возможном расстоянии от ВЧ электрода. Мы использовали ВЧ генератор RF5S (RF Power Products Inc.) и согласующее устройство PFM (Huttinger Elektronik GmbH) L-типа. Z’SCAN позволял измерить не только эффективные значения ВЧ напряжения, ВЧ тока, угла сдвига фазы ϕ между током и напряжением и активной мощности для основной частоты, но и величины ВЧ тока и напряжения для гармоник. В нашем эксперименте мы ограничились параметрами для основной частоты и величиной второй гармоники ВЧ тока.

Давление газа измерялось с помощью Baratron 10 и Baratron 1000 (MKS Instruments). Напуск газа устанавливался в диапазоне 5 – 35 $\text{см}^3/\text{мин}$ (sccm) и фиксировался с помощью контроллера потока (mass flow controller). Контроллер давления (adaptive pressure controller) поддерживал постоянную величину давления газа (в тех случаях, когда она поддерживалась фиксированной в процессе измерений). В ряде экспериментов контроллер давления переключался в режим постоянной скорости откачки, что позволяло нам регист-

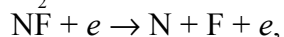
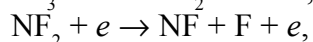
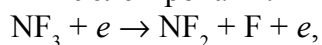
рировать временную зависимость давления газа в течение процесса очистки камеры.

Квадрупольный масс-спектрометр QMS 421 (Balzers) проводил анализ состава нейтрального газа, выходящего из разрядной камеры. Анализируемый газ поступал из системы откачки камеры внутрь масс-спектрометра через узкий капилляр, что позволяло нам проводить анализ газа вплоть до давлений порядка 1 Торр.

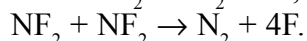
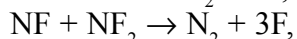
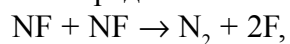
Перед проведением экспериментов по плазменной очистке на нижний (заземленный) электрод укладывался небольшой образец из боросиликатного стекла, напускалась смесь газов из силана, аммиака, водорода и азота (состав смеси выбирался необходимым для процесса осаждения пленки с нужными характеристиками), затем после осаждения пленки камера открывалась, образец извлекался для измерения толщины осажденной пленки. После этого мы снова откачивали камеру, напускали фторсодержащий газ до нужного давления и затем в ВЧ разряде проводили очистку камеры от осевшей пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

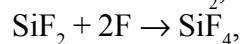
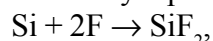
В газоразрядной плазме свободные электроны, набрав высокую энергию от высокочастотного поля, сталкиваются с молекулами газа и не только возбуждают и ионизируют эти молекулы, но и могут приводить к их диссоциации. Например, в NF_3 молекулы газа, благодаря относительно низкой энергии связи (примерно 2,5 эВ), легко диссоциируют при столкновениях с электронами:



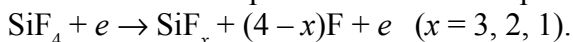
при этом могут протекать реакции и между образовавшимися радикалами:



В результате всех этих реакций образуется большое количество атомов фтора, которые, достигнув поверхности кремнийсодержащего материала (подложки, пленки и т.п.), вступают с ним в химическую реакцию:



при этом образуются летучие молекулы SiF_4 , которые испаряются с обрабатываемой плазмой поверхности. В результате твердый материал подложки (пленки) удаляется, происходит процесс травления (либо плазменной очистки стенок и электродов разрядной камеры от кремнийсодержащих загрязнений). В свою очередь, в газоразрядной плазме молекулы SiF_4 также могут диссоциировать, сталкиваясь с электронами высокой энергии:



В результате из разрядной камеры выходит смесь газов сложного состава (см. рис. 3а), содержащая молекулы NF_3 , NF_2 , NF , N , F , N_2 , F_2 , а также продукты травления кремния SiF_4 , SiF_3 , SiF_2 , SiF . Из рисунка видно, что наиболее интенсивными пиками являются N_2^+ и SiF_3^+ . Интенсивность пика SiF_3^+ зависит не только от концентрации молекул SiF_3 в разрядном объеме. Наибольшее количество ионов SiF_3^+ образуется непосредственно в самом масс-спектрометре при ионизации молекул SiF_4 . Временная зависимость интенсивности пика SiF_3^+ (85 а.е.м.) фактически описывает поведение концентрации летучих продуктов реакции SiF_4 , что очень удобно для контроля процесса травления (очистки). Поэтому именно этот пик используется в масс-спектрометрическом методе для определения момента окончания процесса травления или плазменной очистки. Когда стенки и электроды технологической камеры полностью очистились, интенсивность пиков SiF_4^+ , SiF_3^+ , SiF_2^+ и SiF^+ быстро уменьшается, и после полного выноса этих продуктов реакции потоком газа из камеры мы наблюдаем только пики NF_3^+ , NF_2^+ (обычно это наиболее интенсивный пик, $m/e = 52$ а.е.м.), NF^+ , N^+ , F^+ , N_2^+ (см. рис. 3б). Также масс-спектрометр регистрирует некоторое количество O_2 , N_2O , H_2 , H и OH , интенсивность которых не зависит от разрядных условий и поэтому явно определяется остаточным вакуумом в самом масс-спектрометре. Концентрация атомарного и молекулярного фтора F и F_2 , измеряемая нашим масс-спектрометром, также вряд ли соответствует реальной концентрации фтора в разряде. Газ, выходящий из разрядной камеры, откачивается через узкую щель между заземленным электродом и стенкой кварцевой трубки, а затем часть газа через узкий капи-

лляр поступает в масс-спектрометр для анализа. Химически активный фтор успевает вступить в реакцию с поверхностью электрода, стенкой кварцевой трубки и стенками капилляра, и в результате часто масс-спектрометр может показывать только пики фтора F^+ и F_2^+ , образовавшегося в самом масс-спектрометре при ионизации молекул NF_3 , NF_2 , NF . Поэтому на рис. 3б совершенно отсутствует пик F_2^+ (38 а.е.м.). Часть молекул и атомов фтора также может находиться в разрядном объеме, не уходя из камеры, благодаря прилипшим к ним электронам. Образовавшиеся в результате такого прилипания отрицательные ионы F^- и F_2^- в высокочастотном емкостном разряде удерживаются в потенциальной яме и не имеют возможности уйти из квазинейтральной плазмы и достичь электродов.

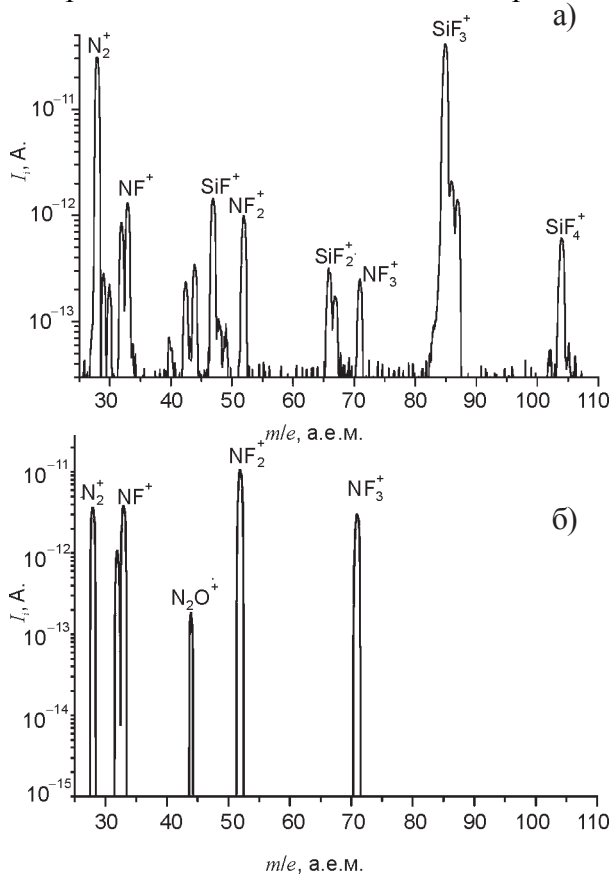


Рис.3. Масс-спектры для процесса очистки (а) и чистых электродов (б). NF_3 , $f = 13,56$ МГц, $p = 0,375$ Торр, $P_{dлв} = 75$ Вт.

Масс-спектр других фторсодержащих газов также содержит множество пиков. На рис. 4 представлен масс-спектр SF_6 , измеренный для чистой разрядной камеры. Какие-либо пики, соответствующие кремнийсодержащим молекулам, здесь отсутствуют (реально при

высокой активной ВЧ мощности, вкладываемой в разряд, мы наблюдаем пик SiF_3^+ даже для чистых электродов, так как происходит травление кварцевого стекла, которое содержит кремний; однако при условиях, соответствующих рис. 4, ВЧ разряд горел в слабotoчном режиме, пик SiF_3^+ не наблюдался). На рис. 4 мы видим пики SF_5^+ (самый интенсивный, $m/e = 127$ а.е.м.), SF_4^+ , SF_3^+ , SF_2^+ и SF^+ , интенсивность которых зависит от разрядных условий (давления газа, вкладываемой в разряд мощности, частоты ВЧ генератора). Интенсивность пика SF_5^+ соответствует концентрации молекул SF_6 , так как эти молекулы в масс-спектрометре ионизируются с диссоциацией, образуя SF_5^+ и атом фтора. Поэтому мы будем использовать этот пик с $m/e = 127$ а.е.м. для контроля процесса очистки разрядной камеры, наряду с пиком SiF_3^+ , $m/e = 85$ а.е.м. В случае CF_4 наиболее интенсивным пиком является CF_3^+ ($m/e = 69$ а.е.м.), интенсивность которого соответствует концентрации молекул CF_4 в разрядном объеме.

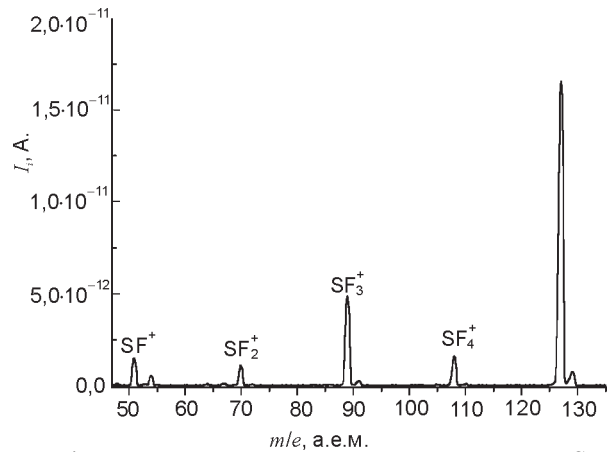


Рис.4. Масс-спектр для чистых электродов: SF_6 , $f = 13,56$ МГц, $p = 0,375$ Торр, $P_{dлв} = 7,5$ Вт.

На рис. 5 представлены временные зависимости пиков SF_x^+ ($x = 5 \div 1$) и SiF_3^+ для процесса очистки камеры, покрытой пленкой аморфного кремния а-Si:H, в ВЧ разряде в SF_6 . Отсчет на рис. 5 был начат еще до включения ВЧ напряжения, поэтому мы можем оценить величину ионного тока, измеряемую масс-спектрометром, при отсутствии разряда в камере. После включения ВЧ напряжения интенсивность пика SF_5^+ резко уменьшилась (примерно на 30%), уменьшились также токи, соответствующие пикам SF_4^+ , SF_3^+ и SF^+ , а интенсивность пика SF_2^+ немного возросла.

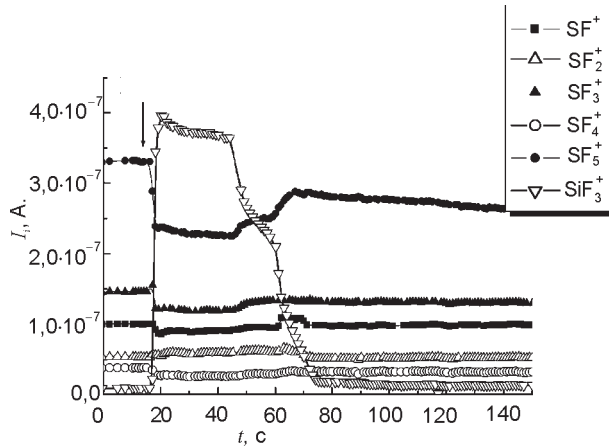


Рис.5. Зависимость ионных токов для SF_5^+ , SF_4^+ , SF_3^+ , SF_2^+ , SF^+ , SiF_3^+ для плазменной очистки от пленки аморфного кремния толщиной 230 нм в SF_6 ; $p = 0,175$ Торр, $P_{dly} = 50$ Вт; $f = 27,12$ МГц; $Q = 35$ см³/мин.

В то же время зажигание ВЧ разряда привело к появлению мощного пика SiF_3^+ , временная зависимость которого позволяет нам получить информацию о протекании процесса плазменной очистки.

Для удобства мы рассмотрим только интенсивности двух, наиболее важных пиков SF_5^+ и SiF_3^+ , при этом мы нормируем их так, чтобы максимальный уровень интенсивности пиков был равен единице. Такие нормированные зависимости показаны на рис. 6, где представлена также временная зависимость давления газа $p(t)$ в разрядной камере в течение процесса плазменной очистки.

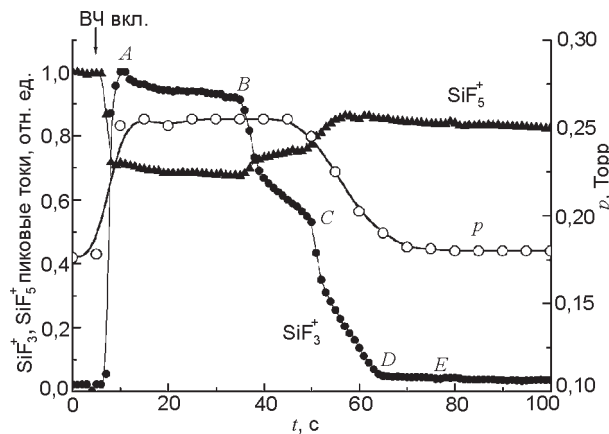


Рис.6. Зависимость нормированных интенсивностей пиков SF_5^+ и SiF_3^+ при плазменной очистке от пленки аморфного кремния толщиной 230 нм в SF_6 , $p = 0,175$ Торр; $P_{dly} = 50$ Вт; $f = 27,12$ МГц; $Q = 35$ см³/мин, а также давления газа в камере от времени.

Из рис. 6 видно, что после включения ВЧ разряда интенсивность пика SiF_3^+ сначала

резко увеличилась, затем медленно уменьшалась, потом следуют два участка с резким снижением интенсивности пика SiF_3^+ с изломом на месте их соединения. В свою очередь, пик SF_5^+ также имеет два участка роста интенсивности с изломом. Давление газа в камере после зажигания разряда сначала резко увеличилось, затем, оставалось практически постоянным, в течение примерно 40 сек, а затем плавно, без изломов, уменьшилось до некоторой постоянной величины. Такое поведение давления газа указывает на то, что временная зависимость давления является не очень чувствительной к “тонким” процессам в разрядной камере, но все же позволяет определить момент окончания процесса плазменной очистки.

Можно предположить, что на участке AB медленное уменьшение интенсивности пика SiF_3^+ соответствует удалению основной массы аморфного кремния с электродов и стенок камеры. На стенках камеры толщина осевшей пленки была максимальна там, где со стенкой контактировала квазинейтральная плазма, и минимальна вблизи поверхности электродов (там, где в процессе осаждения пленки находились приэлектродные слои). В процессе плазменной очистки тонкие слои пленки были удалены в первую очередь, затем с течением времени ширина очищенной от пленки зоны на кварцевом стекле увеличивалась, поэтому количество удаляемого аморфного кремния постепенно уменьшалось, что и привело к медленному снижению интенсивности пика SiF_3^+ на участке AB . После достижения точки B наблюдается резкое снижение интенсивности пика SiF_3^+ вплоть до точки C , при этом давление газа в камере оставалось неизменным. После прохождения точки C наблюдается второй участок CD с резким уменьшением интенсивности пика SiF_3^+ , сопровождающимся уменьшением давления газа в камере. Точку E можно считать моментом окончания процесса плазменной очистки, т.к. давление газа стабилизировалось, а интенсивность пика SiF_3^+ была очень мала, медленно уменьшаясь со временем (при этом наличие или отсутствие разряда в камере не влияло на ее величину, поэтому мы просто

наблюдаем медленное удаление оставшихся молекул SiF_4 из самого масс-спектрометра).

Наличие двух участков *BC* и *CD*, по-видимому, можно объяснить неоднородным распределением пленки аморфного кремния по поверхности камеры. На кварцевом стекле и на плоской поверхности обычно оседала пленка разной толщины. Точку *C* на рисунке можно рассматривать как момент удаления пленки с плоской поверхности электродов, а затем на участке *CD* мы наблюдаем удаление остатков пленки с поверхности кварцевой трубки (т.к. здесь пленка была более толстой). Возможно, что некоторый вклад в наличие участка *CD* оказало наличие пленки аморфного кремния на заземленном электроде и стенке трубки в области зазора между ними, через который производилась откачка газа из камеры. Удаление пленки из области этого зазора могло проходить медленнее из-за того, что эти поверхности не контактировали с плазмой, ионная бомбардировка не могла ускорить процесс очистки от пленки.

Подобные зависимости интенсивности пика SiF_3^+ от времени мы видим и на рис. 7, 8 и 9 для процесса плазменной очистки камеры от пленок нитрида кремния Si_3N_4 в SF_6 , NF_3 и CF_4 , соответственно. Во всех случаях процесс очистки камеры проходил в два этапа, а именно *ABC* и *CD*, что указывает на удаление пленки из двух областей разрядной камеры с разным временем очистки. Временная зависимость давления газа и здесь оказалась

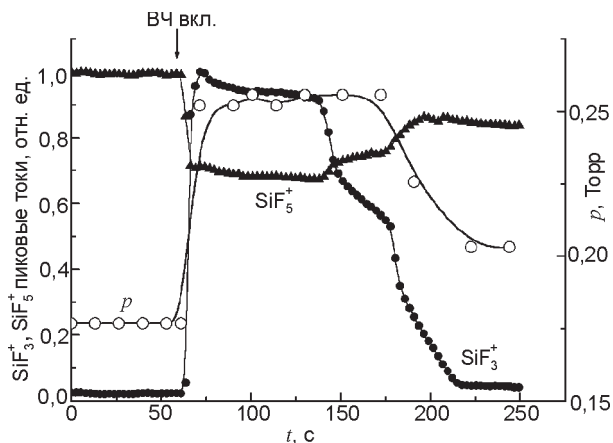


Рис. 7. Зависимость нормированных интенсивностей пиков SF_5^+ и SiF_3^+ при плазменной очистке от пленки нитрида кремния толщиной 600 нм в SF_6 , $p = 0,175$ Торр; $P_{div} = 50$ Вт; $f = 27612$ МГц, $Q = 28$ см³/мин, а также давления газа в камере от времени.

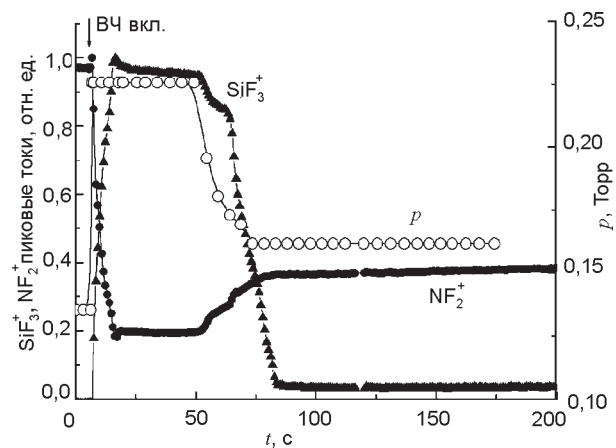


Рис. 8. Зависимость нормированных интенсивностей пиков NF_2^+ и SiF_3^+ при плазменной очистке от пленки нитрида кремния толщиной 400 нм в NF_3 , $p = 0,135$ Торр; $P_{div} = 50$ Вт; $f = 27,12$ МГц; $Q = 21$ см³/мин, а также давления газа в камере от времени.

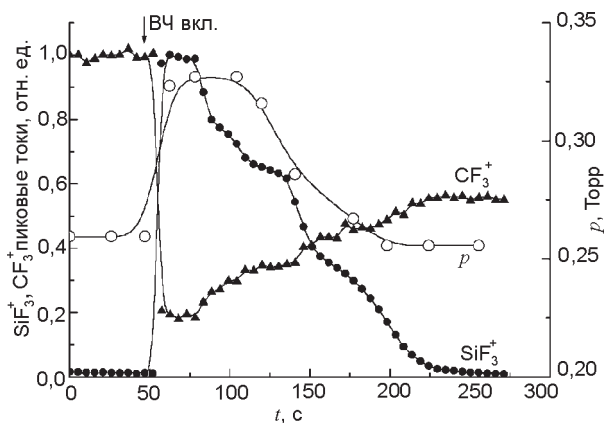


Рис. 9. Зависимость нормированных интенсивностей пиков CF_3^+ и SiF_3^+ при плазменной очистке от пленки нитрида кремния толщиной 600 нм в CF_4 , $p = 0,26$ Торр; $P_{div} = 50$ Вт; $f = 27,12$ МГц; $Q = 35$ см³/мин, а также давления газа в камере от времени.

менее чувствительна к этим переходам, зато давление газа всегда стабилизировалось после окончания процесса плазменной очистки камеры.

На рис. 10 представлены временные зависимости интенсивности пика SiF_3^+ , полученные для плазменной очистки камеры от пленки аморфного кремния при разных напусках Q (потоках) SF_6 . Из этого рисунка следует, что во всех случаях плазменная очистка проходила в 2 этапа. Время очистки уменьшалось с ростом напуска газа в диапазоне $Q < 20$ см³/мин и оставалось практически неизменным при более высоком потоке газа.

На рис. 11 показаны зависимости скорости очистки камеры от потока газа, измеренные для обеих исследованных нами пленок и трех

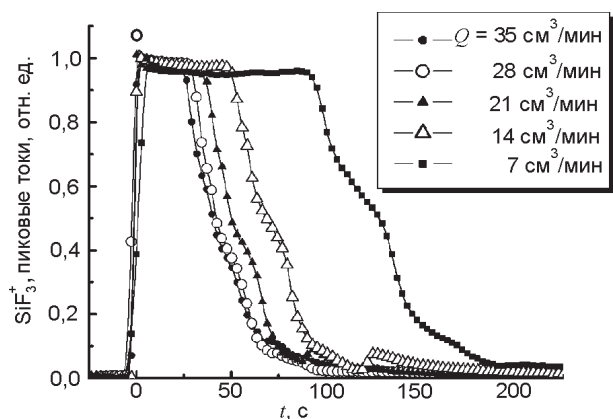


Рис.10. Зависимость нормированной интенсивности пика SiF_3^+ при плазменной очистке от пленки аморфного кремния толщиной 230 нм в SF_6 , $p = 0.175$ Торр; $P_{div} = 50$ Вт; $f = 27,12$ МГц; от времени при величине напуска газа $Q = 7$ см³/мин, 14 см³/мин, 21 см³/мин, 28 см³/мин и 35 см³/мин.

сортов газа. Из рисунка видно, что при потоке NF_3 $Q < 20$ см³/мин скорость очистки увеличивалась с ростом напуска газа почти линейно, однако при более высоком напуске газа изменялась слабо. Подобные (но не столь ярко выраженные) зависимости для скорости очистки мы видим и для SF_6 и CF_4 . По-видимому, при небольшом напуске газа число диссоциировавших в разряде молекул не обеспечивало достаточного количества атомов фтора, что замедляло скорость очистки камеры от пленок. Скорость очистки камеры от пленки нитрида кремния в NF_3 оказалась на 30 – 40 % выше, чем в SF_6 и CF_4 , в то время как аморфный кремний быстрее всего удалялся в CF_4 .

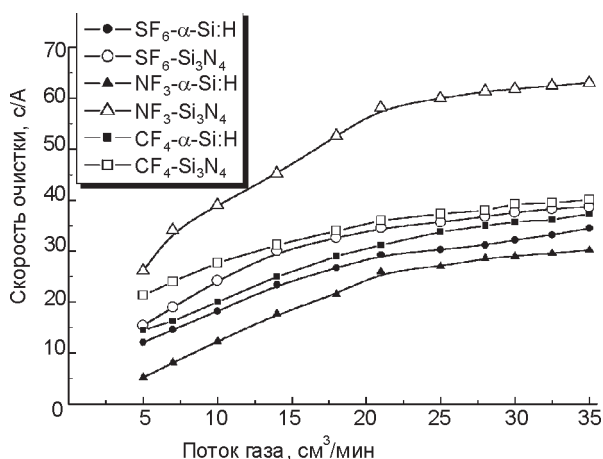


Рис.11. Зависимость скорости очистки пленок аморфного кремния и нитрида кремния в SF_6 , NF_3 и CF_4 от величины напуска газа.

Теперь рассмотрим такую величину, как степень диссоциации молекул газа в процес-

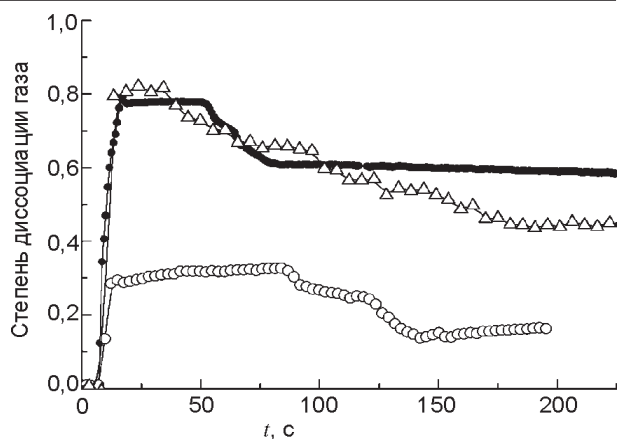


Рис.12. Временные зависимости степени диссоциации газов SF_6 , NF_3 и CF_4 при плазменной очистке от пленки нитрида кремния при давлении $p = 0,175$ Торр, $P_{div} = 50$ Вт; $f = 27,12$ МГц; $Q = 28$ см³/мин.

се (и после окончания) плазменной очистки. Из рис. 12 следует, что хуже всего диссоциировали молекулы SF_6 : в процессе плазменной очистки степень диссоциации достигала примерно 30%, а после завершения очистки диссоциировало только 15 – 20 % молекул газа. Остальные молекулы, не использованные в процессе очистки, были откачаны из камеры и выпущены в атмосферу. Степень диссоциации молекул CF_4 в начале процесса очистки достигала 80 – 82%, но затем медленно уменьшилась до 40 – 50 %. В NF_3 в течении процесса очистки диссоциировало около 80% молекул, а затем, после завершения очистки степень диссоциации была примерно равна 60%. В ряде случаев нам удавалось получить разряд в NF_3 с практически полностью диссоциировавшими молекулами, степень диссоциации даже после завершения очистки достигала 95 – 100 %. К тому же время от включения ВЧ генератора до момента окончания процесса очистки в NF_3 было примерно равно 90 – 100 секунд, в SF_6 – около 150 – 160 секунд, а в CF_4 – 200 – 210 секунд. Т.е. общий расход газа на весь процесс плазменной очистки был минимальным для NF_3 , а максимальным – для CF_4 . Теперь вспомним, что коэффициент глобального потепления GWP_{inf} для CF_4 в 47 раз выше, чем для NF_3 . В то же время GWP_{inf} для SF_6 в 12,7 раз выше, чем для NF_3 . Из этого можно сделать вывод, что NF_3 , несмотря на более высокую стоимость, является незаменимым газом для очистки технологических камер от пленок кремнийсодержащих материалов.

Другим преимуществом NF_3 является то, что он не осаждает пленки углерода, серы или полимера при горении разряда. Обычно SF_6 и CF_4 при травлении или плазменной очистке не используются в чистом виде, к ним добавляют 10 – 20% кислорода, чтобы предотвратить осаждение полимерных загрязнений на обрабатываемую поверхность. К тому же в чистом NF_3 диссоциированные молекулы не рекомбинируют обратно в NF_3 , в атмосферу из газоразрядной камеры удаляются преимущественно азот и фтор, не вызывающие парниковый эффект [28].

Теперь рассмотрим случай, когда разрядная камера имеет сложную геометрию, благодаря чему значительное количество кремнийсодержащей пленки может оседать вне плоской поверхности электродов или стенки кварцевой трубки. Для этого мы в заземленном электроде (представляющем собой алюминиевый диск толщиной 1 см) сделали 140 цилиндрических углублений диаметром 3,3 мм и глубиной 6 мм, равномерно распределенных по поверхности электрода. Затем мы провели процесс осаждения нитрида кремния, причем пленка осела не только на плоских электродах и стенке трубки, но и на боковых стенках и плоском дне углублений. Мы не оценивали толщину пленки, осевшей на стенках углублений, однако она явно была больше, чем на поверхности электродов. Дело в том, что в каждом из углублений в процессе осаждения пленки горел разряд полого катода, светящийся несколько более ярко, чем разряд вблизи соседних с ним плоских частей электрода. Более яркое свечение указывает на наличие более плотной и горячей плазмы, а, следовательно, на более высокую скорость осаждения пленки.

Затем мы провели процесс очистки камеры, используя все имевшиеся в нашем распоряжении методы диагностики процесса плазменной очистки: масс-спектрометрический, измерение давления газа p , эффективного ВЧ напряжения U_{rms} , ВЧ тока (как амплитуды I_{rms} , так и активного $I_{rf} \cos(\varphi)$), угла сдвига фазы между током и напряжением φ , амплитуды второй гармоники разрядного тока I_{rms2} . Все полученные в этом эксперименте результаты приведены на рис. 13. Мы зажгли ВЧ разряд в NF_3 при давлении газа 0,375 Торр и частоте

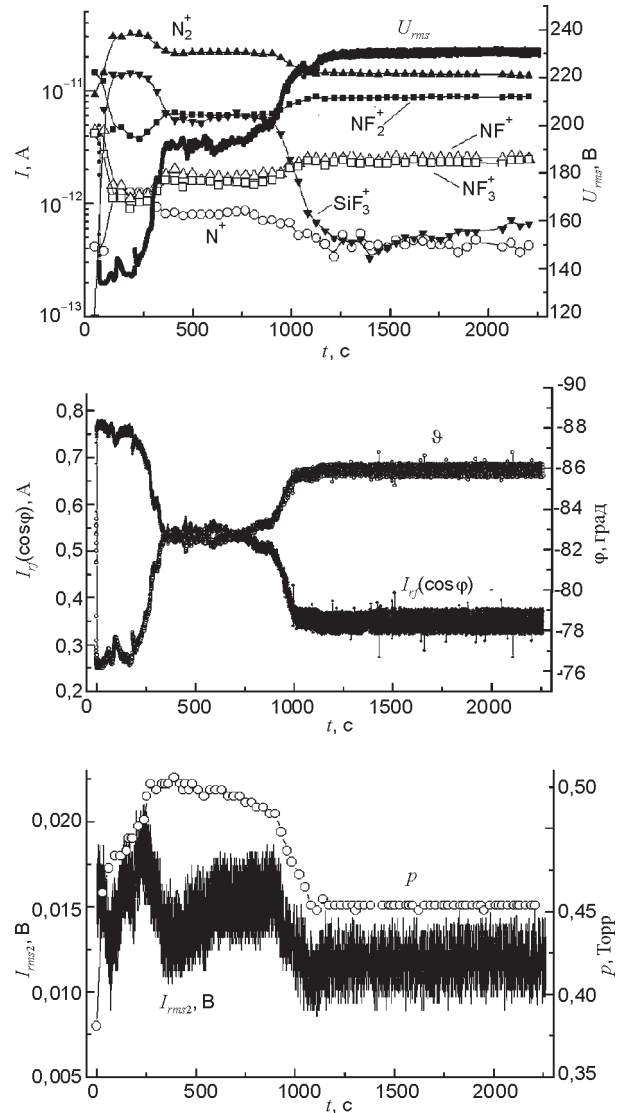


Рис. 13. Зависимость интенсивности пиков N^+ , N_2^+ , NF^+ , NF_2^+ , NF_3^+ и SiF_3^+ , а также ВЧ напряжения U_{rms} , угла сдвига фазы φ , активного ВЧ тока $I_{rf} \cos(\varphi)$, амплитуды второй гармоники разрядного тока I_{rms2} и давления газа p от времени при плазменной очистке от пленки нитрида кремния в NF_3 , $p = 0,375$ Торр; $P_{div} = 50$ Вт; $f = 13,56$ МГц. Заземленный электрод имеет 140 углублений, покрытых пленкой.

ВЧ генератора 13,56 МГц. Начало отсчета было с момента включения ВЧ генератора. Сразу после зажигания ВЧ напряжение скачком уменьшилось от 200 В до 140 В. Разряд при этих условиях горел сначала в нормальном режиме, не заполняя все поперечное сечение разрядной камеры, и постепенно очищал находящиеся в контакте с ним поверхности электродов и часть стенки разрядной трубки. После практически полной очистки этой области разряд рывком смещался на новый участок, покрытый пленкой. Такие рывки были зарегистрированы при измере-

нии ВЧ напряжения, активного ВЧ тока $I_{rf} \cos(\varphi)$, угла сдвига фазы φ , а также амплитуды второй гармоники разрядного тока I_{rms2} . Так, передвинувшись несколько раз с очищенного на загрязненный участок, разряд постепенно удалил пленку с плоской поверхности электродов и со стенок кварцевой трубки. Перед завершением этого процесса, значительно выросли ВЧ напряжение, активный ВЧ ток $I_{rf} \cos(\varphi)$ и угол сдвига фазы φ . Затем параметры разряда, перешедшего в аномальный режим и заполнившего всю поверхность электродов, практически стабилизировались на некоторое время, в течении которого атомы и молекулы фтора продолжали удалять остатки пленки, осевшей на стенках отверстий в заземленном электроде. Когда процесс очистки стенок отверстий подходил к концу, снова увеличились ВЧ напряжение, активный ВЧ ток $I_{rf} \cos(\varphi)$ и угол сдвига фазы φ . Амплитуда второй гармоники разрядного тока I_{rms2} в течение процесса очистки вела себя несколько иначе, чем U_{rms} , $I_{rf} \cos(\varphi)$ и φ . В течении промежутка времени, пока разряд очищал выбранный им участок камеры, I_{rms2} возрастала; однако при завершении процесса очистки участка I_{rms2} уменьшалась. На рис. 13 мы видим два участка со значительным уменьшением I_{rms2} , а именно когда сначала разряд закончил очищать плоскую поверхность электродов и стенки кварцевой трубки (первый этап очистки) и когда остатки пленки были удалены со стенок углублений в электроде (второй этап очистки). Следовательно, процесс очистки камеры со сложной геометрией и неравномерным распределением осевшей пленки проходит в два этапа, что нужно иметь в виду при очистке больших технологических камер. После полной очистки камеры от пленки нитрида кремния все измеряемые параметры стабилизировались, за исключением интенсивности пика SiF_3^+ , которая после достижения минимума снова начала медленно увеличиваться. Это было связано, по-видимому, с разогревом камеры и усилившимся травлением стенок кварцевой трубки.

Теперь подведем итоги о применимости различных методов контроля процесса плазменной очистки. Наиболее надежными и оперативными являются электрические ме-

тоды, а именно измерение эффективного ВЧ напряжения U_{rms} , ВЧ тока (амплитуды I_{rms} и активного $I_{rf} \cos(\varphi)$), угла сдвига фазы между током и напряжением φ , амплитуды второй гармоники разрядного тока I_{rms2} . Эти методы чутко реагируют на все изменения, происходящие в разряде – смещение разряда с одного места на другое, окончание процесса очистки даже одного какого-то участка камеры, и тем более надежно регистрируют момент окончания процесса очистки технологической камеры. Масс-спектрометрический метод, использующий интенсивность пика SiF_3^+ , тоже может быть успешно использован для контроля процесса очистки. При этом, как видно из рис. 13, наличие в камере кварцевого стекла может привести к погрешности измерения момента очистки камеры, так как интенсивность пика SiF_3^+ после окончания очистки снова начала медленно увеличиваться. Изменение временного поведения давления газа p оказалось не чувствительным к перемещениям разряда по камере, но величина давления газа стабилизировалась только после полной очистки камеры от пленки. Поэтому этот метод может быть признан как самый простой и надежный для регистрации момента окончания плазменной очистки камеры от загрязнений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами проведены процессы плазменной очистки технологической камеры, покрытой пленками нитрида кремния и аморфного кремния во фторсодержащих газах CF_4 , SF_6 и NF_3 в высокочастотном емкостном разряде. Процесс очистки камеры контролировался с помощью квадрупольного масс-спектрометра, измерения давления газа, амплитуды ВЧ напряжения, угла сдвига фазы между током и напряжением, тока проводимости, а также величины второй гармоники ВЧ тока. Анализируется возможность использования этих методов для определения момента окончания процесса. Измерены скорости очистки камеры от пленок для различных условий. Сделан вывод о целесообразности использования NF_3 (как наименее опасного газа для окружающей среды) для процесса плазменной очистки технологических камер с крем-

нийсодержащими загрязнениями. Показано, что очистка камеры сложной геометрии или с неоднородным распределением осажденной пленки может иметь двухступенчатый характер.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны компании Юнаксис (UNAXIS France – Displays division, Palaiseau, France) за финансовую поддержку исследований и за предоставленное оборудование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moreau W.M. Semiconductor Lithography. Principles, Practices, and Material. – Plenum Press: New York and London, 1988. – 1240 p.
2. Winters H.F. and Coburn J.W. Surface science aspects of etching reactions// Surface Science Reorts. – 1992. – Vol. 65, № 4-6. – P. 161-270.
3. Aydil E.S. Plasma Etching, in Encyclopedia of Applied Physics //VCH Publishers. – 1996. – Vol. 14. – P. 171-197.
4. Shul R.J., Pearton S.J. (Eds.). Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques. Springer: Berlin, 2000. – 654 p.
5. Govier R.P., McCracken G.M. Gas discharge cleaning of vacuum surfaces// J. Vac. Sci. Technol. – 1970. – Vol. 7, № 5. – P. 552-556.
6. Jones A.W., Jones E., Williams E.M. Investigation by techniques of electron stimulated desorption of the merits of glow discharge cleaning of the surfaces of vacuum chambers at the CERN intersecting storage rings// Vacuum. – 1973. – Vol. 23, № 7. – P. 227-230.
7. Calder R.S. Ion induced gas desorption problems in the ISR// Vacuum. – 1974. – Vol.24, № 10. – P. 437-443.
8. Dylla H.F., Cohen S.A., Rossnagel S.M., McCracken G.M., Staib Ph. Glow discharge conditioning of the PDX vacuum vessel// J. Vac. Sci. Technol. – 1980. – Vol. 17, № 1. – P. 286-290.
9. Staib Ph., Dylla H.F., Rossnagel S.M.. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of oxygen and carbon bonding to tokamak walls// J. Vac. Sci. Technol. – 1980. – Vol.17, № 1. – P. 291-293.
10. Dylla H.F. A review of the wall problem and conditioning techniques for tokamaks//Journal of Nuclear Materials. – 1980.– Vol. 93-94. – P. 61-74.
11. Stori H.. An in situ glow discharge cleaning method for the LEP vacuum system//Vacuum. – 1983. – Vol. 33, № 3. – P. 171-178.
12. Fu J.K., Shie J.K., Chen J.Y., Wang Y.G., Guo D.Q., Qin P.J., Yang D.W. Fast pulse and glow discharge cleaning on the HT-6B tokamak // Journal of Nuclear Materials. – 1984. – Vol. 128-129. – P. 851-854.
13. Brooks N.H., Petersen P., DIII-D Group. Initial conditioning of the vessel wall and the graphite limiters in DIII-D// Journal of Nuclear Materials. – 1987. – Vol. 145-147. – P. 770-774.
14. Dylla H.F. Glow discharge techniques for conditioning high-vacuum systems// J. Vac. Sci. Technol. A. – 1988. – Vol. 6, № 3. – P. 1276-1287.
15. O’Kane D.F., Mittal K.L. Plasma cleaning of metal surfaces// J. Vac. Sci. Technol. – 1974. – Vol. 11, № 3. – P. 567-569.
16. Itoh A., Ishikawa Y., Kawabe T. Reduction of outgassing from stainless-steel surfaces by glow discharge cleaning// J. Vac. Sci. Technol. A. – 1988. – Vol. 6, № 4. – P. 2421-2425.
17. Anthony B., Breaux L., Hsu T., Banerjee S., Tasch T. In situ cleaning of silicon substrate surfaces by remote plasma-excited hydrogen// J. Vac. Sci. Technol. B. – 1989. – Vol. 17, № 4. – P. 621-626.
18. Coburn J.W. Surface processing with partially ionized plasmas// IEEE Trans. Plasma Science. – 1991. – Vol. 19, № 6. – P. 1048-1062.
19. Korzec D., Rapp J., Theirich D., Engemann J. Cleaning of metal parts in oxygen radio frequency plasma: Process study// J. Vac. Sci. Technol. A. – 1994. – Vol.12, № 2. – P. 369-378.
20. Bruno G., Capezzuto P., Cicala G., Manodoro P. Study of the NF₃ plasma cleaning of reactors for amorphous silicon deposition// J. Vac. Sci. Technol. A. – 1994. – Vol.12, № 3. – P. 690-698.
21. Kaufmann H. Industrial applications of plasma and ion surface engineering// Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 74-75. – P. 23-28.
22. Grun R. Combination of different plasma assisted processes with pulsed d.c.: cleaning, nitriding and hardcoatings// Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 74-75. – P. 598-603.
23. Sakuma K., Machida K., Kamoshida K., Sato Y., Imai K., Arai E. Silicon surface cleaning by oxidation with electron cyclotron resonance oxygen plasma after contact hole dry etching// J. Vac. Sci. Technol. B.– 1995. – Vol. 13, № 3. – P. 902-907.
24. Tae H.-S., Park S.-J., Hwang S.-H., Hwang K.-H., Yoon E., Whang K.-W., Song S.A. Low-temperature in situ cleaning of silicon (100) surface by electron cyclotron resonance hydrogen plasma// J. Vac. Sci. Technol. B. – 1995. – Vol. 13, № 3. – P. 908-913.

25. Garke B., Edelmann C., Ehrh M. The influence of a glow discharge treatment on surface modification and outgassing rate of stainless steel and titanium alloys// *Vacuum*. – 1996. – Vol. 47, № 4. – P. 383-390.
26. Kersten H., Steffen H., Behnke J.F. Investigations on plasma-assisted surface cleaning of aluminum contaminated with lubricants// *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – Vol. 86-87. – P. 762-768.
27. Korzec D., Engemann J. Large area lubricant removal by use of capacitively coupled RF and slot antenna microwave plasma source// *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 89. – P. 165-176.
28. Petasch W., Kegel B., Schmid H., Lendenmann K., Keller H.U. Low-pressure plasma cleaning: a process for precision cleaning applications// *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 97. – P. 176-181.
29. Raoux S., Tanaka T., Bhan M., Ponnekanti H., Seamons M., Deacon T., Xia L.-Q., Pham F., Silveti D., Cheung D., Fairbairn K., Jonhson A., Pearce R., and Langan J. Remote microwave plasma source for cleaning chemical vapor deposition chambers: Technology for reducing global warming gas emissions// *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 1999. – Vol. 17, № 2. – P. 477-485.
30. Sobolewski M.A., Steffens K.L. Electrical control of the spatial uniformity of reactive species in plasmas// *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1999. – Vol. 17, № 6. – P. 3281-3292.
31. Horiuchi K., Iizuka S., Sato N. In situ cleaning of a chamber wall divided in a reactive ECR plasma// *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 131. – P. 243-246
32. Kastenmeier B.E.E., Oehrlein G.S., Langan J.G., Entley W.R. Gas utilization in remote plasma cleaning and stripping applications// *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2000. – Vol. 18, № 5. – P. 2102-2107.
33. Hsueh H.-P., McGrath R.T., Ji B., Felker B.S., Langan J.G., Karwacki E.J. Ion energy distributions and optical emission spectra in NF_3 -based process chamber cleaning plasmas// *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 2001. – Vol. 19, № 4. – P. 1346-1357.
34. Ullal S.J., Singh H., Daugherty J., Vahedi V., Aydil E.S. Maintaining reproducible plasma reactor wall conditions: SF_6 plasma cleaning of films deposited on chamber walls during Cl_2/O_2 plasma etching of Si// *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2002. – Vol. 20, № 4. – P. 1195-1201.
35. Mezerette D., Belmonte Th., Hugon R., Henrion G., Czerwiec Th., Michel H. Study of the surface mechanisms in an $Ar-N_2$ post-discharge cleaning process// *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 169–170. – P. 181–185.
36. Yi C.H., Lee Y.H., Yeom G.Y. The study of atmospheric pressure plasma for surface cleaning// *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 171. – P. 237–240.
37. Li X., Hua X., Ling L., Oehrlein G.S., Karwacki E., Ji B. Surface chemical changes of aluminum during NF_3 -based plasma processing used for in situ chamber cleaning// *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2004. – Vol. 22, № 1. – P. 158-164.
38. Law V.J., Tait D. Microwave plasma cleaning of ion implant ceramic insulators// *Vacuum*. – 1998. – Vol. 49, № 4. – P. 273-278.
39. Veprek S., Eckmann C., Elmer J.T. Recent progress in the restoration of archeological metallic artifacts by means of low-pressure plasma treatment// *Plasma Chem. Plasma Process.* – 1988. – Vol. 8, № 4. – P. 445-466.
40. Field D., Hydes A.J., Klemperer D.F. Spatially resolved optical spectroscopy of plasma etching systems// *Vacuum*. – 1984. – Vol. 34, № 3-4. – P. 347-349.
41. Degenkolb E., Park K.O., Shorter J.B., Tabasky M. Highly selective dry etching of polysilicon using chlorinated gas mixtures for VLSI applications// *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – Vol. 132, № 8. – P. 2027-2030.
42. Clarke P.E., Field D., Klemperer D.F. Optical spectroscopic study of mechanisms in CCl_4 plasma etching of Si// *J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 67, № 3. – P. 1525-1534.
43. Allen R.L., Moore R., Whelan M. Application of neutral networks to plasma etch end point detection// *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 1996. – Vol. 14, № 1. – P. 498-503.
44. Litvak H.E. End point control via optical emission spectroscopy// *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 1996. – Vol. 14, № 1. – P. 516-520.
45. Yue H.H., Qin S.J., Wiseman J., Toprac A. Plasma etching endpoint detection using multiple wavelengths for small open-area wafers// *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2001. – Vol. 19, № 1. – P. 66-75.
46. Degenkolb E.O., Mogab C.J.// *J. Appl. Spectr.* – 1976. – Vol. 30. – P. 520.
47. Gillis H.P., Gignac W.J. Ion-enhanced etching of Si and SiO_2 by Cl_2 // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1986. – Vol. 4, № 3. – P. 696-697.
48. Roland J.P., Marcoux P.J., Ray G.W., Rankin G.H. Endpoint detection in plasma etching//

- J. Vac. Sci. Technol. A. – 1985. – Vol. 3, № 3. – P. 631-636.
49. Thomas D.J., Southworth P., Flowers M.C., Greef R. An investigation of the reactive ion etching of polysilicon in pure Cl_2 plasmas by in situ ellipsometry and quadrupole mass spectrometry// J. Vac. Sci. Technol. B. – 1990. – Vol. 8, № 5. – P. 1044-1051.
 50. Cunge G., Chabert P., Booth J.-P. Laser-induced fluorescence detection of SiF_2 as a primary product of Si and SiO_2 reactive ion etching with CF_4 gas// Plasma Sources Sci. Technol. – 1997. – Vol. 6, № 3. – P. 349-360.
 51. Tserepi A.D., Derouard J., Booth J.P., Sadeghi N. CF_2 kinetics and related mechanisms in the presence of polymers in fluorocarbon plasmas// J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 81, № 5. – P. 2124- 2130.
 52. Booth J.P., Cunge G., Chabert P., Sadeghi N. CF_x radical production and loss in a CF_4 reactive ion etching plasma: Fluorine rich conditions// J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 85, № 6. – P. 3097-3107.
 53. Booth J.-P. Optical and electrical diagnostics of fluorocarbon plasma etching processes // Plasma Sources Sci. Technol. – 1999. – Vol. 8, № 2. – P. 249-257.
 54. Cunge G., Chabert P., Booth J.-P. Absolute fluorine atom concentrations in fluorocarbon plasmas determined from CF_2 loss kinetics// J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89, № 12. – P. 7750- 7755.
 55. Fendel P., Francis A., Czarnetzki U. Sources and sinks of CF and CF_2 in a cc-RF CF_4 -plasma under various conditions// Plasma Sources Sci. Technol. – 2005. – Vol. 14, № 1. – P. 1–11.
 56. Luque J., Hudson E.A., Booth J.-P. $\text{CF A}^2\text{S}^+ - \text{X}^2\text{P}$ and $\text{B}^2\text{D} - \text{X}^2\text{P}$ study by broadband absorption spectroscopy in a plasma etch reactor: Determination of transition probabilities, $\text{CF X}^2\text{P}$ concentrations, and gas temperatures// J. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 118, № 2. – P. 622-632.
 57. Bulcourt N., Booth J.-P., Hudson E.A., Luque J., Mok D.K.W., Lee E.P., Chau F.-T., Dyke J.M. Use of the ultraviolet absorption spectrum of CF_2 to determine the spatially resolved absolute CF_2 density, rotational temperature, and vibrational distribution in a plasma etching reactor// J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 120, № 20. – P. 9499- 9508.
 58. Nishizawa J., Hatasaka N. In situ observation of plasmas for dry etching by IR spectroscopy and probe methods// Thin Solid Films. – 1982. – Vol. 92. – P. 189-198.
 59. Wormhoudt J. Radical and molecular product concentration measurements in CF_4 and CH_4 radio frequency plasmas by infrared tunable diode laser absorption// J. Vac. Sci. Technol. A. – 1990. – Vol.8, № 3. – P. 1722-1725.
 60. Haverlag M., Stoffels W.W., Stoffels E., Kroesen G.M.W., and de Hoog F.J. Production and destruction of CF_x radicals in radio-frequency fluorocarbon plasmas// J. Vac. Sci. Technol. A. – 1996. – Vol. 14, № 2. – P. 384-390.
 61. Raby B.A. Mass spectrometric study of plasma etching// J. Vac. Sci. Technol. – 1978. –Vol. 15, № 2. – P. 205-208.
 62. Coburn J.W., Kay E. Some chemical aspects of the fluorocarbon plasma etching of silicon and its compounds// IBM J. Res. Develop. – 1979. – Vol. 23, № 1. – P. 33-41.
 63. Brandt W.W., Honda T. Mass spectrometric transient study of dc plasma etching of Si in CF_4 and CF_4/O_2 mixtures// J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 57, № 1. – P. 119-122.
 64. Ferreira L.M., Ernie D.W., Evans J.F. Mass spectrometric and ion energy diagnostics in the study of plasma etching and polymerization// J. Vac. Sci. Technol. A. – 1987. – Vol. 5, № 4. – P. 2280-2284.
 65. Mutsukura N., Turban G. Dynamic analyses in mass spectrometry of SF_6 plasma during etching of silicon // Vacuum. – 1989. – Vol. 39, № 6. – P. 579-583.
 66. Occhiello E., Garbassi F., Coburn J.W. Etching of silicon and silicon dioxide by halofluorocarbon plasmas// J. Phys. D: Appl. Phys. – 1989. – Vol. 22, № 7. – P. 983-988.
 67. Ukai K., Hanazawa K. End-point determination of aluminum reactive ion etching by discharge impedance monitoring// J. Vac. Sci. Technol. – 1979. – Vol.16, № 2. – P. 385-387.
 68. Hitchman M.L., Eichenberger V. A simple method of end-point determination for plasma etching// J. Vac. Sci. Technol. – 1980. – Vol. 17, № 2. – P. 1378-1381.
 69. Kawamoto Y., Hashimoto N.// Proc. 25th Annu. Meet. Applied Physics Society of Japan. – Tokyo (Japan). – 1978. – P. 246.
 70. Nishizawa J., Hayasaka N. In situ observation of plasmas for dry etching by IR spectroscopy and probe methods// Thin Solid Films. – 1982. – Vol. 92. – P. 189-198.
 71. Бизюков А.А., Серeda Н.Д., Фареник В.И., Юнаков Н.Н. Оперативный контроль процессов распыления ионными пучками многослойных покрытий//Поверхность. Физика, химия, механика. – 1984. – № 9. – С. 127-129.

72. Koh A.T.C., Thornhill N.F., Law V.J. Principal component analysis of plasma harmonics in end-point detection of photoresist stripping// *Electronics Letters*. – 1999. – Vol. 35, № 16. – P. 1383-1385.
73. Law V.J., Kenyon A.J., Thornhill N.F., Sriganan V., Batty I. Remote-coupled sensing of plasma harmonics and process end-point detection// *Vacuum*. – 2000. – Vol. 57. – P. 351-364.
74. Law V.J., Kenyon A.J., Thornhill N.F., Seeds A.J., Batty I. RF probe technology for the next generation of technological plasmas// *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 34, № 18. – P. 2726-2733.
75. Pagliarani A., Kenyon A., Thornhill N., Sirisena E., Lee K., Law V. Oxygen plasma harmonic stability in a RIE plasma tool// *Bull. Amer. Phys. Soc.* – 2004. – Vol. 49, № 5. – P. 16.
76. Franklin R., Braithwaite N. Harmonics of the driving frequency and their use as a plasma processing diagnostic in radio-frequency plasmas// *Bull. Amer. Phys. Soc.* – 2004. – Vol. 49, № 5. – P.28.
77. Langan J., Maroulis P., Ridgeway R. Strategies for greenhouse gas reduction// *Solid State Technology*. – 1996. – Vol. 39. – P. 115-119.

**ПЛАЗМОВЕ ОЧИЩЕННЯ
ТЕХНОЛОГІЧНИХ КАМЕР У
ВИСОКОЧАСТОТНОМУ ЄМНІСНОМУ
РОЗРЯДІ**

**В. Лісовський, Ж.-П. Бут, К. Ландри,
Д. Дуге, В. Касань**

У даній роботі досліджені характеристики процесу плазмового очищення технологічної камери, покритої плівками нітриду кремнію й аморфного кремнію у фторвмістимих газах CF_4 , SF_6 і NF_3 у високочастотному ємнісному розряді. Процес очищення камери контролювався з допомогою мас-спектрометрії, реєстрації тиску газу, амплітуди ВЧ напруги, кута зрушення фази між струмом та напругою, струму провідності, а також величини другої гармоніки ВЧ струму. Аналізується можливість використання цих методів для контролю плазмового очищення і визначення моменту закінчення процесу. Виміряні швидкості очищення камери від плівок в різних умовах. На підставі отриманих результатів зроблений висновок про доцільність використання NF_3 для процесу плазмового очищення технологічних камер із кремнійвмістимими забрудненнями. Показано, що очищення камери складної або геометрії з неоднорідним розподілом осадженої плівки може мати двоступінчастий характер.

**PLASMA CLEANING OF
TECHNOLOGICAL CHAMBERS IN RF
CAPACITIVE DISCHARGES**

**V. Lisovskiy, J.-P. Booth, K. Landry, D.
Douai, V. Cassagne**

This paper reports the results of studying the characteristics of cleaning technological chambers covered with silicon nitride and amorphous silicon films in perfluorocompound gases CF_4 , SF_6 and NF_3 with RF capacitive discharges. Chamber cleaning processes were monitored with mass spectrometry, gas pressure recordings as well as those of RF voltage amplitude, phase shift angle between current and voltage, active current together with the second harmonic of RF current. An opportunity is discussed to use these quantities for monitoring plasma cleaning and the end-point detection. Rates of film removal off the chamber walls are recorded under different conditions. On the ground of the results obtained, a conclusion is drawn on the expediency of using NF_3 for plasma cleaning of technological chambers with silicon-containing impurities. The cleaning of chambers with a complicated design or with a nonuniform distribution of the deposited film is shown to have a two-stage pattern.