



HAL
open science

Etude et développement de procédés de gravure plasma de HfO₂ pour l'élaboration de transistors CMOS sub-45 nm

Elodie Sungauer

► To cite this version:

Elodie Sungauer. Etude et développement de procédés de gravure plasma de HfO₂ pour l'élaboration de transistors CMOS sub-45 nm. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT: . tel-00370202

HAL Id: tel-00370202

<https://theses.hal.science/tel-00370202>

Submitted on 23 Mar 2009

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

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

THÈSE

Présentée par

Elodie SUNGAUER

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE

Spécialité : Micro et Nanoélectronique

Étude et développement de procédés de gravure plasma de HfO₂ pour l'élaboration de transistors CMOS sub-45 nm

Thèse soutenue le 16 janvier 2009

MEMBRES DU JURY :

Rapporteurs :	CHRISTOPHE CARDINAUD MAXIME MIKIKIAN	Directeur de recherche CNRS, LPCM, Nantes Chargé de recherche CNRS, GREMI, Orléans
Examineurs :	FERDINAND BELL OLIVIER JOUBERT ERWINE PARGON GILBERT VINCENT	Ingénieur, Infineon Technologies, Munich Directeur de recherche CNRS, LTM, Grenoble Chargée de recherche CNRS, LTM, Grenoble Professeur Université Joseph Fourier, Grenoble
Invité :	FRANÇOIS LEVERD	Ingénieur, STMicroelectronics, Crolles

Thèse réalisée dans le cadre d'un accord C.I.F.R.E entre le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM-CNRS), 17 rue des Martyrs 38054 Grenoble Cedex 09 et la société STMicroelectronics, 850 rue Jean Monet, 38926 Crolles Cedex

Remerciements

Je remercie tout d'abord monsieur Olivier Joubert, directeur du LTM, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de son laboratoire et avoir été mon directeur de thèse. J'ai pu apprécier ses qualités humaines et scientifiques au cours de ces trois ans de travail au LTM.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à mademoiselle Erwine Pargon, chargée de recherche au LTM, qui a su encadrer efficacement ces travaux de recherche. Sa compétence, sa réactivité et sa franchise m'ont été précieuses pour mener à bien cette thèse.

Merci à monsieur François Leverd, ingénieur à ST Microelectronics, d'avoir encadré ma thèse côté ST. Ses qualités professionnelles et sa sérénité ont été très appréciables.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'examiner mon travail et d'être venus assister à la soutenance. En particulier mes rapporteurs, monsieur Christophe Cardinaud, directeur de recherche à l'IMN et monsieur Maxime Mikikian, chargé de recherche au GREMI, ainsi que mes examinateurs monsieur Ferdinand Bell, ingénieur à Infineon Technologies et monsieur Gilbert Vincent, professeur de l'Université de Grenoble.

J'ai eu l'occasion d'apprécier la gentillesse et la compétence de l'ensemble de mes collègues du LTM sur lesquels j'ai pu compter quand j'avais des questions techniques, pour des formations ou d'une façon générale quand j'ai eu besoin d'aide. Pour tout cela, merci à Arnaud Beaurain, Thierry Chevolleau, Gilles Cunge (merci également pour la relecture), Thierry Luciani, Olivier Luère, Mikaël Martin, Xavier Mellhaoui (merci beaucoup, en particulier pour l'ellipso !), Kevin Menguelti, Bernard Pellissier, Raphaël Ramos, Emmanuelle Richard, Frédéric Sidor, Michel Touzeau, Laurent Vallier, David Vempaire. Merci également à nos adorables secrétaires toujours efficaces : Agnès, Malou, Stéphanie et Sylvaine.

Pour tous les bons moments passés ensemble et les bonnes crises de rire en buvant le thé après le repas, merci aux collègues avec lesquels je n'ai pas travaillé directement mais qui ont contribué à rendre agréable mon passage au LTM : Florian, Sébastien S, Jamal, Karim, Fred L, Anne-Laure, JR, Régis, Coco, Manu G, Marceline, Thomas M, Marie, Christophe V, Maurice, Martin, Lekbir, Kevin B, JH, Jumana, Bassem, Tzvety, Cécile, Marc, Romain, Ana-Maria, Richard, Julien, Ayse, Alice, Camille, ainsi que de nombreux stagiaires qui sont restés peu de temps au labo mais y ont apporté beaucoup de vie. Et mention spéciale aux copines : Delphine, Julia, Tatiana, Emanuela, Claire, Laurène. Ne changez pas les filles, vous êtes super !

Enfin, je dois remercier mes proches qui m'ont toujours encouragée. Pour avoir passé des heures avec moi au téléphone quand je venais d'arriver à Grenoble : merci les parents, Camille et Mamie. Je n'oublie pas non plus mes amis avec lesquels j'ai partagé des moments de détente. Et bien sûr, un grand merci aussi à Manu qui m'a soutenue et a su me remonter le moral dans les moments de doute.

Vous m'avez tous beaucoup apporté pendant ces trois années...

Index des sigles et abréviations utilisés

AFM	Atomic force microscopy
ALCVD	Atomic layer chemical vapor deposition
ARDE	Aspect ratio dependent etching
BARC	Bottom antireflective coating
CEA	Commissariat à l'énergie atomique
CMOS	Complementary metal-oxide-semiconductor
CVD	Chemical vapor deposition
DRAM	Dynamic Random Access Memory
ICP	Inductively coupled plasma
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ITRS	International technology roadmap for semiconductors
LETI	Laboratoire d'étude des technologies de l'information
LPCVD	Low pressure chemical vapor deposition
LTM	Laboratoire des technologies de la microélectronique
MERIE	Magnetically enhanced reactive ion etching
MOS	metal-oxide-semiconductor
RF	Radio fréquence
RIE	Reactive ion etching
RMS	Root mean square
SEM	Scanning electron microscopy
SIA	Semiconductor Industry Association
SOI	Silicon on insulator
TEM	Transmission electron microscopy
TOF-SIMS	Time of flight secondary ion mass spectrometry
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
XRR	X-ray reflection

Table des matières

Introduction générale.....	9
----------------------------	---

Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités

1.1. Les enjeux de la miniaturisation en microélectronique.....	13
1.1.1. Historique de la microélectronique	13
1.1.2. Le transistor MOS	14
1.1.2.1. Principe de fonctionnement et structure.....	14
1.1.2.2. Etapes de fabrication	16
Le front-end.....	16
Le back-end.....	17
1.1.3. Les défis technologiques liés à la miniaturisation.....	18
1.1.3.1. Problèmes de fonctionnement liés à la miniaturisation.....	19
Les effets parasites du transistor MOS à canal réduit	19
Courant de fuite à travers l'oxyde	20
Déplétion de grille et pénétration du bore.....	21
1.1.3.2. Une solution aux problèmes de fonctionnements : les nouveaux empilements de grille	22
Introduction du matériau à forte permittivité diélectrique	22
Introduction du métal	23
1.2. La gravure plasma	24
1.2.1. Généralités sur les plasmas	25
1.2.2. Les réacteurs de gravure plasma pour la microélectronique	26
1.2.2.1. Les sources à basse densité	26
Source RIE (reactive ion etching).....	26
Source MERIE (magnetically enhanced reactive ion etching)	27
1.2.2.2. Les sources à haute densité	27
Source micro-onde et ECR (transformer coupled plasma)	27
Source ICP (inductively coupled plasma).....	27
1.2.3. La gravure par plasma et ses enjeux en microélectronique.....	28
1.2.3.1. Les mécanismes de gravure par plasma	28
La gravure chimique.....	29
La gravure physique'	29
La gravure plasma	30
1.2.3.2. Les objectifs de la gravure	30
La sélectivité	31
L'anisotropie de gravure et le contrôle de la dimension critique.....	31
L'uniformité macroscopique	33
L'uniformité microscopique.....	33
L'effet du taux d'ouverture ou « macrolading »	33
La reproductibilité.....	34
1.3. Etat de l'art de la gravure de HfO ₂ et objectifs de la thèse	34
1.3.1. Etat de l'art de la gravure de HfO ₂ et matériaux high-k proches	34
1.3.1.1. Gravure humide.....	34
1.3.1.2. Gravure par plasmas.....	35
Chimies fluorées.....	36

Chimie base HBr et Cl ₂	36
Gravure en plasma de BCl ₃	37
1.3.2. Objectifs de la thèse	38
1.4. Bibliographie du Chapitre I.....	39

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

2.1. Les réacteurs de gravure.....	47
2.1.1. La plate-forme de gravure 200 mm.....	47
2.1.2. La plate-forme de gravure 300 mm.....	49
2.2. Les moyens de caractérisation.....	50
2.2.1. Moyens in-situ.....	50
2.2.1.1. Ellipsométrie spectroscopique et cinétique	50
2.2.1.2. Spectroscopie de photoélectrons à rayons X.....	51
2.2.1.3. Système de détection de fin d'attaque.....	55
2.2.1.4. Spectrométrie de masse	57
2.2.2. Moyens ex-situ	58
2.2.2.1. Microscopie électronique à balayage	58
2.2.2.2. Microscopie à force atomique	59
2.2.3. Moyens annexes	60
2.2.3.1. La microscopie électronique en transmission	60
2.2.3.2. L'ICP-MS.....	60
2.2.3.3. La diffraction des rayons X.....	61
2.2.3.4. L'AFM 3D.....	61
2.2.3.5. La sonde de flux ionique	62
2.3. Les substrats	62
2.3.1. Les photolithographies	62
2.3.2. Le matériau HfO ₂	64
2.3.3. Les autres matériaux étudiés	66
2.3.3.1. Silicium et poly silicium	66
2.3.3.2. SiO ₂	67
2.3.3.3. SiGe et Ge	68
2.4. Bibliographie du chapitre II	70

Chapitre III : Mécanismes élémentaires en plasma de BCl₃

3.1. Mécanismes élémentaires de gravure.....	75
3.1.1. Impact de la puissance de polarisation sur les vitesses de gravure	75
3.1.1.1. Etude statique	75
3.1.1.2. Etude cinétique des vitesses de dépôt et gravure	78
3.1.2. Analyses XPS des surfaces après exposition au plasma	79
3.1.2.1. Protocole expérimental.....	79
Acquisitions à 45°	79

Acquisition résolues en angle.....	80
3.1.2.2. Analyses des surfaces après dépôt (sans polarisation).....	81
Quantifications	81
Etude des spectres	82
Profils de concentration.....	83
3.1.2.3. Analyses des surfaces après gravure	84
Quantifications	84
Etude des spectres	85
Profils de concentration.....	86
3.1.3. Conclusion sur les mécanismes impliqués	87
3.2. Impact des paramètres plasma sur les procédés	88
3.2.1. Impact de la puissance source	90
3.2.1.1. Influence sur le dépôt sans polarisation du substrat.....	90
3.2.1.2. Influence sur les vitesses de gravure	92
3.2.2. Impact du débit de gaz	94
3.2.2.1. Influence sur le dépôt sans polarisation du substrat.....	94
3.2.2.2. Influence sur les vitesses de gravure	95
3.2.3. Mélanges de gaz	97
3.2.3.1. Mélange BCl_3/Cl_2	97
3.2.3.2. Mélange BCl_3/Ar	99
Etude sans polarisation appliquée au substrat	99
Etude avec polarisation du substrat.....	101
3.3. Gravure sélective de HfO_2 par rapport au SixGe_{1-x}	105
3.4. Conclusion du chapitre III.....	108
3.5. Bibliographie du chapitre III	110

Chapitre IV : Impact de la nature des parois du réacteur

4.1. Analyse et conditionnement des parois	118
4.1.1. Technique d'analyse XPS des parois	118
4.1.2. Les types de parois étudiés.....	120
4.2. Impact des parois sur le régime de dépôt	122
4.2.1. Etude du dépôt formé sur les substrats.....	122
4.2.1.1. Régime stationnaire.....	122
4.2.1.2. Régime transitoire	123
4.2.1.3. Analyses XPS des substrats.....	124
4.2.2. Impact du conditionnement des parois sur les procédés plasma.....	126
4.2.2.1. Impact électrique sur le plasma	126
4.2.2.2. Impact chimique sur le plasma.....	127
Nature des dépôts formés sur les parois	127
Mise en évidence de l'impact du dôme	130
Etude du plasma par spectroscopie d'émission optique.....	131
Etude du plasma par spectrométrie de masse.....	135

4.2.2.3. Impact sur les procédés (en régime de dépôt)	137
4.3. Conditions de gravure	138
4.3.1. Vitesses de gravure.....	138
4.3.2. Analyses XPS des substrats.....	139
4.3.3. Impact de la puissance de polarisation.....	141
4.4. Conclusion sur l'impact des parois	144
4.5. Bibliographie du Chapitre IV	146

Chapitre V : Mise au point de procédés de gravure de HfO₂ dans un empilement de grille

5.1. Description des procédés de gravure de l'empilement de grille	151
5.1.1. Gravure du poly-silicium et du métal.....	151
5.1.1.1. Ouverture du masque dur	151
5.1.1.2. Gravure du poly-silicium et de TiN	152
5.1.1.3. Gravure de HfO ₂	153
5.2. Profils de gravure et analyses des couches de passivation.....	157
5.2.1. La technique d'analyse topographique chimique par XPS	157
5.2.2. Résultats des analyses des flancs	159
5.2.3. Profils de gravure	161
5.3. Etude de la surface de silicium après gravure de HfO ₂	161
5.3.1. Rugosité de surface et résidus après gravure de HfO ₂	161
5.3.2. Evolution de la rugosité pendant la gravure de HfO ₂	165
5.4. Retrait du polymère de bore après gravure en plasma de BCl ₃	167
5.5. Procédés complets retenus pour la gravure de HfO ₂ et le retrait de B _x Cl _y	172
5.6. Nettoyage des parois du réacteur	172
5.7. Conclusion du chapitre V.....	174
5.8. Bibliographie du chapitreV	176
Conclusion générale.....	179

Introduction générale

Les machines à calculer sont utilisées depuis des milliers d'années : on trouvait probablement des abaques à Babylone en 3000 avant notre ère. Les Grecs ont également fabriqué des calculateurs mécaniques très perfectionnés. Or les besoins en puissance de calcul n'ont cessé d'augmenter du fait de la complexification des problèmes que les hommes souhaitaient résoudre de façon mathématique.

Une étape essentielle a été franchie avec la fabrication des premiers transistors de type MOS et leur assemblage afin de réaliser des opérations logiques. En effet, nous sommes alors entrés dans l'ère de la miniaturisation qui a permis d'améliorer de façon spectaculaire les performances des circuits intégrés depuis les années 1960. Cette réduction des dimensions et la diminution des coûts de production a rendu possible la diversification des applications de la microélectronique. De nombreux produits de consommation de masse intègrent maintenant des composants électroniques, et de larges secteurs sont concernés tels que l'industrie, la santé, les transports ou les communications.

Cette démocratisation massive, rendue possible par la miniaturisation des transistors (qui sont les éléments de base des circuits intégrés) a nécessité un effort de recherche intense et constant. Jusqu'à aujourd'hui, l'augmentation de la densité d'intégration sur les puces était obtenue en réduisant les dimensions des structures d'un facteur d'échelle à chaque nouvelle génération de composants. L'architecture des transistors n'a donc été que peu modifiée depuis les débuts de la microélectronique. Nous nous trouvons cependant à une période charnière car il n'est plus possible de diminuer les dimensions des transistors sans modifier les matériaux qui le constituent. En effet, l'épaisseur de la couche de diélectrique de grille en SiO_2 a atteint une épaisseur critique qu'il n'est plus possible de réduire sous peine de voir augmenter les courants de fuite de façon dramatique, ce qui dégraderait considérablement les performances des composants. Il est donc nécessaire de remplacer le SiO_2 de grille par un matériau à haute permittivité diélectrique. Or l'introduction de nouveaux matériaux dans la structure des transistors impose de mettre au point de nouveaux procédés de fabrication adaptés à ces nouvelles contraintes.

L'objet de ce travail de thèse est l'étude de la gravure de HfO_2 pour la réalisation de transistors au-delà du nœud technologique 45 nm. Le HfO_2 en effet d'un matériau à haute permittivité diélectrique présentant toutes les caractéristiques requises pour constituer un diélectrique de grille performant.

Le premier chapitre présente plus en détail le contexte de ce travail et la nécessité de l'introduction de nouveaux matériaux. Le principe et les objectifs de la gravure plasma y sont présentés, ainsi que le choix de la chimie de plasma à partir de l'état de l'art. Les objectifs de la thèse sont également détaillés.

Le deuxième chapitre concerne les dispositifs expérimentaux. Il contient une présentation des réacteurs de gravure, des outils et techniques de caractérisations, ainsi que des substrats utilisés lors de cette étude.

Le troisième chapitre est consacré aux mécanismes de gravure impliqués lors de l'exposition d'un substrat à un plasma de BCl_3 . Nous verrons comment les paramètres du procédé peuvent

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

impacter les vitesses de gravure et quelles sont les conditions qui permettent d'améliorer la sélectivité de gravure de HfO₂.

Le quatrième chapitre aborde les interactions plasma-parois. Nous nous intéresserons aux réactions ayant lieu sur les parois du réacteur et à leur impact sur le procédé de gravure de HfO₂ en plasma de BCl₃.

Le dernier chapitre concerne la mise au point de procédés pour la gravure de HfO₂ intégré dans une structure de type MOS. Différents aspects sont détaillés dans ce chapitre comme l'anisotropie de gravure, la qualité de la surface après retrait du HfO₂, ainsi que le nettoyage du réacteur.

Chapitre I

Contexte de l'étude et généralités

1. Contexte de l'étude et généralités

1.1. Les enjeux de la miniaturisation en microélectronique.....	13
1.1.1. Historique de la microélectronique	13
1.1.2. Le transistor MOS	14
1.1.2.1. Principe de fonctionnement et structure.....	14
1.1.2.2. Etapes de fabrication	16
Le front-end.....	16
Le back-end.....	17
1.1.3. Les défis technologiques liés à la miniaturisation.....	18
1.1.3.1. Problèmes de fonctionnement liés à la miniaturisation.....	19
Les effets parasites du transistor MOS à canal réduit	19
Courant de fuite à travers l'oxyde	20
Déplétion de grille et pénétration du bore.....	21
1.1.3.2. Une solution aux problèmes de fonctionnements : les nouveaux empilements de grille.....	22
Introduction du matériau à forte permittivité diélectrique	22
Introduction du métal	23
1.2. La gravure plasma	24
1.2.1. Généralités sur les plasmas	25
1.2.2. Les réacteurs de gravure plasma pour la microélectronique	26
1.2.2.1. Les sources à basse densité	26
Source RIE (reactive ion etching).....	26
Source MERIE (magnetically enhanced reactive ion etching)	27
1.2.2.2. Les sources à haute densité	27
Source micro-onde et ECR (transformer coupled plasma)	27
Source ICP (inductively coupled plasma).....	27
1.2.3. La gravure par plasma et ses enjeux en microélectronique.....	28
1.2.3.1. Les mécanismes de gravure par plasma	28
La gravure chimique.....	29
La gravure physique'	29
La gravure plasma	30
1.2.3.2. Les objectifs de la gravure	30
La sélectivité	31
L'anisotropie de gravure et le contrôle de la dimension critique	31
L'uniformité macroscopique	33
L'uniformité microscopique.....	33
L'effet du taux d'ouverture ou « macroloading »	33
La reproductibilité	34
1.3. Etat de l'art de la gravure de HfO ₂ et objectifs de la thèse	34
1.3.1. Etat de l'art de la gravure de HfO ₂ et matériaux high-k proches	34
1.3.1.1. Gravure humide.....	34
1.3.1.2. Gravure par plasmas.....	35
Chimies fluorées.....	36
Chimie base HBr et Cl ₂	36
Gravure en plasma de BCl ₃	37
1.3.2. Objectifs de la thèse	38
1.4. Bibliographie du Chapitre I.....	39

1.1. Les enjeux de la miniaturisation en microélectronique

Dans cette section, une première partie sera consacrée à l'évolution de la microélectronique. La structure et la fabrication du transistor MOS, qui est la brique de base d'un circuit intégré, seront ensuite décrites. Finalement, nous aborderons les difficultés engendrées par la réduction des dimensions des transistors, ainsi que les solutions technologiques envisagées pour les surmonter.

1.1.1. Historique de la microélectronique

Dès 1926, les principes de base du fonctionnement du transistor MOS (*métal-oxyde-semiconducteur*) à effet de champ sont décrits dans un brevet¹ par J.E. Lilienfeld, bien qu'il n'existe pas d'indice suggérant que cette invention ait été mise en œuvre à cette époque. L'Histoire retient surtout la réalisation du premier transistor bipolaire sur monocristal de germanium en 1947 par J. Bardeen, W. Brattain et W.B. Shockley des Bell's Laboratories, ce qui leur valut le prix Nobel en 1956. En 1954, Texas Instrument fabrique le premier transistor bipolaire sur silicium, beaucoup moins cher et plus facile à élaborer.

Le premier circuit intégré comprenant dans un même bloc de semi-conducteur plusieurs composants (résistances, condensateurs, transistors) est réalisé par J. Kilby en 1958. La technologie planaire, dont les procédés sont toujours utilisés, sera ensuite mise au point. Cette technologie met en œuvre un procédé de masquage pour modifier certaines zones du substrat (oxydation, dopage...), ce qui permet de réaliser facilement des composants dans un même monocristal. Cette technique est décrite dans un brevet déposé par J.A. Hoerni en 1959².

En 1960, le premier transistor MOS est enfin réalisé par D. Kahn et M. Attala. Il aura fallu plus de 30 ans depuis le dépôt du brevet de J.E. Lilienfeld pour arriver à une maîtrise suffisante des techniques de fabrication afin d'obtenir une interface de bonne qualité entre l'oxyde de grille et le canal du transistor, condition nécessaire au bon fonctionnement du transistor MOS.

La technologie CMOS (*Complementary MOS*) qui consiste à intégrer sur un même substrat des transistors MOS de type N et P pour la réalisation de fonctions logiques est maintenant largement prédominante. Depuis son apparition, la technologie CMOS n'a cessé de progresser en raison d'une meilleure maîtrise des matériaux semiconducteurs ainsi que du développement de nouveaux procédés de fabrication. La densité d'intégration des transistors n'a jusqu'ici pas démenti la loi empirique de G. Moore énoncée dès 1965 qui prévoit un doublement du nombre de transistors intégrés sur une même surface de circuit intégré tous les deux ans. La forte demande des consommateurs dans les domaines de l'informatique et des télécommunications explique l'effort soutenu de recherche et développement qui a permis cette progression. Les améliorations des performances des circuits intégrés passent donc essentiellement par la réduction des dimensions des transistors qui entraîne :

- une augmentation des vitesses de fonctionnement des dispositifs permettant une plus grande rapidité de calcul,
- une intégration plus dense, car la miniaturisation des dispositifs élémentaires permet d'augmenter le nombre de composants par puce,
- une réduction du coût de production d'une fonction élémentaire. A titre d'exemple, le coût d'un transistor sur un circuit intégré était d'environ $30 \cdot 10^{-6}$ \$ en 1997. En 2012, il est prévu d'atteindre le coût d'environ $0,5 \cdot 10^{-6}$ \$ par transistor³.

Afin de maintenir la progression de la microélectronique, le SIA (Semiconductor Industry Association) publie chaque année l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) qui fixe l'ensemble des spécifications des futurs circuits intégrés

Gravure de HfO_2 intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

(dimensions, matériaux, performances, architecture...). Pour encore quelques années, l'amélioration des performances des circuits intégrés réside dans la diminution des dimensions des dispositifs tout en conservant la technologie planaire. Il faudra cependant ajouter des innovations technologiques telles que l'utilisation de matériaux contraints et l'introduction de nouveaux matériaux. Une fois les limites ultimes de la miniaturisation atteintes, il faudra alors envisager d'autres types d'architecture pour poursuivre la course à la performance et à l'intégration.

1.1.2. Le transistor MOS

La technologie CMOS est actuellement la technologie dominante dans le domaine de la microélectronique car elle a atteint une bonne maturité de développement du fait de son « ancienneté ». Pour les mêmes raisons et du fait de l'échelle de production importante, c'est également une technologie peu coûteuse. De larges gammes de composants sont basées sur la technologie CMOS comme des microprocesseurs, des mémoires, certains types de capteurs ou des circuits intégrés d'applications spécifiques.

L'avantage principal de cette technologie est sa faible dissipation de puissance qui permet de produire des circuits peu consommateurs en énergie et donc adaptés aux utilisations embarquées. De plus, son faible encombrement sur le substrat autorise une intégration dense des transistors.

Nous aborderons ici le principe de fonctionnement d'un transistor de type MOS (voir section 1.1.2.1) et sa technique de fabrication (voir section 1.1.2.2), puis les défis technologiques que présente actuellement la diminution des dimensions (voir section 1.1.3.1) et la nécessité d'intégrer de nouveaux matériaux dans la structure du transistor (voir section 1.1.3.2).

1.1.2.1. Principe de fonctionnement et structure

Le principe de fonctionnement d'un transistor MOS repose sur l'effet de champ qui consiste à moduler de façon électrostatique une densité de charges mobiles dans un semi-conducteur. En effet, l'empilement métal/oxyde/semi-conducteur peut être comparé à un condensateur constitué de deux électrodes (le métal et le semi-conducteur) entourant un isolant (l'oxyde). Quand une tension est appliquée entre les électrodes, des charges de signe opposé s'accumulent de part et d'autre de l'oxyde de grille. Si maintenant une différence de potentiel est appliquée entre les deux extrémités de l'électrode semiconductrice, les charges ainsi créées sont mises en mouvement comme schématisé sur la Figure I-1 (cas d'un transistor de type P).

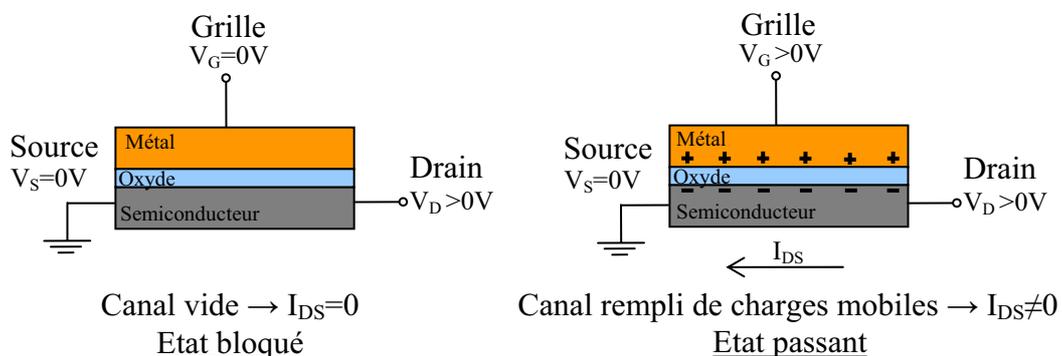


Figure I-1 : Illustration de l'effet de champ dans un transistor MOS

Un transistor MOS est composé d'une électrode de grille G (anciennement en aluminium et actuellement en poly-silicium dopé) séparée du substrat en silicium monocristallin par une couche mince de diélectrique (le plus souvent de l'oxyde de silicium). Les zones de source et drain font partie intégrante du substrat dont elles ne diffèrent que par leur type de dopage.

Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités

Ainsi, sur un substrat de type P, les zones de source et drain sont dopées N. Ce sont les électrons qui assurent la conduction dans le canal et on parle de transistor de type N ou NMOS (d'après le type de conduction du canal). Inversement, dans un substrat de type N, nous avons un canal de type P où la conduction est assurée par les trous. Le transistor est donc dans ce cas un PMOS.

Le fonctionnement du transistor MOS comporte deux régimes distincts et dont la séparation est communément définie comme le seuil du transistor. Lorsqu'une tension V_g inférieure à cette tension de seuil V_{th} est appliquée sur l'électrode de grille, le transistor est en régime dit sous le seuil ou bloqué. Dans le cas où cette tension est supérieure à V_{th} le transistor est alors en régime d'inversion ou passant. Physiquement, V_{th} représente la tension à appliquer au niveau de la grille pour dépléter le substrat et commencer à créer une couche d'inversion forte, correspondant à une concentration de porteurs minoritaires en surface (électrons dans le cas du NMOS) égale à la concentration de porteurs majoritaires dans le substrat (trous dans le cas du NMOS). La Figure I-2 présente les schémas d'un transistor N MOS à enrichissement pour différentes valeurs de la tension V_g par rapport à V_{th} .

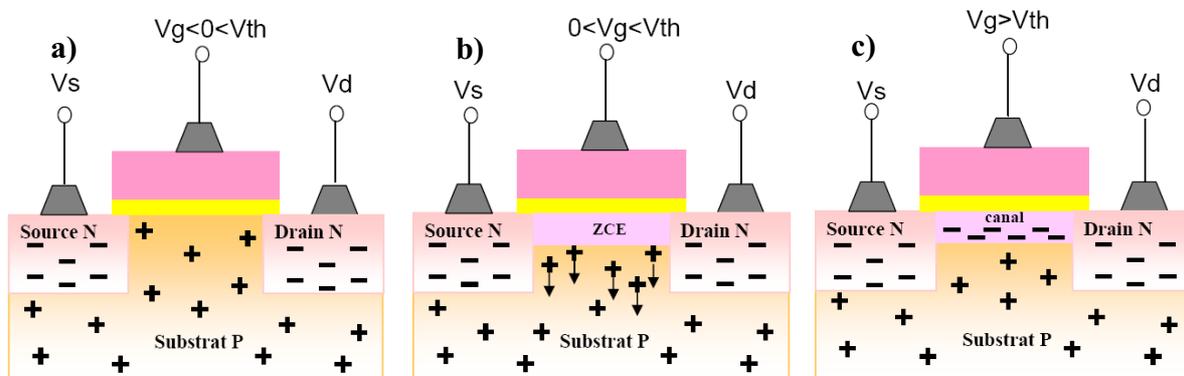


Figure I-2 : Schéma de la structure d'un transistor N MOS à enrichissement et principe de fonctionnement

- a) $V_g < 0 < V_{th}$: le passage du courant entre la source et le drain est bloqué
b) $0 < V_g < V_{th}$: les porteurs majoritaires du substrat (trous) sont repoussés de la surface, créant entre la source et le drain une zone de charge d'espace (ZCE) sub-surfacique ne comportant plus que des charges fixes négatives (les atomes accepteurs ionisés du substrat P). La surface est dite en déplétion.
c) $V_g > V_{th}$: une zone d'inversion se forme entre la source et le drain, encore appelée canal induit. Le courant circule entre la source et le drain, et la conduction est assurée par les électrons (conduction de type n).

Les signes - et + représentent la nature des porteurs de charges mobiles (électron -, trou +) dans le cas d'un NMOS. (Pour le PMOS, les « + » deviennent des « - » et vice et versa).

Les applications de la technologie CMOS requièrent un courant débité dans le canal (I_{on}) élevé (ce qui garantit une vitesse de commutation des portes logiques élevée) et un courant de fuite I_{off} faible en état bloqué (assurant une faible consommation statique).

Le courant I_{on} , que l'on appelle également courant de saturation, est proportionnel à la capacité de grille C_{ox} et s'écrit :

$$I_{on} = \frac{W}{L} \mu C_{ox} \frac{(V_g - V_{th})^2}{2} \quad \text{Équation I-1}$$

W : Largeur du canal

L : Longueur du canal

μ : Mobilité des porteurs dans le canal

C_{ox} : Capacité du diélectrique de grille

V_g : Tension appliquée à la grille

V_{th} : Tension seuil

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

Augmenter la capacité du diélectrique de grille permet donc d'augmenter I_{on}. Dans un transistor MOS idéal, la capacité surfacique C_{ox} s'écrit :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{T_{ox}} \quad \text{Équation I-2}$$

ϵ_{ox} : Permittivité diélectrique de l'isolant de la grille avec $\epsilon_{ox} = \epsilon_0 \cdot K_{ox}$ où K_{ox} est la constante diélectrique du matériau (ou permittivité diélectrique relative) et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide

T_{ox} : Epaisseur du diélectrique de grille

Ainsi deux leviers permettent d'augmenter C_{ox} : la réduction de l'épaisseur d'oxyde T_{ox} et l'augmentation de la permittivité diélectrique ϵ_{ox} , ce dernier point impliquant l'introduction de matériaux à forte constante diélectrique aussi appelés matériaux « high-k ».

Pour une description plus détaillée du principe de fonctionnement d'un transistor MOS, le lecteur pourra faire référence à l'ouvrage de S.M. Sze⁴, à la revue des Technique de l'Ingénieur⁵ ainsi qu'à la référence [6].

1.1.2.2. Etapes de fabrication

Un circuit intégré est composé d'une puce encapsulée dans un boîtier qui assure une double fonction. D'une part la protection de la puce et d'autre part il permet de connecter la puce à un montage électronique par l'intermédiaire des pattes du boîtier. La puce est le cœur du circuit intégré qui réalise des fonctions complexes de calcul et elle est composée d'un très grand nombre (variable suivant les applications visées) de composants élémentaires de type transistor qui sont intégrés sur un même substrat, le plus souvent en silicium, et reliés entre eux afin de constituer des fonctions logiques. Plusieurs circuits intégrés sont fabriqués en même temps sur le substrat de silicium qui peut subir près d'une centaine d'étapes de fabrication : dépôts de couches minces isolantes ou conductrices, gravures, attaques chimiques, traitements thermiques, dopage par implantation ionique, nettoyage... L'ensemble de ces opérations doit être effectué dans un environnement ultra-propre (salle blanche) car la présence de particules conduit à des défauts électriques qui compromettent le fonctionnement des dispositifs. Lorsque l'ensemble des étapes de fabrication est réalisé, la plaque de silicium qui regroupe plusieurs fois le même circuit intégré est découpée en pastilles. Les pastilles sont ensuite montées dans les boîtiers et les circuits sont testés individuellement afin d'éliminer les composants hors spécifications.

La fabrication des circuits intégrés peut être divisée en deux grandes parties : les étapes technologiques concernant la réalisation des dispositifs actifs (étapes dites de « front-end ») et celles concernant la réalisation des interconnexions entre les transistors (étapes dites de « back-end »). Cette thèse est directement liée aux étapes de fabrication front-end.

Le front-end

Le substrat initial consiste en une plaque de silicium monocristallin de 200 mm ou 300 mm de diamètre. Les étapes de réalisation des transistors MOS sont les suivantes :

- Formation de l'isolement entre les dispositifs par des tranchées remplies d'oxyde
- Implantation des caissons de type N ou P
- Dépôt du matériau diélectrique de grille (SiO₂ ou matériau high-k)
- Dépôt du (des) matériau(x) de l'électrode de grille : poly-silicium dopé; ou métal puis poly-silicium dopé

Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités

- Formation du masque par photolithographie
- Gravure de l'ensemble de l'empilement de grille par plasma. Nous rappelons que l'objectif de ce travail de thèse vise à contrôler la gravure du dernier matériau de l'empilement, à savoir le diélectrique de grille.
- Formation des zones de source et drain par implantation ionique et réalisation des espaceurs en SiO_2 ou Si_3N_4 qui permettent l'isolation de la grille.
- Réalisation des premières interconnexions locales après siliciuration des zones de source, drain et grille

La Figure I-3 présente un transistor de type MOS après la réalisation de l'ensemble des étapes de front-end.

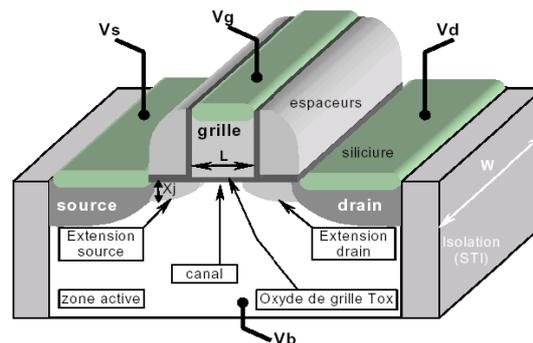


Figure I-3 : Schéma d'un transistor MOS après les étapes de front-end.

Le back-end

Le « back-end » comprend les étapes qui permettent de réaliser les interconnexions métalliques entre les différents éléments actifs du circuit. La Figure I-4 présente une coupe d'un circuit intégré et permet de voir les différents niveaux d'interconnexions métalliques. On trouve aujourd'hui plus de dix niveaux d'interconnexions dont le temps de réponse est limité grâce à un choix judicieux du couple métal/isolant. Le temps de réponse (i.e. la vitesse de propagation du signal dans les lignes) est en effet égal au produit RC avec R la résistance du métal (proportionnelle à sa résistivité) et C la capacité de l'oxyde (proportionnelle à sa permittivité). On recherche donc des métaux présentant une faible résistivité et des isolants avec une faible permittivité. Il faut de plus tenir compte des contraintes d'intégration de ces matériaux. Actuellement, le cuivre couplé à un matériau de type SiOC, de préférence poreux (ce qui diminue encore la permittivité diélectrique du matériau) donne de bons résultats.

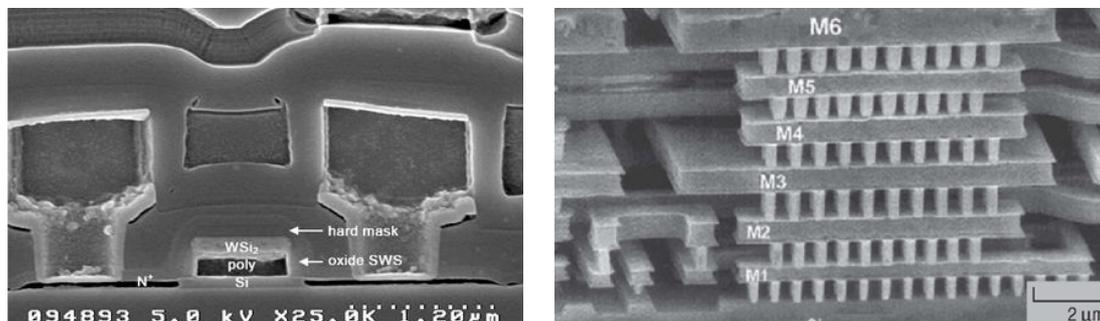


Figure I-4 : Images MEB des interconnexions réalisées au cours des étapes de "back-end" :

- (a) connexions métalliques au niveau d'un transistor
- (b) vue des nombreux niveaux d'interconnexions nécessaires pour réaliser des fonctions complexes.

1.1.3. Les défis technologiques liés à la miniaturisation

Au cours des 40 dernières années, l'accroissement des performances des transistors MOS est intimement lié à la miniaturisation des dispositifs. Cette tendance se poursuit actuellement, mais de nouvelles difficultés sont rencontrées ce qui contraint les fabricants de circuits à une rupture technologique par rapport à la structure MOS utilisée jusqu'au nœud technologique 45 nm comme décrit dans l'ITRS 2006 présentée dans le Tableau I-1. Cette feuille de route fixe les dimensions de dispositifs requises, ainsi que les performances électriques visées.

Remarque : le nœud technologique est défini comme la moitié du pas (ligne + espace) pour les structures de type DRAM de la génération de composants concernée.

Année de production	2005	2006	2007	2008	2010	2013	2016
Nœud technologique (nm)	80	70	65	57	45	32	22
Longueur physique de la grille (nm)	32	28	25	22	18	13	9
Épaisseur de l'électrode de grille (nm)	65	56	50	46	36	26	20
Épaisseur d'oxyde de grille équivalente (Å)	12	11	11	10	6.5		
Courant de fuite maximum à travers le diélectrique de grille (A/cm ²)	1.88E+2	5.36E+2	8E+2	1.18E+3	1.56E+3		
Tension de seuil V _{th} (mV)	195	168	165	164	151		
I _{off} (μA/μm)	0.06	0.15	0.2	0.26	0.28		
I _{on} (μA/μm)	1.02E+3	1.13E+3	1.2E+3	1.21E+3	2.05E+3		

Tableau I-1 : Spécifications de l'ITRS 2006

- Solution technologique connue et opérationnelle pour obtenir cette spécification
- Solution technologique connue en développement
- Pas de solution technologique encore connue.

L'absence de valeur indique qu'il n'est pas envisagé de réaliser les nœuds technologiques concernés en architecture planaire sur substrat massif.

Le Tableau I-1 montre que la longueur physique visée pour la grille diminue à chaque nœud technologique. Elle devra ainsi passer de 32 nm en 2005 à 18 nm en 2010. Dans le même temps, l'épaisseur de l'oxyde de grille et celle de l'électrode de grille sont également amenées à diminuer d'un facteur deux environ. Cependant, des problèmes de fonctionnement interviennent pour les transistors de faibles dimensions. C'est pourquoi il est nécessaire de mettre en œuvre de nouvelles solutions technologiques afin d'atteindre les performances électriques fixées par l'ITRS. En effet, au-delà de 2008, nous constatons sur le Tableau I-1 que les solutions sont en cours de développement ou n'ont pas encore été trouvées pour respecter le courant de fuite maximum à travers le diélectrique de grille, la tension seuil, ainsi que les courants de fonctionnement I_{on} et I_{off}.

Les solutions à long terme sont quant à elles encore en cours d'exploration car l'architecture actuelle devra probablement être abandonnée (cases en rouge sans valeurs dans le Tableau I-1). Nous verrons en revanche dans cette section quels sont les principaux problèmes de fonctionnement rencontrés du fait de la miniaturisation des dispositifs et les solutions qui permettront de les surmonter à court et moyen terme en conservant la technologie planaire (cases en orange).

1.1.3.1. Problèmes de fonctionnement liés à la miniaturisation⁷

Avec la course à l'intégration et la réduction d'échelle, des effets parasites apparaissent, qui détériorent le fonctionnement du transistor et mettent en défaut le modèle du transistor MOS idéal. Ces principaux effets, qui sont l'effet de canal court, l'effet de drain, le courant de fuite à travers l'oxyde de grille et la déplétion de grille, sont présentés dans cette section.

Les effets parasites du transistor MOS à canal réduit

Les principaux effets parasites liés à la réduction de la longueur du canal sont l'effet de canal court souvent désigné par le sigle SCE (qui provient de l'anglais *short canal effect*) et l'effet de drain désigné par le sigle DIBL (pour *drain induced barrier lowering*). Ces deux effets ont pour conséquence de réduire de façon non contrôlée la tension de seuil V_{th} du transistor MOS. On rencontre également le terme roll-off qui décrit la chute totale de V_{th} entre le transistor long (longueur de canal de 5 μm par exemple) et le transistor court (longueur de canal $< 0,18 \mu\text{m}$) en prenant en compte l'effet de SCE et celui de DIBL.

Dans un transistor long, le potentiel de surface (le long du canal) est plat pratiquement sous l'ensemble de la longueur de la grille (sauf au voisinage des jonctions où il remonte sur une distance d'une dizaine de nm, dans les zones de charges d'espace). Or les expansions des zones de charges d'espaces autour des jonctions ne dépendent pas de la longueur du canal (voir Figure I-5a). C'est pourquoi dans un transistor court, le potentiel de surface peut être complètement dominé par les zones de charges d'espaces. La partie plate peut être réduite jusqu'à une disparition totale. La Figure I-5a illustre l'évolution du potentiel surfacique en fonction de la longueur du canal. Lorsqu'en plus le drain est polarisé, la barrière de potentiel se réduit davantage comme le montre la Figure I-5b.

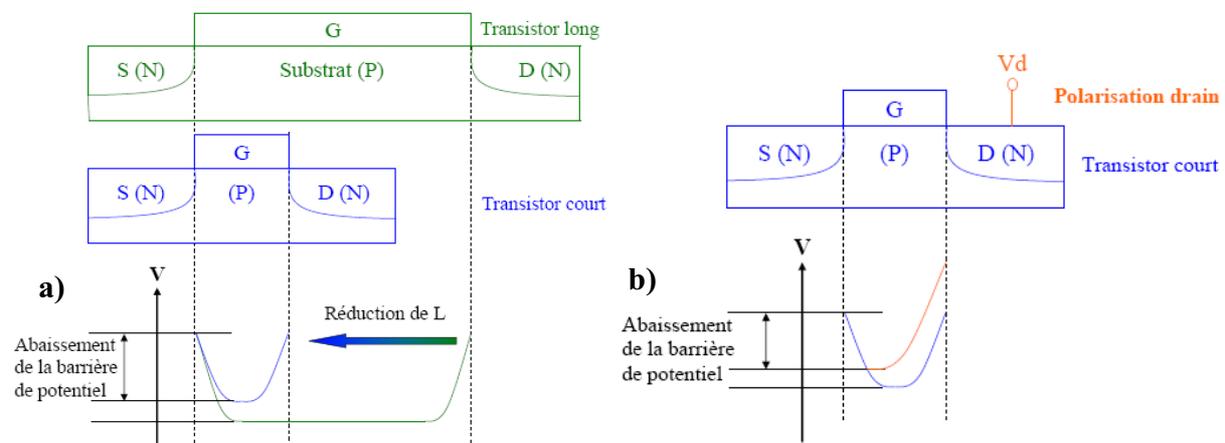


Figure I-5 : Evolution du potentiel surfacique en fonction de : (a) la longueur du canal (effet SCE), et (b) du potentiel du drain pour un transistor court (effet DIBL)

Du fait de la taille non négligeable des zones de déplétion associées aux jonctions des source et drain par rapport à la longueur du canal, la tension V_{th} nécessaire pour dépléter le substrat et créer la couche d'inversion est plus faible dans le cas d'un transistor à canal court.

La Figure I-6 illustre la chute de V_{th} due aux effets SCE et DIBL dans le cas d'un transistor court. Cette chute de la tension seuil s'accompagne inévitablement d'une augmentation du courant I_{off} (courant de drain correspondant à l'état bloqué du transistor), ce qui diminue les performances du composant en termes de consommation statique. De plus, la diminution de V_{th} peut conduire à une perte de contrôle de la conduction du canal. En effet, le régime d'inversion peut être atteint à cause de parasites ou du bruit thermique alors qu'aucune tension n'est appliquée volontairement sur l'électrode de grille.

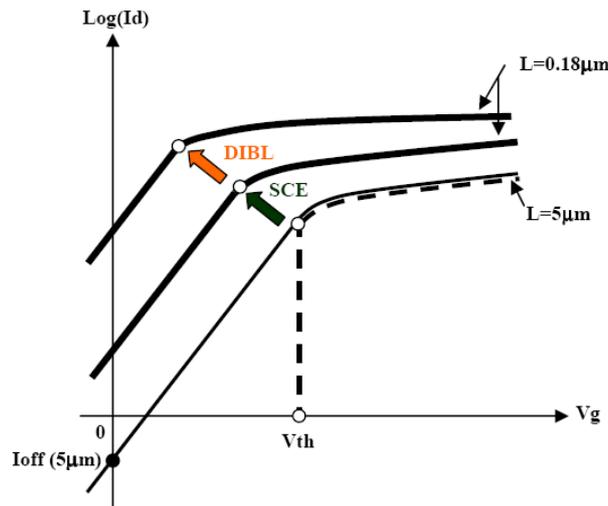


Figure I-6 : Comparaison entre les caractéristiques d'un transistor idéal (en ligne pointillée), d'un transistor réel long (en ligne continue fine) et d'un transistor réel court (en ligne continue épaisse), avec indication de l'influence des effets correcteurs de canal court (CSE) et d'effet drain (DIBL).

Différents modèles ont été proposés pour exprimer la chute de la tension seuil du transistor, dont celui proposé par Skotnicki⁸ basé sur une transformation tension-dopage. Le principe consiste à remplacer le dopage réel par un dopage apparent plus faible, qui prend en compte l'influence des jonctions source et drain. Intuitivement, une réduction du dopage du substrat induit une diminution de la tension seuil du transistor. La chute de tension seuil due à l'effet de canal court (SCE) et celle due à l'effet de drain (DIBL) sont proportionnelles à $\frac{T_{ox}}{\epsilon_{ox} L^2}$.

La tension de seuil ainsi obtenue en tenant compte des deux effets s'écrit :

$$V_{th} = V_{th\infty} - SCE\left(\frac{T_{ox}}{\epsilon_{ox} L^2}\right) - DIBL\left(\frac{T_{ox}}{\epsilon_{ox} L^2}\right) \quad \text{Équation I-3}$$

où $V_{th\infty}$ est la tension de seuil pour un dispositif à canal infiniment long.

D'après l'expression de V_{th} (Equation I-2), il est clair que limiter la chute de la tension seuil revient soit à diminuer l'épaisseur T_{ox}, soit à augmenter la permittivité diélectrique ε_{ox} de l'isolant de grille (puisque la longueur de grille L est fixée par le nœud technologique).

Courant de fuite à travers l'oxyde

Il ressort clairement du paragraphe précédent que réduire l'épaisseur de l'oxyde T_{ox} permet de limiter les effets canal court et ainsi réduire I_{off} tout en augmentant I_{on} (voir Figure I-6 et Equation I-3). Cependant réduire T_{ox} s'accompagne aussi d'effets parasites nuisibles au bon fonctionnement du transistor. En effet, un oxyde ultra mince de quelques monocouches atomiques n'est plus parfaitement isolant et le courant de type tunnel qui passe à travers l'oxyde est de moins en moins négligeable (voir Figure I-7).

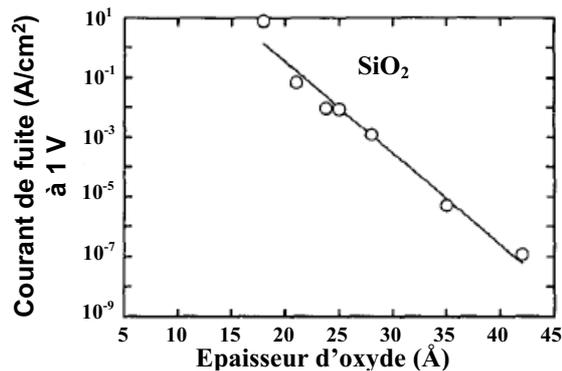


Figure I-7 : Courant de fuite à travers l'oxyde de silicium en fonction de son épaisseur⁹

Un courant de fuite trop élevé peut compromettre certaines applications telles que la basse consommation. Or le problème du courant tunnel est intrinsèque au matériau. Il ne peut donc être résolu que par le remplacement du SiO₂ de grille par un matériau à forte permittivité diélectrique. Ces matériaux permettent en effet d'obtenir la même valeur de capacité qu'une couche ultra-mince de SiO₂ (qui présenterait un courant tunnel important) pour une épaisseur physique de diélectrique plus importante (notion d'épaisseur d'oxyde équivalente), ce qui limite les pertes par effet tunnel. La notion d'épaisseur d'oxyde équivalente est donc définie par la relation suivante :

$$T_{eq} = \frac{\epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_{high-k}} T_{SiO_2} \quad \text{Équation I-4}$$

Déplétion de grille et pénétration du bore

Cet effet devient non négligeable en raison de la diminution de l'épaisseur des couches présentes dans l'empilement de grille. La déplétion de grille correspond à la zone de charge d'espace présente dans le poly-silicium de la grille à l'interface avec l'oxyde venant du fait que la grille n'est pas dopée à un niveau de dégénérescence. Cette zone de charge d'espace est équivalente à une capacité qui vient s'ajouter en série avec la capacité de l'oxyde de grille, réduisant la capacité totale C_{ox} :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{T_{ox} + \frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_{Si}} T_{dep}} \quad \text{Équation I-5}$$

Avec T_{dep} l'épaisseur de la zone de déplétion dans le poly-silicium

Pour des oxydes de grille supérieurs à 50 Å d'épaisseur, la zone de déplétion dans la grille est suffisamment mince pour être négligée. Mais pour les oxydes minces, l'épaisseur de la couche de déplétion devient du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche d'oxyde et le gain en courant obtenu grâce à la réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille est perdu.

Dans le cas de grilles en matériaux semi conducteurs, minimiser la déplétion de grille se résume à augmenter la densité de dopants à l'interface avec l'oxyde. Cependant l'augmentation des doses d'implantation est limitée par les problèmes de pénétration de ces dopants à travers l'oxyde de grille, particulièrement pour les PMOS dopés au bore. Cette diffusion à travers l'oxyde peut engendrer une dégradation de la qualité de l'oxyde et augmenter le nombre d'impuretés dans le canal, diminuant ainsi la mobilité des porteurs dans le canal. L'utilisation d'oxydes nitrurés est un moyen de réduire cette diffusion. Il a cependant été montré¹⁰ que même pour un dopage élevé, la déplétion ne pourra pas descendre en dessous de 4 Å pour les NMOS et 6 Å pour les PMOS avec une grille en poly-silicium du fait de la

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

saturation de la concentration active des dopants. Le moyen radical de s'affranchir de la déplétion de grille est l'utilisation d'une grille métallique.

1.1.3.2. Une solution aux problèmes de fonctionnements : les nouveaux empilements de grille

Un moyen simple de s'affranchir des défauts parasites introduits par la diminution des dimensions des dispositifs est d'introduire de nouveaux matériaux dans l'empilement de grille.

Introduction du matériau à forte permittivité diélectrique

De part leur constante diélectrique plus élevée, les matériaux à forte permittivité permettent d'obtenir une capacité de grille C_{ox} équivalente à celle d'un oxyde de silicium SiO₂ de plus faible épaisseur (voir Equation I-4).

Prenons comme exemple le cas de HfO₂ dont la constante diélectrique est d'environ 20, soit 5 fois plus grande que celle de l'oxyde de silicium ($K_{SiO_2} = 3,9$). Une couche de HfO₂ de 50 Å d'épaisseur correspond par conséquent à une épaisseur d'oxyde équivalente de SiO₂ de :

$$T_{eq} = \frac{3,9}{20} \times 50 = 9,75 \text{ \AA}.$$

Cependant, il faut noter que l'intégration d'un matériau à forte permittivité nécessite un oxyde interfacial qui assure une interface de bonne qualité entre le substrat de silicium et le matériau déposé. Si nous visons une épaisseur d'oxyde équivalente totale ($T_{eq(totale)} = T_{SiO_2} + T_{eq(HfO_2)}$) de 10 Å environ, et considérons que l'épaisseur de l'oxyde interfacial est de 5 Å, il faut déposer une épaisseur de HfO₂ correspondant à 5 Å d'épaisseur équivalente, soit 25 Å de HfO₂ environ. Ainsi la prise en compte d'un oxyde interfacial réduit fortement la marge de manœuvre sur l'épaisseur physique de HfO₂ pour obtenir l'épaisseur d'oxyde équivalente souhaitée.

Un des avantages est de limiter les effets de canaux courts, et donc la chute de la tension seuil du transistor, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1.3.1. Un autre avantage est la minimisation des courants de fuite à travers le diélectrique de la grille. Il s'agit de l'argument principal qui motive la rupture technologique que représente l'introduction du matériau à constante diélectrique élevée dans les procédés CMOS. Avec la réduction de l'épaisseur d'oxyde SiO₂, les niveaux de courants dits « tunnel » à travers cet oxyde deviennent en effet de l'ordre des courants I_{off} requis pour les applications basse consommation. Sachant que le courant tunnel est dépendant de l'épaisseur du diélectrique, le fait d'intégrer des matériaux à haute permittivité avec une épaisseur physique plus importante que le SiO₂ permet donc de réduire considérablement les courants de fuite de grille comme le montre la Figure I-8 qui compare les courants de fuite du SiO₂ et du HfO₂ en fonction de l'épaisseur d'oxyde équivalente. Il est ainsi possible de passer d'un courant de fuite de l'ordre de 10⁻²A/cm² (à 1 V) pour une couche mince de SiO₂ à un courant de fuite de l'ordre de 10⁻⁸A/cm² pour une couche de HfO₂, et cela pour une épaisseur d'oxyde équivalente de 25 Å.

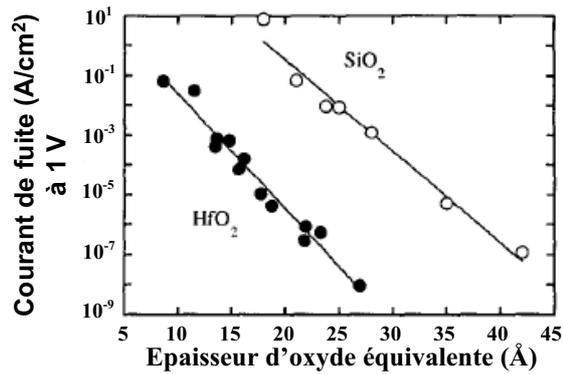


Figure I-8 : Courants de fuite à travers le HfO₂ et le SiO₂ en fonction de l'épaisseur d'oxyde équivalente pour 1 V appliqué

Les constantes diélectriques des matériaux initialement envisagés comme isolant de grille sont répertoriés dans le Tableau I-2.

Matériau	K	Matériau	K
SiO ₂	3,9	ZrO ₂	20-25
Si ₃ N ₄	7,6	TiO ₂	25
Al ₂ O ₃	10	Ta ₂ O ₅	40
ZrSiO ₄	12	Nb ₂ O ₅	96
HfSiO ₄	12	SrTiO ₃ (STO)	<150
Y ₂ O ₃	14	BaSrTiO ₃ (BST)	<150
HfO ₂	20-25		

Tableau I-2 : Constantes diélectriques de matériaux utilisables comme diélectrique de grille¹¹.

Les premiers matériaux de permittivités diélectriques supérieures à l'oxyde de grille ont été élaborés en modifiant le SiO₂, par exemple en effectuant une simple nitruration de la silice pour obtenir du SiON. Ceci permet de réduire le courant de fuite, mais n'augmente que faiblement la constante diélectrique.

L'utilisation des matériaux Al₂O₃, ZrSiO₄, HfSiO₄ et Y₂O₃ est envisageable mais le gain de constante diélectrique par rapport à SiO₂ est faible.

En revanche les matériaux SrTiO₃ (STO), BaSrTiO₃ (BST), Nb₂O₅, Ta₂O₅ et TiO₂ ont une constante diélectrique élevée mais présentent une instabilité thermodynamique à l'interface avec le silicium. De plus ils conduisent à des caractéristiques électriques décevantes notamment à cause de leur bande interdite qui n'est pas suffisamment large pour limiter le courant de fuite^{12,13}.

Enfin, HfO₂ et ZrO₂ répondent à l'exigence de constante diélectrique supérieure à celle de SiO₂ mais HfO₂ présente une meilleure stabilité thermodynamique en contact direct avec le silicium¹⁴. Il semble que la société ST Microelectronics s'oriente dans un premier temps vers l'utilisation du HfSiO pour remplacer le SiON.

Introduction du métal

L'intérêt porté sur les grilles métalliques est grandissant, car elles présentent des caractéristiques intrinsèques de plus en plus recherchées pour les transistors MOS. De par sa nature la grille métallique permet de s'affranchir des effets de déplétion de grille et de pénétration du bore. Dans l'optique de l'intégration du high- k , la grille métallique apporte

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

également des avantages : les premières études sur le ZrO₂ et le HfO₂ ont démontré une certaine capacité du poly-silicium à réagir avec ces diélectriques, engendrant une dégradation des caractéristiques électriques, contrairement aux intégrations réalisées avec un métal tel que le TiN. Au-delà de ces avantages, les métaux présentent une résistivité moins élevée que celle du silicium dopé, réduisant ainsi la constante de temps des lignes de grilles (propriété recherchée dans le domaine des radio-fréquences).

La grille métallique permet aussi de jouer sur la tension de seuil selon le travail de sortie du métal intégré. Les travaux de sortie de différents métaux sont représentés sur la Figure I-9. Nous pouvons constater que le travail de sortie dépend de la méthode de dépôt et de la stœchiométrie du matériau.

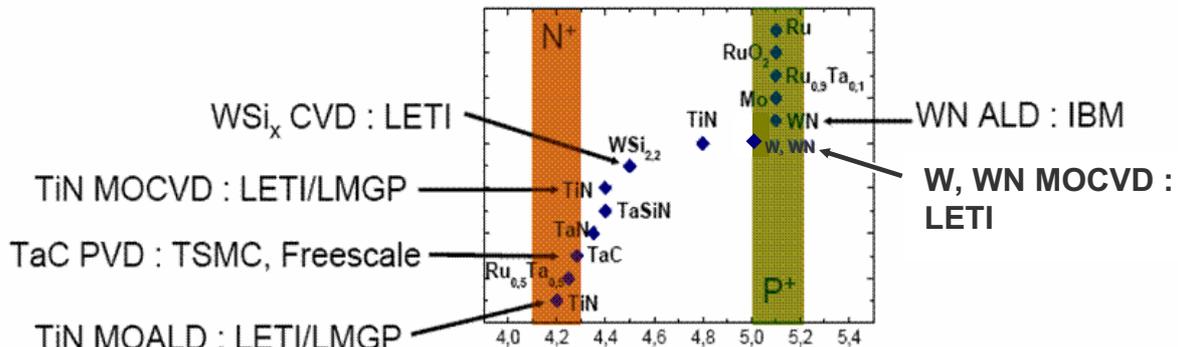


Figure I-9 : Travaux de sortie de différents matériaux susceptibles d'être utilisés comme métal dans l'empilement de grille (F. Martin, CEA/LETI)

Deux stratégies d'intégration sont possibles :

- Grilles duales : utilisation de deux métaux dits « n⁺-like » (comme Al, TaN) et « p⁺-like » (comme Pt, Ru) aux travaux de sortie équivalents à ceux d'une grille poly-silicium dopée respectivement n⁺ et p⁺.
- Grille *midgap* : utilisation d'un métal unique pour les transistors nMOS et pMOS dont le travail de sortie se situe au milieu du gap du silicium (comme TiN ou W). Dans le cadre de cette stratégie, il est parfois possible de moduler légèrement le travail de sortie de manière à aboutir à un travail de sortie du métal $\Phi_M = \text{midgap} + (\approx 0,25) \text{V}$ pour les dispositifs pMOS et $\Phi_M = \text{midgap} - (\approx 0,25) \text{V}$ pour les dispositifs nMOS.

Notre choix des matériaux de la grille métallique a principalement été dicté par leur disponibilité au CEA-LETI et les orientations pressenties par STMicroelectronics pour les futurs dispositifs CMOS du nœud technologique 32 nm. La bonne stabilité thermodynamique de HfO₂ avec le silicium a historiquement guidé le choix de ce high-k, et un savoir déjà existant sur l'intégration de TiN dans les procédés technologiques CMOS a orienté le choix du métal TiN. ST Microelectronics semble également s'orienter vers ce métal pour les premières générations de composants à grille métal/diélectrique à forte permittivité. Le poly-silicium reste présent dans l'empilement de la grille, au-dessus de la couche de TiN, ce qui permet ensuite de venir prendre les contacts nécessaires à la polarisation des dispositifs sans modifier les procédés technologiques actuels.

L'objectif de cette thèse est de mettre au point un procédé de gravure du HfO₂ intégré dans cet empilement de grille complexe.

1.2. La gravure plasma

La fabrication des circuits intégrés requiert des étapes successives de dépôts et de gravure afin d'élaborer des dispositifs élémentaires et de les connecter entre eux. Les étapes de

Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités

lithographie permettent de définir les motifs à transférer dans une résine photosensible. Le transfert de ces motifs dans les couches actives du dispositif est ensuite assuré par des étapes de gravure plasma. Dans cette section, des généralités sur les plasmas seront présentées, puis différents types de réacteurs de gravure plasma seront décrits, et enfin l'application des plasmas à la gravure en microélectronique sera introduite.

1.2.1. Généralités sur les plasmas

Le terme « plasma » a été proposé par Langmuir en 1929 afin de décrire un gaz ionisé. De façon plus rigoureuse, un plasma peut être décrit comme un gaz quasi-neutre constitué de particules chargées (ions et électrons) et de molécules neutres caractérisées par un comportement collectif¹⁵.

L'état plasma, considéré comme le quatrième état de la matière se rencontre dans la nature dans l'ionosphère, les étoiles ou les éclairs lors des orages. Ces phénomènes ne sont pas maîtrisables en raison des quantités d'énergie considérables mises en jeu ainsi que de l'échelle à laquelle ils se produisent. Des plasmas artificiels peuvent cependant être créés de façon maîtrisée, et employés à des fins médicales ou industrielles dans des domaines d'application extrêmement variés : tubes à néon, écrans plasma, découpage par torche plasma, fusion de minerais, traitement de surfaces, gravure et dépôts de matériaux en microélectronique....

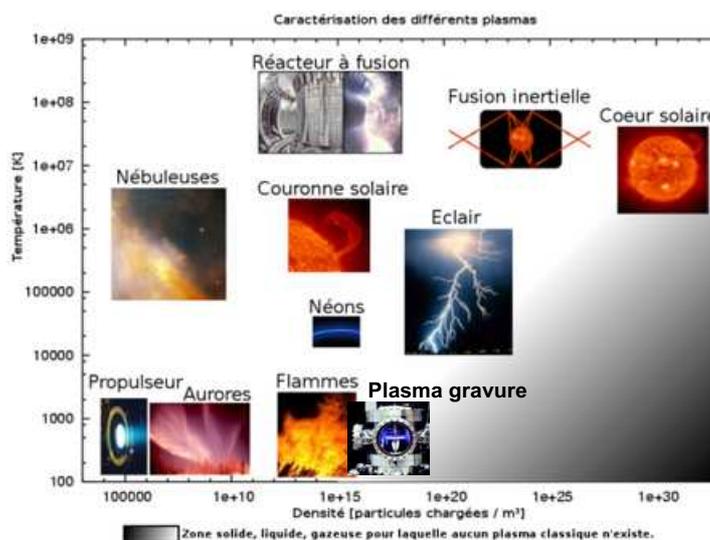


Figure I-10 : Différents types de plasma présentés en fonction de leur densité d'ions et de leur température

Les différents types de plasmas se différencient par leur degré d'ionisation et par leur température qui peut aller de 10^8 K pour la fusion thermonucléaire à quelques centaines de K pour les procédés qui nous intéressent dans le cadre de ces travaux de thèse. Ces plasmas, dits « froids », présentent un degré d'ionisation inférieur à 10^{-2} alors que les plasmas de fusion ont un degré d'ionisation proche de 1. Le degré d'ionisation d'un plasma est défini de la façon

$$\text{suivante : } \alpha = \frac{n_i}{(n_i + N_g)}$$

où n_i est la densité d'ions (en cm^{-3}) et N_g la densité d'espèces neutres (en cm^{-3})

Nos plasmas sont entretenus par des champs électriques qui exercent une force $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$ sur les espèces chargées présentes dans le plasma. Il en résulte une accélération γ différente pour les ions et les électrons :

$$\gamma_e = \frac{-eE}{m_e} \quad \text{et} \quad \gamma_i = \frac{eE}{m_i}$$

Les électrons du plasma sont donc beaucoup plus rapides que les ions, ce qui revient à dire que les ions et les électrons ne sont pas à l'équilibre thermodynamique entre eux. Il est cependant possible de définir une température pour chacune de ces espèces (d'après $E=3/2kT$) en faisant l'approximation que les distributions de vitesses sont Maxwelliennes (c'est-à-dire qu'il y a équilibre thermodynamique au sein de chaque espèce). Pour les plasmas utilisés en gravure et dépôt, la température électronique est typiquement comprise entre 1 et 10 eV (ce qui correspond à 10^4 - 10^5 K) alors que la température ionique (du même ordre de grandeur que la température des neutres) est comprise entre 300 et 1000 K. On a donc toujours $T_e \gg T_i$ ¹⁶.

Au niveau des parois de l'enceinte contenant le plasma (ceci est aussi valable pour un objet conducteur introduit dans un plasma), les électrons rapides ne sont pas confinés à $t=0$ lors de l'allumage du plasma et sont perdus sur les parois avec un flux bien supérieur au flux d'ions. Pour conserver sa quasi-neutralité, le plasma se « protège » par la formation de gaines de charges d'espace positives d'une épaisseur de l'ordre de 50 à 500 μm . Le plasma est ainsi porté à un potentiel V_p supérieur à celui des parois, ce qui permet d'accélérer les ions vers les parois et de confiner une partie des électrons de façon à obtenir l'équilibre des flux d'ions Φ_i et d'électrons Φ_e perdus sur les parois.

Les plasmas ont la particularité de présenter des espèces très réactives (radicaux) qui sont le résultat de la dissociation de molécules gazeuses sous l'impact d'électrons rapides. Il est ainsi possible d'obtenir des réactions nécessitant un apport d'énergie important sans avoir à porter les matériaux à traiter à des températures élevées. Par ailleurs, toute surface exposée à un plasma est soumise à un bombardement ionique énergétique et directionnel (vecteur vitesse perpendiculaire au substrat). Les plasmas sont donc particulièrement adaptés pour les traitements et modifications de surfaces, ainsi que pour le dépôt ou la gravure directionnelle de matériaux, notamment en microélectronique.

1.2.2. Les réacteurs de gravure plasma pour la microélectronique

Afin de générer un plasma, il faut fournir de la puissance à un gaz contenu dans un réacteur pour le dissocier et l'ioniser. Suivant l'application visée (gravure de silicium, de métal ou de diélectrique, dimensions, épaisseur à graver...), différents types de réacteurs peuvent être utilisés. Ils sont présentés ici succinctement.

1.2.2.1. Les sources à basse densité

Source RIE (reactive ion etching)

C'est historiquement le premier type de réacteur qui a été utilisé. Sa configuration est simple : la décharge est produite entre deux électrodes parallèles, l'électrode inférieure étant constituée par la plaque à graver. Le plasma est maintenu par l'alimentation en RF du substrat.

Ce type de réacteur permet d'obtenir un bombardement très énergétique du substrat. Il est donc particulièrement adapté pour graver des épaisseurs importantes d'oxyde, dont la gravure est fortement assistée par le bombardement ionique.

Il s'agit d'un réacteur basse densité car l'énergie injectée est surtout absorbée par les ions (la densité électronique est de l'ordre de 10^9 - 10^{10} cm^{-3}). Il fonctionne uniquement en haute pression (20-500 mTorr) car les électrons sont accélérés par des champs électriques axiaux et il faut donc avoir un libre parcours moyen des électrons très inférieur à la distance inter-électrodes pour allumer le plasma. La principale limitation de ces réacteurs est que les variations de la puissance RF injectée influent à la fois sur l'énergie des ions et sur le flux

d'ions, qui ne peuvent donc pas être contrôlés indépendamment. Ceci est donc problématique pour obtenir un flux ionique important mais avec une énergie de bombardement moyenne.

Source MERIE (magnetically enhanced reactive ion etching)

Ce type de source est une amélioration du réacteur RIE. Un fort champ magnétique (20-200G) appliqué parallèlement au substrat permet de confiner les électrons dans la région au-dessus du substrat. Il est ainsi possible d'augmenter la densité d'électrons (en diminuant les pertes d'espèces chargées sur les parois) et de travailler à plus basse pression (car la distance parcourue par les électrons avant d'être perdus sur les parois est augmentée).

1.2.2.2. Les sources à haute densité

Le plasma est généré par couplage de puissance RF ou micro-onde au gaz. Ainsi, à l'inverse des sources basse densité où la majorité de la puissance est absorbée par les ions, ce sont les électrons qui absorbent la puissance injectée et nous obtenons un taux d'ionisation beaucoup plus important (et une densité électronique jusqu'à 10^{12} cm^{-3}). La puissance injectée fixe la densité électronique et le flux d'ions alors que l'énergie des ions bombardant le substrat est contrôlée indépendamment par un couplage capacitif (autopolarisation du substrat). Ce type de réacteurs permet de travailler à fort flux ionique et basse énergie des ions. Ces sources peuvent fonctionner à basse pression (moins de 20 mTorr) car les mécanismes de chauffage des électrons sont différents de ceux obtenus dans les sources capacitives. Il est cependant difficile d'obtenir un bombardement ionique très énergétique.

Source micro-onde et ECR (transformer coupled plasma)

Dans ce type de réacteur, la puissance est transférée au plasma par excitation micro-onde en présence d'un champ magnétique. Une onde de polarisation circulaire circule dans le plasma magnétisé. Si la fréquence de cette onde est égale à la fréquence cyclotronique électronique ($\omega_{CE} = eB/m$), les électrons vont acquérir de l'énergie cinétique en tournant autour de l'axe du champ magnétique en phase avec le champ électrique de l'onde. Ces sources sont très efficaces à basse pression car les électrons peuvent gagner de l'énergie pendant une durée significative avant qu'une collision ne leur fasse perdre la résonance.

Source ICP (inductively coupled plasma)

Un courant I_{RF} circulant dans une antenne induit un champ électromagnétique dans le gaz par couplage inductif à travers une fenêtre de diélectrique. Ces réacteurs fonctionnent comme un transformateur dont le primaire est l'antenne, et le secondaire une boucle créée dans le plasma, comme présenté sur la Figure I-11.

Suivant la pression de travail, le mécanisme de chauffage des électrons est soit collisionnel (pour les hautes pressions), soit stochastique (pour $P \leq 5$ mTorr où le plasma est non collisionnel).

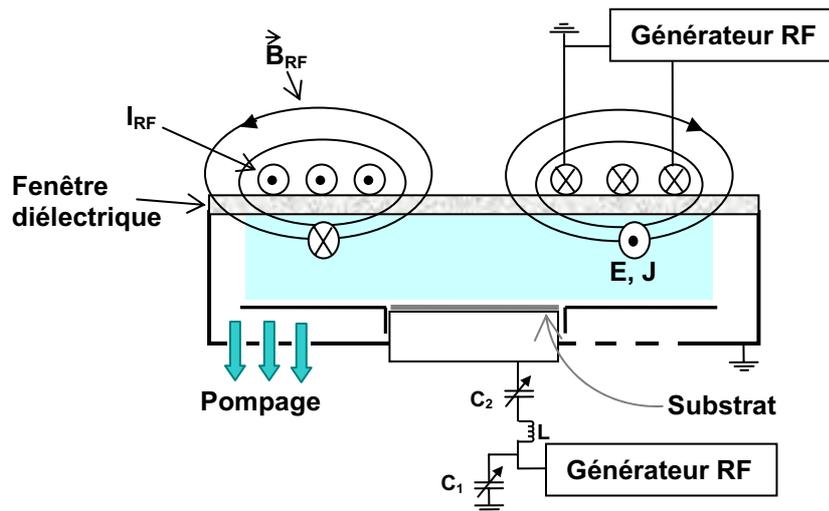


Figure I-11 : Schéma d'un réacteur de type ICP

Contrairement aux sources de type ECR, les ondes électromagnétiques générées par l'antenne ne se propagent pas dans le cœur du plasma. Leur puissance est absorbée par les électrons sur les premiers centimètres du plasma (sous la fenêtre de diélectrique) correspondant à l'effet de peau induit par une onde évanescente.

C'est ce type de source haute densité que nous avons utilisé pour notre étude.

1.2.3. La gravure par plasma et ses enjeux en microélectronique¹⁷

Pour réaliser un circuit intégré, différentes couches de matériaux sont successivement déposées et gravées sélectivement afin de définir des motifs empilés qui vont constituer les dispositifs (front-end) et leurs interconnexions (back-end) comme décrit à la section 1.1.2.

La gravure plasma occupe une place prépondérante dans la fabrication des circuits intégrés car elle permet de transférer les motifs de très faibles dimensions (quelques nanomètres) définis initialement par la lithographie dans les couches actives des dispositifs, et cela pour tous types de matériaux.

Dans cette partie, nous introduirons les mécanismes de la gravure par plasma, avant de définir les objectifs et les enjeux de cette étape technologique pour réaliser des structures MOS de faibles dimensions.

1.2.3.1. Les mécanismes de gravure par plasma

La gravure par plasma, basée sur la synergie ions/neutres, est mise en évidence par Coburn *et al.*^{18,19} en 1979, comme le montre la Figure I-12 extraite de la référence [18].

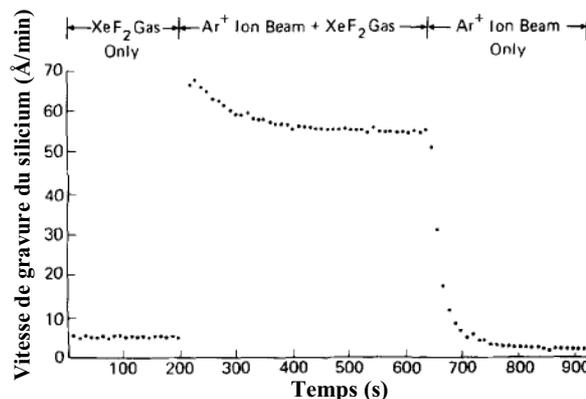


Figure I-12 : Mise en évidence de la synergie ions/neutres mise en jeu dans la gravure plasma

Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités

Cette figure met bien en évidence des vitesses de gravure très faibles en présence des seuls radicaux réactifs ou du seul bombardement ionique. En revanche, une vitesse dix fois plus élevée est obtenue quand les effets des radicaux et des ions sont combinés. La gravure plasma met donc en jeu deux types de gravure aux effets complémentaires : la gravure chimique qui résulte de l'action des neutres réactifs, et la gravure physique régie par le bombardement ionique énergétique et directionnel.

La gravure chimique²⁰

Elle ne dépend que de l'interaction entre le matériau à graver et les espèces réactives générées par le plasma. Cette réaction de gravure spontanée n'est possible que si la réaction est réalisable thermodynamiquement, c'est-à-dire si le bilan de la réaction de gravure est exothermique. Le mécanisme d'une gravure chimique peut se décomposer en quatre étapes :

- création des radicaux réactifs dans le plasma,
- adsorption des espèces réactives sur la surface du matériau,
- formation des produits de gravure volatils,
- désorption et pompage des produits de réaction hors du réacteur.

Il est important que les produits de gravure soient volatils et stables afin qu'ils quittent rapidement la surface et soient évacués hors de l'enceinte par le système de pompage. Les gaz ou mélanges de gaz sont donc choisis pour chaque matériau à graver en fonction de la volatilité et de la stabilité des produits de gravure.

Ces réactions de gravure spontanées sont très sélectives, puisqu'elles sont adaptées à la nature chimique du matériau à graver. De plus, elles ne provoquent pas de dommages en volume dans le matériau. Cependant, ce type de gravure est lent et parfaitement isotrope, ce qui induit dans le cas de notre application (transfert du motif d'un masque dans un matériau) une attaque latérale sous le masque qui n'est pas acceptable.

La gravure physique^{21,22}

Elle correspond à la pulvérisation physique du matériau sous l'effet d'un bombardement ionique énergétique. Sigmund est l'un des premiers à avoir proposé un modèle pour la pulvérisation.

Les ions du plasma sont accélérés vers la surface et atteignent celle-ci avec une certaine énergie. Lors de l'interaction ion-surface, l'ion est neutralisé et se fragmente s'il s'agit d'un ion moléculaire. Le transfert d'énergie de l'ion au solide ne peut être efficace que si la masse de l'ion (ou des fragments de celui-ci) est voisine de celle des atomes du solide. Les principaux phénomènes résultant de l'impact d'un ion sur la surface peuvent être classés en fonction de l'énergie :

- migration d'atomes adsorbés : $E_i \sim 0,01$ à $0,2$ eV
- désorption d'espèces : $E_i \sim 0,1$ à 10 eV
- déplacement d'atomes $E_i > 10$ eV
- pulvérisation : $E_i > E_{seuil} \sim 20$ à 50 eV

La pulvérisation est donc le seul mécanisme direct conduisant à une gravure. Ce processus est défini par un rendement (nombre d'atomes éjectés par ion incident) suivant théoriquement la relation^{23,24} : $Y = A \left[\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{seuil}} \right]$ pour $E_i > E_{seuil}$.

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

Les valeurs du facteur A et de l'énergie de seuil dépendent du matériau, de l'état de surface, de la masse de l'ion et de l'angle d'incidence des ions. Cependant, les variations sont faibles, induisant une faible sélectivité de gravure d'un matériau à l'autre. La gravure en plasma de gaz rare est l'exemple typique d'une gravure purement ionique et physique.

La gravure physique présente l'avantage d'être anisotrope du fait de l'accélération des ions perpendiculairement au substrat. Ses inconvénients sont donc le manque de sélectivité et des dommages possibles aux matériaux en raison de l'énergie élevée des ions incidents.

La gravure plasma

L'atout principal de la gravure plasma est de combiner la gravure chimique et la gravure physique. Elle possède en effet les qualités des deux procédés (anisotropie et sélectivité) tout en minimisant leurs inconvénients. De plus, les vitesses de gravure obtenues sont jusqu'à 30 fois supérieures aux vitesses obtenues en gravure chimique ou physique séparément, d'où l'intérêt d'utiliser la gravure plasma pour la fabrication de circuits intégrés. La synergie ions (aspect physique) / neutres (aspect chimique) se traduit par deux types de mécanismes de gravure :

La gravure chimique assistée par les ions (ou gravure chimique réactive) est un mécanisme décrit pour la première fois par J. Coburn et H.F. Winters. Dans ce processus, les cinétiques de gravure des étapes élémentaires de la gravure chimique sont accélérées par les ions présentant une énergie de l'ordre de 1 à 10 eV :

- adsorption : le bombardement ionique facilite l'incorporation d'espèces réactives dans la couche de surface.
- réaction : les défauts de structure et les liaisons pendantes créées en surface par le bombardement ionique augmente la probabilité de réaction les espèces réactives du plasma. De plus, l'apport énergétique facilite les réactions chimiques.
- désorption : le bombardement ionique stimule la désorption des produits de gravure, pulvérise les espèces faiblement liées et retire de la surface les précurseurs de dépôts inhibiteurs de la gravure.

La pulvérisation activée chimiquement (ou gravure ionique réactive) est le fait des ions réactifs (par exemple Cl⁺ ou F⁺) et se situe entre la gravure physique et la gravure chimique²⁵ : les ions réactifs, qui se neutralisent à l'approche du substrat²⁶, deviennent alors des neutres réactifs très énergétiques qui participent directement à la gravure chimique du matériau. Pour que ce processus soit non négligeable, il faut que le flux d'ions sur la surface soit comparable au flux de neutres, ce qui requiert un plasma à basse pression (< 10 mTorr) et de haute densité (10¹¹ à 10¹² cm⁻³).

1.2.3.2. Les objectifs de la gravure

Les faibles dimensions des motifs à graver, qui nécessitent un contrôle dimensionnel de l'ordre du nm ainsi que l'introduction de nouveaux matériaux dans les structures des circuits intégrés sont les principales difficultés rencontrées dans la mise au point de procédés de gravure plasma pour la microélectronique. Du fait de la diminution des épaisseurs des couches à graver et des dimensions réduites des structures, les écarts tolérés par rapport aux dimensions nominales sont de plus en plus faibles. Le Tableau I-3 présente à titre d'exemple l'évolution prévue par l'ITRS 2006 pour les performances de la gravure de grille.

Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités

Année de production	2005	2006	2007	2008	2010	2013	2016
Nœud technologique (nm)	80	70	65	57	45	32	22
Longueur physique de la grille (nm)	32	28	25	22	18	13	9
Contrôle du profil : angle du flanc de grille (°)	90	90	90	90	90	90	90
Ecart de dimensions tolérable entre structures denses et isolées	≤15% (4,8nm)	≤15% (4,2nm)	≤15% (3,8nm)	≤15% (3,3nm)	≤15% (2,7nm)	≤15% (1,9nm)	≤15% (1,4nm)

Tableau I-3 : Valeurs fixées par l'ITRS 2006 pour les procédés de gravure front-end

- Solution technologique connue et opérationnelle pour obtenir cette spécification
- Solution technologique connue en développement
- Pas de solution technologique encore connue.

Nous constatons qu'aucune tolérance n'est accordée concernant le contrôle du profil de la grille, ce qui se traduit par l'exigence de flancs de motifs verticaux, et cela quelque soit la longueur de grille visée. Par ailleurs, la tolérance sur l'écart de dimensions entre les structures denses et isolées reste la même en fonction du nœud technologique. Comme les dimensions de motifs sont de plus en plus faibles, l'écart toléré en valeur absolue diminue également, ce qui requiert un contrôle accru du procédé afin de garantir une bonne uniformité dimensionnelle des motifs quelque soit leur densité.

Nous passerons en revue dans cette section les différents critères requis pour les procédés de gravure plasma.

La sélectivité

Le procédé de gravure vise à éliminer une couche de matériau sélectivement par rapport à un (ou plusieurs) autre(s) matériau(x). Par exemple, dans le cas de la gravure d'une grille métallique poly-silicium/TiN/HfO₂, lors de la gravure du TiN les sélectivités de gravure par rapport au HfO₂ sous-jacent et au masque de gravure s'expriment sous la forme du rapport

$$\text{des vitesses de gravure des deux matériaux : } S_1 = \frac{V(\text{TiN})}{V(\text{HfO}_2)} \text{ et } S_2 = \frac{V(\text{TiN})}{V(\text{masque})}.$$

Nous cherchons à obtenir la meilleure sélectivité possible et dans tous les cas $S \gg 1$.

L'anisotropie de gravure et le contrôle de la dimension critique

L'anisotropie de gravure est en partie assurée par le flux d'ions directionnel (perpendiculaire au substrat). Cependant, il existe une vitesse de gravure latérale non négligeable du fait des mécanismes isotropes de gravure purement chimiques, ce qui induit une distorsion des profils. Afin de minimiser cette attaque latérale et d'obtenir un profil de gravure vertical (comme exigé dans l'ITRS, voir Tableau I-3), il faut adapter la chimie du plasma pour créer sur les flancs des motifs une couche passivation qui bloque la gravure (en limitant l'accès des espèces réactives du plasma aux flancs des motifs).

L'anisotropie est mesurée par $1 - \frac{V_L}{V_V}$ où V_L et V_V sont les vitesses de gravure latérale et

verticale du matériau. Une anisotropie de gravure parfaite correspond à une vitesse de gravure latérale nulle, d'où un profil de gravure de grille final vertical. La vitesse de gravure latérale est la résultante de deux composantes : la gravure horizontale des flancs de grille par attaque chimique, et la formation d'une couche de passivation protectrice sur les flancs.

Gravure de HfO_2 intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

La passivation des flancs s'obtient soit par la redéposition de produits de gravure peu volatils, soit par l'introduction dans le plasma d'un gaz polymérisant (les gaz fluorocarbonés sont classiquement utilisés) capable de former des dépôts de polymère sur les flancs de motifs. Les mécanismes permettant la formation d'une couche de passivation sont schématisés sur la Figure I-13.

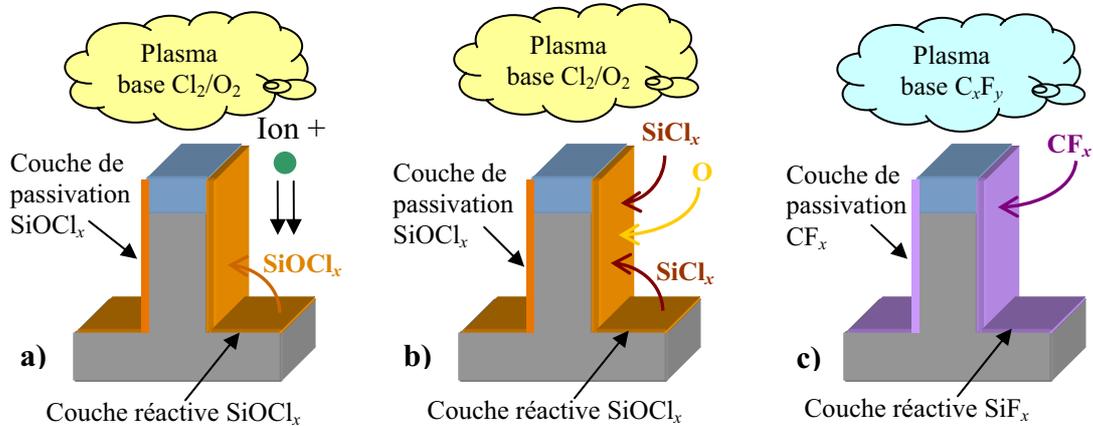


Figure I-13 : Trois mécanismes possibles de formation des couches de passivation sur les flancs de grille en silicium : (a) en plasma à base de Cl_2/O_2 , la couche réactive de SiOCl_x du fond de gravure est pulvérisée et se redépose directement sur les flancs ; (b) les produits de gravure volatiles SiCl_x présents dans le plasma se déposent sur les flancs et sont ensuite oxydés ; (c) les espèces polymérisantes sont directement produites par la chimie de gravure et viennent se déposer sur les flancs.

La passivation des flancs de gravure par la formation de SiOCl_x a été largement étudiée dans le cas de la gravure d'une grille en silicium dans un plasma de type $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ ^{27,28,29,30}. Cette passivation permet bien d'éviter la gravure latérale des motifs. Cependant, il a été démontré qu'un dépôt trop important sur les flancs induit une pente dans le profil de gravure.

En effet, comme illustré sur la Figure I-14, le dépôt formé sur le masque puis sur les flancs de grille au cours de la gravure entraîne une perte de contrôle de la dimension du motif par rapport à la dimension définie initialement par la lithographie. Le procédé de gravure doit donc être optimisé afin de générer la formation d'une couche de passivation fine sur les flancs de gravure.



Figure I-14 : Illustration de la perte de contrôle dimensionnel due à la couche de passivation

La dimension nominale visée pour la longueur de grille est fixée par l'étape de lithographie. L'objectif de la gravure est de transférer aussi fidèlement que possible cette dimension avec une tolérance maximale de 10%. L'écart par rapport à la dimension nominale est appelé dimension critique (CD). Un contrôle de la dimension à 10% près devient un défi important avec les dimensions de grilles visées actuellement. En effet, pour une dimension nominale de

Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités

20 nm, il faut transférer cette dimension à ± 2 nm près. Il faut également que cet écart soit contrôlé dans les structures denses comme dans les structures isolées (voir Tableau I-3).

L'uniformité macroscopique

La gravure doit être uniforme sur l'ensemble du substrat (actuellement 200 ou 300 mm de diamètre). Or les densités de neutres réactifs et d'ions ne sont pas parfaitement homogènes dans le réacteur. Il peut donc apparaître des inhomogénéités de gravure entre le centre et le bord des plaques.

L'uniformité microscopique

Deux types d'effets peuvent poser des problèmes d'uniformité selon la taille et la densité des structures :

L'« ARDE »³¹ (*aspect ratio dependent etching*) correspond à la dépendance de la vitesse de gravure en fonction du facteur d'aspect de la structure à graver. Ce phénomène se traduit par une vitesse de gravure plus faible pour les structures ayant un rapport profondeur/largeur élevé. Cet effet est caractéristique d'une gravure limitée par le flux de neutres réactifs dans les structures. La vitesse de gravure est donc fortement dépendante de l'angle solide de collection des neutres.

L'effet de « microloading »³² désigne la dépendance locale de la vitesse de gravure en fonction de la densité des structures à graver. Ainsi, les structures denses sont gravées moins rapidement que les structures isolées, même si elles présentent les mêmes dimensions.

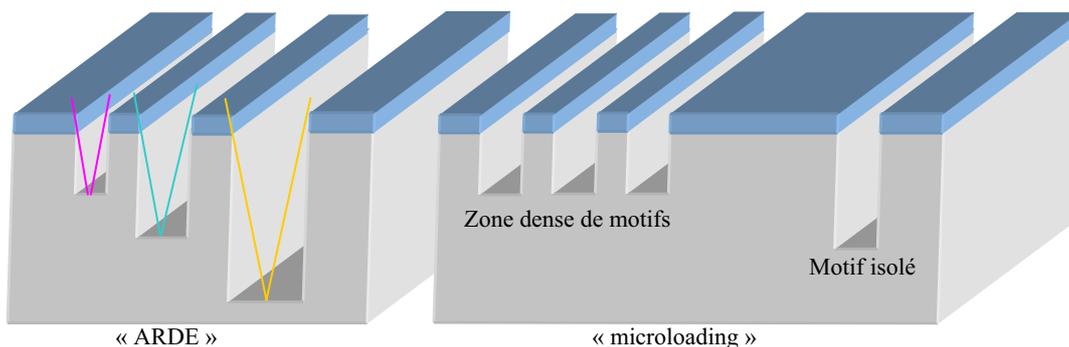


Figure I-15 : Illustration du phénomène d'ARDE et de microloading

L'effet du taux d'ouverture ou « macroloading »

L'effet de « macroloading », illustré à la Figure I-16, caractérise la dépendance de la vitesse de gravure moyenne avec le taux d'ouverture (surface du matériau à graver non masquée par la lithographie par rapport à la surface totale de la plaque) sur l'ensemble de la plaque. Les vitesses tendent à diminuer avec l'augmentation du taux d'ouverture. Cet effet peut être minimisé en travaillant à flux de gaz élevé dans le réacteur afin que la vitesse de gravure ne soit pas limitée par l'apport de radicaux ou l'évacuation des produits de gravure. Cependant, le procédé de gravure doit généralement être optimisé en fonction du taux d'ouverture imposé par la lithographie.

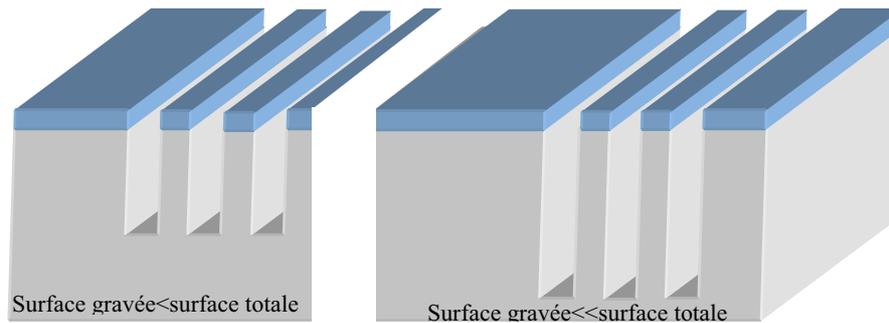


Figure I-16 : Illustration de l'effet de macroloading

La reproductibilité

Par ailleurs, les procédés de gravure plasma peuvent conduire à la formation de produits de gravure peu volatils qui viennent se déposer sur les flancs des motifs pour former une couche de passivation qui permet d'obtenir l'anisotropie de gravure (voir section 1.2.3.1). Mais ces produits peuvent également se déposer sur les parois du réacteur. La nature des parois du réacteur se trouve donc modifiée par le procédé, ce qui peut mener à des dérives de procédés^{33,34} qui se traduisent par un manque de reproductibilité d'une plaque à l'autre (ou d'un lot à l'autre si la modification des parois est lente). Il est donc nécessaire d'étudier les dépôts formés sur les parois du réacteur et de mettre au point des procédés de nettoyage et/ou conditionnement adéquats afin de retrouver des parois identiques en début de procédé d'une plaque à l'autre.

1.3. Etat de l'art de la gravure de HfO_2 et objectifs de la thèse

Ce travail de thèse est centré sur l'étape de gravure plasma de HfO_2 intégré dans un empilement de grille métal pour dispositif CMOS. Jusqu'à présent, l'utilisation du SiO_2 comme diélectrique de grille permettait un retrait sélectif de l'oxyde par rapport au silicium en gravure humide (par un bain de HF dilué). Le remplacement du SiO_2 par HfO_2 nécessite d'étudier les techniques envisageables pour le retrait sélectif de HfO_2 . Dans cette section, un état de l'art de la gravure du HfO_2 est d'abord présenté. Les objectifs de la thèse seront ensuite développés pour clore ce chapitre d'introduction.

1.3.1. Etat de l'art de la gravure de HfO_2 et matériaux high-k proches

Les oxydes sont généralement des matériaux difficiles à graver, et le HfO_2 est considéré comme particulièrement résistant aux attaques chimiques et physiques. Dans notre cas (intégration comme oxyde de grille dans une structure MOS), nous cherchons à le graver sélectivement par rapport à l'oxyde de silicium interfacial et surtout au substrat de silicium cristallin. Le HfO_2 utilisé dans l'empilement de grille est cristallisé par un recuit (voir la description des matériaux utilisés au Chapitre II) car il a été montré que la constante diélectrique de ce matériau augmente avec la cristallinité^{35,36}, ce qui s'accompagne également d'une diminution des courants de fuite.

Cette section présente un état de l'art de la gravure de HfO_2 au début de ce travail de thèse, et met en évidence différentes approches réalisées par des équipes de recherche étudiant le sujet depuis quelques années.

1.3.1.1. Gravure humide

Contrairement au HfO_2 amorphe, le HfO_2 cristallisé n'est pas gravé en solution de HF (acide fluorhydrique)³⁷. Cependant, des expériences menées au LETI ont tout de même montré que si l'épaisseur d'une couche mince de HfO_2 immergée dans un bain de HF ne semble pas

diminuer (d'après des mesures ellipsométriques), l'intégrité du matériau est compromise par une attaque au niveau des joints de grains qui crée des trous dans la couche. Une fois la couche de HfO₂ endommagée de la sorte, les trous vont servir de chemins de conduction pour les porteurs de charge et le courant de fuite à travers HfO₂ augmente fortement.

Comme le HfO₂ cristallin n'est pas gravé en solution de HF diluée à température ambiante, Norasetthekul³⁸ propose une étude de la vitesse de gravure en fonction de la température. Une vitesse de gravure d'environ 500 nm/min est obtenue en solution de HF concentrée à 20% en chauffant la solution à 80°C. Cependant les couches de HfO₂ utilisées dans cette étude sont épaisses (250 nm) donc peu représentatives d'un HfO₂ utilisé comme diélectrique de grille). De plus ces couches ne sont pas recuites après leur dépôt par pulvérisation de Hf en présence de plasma d'O₂ à seulement 125 °C. Nous pouvons donc supposer que le matériau n'est que partiellement cristallisé.

Le fait que le HfO₂ amorphe puisse être retiré en gravure HF humide à température ambiante a cependant été exploité par Chen *et al.*³⁹. En effet, cette étude propose d'amorphiser et de modifier chimiquement les films de HfO₂ cristallins par une exposition à un plasma de N₂, O₂ ou Ar afin de faciliter ensuite leur retrait en solution de HF. Le plasma de N₂ avec un bombardement ionique de quelques centaines d'eV diminue la résistance de HfO₂ à la gravure en HF sur 7 nm d'épaisseur grâce à la formation de liaisons Hf-N, d'espèces HfO et de HfO₂ amorphe (qui sont solubles en HF dilué). Le bombardement énergétique joue un rôle important car il est montré que la simple nitruration thermique ne permet pas d'introduire suffisamment d'azote dans le HfO₂ cristallisé (et un plasma sans polarisation du substrat induit une nitruration sur seulement 1 nm d'épaisseur). Pour les trois traitements plasma étudiés, le plasma de N₂ est celui qui présente le meilleur résultat pour augmenter la vitesse de gravure par voie humide. Le plasma d'argon n'améliore pas la vitesse de gravure de façon significative et le plasma d'O₂ induit une recroissance importante de l'oxyde interfacial du fait de l'oxydation du substrat de silicium sous HfO₂.

Un traitement en plasma de N₂ énergétique risque cependant de provoquer la nitruration du substrat ou de générer des dommages en raison de l'énergie des ions élevée nécessaire à l'amorphisation du HfO₂.

1.3.1.2. Gravure par plasmas

Une autre solution envisageable est de réaliser le retrait de HfO₂ par gravure plasma. Pour cela, il faut trouver une chimie qui permet de former des produits de gravure volatils en réagissant avec le matériau concerné, tout en étant sélective vis-à-vis du substrat de silicium. Pour avoir une idée de la volatilité des produits de gravure, il est possible de rechercher dans la littérature les températures de fusion et d'ébullition des produits de gravure potentiels. Le Tableau I-4 compare les volatilités de composés halogénés d'hafnium et de silicium.

Produit de gravure	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Produit de gravure	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
HfCl ₄	319	432	SiCl ₄	-69	58
HfBr ₄	425	420	SiBr ₄	5.4	154
HfF ₄	970	-	SiF ₄	-90	-86

Tableau I-4 : Températures de fusion et d'ébullition de produits de gravure potentiels à 1 atm

Nous remarquons que d'une manière générale, les produits de gravure de l'hafnium sont beaucoup moins volatils que ceux du silicium, ce qui explique les difficultés rencontrées pour graver de HfO₂ sélectivement par rapport au Si. Au premier abord, une chimie chlorée semble plus adaptée du fait de la plus grande volatilité de HfCl₄ comparée à celles de HfBr₄ et de

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

HfF₄. Ce dernier présente même un point de fusion très élevé à pression atmosphérique, ce qui semble déconseiller l'utilisation d'une chimie de plasma fluorée.

Cependant, l'addition de différents gaz dans le plasma peut mener à des réactions indirectes complexes et permettre la gravure d'un matériau dans une chimie qui ne semble pas favorable a priori. Un certain nombre de publications rapporte en effet l'étude de la gravure de HfO₂ dans des chimies de plasma variées. Les résultats spécifiques à chaque type de chimie de plasma sont décrits ici succinctement.

Chimies fluorées

Une étude de la gravure de HfO₂ en plasma de SF₆ est présentée Norasethekul *et al.*³⁸. Le HfO₂ est bien gravé dans cette chimie de plasma, cependant, pour la plupart des conditions testées, le silicium est gravé plus vite que HfO₂. En travaillant à faible polarisation du substrat et faible puissance source, les meilleures sélectivités de gravure obtenues sont de l'ordre de 5. L'utilisation de la chimie SF₆/Ar conduit néanmoins à une attaque latérale du silicium, ce qui induit une distorsion inacceptable du profil de grille. Pour limiter ce type de défaut, l'introduction d'un gaz polymérisant dans le plasma semble nécessaire afin de pouvoir former des couches de passivation protégeant les flancs de motifs.

La référence [38] qui rapporte une étude de la gravure de HfO₂ en CH₄/H₂/Ar démontre que la gravure du HfO₂ peut être stoppée par la formation d'un polymère sur la surface, ce qui la protège du bombardement ionique et de l'attaque chimique des radicaux. En effet, la vitesse de gravure obtenue est quasi nulle en CH₄/H₂/Ar alors qu'elle est significative en Ar pur pour les mêmes conditions de plasma.

En revanche, l'étude de Takahashi *et al.*⁴⁰ sur les plasmas CF₄/Ar et C₄F₈/Ar constate qu'il est possible d'améliorer la sélectivité de gravure en jouant sur le ratio d'Ar. Le mécanisme proposé pour expliquer cette sélectivité est le suivant : sur la surface du Si (sans présence d'O) les atomes de carbone ne peuvent que se déposer et non servir à la gravure comme sur SiO₂ et HfO₂ où ils réagissent pour former des produits de gravure volatils de type CO_x. Les meilleures sélectivités vis-à-vis du silicium (jusqu'à 5 pour C₄F₈/Ar et 3 pour CF₄/Ar) sont obtenues pour une très faible quantité de gaz fluorocarboné dans la phase gazeuse (1%).

La même équipe réalise ensuite une étude en ajoutant du H₂ dans ses plasmas⁴¹. La gravure sélective de HfO₂ par rapport à Si est obtenue en ajustant la quantité de H₂ dans un plasma C₄F₈/Ar, ce qui induit la formation d'un dépôt fluorocarboné sur le silicium et la gravure de HfO₂. Pour une fenêtre de flux d'H₂ (autour de 6 sccm), on obtient des conditions de dépôt sur Si et HfO₂. La formation de HF dans la phase gazeuse est censée augmenter le ratio C/F des espèces C_xF_y présentes dans le plasma, et donc augmenter leur coefficient de collage sur les surfaces. A 4 et 8 sccm d'H₂, le HfO₂ est gravé sélectivement par rapport au silicium.

Il a cependant été mis en évidence par différentes équipes que l'exposition d'un substrat de HfO₂ à un plasma fluoré conduit à la formation de résidus de type HfF_x sur la surface^{42,43} (identifiés par XPS ou TOF-SIMS) qui peuvent aller jusqu'à stopper la gravure du matériau⁴⁴. Ces résidus non volatils viennent également se redéposer sur les flancs de motifs et peuvent ensuite être très difficiles à retirer, ce qui risque d'être inacceptable en termes d'intégration.

Chimie base HBr et Cl₂

L'étude de Chen *et al.* montre que le HfO₂ peut se graver en plasma de HBr ou Cl₂ pur. Les produits de gravure formés sont suffisamment volatils pour qu'il n'y ait pas de contamination importante de la surface après procédé. Ce type de chimie n'est cependant pas sélectif par rapport au silicium. De même la gravure du HfO₂ dans une chimie classique de gravure du Si (plasma Cl₂/HBr/O₂) est étudiée par Maeda *et al.*⁴⁵. Les vitesses de gravure du HfO₂ sont très

faibles et ne permettent pas de retirer la totalité du film de HfO₂. Une étape de gravure humide en HF après gravure plasma est donc proposée pour retirer l'épaisseur de HfO₂ restante endommagée par le plasma (modification de la cristallinité due au bombardement ionique). La gravure en Cl₂/HBr/O₂, qui permet d'avoir une sélectivité de gravure de 1,9 par rapport au SiO₂ interfacial, semble donc peu appropriée.

La gravure du HfO₂ en chimie Cl₂/CO à haute température (425-624 K) a été étudiée par Hélot *et al.* car une étude thermodynamique préliminaire a montré que la gravure de HfO₂ pouvait être réalisée spontanément dans cette chimie dès 400 K avec formation de HfCl₄ et CO₂ volatils. La vitesse de gravure du HfO₂ est également fortement dépendante de la température en plasma Cl₂/CO : elle augmente avec la température jusqu'à 525 K puis se stabilise jusqu'à 625 K, ce qui suggère une gravure essentiellement chimique.

Pour cette chimie de plasma, la sélectivité de gravure par rapport à SiO₂ est obtenue par la formation d'une couche de CCl_x d'épaisseur plus importante sur SiO₂ que sur HfO₂. Cette sélectivité peut atteindre 15 en ajustant le rapport Cl₂/CO dans le plasma à puissance source élevée. Ce procédé présente malgré tout des inconvénients : des résidus de HfO₂ sont présents sur le Si après gravure, et il existe une forte attaque latérale du TiN pendant la gravure du HfO₂ du fait du manque de sélectivité de cette chimie de gravure vis-à-vis du métal. De plus, une recroissance du SiO₂ interfacial est mise en évidence du fait de la présence d'oxygène dans le plasma et de la température de procédé élevée.

Gravure en plasma de BCl₃

Dès 2001, la possibilité d'obtenir des sélectivités de gravure supérieures à 1 pour la gravure d'un matériau high-*k* par rapport au Si en plasma de BCl₃/Cl₂ est mise en évidence par Pelhos *et al.*⁴⁶. Dans cette étude, c'est la gravure de Zr_{1-x}Al_xO_y sur silicium qui est étudiée et une sélectivité de 1,5 par rapport à Si est obtenue pour les meilleures conditions. L'implication du bore dans le mécanisme de sélectivité *y* est suggérée.

De 2002 à 2004, les travaux rapportés par Sha *et al.*^{47,48,49,50} ont mis en évidence les bonnes propriétés des plasmas à base de Cl₂ et BCl₃ pour graver ZrO₂ et HfO₂ (des corrections⁵¹ ont été apportées par la suite à la référence [50]). Le zirconium et l'hafnium appartiennent en effet à la même colonne du tableau de Mendeleïev et présentent donc des comportements très similaires. D'une façon générale, les mêmes comportements sont observés pour HfO₂ et ZrO₂ avec cependant une vitesse de gravure plus élevée pour ZrO₂. Les meilleures sélectivités de gravure obtenues par rapport au silicium en plasma de BCl₃ pur sont supérieures à 10 pour ZrO₂, mais de 4 pour HfO₂.

Des sélectivités de gravure de HfO₂ par rapport à Si et SiO₂ supérieures à 10 sont obtenues par Nakamura *et al.*⁵² en plasma de BCl₃ pur pour un très faible bombardement ionique. Cette étude (complétée ensuite par celle d'Ueda *et al.*⁵³) met également en évidence l'existence d'un régime de dépôt de polymère de bore pour certaines conditions plasma (faible bombardement ionique et pression de travail élevée, de l'ordre de 10 mTorr). L'ajout d'une faible quantité d'oxygène dans le plasma permet d'augmenter la vitesse de gravure de HfO₂ (sans pour autant améliorer la sélectivité), mais une proportion trop importante de O₂ (> 30%) dans la phase gazeuse conduit à la formation d'un dépôt épais de type B_xO_y sur tous les types de substrats, ce qui inhibe la gravure^{54,55}.

Compte tenu de leurs bons résultats pour graver HfO₂ sélectivement par rapport à Si et SiO₂, nous avons choisi d'orienter notre travail sur les plasmas à base de BCl₃. Bien que l'addition d'un gaz fluorocarboné dans le plasma de BCl₃ permette d'obtenir des sélectivités de gravure intéressantes vis-à-vis du silicium grâce à la formation d'un film de CF_x plus important sur Si que sur HfO₂ (ZrO₂ pour l'étude de Park *et al.*⁵⁶), nous n'avons pas retenu ce type de chimie

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

en raison des inconvénients évoqués dans la section 1.3.1.2, et notamment la formation de résidus non volatils de type HfF_x sur le substrat^{42,43,44}, les flancs de motifs et potentiellement sur les parois du réacteur (ce qui sera ensuite confirmé par Ramos *et al.*⁵⁷).

Tous les résultats présentés s'accordent sur l'importance du bombardement ionique dans la gravure de HfO₂, et cela pour toutes les chimies de plasma étudiées : une étude de la gravure de HfO₂ dans des plasmas (ICP) de Cl₂/Ar, SF₆/Ar et CH₄/H₂/Ar proposée par Norasetthekul *et al.* met en évidence la nécessité de combiner l'attaque des radicaux avec le bombardement ionique énergétique de l'argon afin de faire désorber les produits de gravure de HfO₂ peu volatils. Ces conclusions sont confirmées par l'étude présentée par Gevers *et al.*⁵⁸ concernant la gravure de HfO₂ par la synergie d'un flux de radicaux de XeF₂ et d'un flux d'ions Ar⁺. Il en ressort que le bombardement ionique est indispensable pour graver HfO₂ car les radicaux seuls sont sans effets. Le produit de gravure détecté le plus abondant est HfF₄. La présence de XeF₂ abaisse le seuil de gravure en énergie des ions Ar⁺ ce qui met en évidence un phénomène de gravure chimique assistée par les ions. Des conclusions similaires sont obtenues par Wang *et al.*⁵⁹ dans le cas de la gravure en CHF₃/Ar. Les études concernant les chimies de plasma chlorées ont également mis en évidence une forte dépendance de la vitesse de gravure de HfO₂ en fonction de l'énergie des ions.

1.3.2. Objectifs de la thèse

L'objectif de ce travail de thèse est d'une part d'améliorer la compréhension des mécanismes de gravure de HfO₂ en plasma de BCl₃, et d'autre part de proposer des procédés de gravure pour le HfO₂ répondant aux exigences de la réalisation de grilles de transistor CMOS à partir du nœud technologique 32 nm.

Pour cela, nous devons tout d'abord mettre en évidence les mécanismes mis en jeu lors de l'exposition de différents matériaux (HfO₂, SiO₂, Si, SiGe) à un plasma de BCl₃. Nous allons donc étudier l'impact de différents paramètres sur les vitesses de gravure et les sélectivités. Ces études sont complétées par des analyses des substrats après exposition au plasma par ellipsométrie et XPS, et des caractérisations de la phase plasma par émission optique, sonde de flux ionique et spectrométrie de masse. Nous nous pencherons donc sur l'impact de paramètres tels que la puissance de polarisation du substrat, la puissance source fournie au plasma et le débit de gaz dans l'enceinte du réacteur (voir Chapitre III). Nous étudierons également les plasmas de mélanges de gaz BCl₃/Cl₂ et BCl₃/Ar (toujours au Chapitre III). Comme la nature des parois du réacteur peut modifier le plasma de façon importante, nous devons également étudier cet aspect (Chapitre IV) et comprendre de quelle façon le conditionnement des parois agit sur le plasma de BCl₃. Ces études doivent nous permettre de repérer les conditions de gravure de HfO₂ présentant de bonnes sélectivités par rapport au Si et au SiO₂.

Le but étant de réaliser la gravure de HfO₂ intégré dans une grille métal, nous nous intéresserons ensuite à la gravure d'un empilement réel (Chapitre V). Nous étudierons l'impact de l'étape de gravure de HfO₂ sur les couches de passivation formées sur les flancs de grille et les profils de motifs obtenus. La rugosité de la surface de silicium après retrait de HfO₂ est un point important car il est impératif de ne pas dégrader les zones actives du transistor, tout en évitant la formation de résidus de HfO₂ ou toute autre forme de contamination de la surface. Il faut donc s'assurer de l'absence de contamination de la surface après procédé, et le cas échéant, trouver un moyen de retirer cette contamination.

Enfin, nous devons nous pencher sur nettoyage du réacteur après la gravure afin d'assurer une bonne reproductibilité du procédé.

1.4. Bibliographie du Chapitre I

1 J.E. Lilienfeld

“Method and apparatus for controlling electric currents”
US1745175 (1926)

2 J.A. Hoerni

“Method of manufacturing semiconductor devices”
US3025589 (1959)

3 « Ecole polytechnique fédérale de Lausanne »

<http://carg2.epfl.ch/Staff/AS/cours-micro/evolution.pdf>

4 S. M. Sze,

“Physics of Semiconductor Devices”
2nd ed, John Wiley & Sons (New-York), (1981)

5 T. Skotnicki,

« Transistor MOS et sa technologie de fabrication »
Technique de l'ingénieur, E 2 430

6 G. Vincent

“Metal oxide semiconductor structure and transistor behaviour using a single and simple graph ($Q\psi$) which takes into account all the physical and electrical parameters”
J. Appl. Phys. 103 (2008)

7 A. Le Gouil

“Étude et développement de procédés de gravure plasma pour l'élaboration des grilles métalliques pour les filières technologiques CMOS : Cas de l'empilement Si/TiN/HfO₂”
Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, Grenoble : Université Joseph Fourier, 2006

8 T. Skotnicki, G. Merckel, and T. Pedron

“The voltage doping transformation: A new approach to the modeling of MOSFET short channel effects”
IEEE Electron Devices Lett. (V9) 109-112 (1988)

9 B.H. Lee, L. Kang, W-J. Qi, R. Nieh, Y. Jeon, K. Onishi, and J.C.Lee

“Ultrathin hafnium oxide with low leakage and excellent reliability for alternative gate dielectric application”
IEDM Tech. Dig. , 133-136 (1999)

10 E. Josse and T. Skotnicki

“2D analysis of gate polydepletion in ultra short MOSFETs”
ESSDERC Tech. Dig. , 207-210 (2001)

11 E.P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, and C. D'Emic

“Ultrathin high-K metal oxides on silicon: processing, characterization and integration issues”
Microelec. Eng. (59) 341-349 (2001)

12 **B. Cheng, M. Cao, R. Rao, A. Inani, P.V. Voorde, W. Green, Z.Yu, H. Stork, and J.C.S. Woo**

“The impact of high-K gate dielectrics and metal gate electrode on sub 100 nm MOSFETs”
IEEE Transactions on Electron Devices (46) 1537-1544 (1999)

13 **J. McPherson, J. Kim, A. Shanware, H. Mogul, and J. Rodriguez**

“Proposed universal relationship between dielectric breakdown and dielectric constant”
IEDM 2002, 633-636 (2002)

14 **M. Gutowski, J.E. Jaffe, C.L. Liu, M. Stocker, R.I. Hegde, R.S. Rai, and P.J. Tobin**

“Thermodynamic stability of high-K dielectric metal oxides ZrO₂ and HfO₂ in contact with Si and SiO₂”

Appl. Phys. Lett. (80) 1897-1899 (2002)

15 **C. Vallée**

Cours : « Introduction aux plasmas froids (première partie) »

16 **G. Cunge**

Cours : « Introduction aux plasmas froids »

Ecole doctorale EEATS, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2006

17 **E. Pargon**

“Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l’élaboration par gravure plasma de structures de dimensions déca-nanométriques : application au transistor CMOS ultime”

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, Grenoble : Université Joseph Fourier, 2004

18 **J.W. Coburn and H.F. Winters**

“Ion- and electron-assisted gas phase surface chemistry. An important effect in plasma etching”

J. Appl. Phys. (50) 3189-3196 (1979)

19 **J.W. Coburn and H.F. Winters**

“Plasma etching-A discussion of mechanisms”

J. Vac. Sci. Technol. (16) 391-403 (1979)

20 **H.F. Winters, J.W. Coburn, and T.J. Chuang**

“Surface processes in plasma-assisted etching environments”

J. Vac. Sci. Technol. B (1) 469-480 (1983)

21 **J.M.E. Harper**

“Ion beam etching”, in D.M. Manos and D.L. Flamm (eds.)

Academic Press, San Diego, 391-423 (1989)

22 **P. Sigmund**

“Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets”

Phys. Rev. (184) 383-416 (1969)

23 **N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itakawa, and H. Tawara**

“Energy dependence of ion-induced chemical etch yields of monoatomic solids”

At. Data Nucl. Data Tables (31) 1 (1984)

24 C. Steinbrüchel

“Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy”

Appl. Phys. Lett. (55) 1960 (1989)

25 G.C. Schwartz, L.B. Zielinski, and T. Schopen

“Reactive ion etching”, in M.J. Rand and H.J. Hugues (eds), “Etching”

Electrochem. Soc. Symp. Series, 122-132 (1976)

26 H. Hagstrom

“Theory of Auger neutralization of ions at the surface of diamond-type semiconductor”

Phys. Rev. (122) 83-113 (1961)

27 K.V. Guinn, C.C. Cheng, and V.M. Donnelly

“Quantitative chemical topography of polycrystalline Si anisotropically etched in Cl₂/O₂ high density plasmas”

J. Vac. Sci. Technol. B (13) 214-226 (1995)

28 F.H. Bell and O. Joubert

“Polysilicon gate etching in high density plasmas. V. Comparison between quantitative chemical analysis of photoresist and oxide masked polysilicon gates etched in HBr/Cl₂/O₂ plasmas”

J. Vac. Sci. Technol. B (15) 88-97 (1997)

29 X. Detter, R. Palla, and I. Thomas-Boutherin, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, and L. Vallier

“Impact of chemistry on profile control of resist masked silicon gates etched in high density halogen-based plasmas”

J. Vac. Sci. Technol. B (21) 2174-2183 (2003)

30 L. Vallier, J. Foucher, X. Detter, E. Pargon, O. Joubert, G. Cunge, and T. Lill

“Chemical topography analyses of silicon gates etched in HBr/Cl₂/O₂ and HBr/Cl₂/O₂/CF₄ high density plasmas”

J. Vac. Sci. Technol. B (21) 904-911 (2003)

31 E.S.G. Shaqfeh and C.W. Jurgensen

“Simulation of reactive ion etching transfer”

J. Appl. Phys. (66) 4664-4675 (1989)

32 C. Hedlund, H-O. Blom, and S. Berg

“Microloading effect in reactive ion etching”

J. Vac. Sci. Technol. A (12) 1962- 1965 (1994)

33 S. Xu, T. Lill, and D. Podlenski

“Wall-dependant etching characteristics of organic antireflection coating in O₂ + halogen / hydrogen plasma”

J. Vac. Sci. Technol. A (19) 2893-2899 (2001)

34 R. Ramos, G. Cunge, and O. Joubert

“Plasma reactor dry cleaning strategy after TiN, TaN and HfO₂ etching processes”
J. Vac. Sci. Technol. B (26) 181-188 (2008)

35 K. Forsgren

“CVD and ALD of group IV- and V-oxides for dielectric applications”
Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology (665) 34-41 (2001)

36 D. Blin

“Croissance et propriétés de films minces de HfO₂ déposés par ALD pour des applications microélectroniques ”
Institut Européen des Membranes, Montpellier : Université de Montpellier II, 2003

37 V. Cosnier, P. Besson, V. Loup, L. Vandroux, S. Minoret, M. Cassé, X. Garros, J-M. Pedini, S. Lhostis, K. Dabertrand, C. Morin, C. Wiemer, M. Perego, and M. Fanciulli

“Understanding of the thermal stability of the hafnium oxide/TiN stack via 2 "high-k" and 2 metal deposition techniques”
Microelec. Eng. (82) 1886-1889 (2007)

38 S. Norasetthekul, P.Y. Park, K.H. Baik, K.P. Lee, J.H. Shin, B.S. Jeong, V. Shishodia, D.P. Norton, and S.J. Pearton

“Etch characteristics of HfO₂ films on Si substrates”
Appl. Surf. Sci. (187) 75-81 (2002)

39 J. Chen, W.J. Yoo, and D.S.H. Chan

“Effects of N₂, O₂, and Ar plasma treatments on the removal of crystallized HfO₂ films”
J. Vac. Sci. Technol. A (24) 133-140 (2006)

40 K. Takahashi, K. Ono, and Y. Setsuhara

“Etching characteristics of high-k HfO₂ thin films in inductively coupled fluorocarbon plasmas”
J. Vac. Sci. Technol. A (23) 1691-1697 (2005)

41 K. Takahashi and K. Ono

“Selective etching of high-k HfO₂ films over Si in hydrogen-added fluorocarbon (CF₄/Ar/H₂ and C₄F₈/Ar/H₂) plasmas”
J. Vac. Sci. Technol. A (24) 437-443 (2006)

42 M. Hélot, T. Chevolleau, L. Vallier, O. Joubert, E. Blanquet, A. Pisch, P. Mangliagalli, and T. Lill

“Plasma etching of HfO₂ at elevated temperatures in chlorine-based chemistry”
J. Vac. Sci. Technol. A (24) 30-40 (2006)

43 J. Chen, W. J. Yoo, Z.YL Tan, Yingpian Wang, and D. S.H. Chan

“Investigation of etching properties of HfO based high-k dielectrics using inductively coupled plasma”
J. Vac. Sci. Technol. A (22) 1552-1558 (2004)

44 J.A. Britten, H.T. Nguyen, S.F. Falabella, B.W. Shore, M.D. Perry, and D.H. Raguin

“Etch-stop characteristics of Sc₂O₃ and HfO₂ films for multilayer dielectric grating applications”

J. Vac. Sci. Technol. A (14) 2973-2975 (1996)

45 T. Maeda, H. Ito, R. Mitsuhashi, A. Horiuchi, T. Kawahara, A. Muto, T. Sasaki, K. Torii, and H. Kitajima

“Selective dry etching of HfO₂ in CF₄ and Cl₂/HBr-based chemistries”

Jap. J. Appl. Phys. (43) 1864-1868 (2004)

46 K. Pelhos, V.M. Donnelly, A. Kornblit, M.L. Gren, R.B. Van Dover, L. Manchanda, Y. Hu, M. Morris and E. Bower

“Etching of high-k dielectric Zr_{1-x}Al_xO_y films in chlorine containing plasmas”

J. Vac. Sci. Technol. A (19) 1361-1366 (2001)

47 L. Sha, B-O. Cho and J.P. Chang

“Ion-enhanced chemical etching of ZrO₂ in chlorine discharge”

J. Vac. Sci. Technol. A (20) 1525-1531 (2002)

48 L. Sha and J.P. Chang

“Plasma etching selectivity of ZrO₂ to Si in BCl₃/Cl₂ plasmas”

J. Vac. Sci. Technol. A (21) 1915-1922 (2003)

49 L. Sha, R. Puthenkovilakam, Y-S. Lin and J.P. Chang

“Ion-enhanced chemical etching of HfO₂ for integration in metal-oxide-semiconductor field effect transistors”

J. Vac. Sci. Technol. B (21) 2420-2427 (2003)

50 L. Sha and J.P. Chang

“Plasma etching of high dielectric constant materials on silicon in halogen chemistries”

J. Vac. Sci. Technol. A (22) 88-95 (2004)

51 L. Stafford and J. Margot

“Comments on “Plasma etching of high dielectric constant materials on silicon in halogen chemistries” by L. Sha and J.P. Chang [J. Vac. Sci. Technol. A (22) 88 (2004)] ”

J. Vac. Sci. Technol. A (23) 720-721 (2005)

52 K. Nakamura, T. Kitagawa, K. Osari, K. Takahashi and K. Ono

“Plasma etching of high-k and metal gate materials”

Vacuum (80) 761-767 (2006)

53 Y. Ueda, K. Nakamura, D. Hamada, M. Yoshida, K. Eriguchi, and K. Ono

“Selective etching of high-k dielectric HfO₂ films in BCl₃-containing plasmas without rf biasing”

Dry process international symposium, 283-284 (2007)

54 T. Kitagawa, K. Nakamura, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, M. Oosawa, S. Hasaka and M. Inoue

“Etching of high-k dielectric HfO₂ films in BCl₃-containing plasmas enhanced with O₂ addition”

Jpn. J. Appl. Phys. (45) L297-L300 (2006)

55 D. Humbird, S.J. Liu, S. Gangadharan, and A.G. Thorsness

“Floating gate etch process with high-*k* dielectric in standard etch equipment”
Dry Process international symposium, 211-212 (2007)

56 S. D. Park, J. H. Lim, C. K. Oh, H. C. Lee and G.Y. Yeom

“Selective plasma etching of ZrO_x to Si using inductively coupled BCl₃/C₄F₈ plasmas”
Appl. Phys. Lett. (88) 094107 (2006)

57 R. Ramos, G. Cunge, and O. Joubert

“Plasma reactor dry cleaning strategy after TiN, TaN, and HfO₂ etching processes “
J. Vac. Sci. Technol. B (26) 181-188 (2008)

58 P.M. Gevers, H.C.W. Beijerinck, M.C.M. van de Sanden, and W.M.K. Kessels

“Ion-radical synergy in HfO₂ etching study with a XeF₂/Ar⁺ beam setup”
J. Appl. Phys. (103) 083304 (2008)

59 X. Wang, Y. Liu, X. Xu, S. Fu, and Z. Cui

“Reactive ion beam etching of HfO₂ films and removal of sidewall redeposition”
J. Vac. Sci. Technol. A (24) 1067-1072 (2006)

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux

2. Dispositifs expérimentaux

2.1. Les réacteurs de gravure	47
2.1.1. La plate-forme de gravure 200 mm	47
2.1.2. La plate-forme de gravure 300 mm	49
2.2. Les moyens de caractérisation	50
2.2.1. Moyens in-situ	50
2.2.1.1. Ellipsométrie spectroscopique et cinétique	50
2.2.1.2. Spectroscopie de photoélectrons à rayons X	51
2.2.1.3. Système de détection de fin d'attaque	55
2.2.1.4. Spectrométrie de masse	57
2.2.2. Moyens ex-situ	58
2.2.2.1. Microscopie électronique à balayage	58
2.2.2.2. Microscopie à force atomique	59
2.2.3. Moyens annexes	60
2.2.3.1. La microscopie électronique en transmission	60
2.2.3.2. L'ICP-MS	60
2.2.3.3. La diffraction des rayons X	61
2.2.3.4. L'AFM 3D	61
2.3. Les substrats	62
2.3.1. Les photolithographies	62
2.3.2. Le matériau HfO ₂	64
2.3.3. Les autres matériaux étudiés	66
2.3.3.1. Silicium et poly silicium	66
2.3.3.2. SiO ₂	67
2.3.3.3. SiGe et Ge	68
2.4. Bibliographie du chapitre II	70

2.1. Les réacteurs de gravure

Le LTM dispose de deux plates-formes expérimentales de gravure, l'une acceptant des substrats de 200 mm de diamètre et l'autre des substrats de 300 mm. Chacune de ces plates-formes est constituée de réacteurs de gravure industriels de la société Applied Materials modifiés pour recevoir des outils de caractérisation in-situ qui seront décrits à la section 2.2.1. Ces réacteurs sont connectés entre eux ainsi qu'à une chambre d'analyse XPS par un système de transfert sous vide.

2.1.1. La plate-forme de gravure 200 mm

Le bâti de gravure, commercialisé sous le nom de Centura 5200, est constitué de deux sas de chargement pouvant contenir 25 plaques chacun, d'une chambre de transfert sous vide équipée d'un bras robotisé, d'une chambre d'alignement permettant d'orienter les plaques par rapport à leur encoche et de trois réacteurs de gravure ainsi que d'une chambre de transfert vers l'outil d'analyse XPS. Une vue d'ensemble de la plate-forme est présentée en Figure II-1.

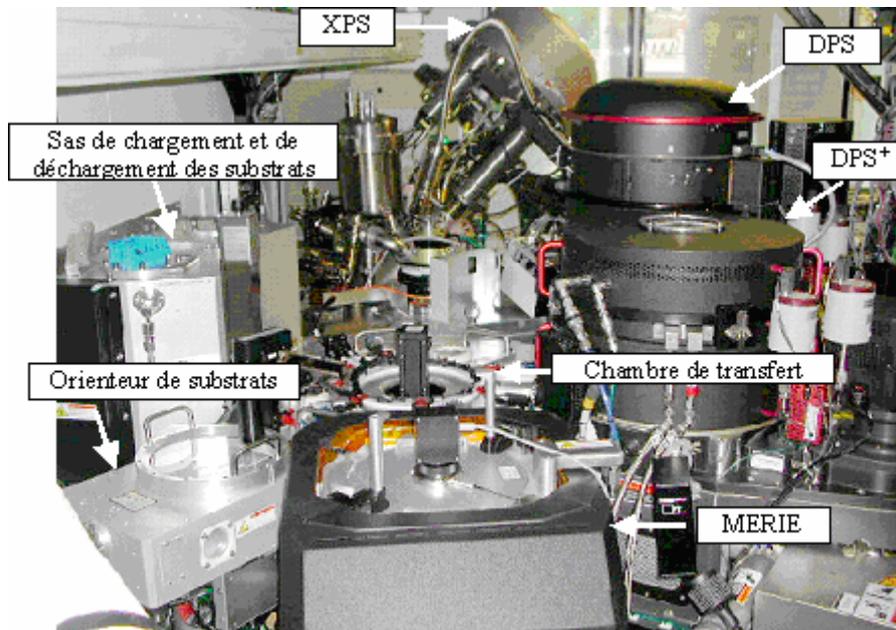


Figure II-1: Plate-forme de gravure 200 mm Centura 5200 d'Applied Materials

Les trois chambres de gravure sont :

- Un réacteur de type MERIE (Magnetically enhanced reactive ion etching): équipé d'une source à couplage capacitif, il est utilisé pour la gravure de certains matériaux diélectriques.
- Un réacteur DPS+ (decoupled plasma source): équipé d'une source à couplage inductif et d'un porte-substrat chauffant, ce réacteur est destiné à la gravure des métaux et oxydes métalliques.
- Un réacteur DPS (decoupled plasma source): équipé d'une source à couplage inductif, ce réacteur est dédié à la gravure des grilles de transistor en poly-silicium et métalliques.

C'est dans ce dernier réacteur (Figure II-2) qu'ont été effectuées les études sur substrats 200 mm présentées dans ce manuscrit.

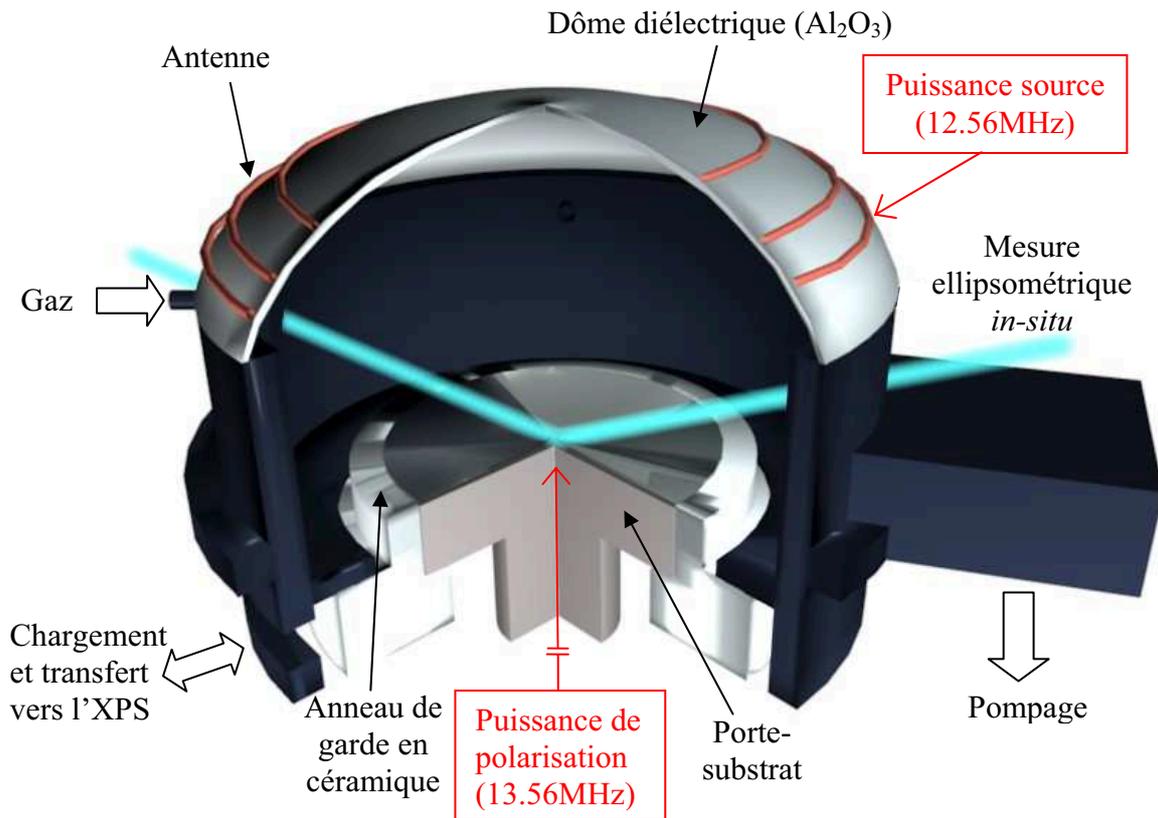


Figure II-2: Schéma du réacteur DPS 200 mm

La puissance source, qui est fournie au plasma par couplage inductif à travers la fenêtre diélectrique en Al_2O_3 grâce à l'antenne et permet de contrôler la densité des ions, peut être réglée de 0 à 2000 W et est appliquée à une fréquence de 12,56 MHz. La puissance de polarisation du substrat (ou puissance bias), qui permet de contrôler l'énergie des ions indépendamment de la puissance source, est appliquée grâce au porte-substrat et peut être réglée de 0 à 190 W (suivant le mélange gazeux injecté et la pression imposée, il peut y avoir un risque de former un arc dans le plasma pour une puissance de polarisation trop importante). Des boîtes d'accord, dont le schéma est présenté en Figure II-3, permettent d'adapter à 50Ω l'impédance vue par les générateurs RF pour limiter la puissance réfléchie et assurer ainsi un bon transfert de la puissance au plasma. Pour cela, les valeurs des condensateurs C1 et C2 sont ajustées par asservissement pendant le procédé plasma.

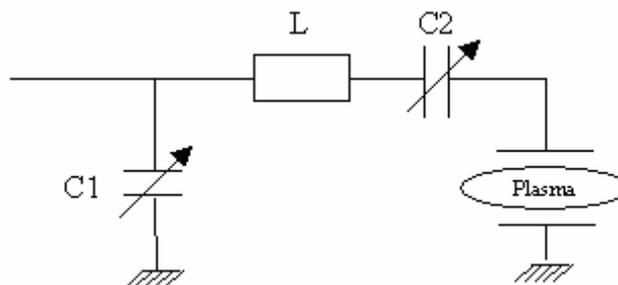


Figure II-3: Schéma d'une boîte d'accord en impédance

La plaquette de silicium est clampée électrostatiquement sur le porte-substrat en polyimide. La chaleur fournie par le plasma au substrat est évacuée grâce à la circulation d'hélium en face arrière. La température du substrat peut ainsi être régulée. Elle est maintenue constante à 50°C pendant tous les procédés. Par ailleurs, les parois et le dôme en diélectrique sont

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

également régulés en température. Ils sont refroidis par circulation de glycol pendant les procédés plasma et chauffés par des lampes quand la chambre n'est pas en service. Les parois et le dôme sont ainsi maintenus à 60 et 80°C respectivement.

Le vide dans le réacteur est assuré par une pompe turbo-moléculaire (2000 l/s), qui fournit un vide secondaire limite de quelques 7.10^{-4} mTorr. Cette puissance de pompage permet de travailler avec des débits de gaz élevés (environ 200 sccm au total), ce qui augmente la vitesse de gravure tout en maintenant des pressions de travail adaptées à la gravure (quelques mTorr). Le contrôle de la pression est effectué par une vanne motorisée, asservie automatiquement pour conserver une pression constante (entre 4 et 80 mTorr) dans le réacteur en cours de procédé.

Les gaz de gravure sont introduits dans la chambre par quatre tuyaux symétriques débouchant en haut des parois. Les gaz disponibles sur ce réacteur sont : Cl_2 , BCl_3 , SF_6 , CH_2F_2 , C_4F_8 , O_2 , $He-O_2$ (30% d' O_2), CF_4 , Ar et HBr. Leurs débits d'injection sont contrôlés par des débitmètres.

Les outils de diagnostic disponibles sur ce réacteur sont : un système de détection de fin d'attaque, un ellipsomètre in-situ, une sonde de flux ionique, une chambre d'analyse XPS quasi in-situ.

2.1.2. La plate-forme de gravure 300 mm

Cette plate-forme de type Centura 300 mm (Figure II-4) est composée d'un sas de chargement d'une contenance de 25 plaques, d'une chambre de stockage et d'orientation, d'une chambre de transfert sous vide équipée d'un bras robotisé et de deux réacteurs de gravure ainsi que d'un sas de transfert vers l'XPS. Les deux réacteurs supportés par cette plateforme sont des chambres DPS II. Ces réacteurs sont très similaires au réacteur DPS 200 mm, avec des particularités qui seront présentées ici.

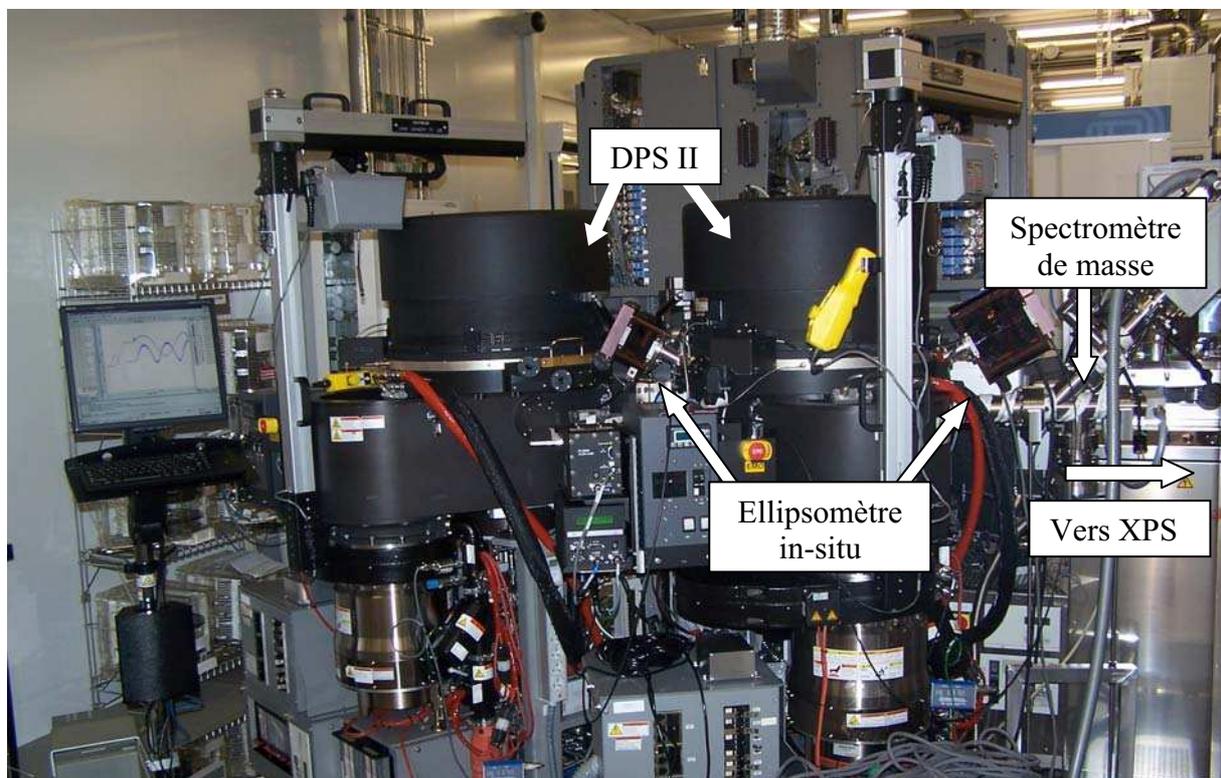


Figure II-4: Plate-forme de gravure Centura 300 mm d'Applied Materials

Cet équipement n'accepte que des substrats de 300 mm. Du fait de la grande surface des plaques à traiter, des innovations techniques spécifiques ont dû être mises en place afin de limiter les problèmes d'inhomogénéité de gravure entre le centre et le bord des plaques. La puissance source est donc fournie au plasma grâce à deux antennes concentriques (on peut contrôler la répartition de la puissance entre les deux antennes), deux arrivées d'hélium en face arrière sont prévues sur le porte substrat et l'injection des gaz se fait par le centre de la fenêtre diélectrique. De plus, contrairement à la DPS 200 mm dont l'antenne est enroulée sur le dôme, c'est-à-dire que chaque spire se situe à la même distance de la fenêtre diélectrique en Al₂O₃, la DPS II présente un toit plat et les antennes sont des solénoïdes dont la spire la plus proche de la fenêtre diélectrique est à la masse. Cette amélioration permet de limiter fortement le couplage capacitif entre l'antenne et le plasma car l'existence d'un plasma capacitif sous le diélectrique conduit à une pulvérisation physique du toit du réacteur, ce qui dégrade le diélectrique et introduit des espèces de façon non contrôlée dans le plasma.

Les gaz disponibles sur ce réacteur sont : Cl₂, BCl₃, SF₆, CHF₃, C₄F₈, O₂, He-O₂, CF₄, Ar, HBr, SiCl₄, avec des débits variables. Il est prévu dans les prochaines versions du réacteur de pouvoir contrôler l'injection des gaz pour qu'ils soient introduits dans la chambre de façon plus ou moins anisotrope (flux vertical plus ou moins directif).

Les outils de diagnostic disponibles sur ce réacteur sont : un système de détection de fin d'attaque (identique à celui utilisé en 200 mm), un ellipsomètre in-situ, un spectromètre de masse, une chambre d'analyse XPS quasi in-situ.

2.2. Les moyens de caractérisation

Des techniques de caractérisation variées ont été utilisées pour cette étude. Des outils de diagnostics sont montés directement sur les réacteurs de gravure et permettent des analyses in-situ du plasma ou des substrats. D'autres techniques sont accessibles ex-situ pour obtenir des informations complémentaires. Les différents moyens de caractérisation mis en œuvre sont présentés dans cette partie.

2.2.1. Moyens in-situ

2.2.1.1. Ellipsométrie spectroscopique et cinétique

Les épaisseurs de couches minces et les modèles de dispersion des matériaux ont été mesurés grâce à l'ellipsométrie. L'ellipsomètre monté sur le réacteur 200 mm est un modèle FUV 200 de la société Jobin-Yvon. Il permet de réaliser des mesures spectroscopiques avant et après exposition du substrat au plasma, sans avoir besoin de remettre à l'air les plaques étudiées et également de réaliser des études cinétiques pendant le procédé plasma.

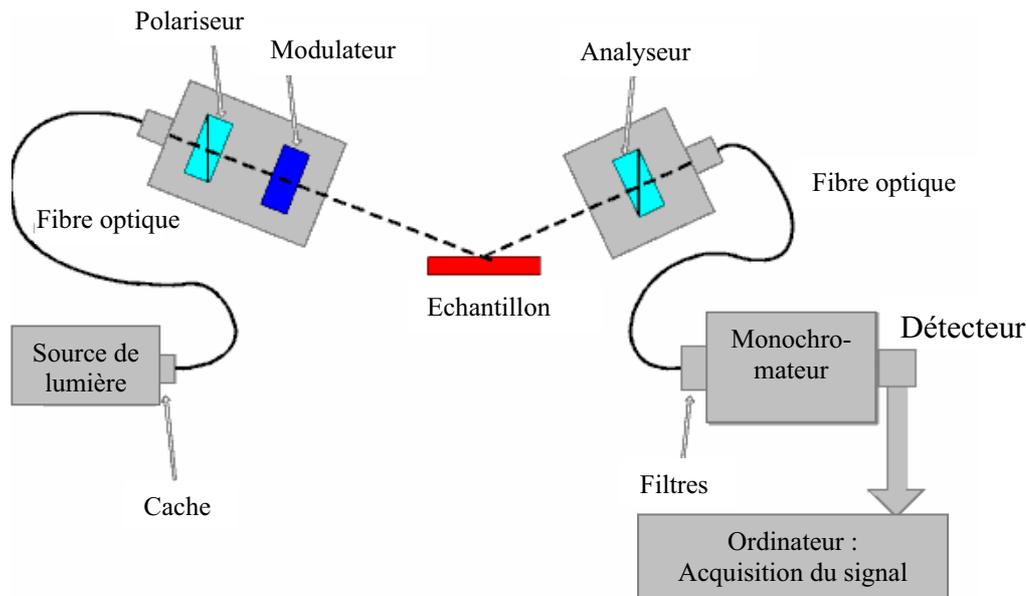


Figure II-5 : Configuration matérielle de l'ellipsomètre in-situ en 200 mm

Il s'agit d'un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase. La source de lumière est une lampe à Xénon de 150 W, le polariseur et l'analyseur sont de type Glan et présentent un taux d'extinction de 10^{-5} . La sélection en longueur d'onde est assurée par le monochromateur et la détection est réalisée grâce à un photomultiplicateur. La modulation de phase est réalisée à l'aide d'un modulateur biréfringent constitué d'un barreau photoélastique thermostaté à 30°C. Une description plus détaillée des différents éléments constituant un ellipsomètre ainsi que la théorie des mesures ellipsométriques sont disponibles aux références [1] et [2].

Dans notre cas, les acquisitions sont réalisées de 1,5 à 5 eV avec un incrément de 0,05 eV et un temps d'intégration de 200 ms. Les spectres ainsi obtenus sont traités avec le logiciel $\Delta\Psi 2$ de Jobin-Yvon. Les modèles de dispersion sont connus pour les substrats utilisés, et dans le cas d'un dépôt le modèle de dispersion est approché par un modèle de Lorentz grâce à un algorithme de Marquardt. Ces mesures spectroscopiques permettent donc d'obtenir les épaisseurs de chaque matériau dans un empilement multicouche ainsi que les modèles de dispersion des matériaux non connus.

D'autre part, il est possible d'effectuer des acquisitions en temps réel et en mode multi-longueur d'onde pour suivre les cinétiques de dépôt ou de gravure sur les substrats étudiés. Pour ces acquisitions, 13 longueurs d'ondes sont utilisées de 1,5 à 4,3 eV avec une fréquence d'acquisition de deux points par seconde. Un programme MatLab développé au laboratoire permet ensuite d'obtenir l'épaisseur de la couche étudiée en fonction du temps, le reste de l'empilement restant invariant. Dans le cas de la gravure, on s'intéressera donc à la diminution de l'épaisseur du HfO_2 , du SiO_2 ou du silicium en fonction du temps. Dans le cas d'un dépôt, on suivra la croissance de la couche déposée. Dans tous les cas, les acquisitions spectroscopiques initiales et finales nous permettent de vérifier la validité des points de départ et d'arrivée des résultats cinétiques.

L'ellipsomètre monté sur le réacteur 300 mm présente globalement les mêmes caractéristiques et le même type d'acquisitions a été réalisé qu'en 200 mm.

2.2.1.2. Spectroscopie de photoélectrons à rayons X

Les réacteurs de gravure 200 et 300 mm sont tous deux connectés à une chambre d'analyse XPS via un système de transfert sous vide. Cette particularité, peu répandue dans le domaine de la recherche, permet d'étudier les fines couches réactives se formant sur les surfaces des

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

substrats exposés à un plasma sans qu'elles soient détériorées ou contaminées par une remise à l'air. Les deux outils d'analyse XPS présentant des caractéristiques différentes, ils seront tous deux présentés dans ce paragraphe.

La technique d'analyse XPS consiste à irradier le matériau avec des photons X d'énergie connue afin d'arracher des électrons de cœur aux atomes de l'échantillon à étudier. Un détecteur collecte ensuite ces photoélectrons et leur énergie cinétique permet de déduire leur énergie de liaison dans la matrice analysée grâce au bilan énergétique:

$$h\nu = E_l + E_c \quad \text{Équation II-1}$$

où $h\nu$ est l'énergie connue des photons X incidents (énergie connue), E_c est l'énergie du photoélectron collecté, et E_l est l'énergie de liaison d'un niveau de cœur par rapport au niveau du vide.

Pour plus de précisions sur la théorie de l'XPS et ses applications, il est possible de se référer aux articles des Techniques de l'Ingénieur consacrés à ce sujet^{3,4}.

- L'XPS 200 mm

La chambre d'analyse XPS fabriquée par MECA 2000 et utilisée dans le cadre de cette thèse est représentée Figure II-6. Elle est équipée de deux sources de photons X, d'un analyseur de photoélectrons X (Fisons Surface Systems ESCALAB 220i), d'un canon à électrons (VG modèle 41) et de deux systèmes de chargement (un pour les petits échantillons, l'autre pour des plaques de silicium de 200 mm). Pour ce type d'analyse de surface, il est important de travailler sous ultra-vide pour limiter au maximum l'adsorption de molécules polluantes (H₂O, CO, O₂...) sur la surface de l'échantillon et donc pour garder une surface d'analyse propre. Le pompage est effectué par une pompe ionique d'une capacité de 300 l/s, couplée d'une pompe à sublimation de titane refroidie par eau qui maintient la chambre sous ultravide à une pression de base de 10⁻¹⁰ Torr. Une autre pompe ionique (Varian, d'une capacité de 8 l/s) est localisée entre la source Mono AlK_α et le monochromateur. La pression durant les analyses XPS demeure constante et se situe autour de 5.10⁻¹⁰ Torr.

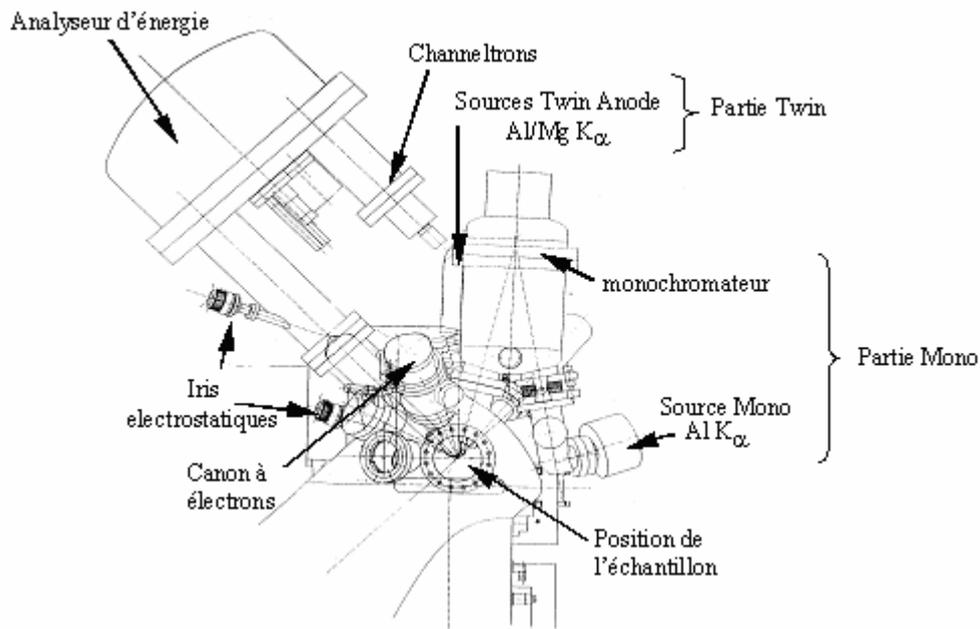


Figure II-6: Schéma de l'analyseur XPS 220I

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

Sur notre chambre d'analyse sont montées deux sources de photons X :

- La source « Twin »

C'est une source non-monochromatique, où l'anode est constituée d'une anode standard double, dite « Twin anode », en aluminium et en magnésium. Elle permet de travailler avec l'une ou l'autre source de rayons X (AlK_{α} à 1486,6 eV, ou MgK_{α} à 1253,6 eV) non-monochromatiques. L'émission de photons X est obtenue par le bombardement de l'anode d'aluminium (ou de magnésium) avec des électrons énergétiques. Ces électrons sont créés par effet thermoélectronique par un filament parcouru par un courant modulable (environ 5A) de telle sorte que le courant d'émission électronique arrivant sur la cible métallique puisse être de 5, 10, 20, ou 34 mA. A la sortie du filament, ces électrons sont accélérés vers l'anode métallique sous l'effet d'une différence de potentiel entre le filament et l'anode, la tension d'accélération étant de 15 kV. L'anode est refroidie par un circuit d'eau car soumise à un courant électronique de puissance pouvant aller jusqu'à 500 W.

Le spectre d'émission de la source est constitué d'un fond continu en énergie constituant le rayonnement de freinage, et des raies d'émission caractéristiques de la source utilisée. La source X seule n'est donc pas parfaitement monochromatique, puisqu'elle délivre une raie principale K_{α} et des raies satellites moins intenses. Ceci a comme conséquence l'apparition de pics photoélectriques satellites qui interfèrent avec le pic principal sur le spectre XPS.

- La source « Mono »

L'émission de photons X se fait par bombardement de l'anode d'aluminium par des électrons d'énergie de 10 keV (même principe que pour une source non monochromatique), et le courant d'émission est modulé en fonction de la taille du faisceau d'électrons qui arrive sur l'anode en aluminium afin que la puissance reçue par unité de surface sur l'anode soit à peu près constante pour éviter de faire fondre la cible. Par exemple, pour une taille de faisceau électronique bombardant l'anode de 600 μm , le courant d'émission sera de l'ordre de 12 μA alors que pour une taille de 1000 μm , le courant sera de 20 μA .

Contrairement à la source twin, le faisceau de rayons X émis par l'anode est rendu monochromatique par réflexion sur un miroir de Bragg ou monochromateur. Ces miroirs sont souvent constitués de cristaux de quartz courbés sphériquement. L'intérêt d'utiliser un monochromateur est double. D'une part, il élimine toutes les sources d'interférences (les raies satellites d' AlK_{α} , le rayonnement de freinage ainsi que les émissions dues à des contaminations ou oxydations de l'anode) et permet d'obtenir un spectre XPS pur uniquement excité par la raie principale de la source. D'autre part, l'utilisation d'un monochromateur réduit très sensiblement la largeur de la raie AlK_{α} d'excitation et donc permet d'augmenter la résolution en énergie des spectres XPS (la largeur de la raie AlK_{α} peut être réduite à partir de sa largeur naturelle de 1 eV jusqu'à une valeur de 0,3 eV).

D'autre part, du fait de sa géométrie sphérique, le monochromateur joue aussi un rôle de focaliseur de faisceau X. Par conséquent, le diamètre du faisceau X est directement corrélé au diamètre du faisceau d'électrons qui vient bombarder l'anode d'aluminium. Le diamètre du faisceau X avec une source monochromatique est donc beaucoup plus petit qu'avec la twin, et peut aller de 600 μm à 1000 μm selon les conditions d'utilisation. Le fait que la source X soit focalisée impose à l'échantillon à analyser d'être placé dans le plan focal de la source afin de récolter le maximum de signal, alors qu'avec la source « twin », le rayonnement X est diffus et la place de l'échantillon a moins d'importance.

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

- L'XPS 300 mm

Le spectromètre XPS 300 mm est un Theta 300 modifié de la société Thermo-Fisher. Il accepte des plaques de 200 ou 300 mm qui peuvent être chargées soit par le transfert sous vide depuis la machine de gravure (plaques 300 mm uniquement), soit par un système de chargement indépendant (plaques 200 ou 300 mm) de la société Adixen. Ce spectromètre dispose d'une source mono-chromatique de type AlK_α, d'un canon à électrons, ainsi que d'un canon ionique. La particularité de cet équipement réside dans sa lentille de collection des photoélectrons et son système de détection, qui sont des éléments protégés par brevets. La lentille permet de collecter les électrons sur une large gamme d'angles (de 20 à 80° par rapport à la normale à la surface) tout en conservant l'information angulaire de chaque électron collecté. Les photoélectrons sont ensuite dirigés sur un détecteur à deux dimensions x et y qui permet de discriminer les photoélectrons selon leur énergie en x (128 canaux) et leur angle de collection en y (96 canaux). Il est donc possible d'effectuer des acquisitions en plusieurs d'angles d'analyse. Par exemple, pour une analyse en 12 angles, les 60° de collection sont divisés en 12 secteurs qui collecteront chacun les photoélectrons sur un secteur angulaire de 5°. Ceci apporte une information supplémentaire par rapport à l'XPS standard. En effet, les photoélectrons émis en volume étant atténués lors de leur passage dans le matériau suivant la loi de Beer-Lambert (ci-dessous), la profondeur analysée est directement corrélée avec l'angle de collection des photoélectrons.

$$I = I_0 e^{\frac{-z}{\lambda \cos \theta}}$$

Équation II-2 : Loi de Beer-Lambert

Où I est l'intensité détectée, I_0 est l'intensité initiale, Z est la profondeur de l'élément détecté, θ est l'angle de collection et λ est le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons.

Ainsi, pour un angle de collection important (par rapport à la normale à la surface), seuls les photoélectrons venant des premières couches atomiques sont détectés. Quand l'angle de collection diminue, on augmente la profondeur de matériau sondée. Ce phénomène peut être illustré par l'exemple d'une couche d'oxyde sur son métal. Pour le cas du SiO₂ sur Si présenté en Figure II-7, on voit apparaître la contribution Si 2p à 99,3 eV, caractéristique des liaisons Si-Si du silicium sous-jacent, en diminuant l'angle de collection.

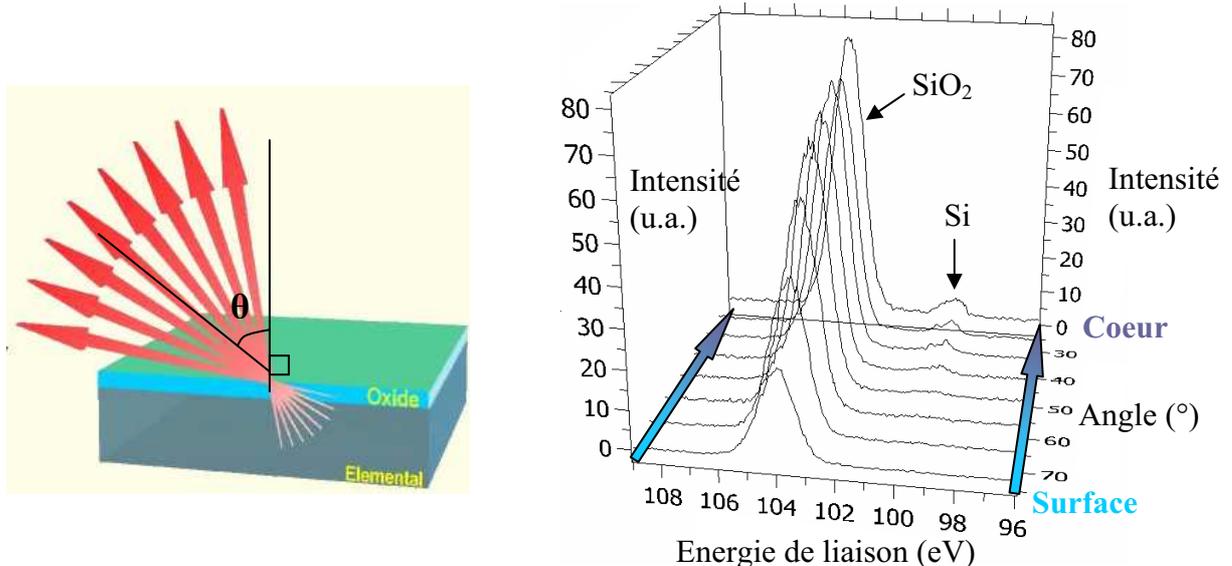


Figure II-7 : Analyse XPS angulaire : exemple du SiO₂ (10 nm) sur Si

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

Les variations d'intensité relatives des pics correspondant aux différents éléments détectés en fonction de l'angle de collection permettent théoriquement de remonter au profil de concentration des espèces dans l'échantillon en fonction de la profondeur. Cela suppose cependant de connaître le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons (λ) dans les matériaux traversés. La valeur de ce λ dans un matériau donné varie également avec l'énergie cinétique des électrons. Des valeurs de λ sont connues et répertoriées en fonction de l'énergie pour quelques matériaux courants de stœchiométrie et de densité parfaitement connues^{5,6}. Les cas de matériaux plus atypiques, surtout si leur densité et/ou stœchiométrie est inconnue, sont en revanche beaucoup plus délicats à traiter. Le logiciel commercial Angle Resolved Processing XPS fourni avec le logiciel Advantage par la société Thermo-Fisher propose de calculer des épaisseurs de couches minces et des profils de concentration à partir des quantifications obtenues pour chaque tranche angulaire. Ce logiciel, dont les algorithmes de calcul n'ont pas été divulgués, accepte des données acquises en mode 8 ou 12 angles. Une fois la quantification chimique réalisée pour chaque niveau d'angle, il faut définir un pic caractéristique du substrat et un pic caractéristique pour chaque couche mince dont on souhaite calculer l'épaisseur et donner la nature chimique de chaque couche avec sa stœchiométrie et sa densité. Les valeurs de λ des photoélectrons aux énergies cinétiques concernées sont calculées dans les différentes couches par la méthode de Cumpson-Seah⁷ ou de Tanuma-Powell-Penn^{5,6} selon le choix de l'utilisateur. Le logiciel utilise ensuite les variations d'intensités relatives des différents pics pour donner un profil de concentration des éléments en fonction de la profondeur analysée, tout en satisfaisant les contraintes imposées par l'utilisateur. Des études comparatives ont mis en évidence la fiabilité, au moins en relatif, des résultats obtenus par cette méthode dans des cas peu complexes^{8,9}. Les situations présentant des empilements de plusieurs couches sur un substrat ou un nombre important d'éléments différents semblent cependant plus délicates à traiter.

2.2.1.3. Système de détection de fin d'attaque

Compte tenu des critères très sévères de sélectivité des procédés de gravure, nos réacteurs sont équipés d'un système de détection de fin d'attaque puissant, appelé EyeD de Verity Instrument qui combine les techniques d'émission optique et d'interférométrie pour contrôler en temps réel la gravure et arrêter le plasma à la fin de la gravure de la couche mince.

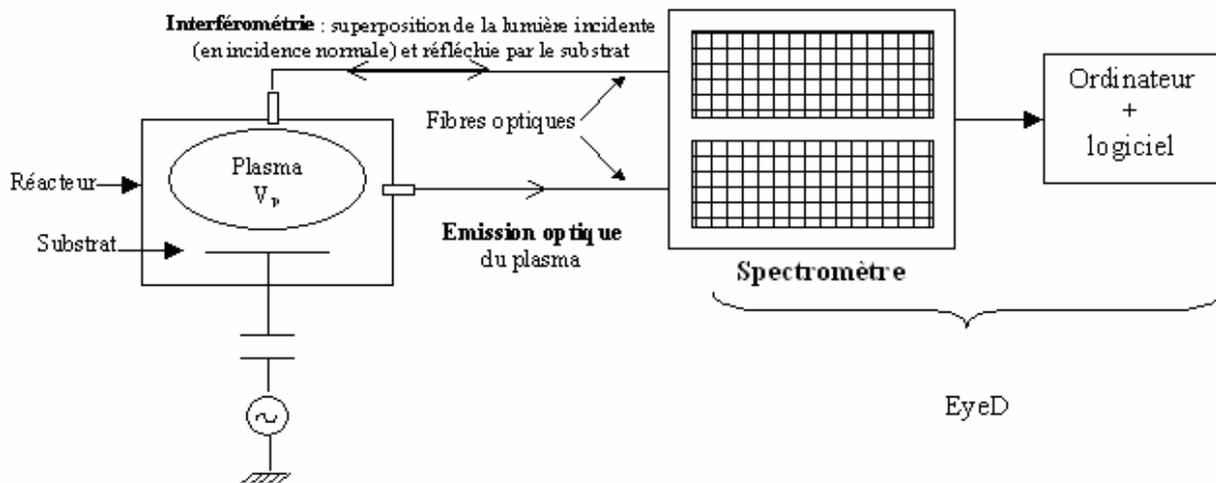


Figure II-8: Schéma de fonctionnement du système EyeD

La DFA est constituée de deux fibres optiques, l'une véhiculant le signal de l'émission optique, l'autre celui de l'interférométrie, qui sont toutes les deux reliées au même spectromètre. Le spectromètre est équipé de deux canaux permettant l'acquisition simultanée des signaux de l'émission et de l'interférométrie. Sur chaque canal, le signal lumineux passe

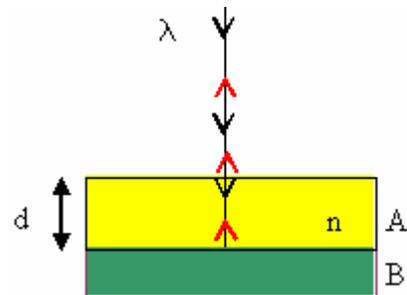
Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

par un réseau de diffraction qui disperse les différentes longueurs d'onde du signal lumineux sur une caméra CCD (Charged Coupled Device) constituée de 1024*62 pixels. Les 1024 colonnes représentent chacune une longueur d'onde, et l'intensité lumineuse pour chaque longueur d'onde est comptabilisée sur les 62 pixels correspondant. Le spectromètre peut détecter simultanément des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm, avec une résolution optique inférieure à 1,7 nm (=1024/ (800-200)).

Le plasma émet de la lumière du fait des désexcitations radiatives des atomes ou molécules présents dans la phase gazeuse. Grâce au logiciel associé au spectromètre, il est possible de sélectionner une raie d'émission atomique ou moléculaire n'existant que durant la gravure de la couche voulue et de suivre l'évolution dans le temps de l'intensité de cette raie. Par exemple, pendant la gravure silicium, on peut suivre la raie d'émission du silicium atomique à 288 nm et pendant la gravure TiN, on peut suivre la raie d'émission du titane atomique à 400 nm. Lorsque la couche de TiN gravée a été entièrement éliminée, l'intensité lumineuse de cette raie chute significativement : le diélectrique de grille est atteint et la gravure est terminée. Lors de la gravure du masque dur (en SiO₂) à partir d'une chimie fluorocarbonée, la raie d'émission du produit de gravure CO moléculaire à 483 nm peut être suivie : lorsque celle-ci chute, la gravure est terminée.

L'étude de l'émission optique du plasma peut être efficacement complétée par l'interférométrie. Cette technique consiste à envoyer une lumière en incidence normale au substrat et le spectromètre enregistre un signal sinusoïdal représentant les interférences entre le faisceau réfléchi à la surface du matériau à graver et celui réfléchi à la surface du matériau sous-jacent. Le choix de la longueur d'onde dont le signal est suivi pendant la gravure est fonction des propriétés optiques du matériau gravé.

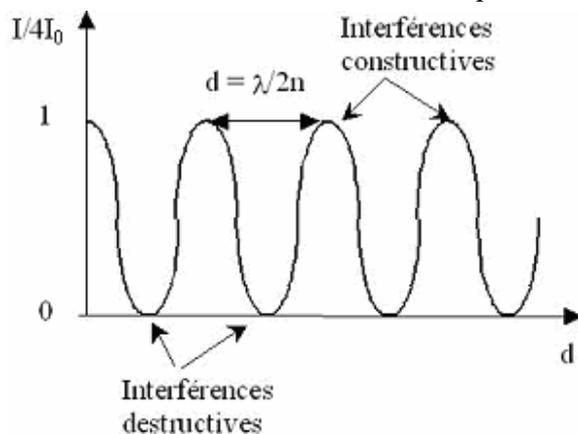
Considérons l'empilement de deux matériaux A et B, avec A le matériau à graver ayant un indice optique n et une épaisseur d , et B le matériau sous-jacent sur lequel la gravure doit être arrêtée. Si l'on envoie une lumière monochromatique λ en incidence normale sur cet empilement, la lumière va être réfléchi par la surface de A et l'interface entre A et B.



La différence de phase entre les deux ondes réfléchies vaut : $\Delta\Phi = 2\pi \delta/\lambda$ avec δ qui représente la différence de chemin optique entre les deux faisceaux réfléchis et qui vaut $\delta=2nd$ (car le faisceau réfléchi à l'interface parcourt deux fois la distance d (aller-retour) à travers le matériau A d'indice optique n). L'intensité lumineuse détectée et combinant les deux faisceaux réfléchis peut s'exprimer par :

$$I=4I_0\cos^2(\Delta\phi/2)=4I_0\cos^2(2\pi nd/\lambda)$$

(cf. interféromètre de Michelson¹⁰). Cette intensité lumineuse peut être tracée en fonction de l'épaisseur d du matériau A qui varie dans le temps au cours de la gravure comme représenté ci-contre.



La période de cette fonction est $D=\lambda/2n$, ce qui veut dire qu'à chaque arche de cette fonction, on a gravé une épaisseur du matériau A égale à $\lambda/2n$. Ainsi on peut savoir à tout moment l'épaisseur de matériau gravée en comptant le nombre d'arches. Quand le signal ne fluctue plus, c'est que la gravure est terminée.

La lumière incidente est produite par une lampe à xénon dont la plage spectrale est continue et comprise entre 225 nm et 800 nm. Selon le matériau gravé, on choisit de suivre dans le temps les interférences créées pour une longueur d'onde qui n'est pas absorbée par le matériau en cours de gravure.

Dans l'empilement de la grille métallique Poly-Si / TiN / HfO_2 , nous utilisons l'interférométrie au cours de la gravure du silicium dont l'épaisseur de 50 nm est suffisante pour anticiper la fin de gravure silicium et l'arrivée sur la surface de TiN en observant la formation des arches. Nous utilisons ensuite la raie d'émission lumineuse du titane à 400 nm pour déterminer la fin de gravure de TiN et l'arrivée sur HfO_2 . Enfin, la gravure du HfO_2 est suivie par les raies d'interférométrie à 230 et 254 nm. Des exemples de suivi de raies pendant la gravure d'un empilement de grille métallique sont donnés au Chapitre V.

2.2.1.4. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est un outil de diagnostic largement utilisé pour la caractérisation de la phase gazeuse des plasmas. Elle permet en principe d'identifier et de quantifier toutes les espèces présentes dans le plasma (molécules, atomes, radicaux, ions) à partir de leur rapport m/q (avec m la masse de l'espèce et q sa charge)^{11,12}.

Le spectromètre de masse utilisé dans notre étude est un Analytical EQP 500 commercialisé par la société Hiden, et fait parti de la catégorie des spectromètres de masse à analyseur quadripolaire. Il est monté sur le réacteur de gravure 300 mm.

Le principe de fonctionnement est le suivant : les ions ou les espèces neutres préalablement ionisées sont filtrés en énergie puis analysés par le filtre de masse à quadripôle, pour être finalement collectés par un détecteur. La Figure II-9 présente les différents éléments constitutifs de notre spectromètre de masse.

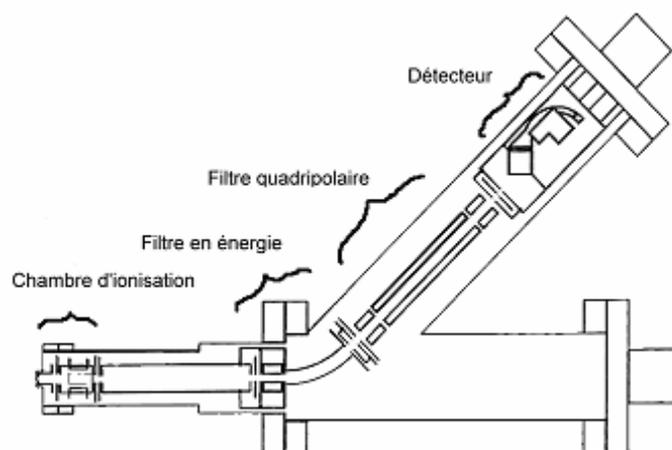


Figure II-9: Schéma du spectromètre de masse

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

Deux types d'acquisition sont classiquement réalisés:

- un balayage en masse de 1 à 512 u.m.a. (unité de masse atomique) pour obtenir le spectre de masse des espèces présentes dans le plasma (les masses ainsi analysées ont la même énergie de passage dans le filtre en énergie)
- un balayage en énergie pour une masse choisie pour obtenir la distribution en énergie d'un ion donné.

Il est nécessaire d'avoir un vide secondaire dans le spectromètre pour ne pas avoir de collisions entre le gaz résiduel et les espèces collectées et pour ne pas endommager les détecteurs. La limite de pression imposée dans l'instrument est $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Pour assurer ce vide, le spectromètre de masse possède sa propre pompe turbo-moléculaire, Varian V60 dont la vitesse de pompage est $60 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. Elle est assistée d'un pompage primaire (10 mTorr). Un vide de base (sans introduire de gaz dans le réacteur) de l'ordre de $8 \cdot 10^{-8}$ Torr est obtenu. A la pression de travail de 4-10 mTorr dans le réacteur, $2 \cdot 10^{-7}$ Torr sont typiquement mesurés dans le spectromètre de masse lorsque l'orifice séparant la chambre du spectromètre a un diamètre de 100 μm .

Le fonctionnement du spectromètre est contrôlé par le logiciel MASSoft version 1.05, défini par Hiden sous environnement Windows. Ce logiciel permet de gérer l'ensemble des potentiels appliqués sur les différents éléments de l'appareil afin d'optimiser les différents paramètres du spectromètre avant de faire une acquisition.

2.2.2. Moyens ex-situ

De nombreuses techniques de caractérisation sont disponibles sur le site du CEA-LETI. Pour certains outils, il est possible de faire une demande d'analyse qui sera traitée par le service de caractérisation compétent, et d'autres équipements sont directement accessibles en libre service pour les utilisateurs ayant reçu la formation requise.

2.2.2.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la technique d'imagerie de surface la plus fréquemment utilisée pour observer des structures de taille sub-micronique. C'est un moyen rapide et efficace pour étudier la morphologie de l'échantillon analysé. Elle donne des informations sur les dimensions des structures observées et les épaisseurs des différentes couches de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est le suivant : une source émet un faisceau d'électrons, qui sont fortement accélérés (jusqu'à une énergie de 30 keV dans notre cas). Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon, et balaye la surface à observer : les électrons secondaires de faible énergie, résultant des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé, sont émis à partir de la surface (étant donné que les électrons secondaires ont par définition une énergie cinétique faible, seuls ceux créés à proximité immédiate de la surface seront détectés). L'enregistrement de ce signal d'électrons secondaires en fonction des paramètres de balayage permet de reconstituer une image essentiellement topographique de la surface de l'échantillon.

Cette technique d'analyse possède un plus fort grossissement (jusqu'à fois 1 000 000 pour les MEB haute résolution) et une plus forte profondeur de champ que la microscopie optique, avec l'obtention d'une résolution latérale de l'ordre de 3 nm. Des observations réalisées en vue de dessus ou en section (après clivage) sont possibles : la première sert à analyser la

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

surface de l'échantillon alors que la seconde renseigne sur la morphologie des profils, après gravure.

Le MEB utilisé au cours de ce travail de thèse est un HITACHI S5000 et cet outil nous a permis de caractériser nos procédés en termes de profil et d'état de surface (observation des résidus de gravure).

2.2.2.2. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique est une technique de microscopie en champ proche permettant d'étudier la surface d'un échantillon en exploitant les forces d'interactions existant entre la surface et la pointe du microscope. Dans notre cas, seule la topographie de surface a été étudiée pour en extraire une information sur la rugosité de surface.

Un AFM est constitué d'une fine pointe supportée par un levier, d'un détecteur optique et d'un système de positionnement de l'échantillon. Dans le cas de notre AFM, qui permet d'analyser des plaques 200 et 300 mm entières, l'échantillon est fixe et c'est la pointe qui effectue un balayage en x et y pour couvrir la surface à analyser. Un faisceau laser est réfléchi sur le levier vers une photodiode à quatre cadrans. La déflexion du levier peut ainsi être connue en temps réel et enregistrée en fonction de la position en x et y. La pointe est mise en régime d'oscillation forcée, à une fréquence proche de la fréquence propre du levier, par excitation du levier grâce à un système piézoélectrique. Nos mesures sont réalisées en mode tapping, c'est-à-dire que le levier effectue de grandes oscillations et la pointe vient toucher la surface périodiquement. La majorité du temps, la pointe n'étant pas en contact avec la surface, les forces d'interaction sont faibles. Lorsque la pointe entre en contact avec la surface, l'amplitude des oscillations diminue du fait de la perte d'énergie due à l'impact. Ces écarts d'amplitude sont corrigés par une boucle de régulation en déplaçant la pointe verticalement pour retrouver l'amplitude d'oscillation de consigne. La pointe étant maintenue à distance constante de la surface pendant le balayage de la zone à analyser, il est possible de remonter à la topographie de surface^{13,14,15}.

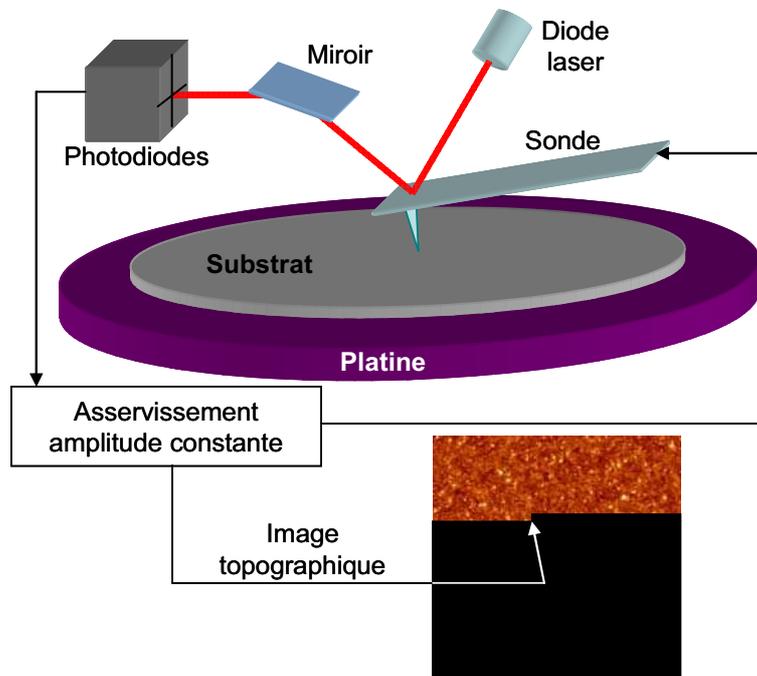


Figure II-10 : Schéma de principe d'un AFM

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

L'extension verticale de la rugosité est caractérisée par la rugosité RMS (*root mean square*) ou « largeur d'interface » (w). Cette valeur est définie comme la valeur moyenne des écarts type par rapport au plan moyen :

$$w = \left(\left\langle h^2(\vec{r}) \right\rangle - \left\langle h(\vec{r}) \right\rangle^2 \right)^{1/2} \quad \text{où } r \text{ est un point de la surface et } h \text{ sa hauteur.}$$

L'extension latérale de la rugosité est caractérisée par la longueur de corrélation (ξ) qui marque l'intersection entre le domaine où la surface présente un caractère fractal et celui où la surface peut-être considérée comme lisse. La mesure de la longueur de corrélation est accessible à partir du calcul de la PSD (Power Spectral Density) :

$$PSD(k) = \left\langle \left| TF[Z(\vec{r})] \right|^2 \right\rangle_{|\vec{k}|=k}$$

TF : transformée de Fourier, $Z(\vec{r})$: distribution des hauteurs de la surface recentrée par rapport au plan moyen

La longueur de corrélation ξ correspond à la longueur associée au point de saturation de la PSD, c'est-à-dire à l'intersection des droites des régimes de hautes et basses fréquences. A titre d'exemple, la la Figure II-11 expose la méthode de détermination de la longueur de corrélation pour un des cas présentés dans le Chapitre V.

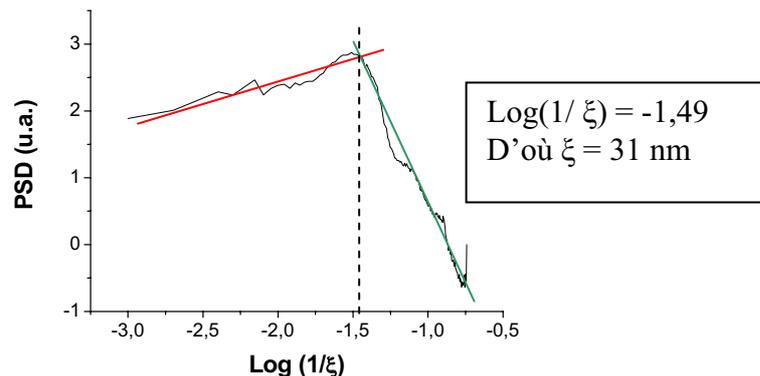


Figure II-11 : Calcul de la longueur de corrélation à partir de la PSD

2.2.3. Moyens annexes

Les techniques de caractérisation présentées ici ont été utilisées très ponctuellement pendant ces travaux de thèse et n'ont pas fait l'objet d'études approfondies.

2.2.3.1. La microscopie électronique en transmission

Dans le mode image, la microscopie électronique en transmission (TEM) permet d'observer un échantillon avec une résolution plus importante que la microscopie électronique à balayage. Elle nécessite cependant d'amincir l'échantillon à observer jusqu'à une épaisseur de 10 à 100 nm afin que les électrons puissent le traverser. Le faisceau d'électrons est produit et accéléré de la même façon que dans un MEB, puis focalisé par des lentilles électromagnétiques et dirigé vers l'échantillon. Les électrons ayant traversé la tranche à étudier sont ensuite collectés pour obtenir l'image^{16,17}.

2.2.3.2. L'ICP-MS

L'analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon¹⁸. La substance à analyser doit

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

préalablement être mise en solution puis est introduite sous forme d'aérosol dans une torche à plasma d'argon. Cela permet de dissocier et ioniser totalement la plupart des éléments. Les ions sont ensuite collectés et identifiés par spectrométrie de masse classique. Dans notre étude, cette technique a été utilisée pour obtenir les concentrations surfaciques de résidus ou contamination de surface après gravure. Le dépôt de surface est en effet solubilisé dans une goutte de HF (acide fluorhydrique) dilué qui parcourt toute la surface de la plaque de silicium à analyser. Une fois la goutte étudiée par la méthode décrite ci-dessus, il est possible d'obtenir la concentration surfacique en atomes.cm^{-2} des éléments recherchés.

2.2.3.3. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée pour étudier la cristallinité d'un matériau. Les rayons X étant diffractés par les différents plans cristallins, il est possible de savoir par cette méthode si un échantillon est cristallin ou non et également de déterminer le ou les système(s) cristallin(s) présents^{19,20}. Nous avons eu recours à cette technique afin de mieux connaître nos matériaux avant gravure, en particulier le HfO_2 . Nous avons par ailleurs pu nous assurer que les couches réactives déposées pendant nos procédés plasmas ne présentaient pas de cristallinité. Comme les couches concernées sont de faible épaisseur, il est nécessaire de procéder à des analyses en incidence rasante pour que la mesure ne soit pas trop perturbée par les pics provenant du substrat de silicium monocristallin sous-jacent. Pour cela, ce n'est pas la configuration classique en $\theta-2\theta$ qui est utilisée : l'angle d'incidence (faible : dans notre cas 1°) est fixé et seul le détecteur se déplace pour réaliser l'acquisition des pics.

2.2.3.4. L'AFM 3D

L'AFM 3D est un outil développé par Veeco afin de mesurer les dimensions de structures 3D et des rugosités de flancs de motifs. Le principe est de venir balayer le motif à mesurer avec une pointe de forme évasée qui est donc sensible aux flancs des motifs.

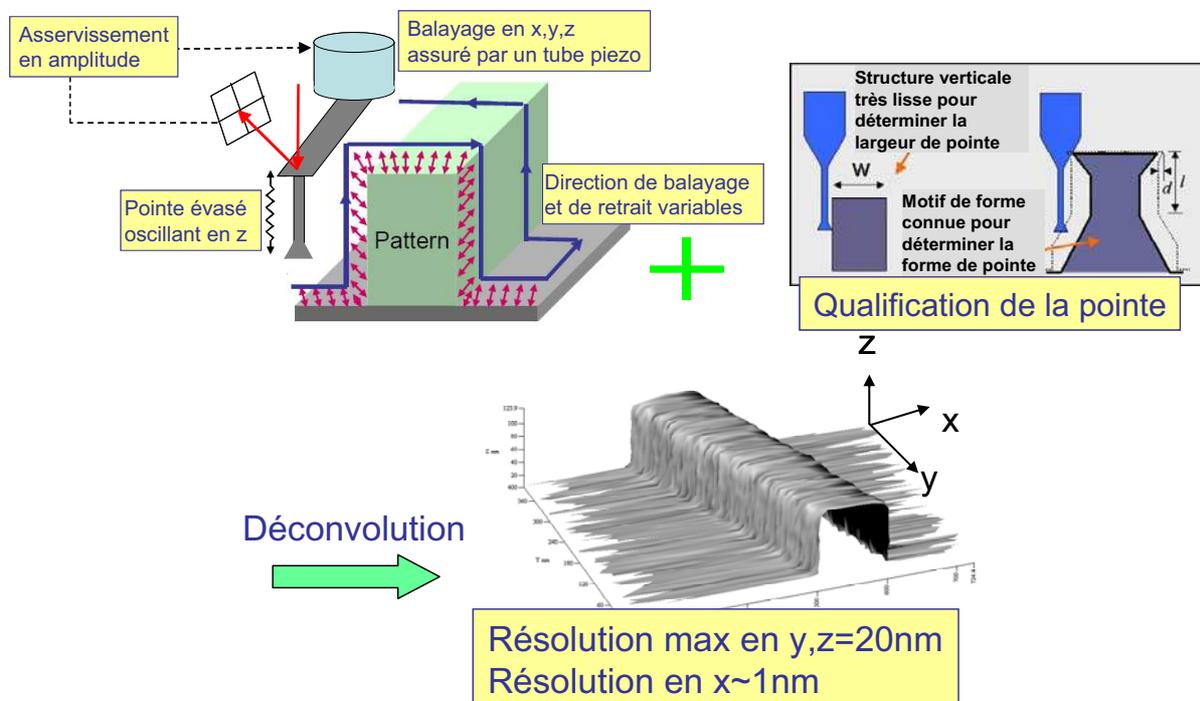


Figure II-12 : Principe de mesure à l'AFM 3D

En moyennant plusieurs lignes de mesure, nous obtenons la dimension du motif (après déconvolution de la forme de la pointe) avec une grande précision par rapport à une mesure MEB.

2.2.3.5. La sonde de flux ionique

Il s'agit d'un type particulier de sondé électrostatique permettant de mesurer le flux total d'ions. Son principe de fonctionnement est présenté sur la Figure II-13.

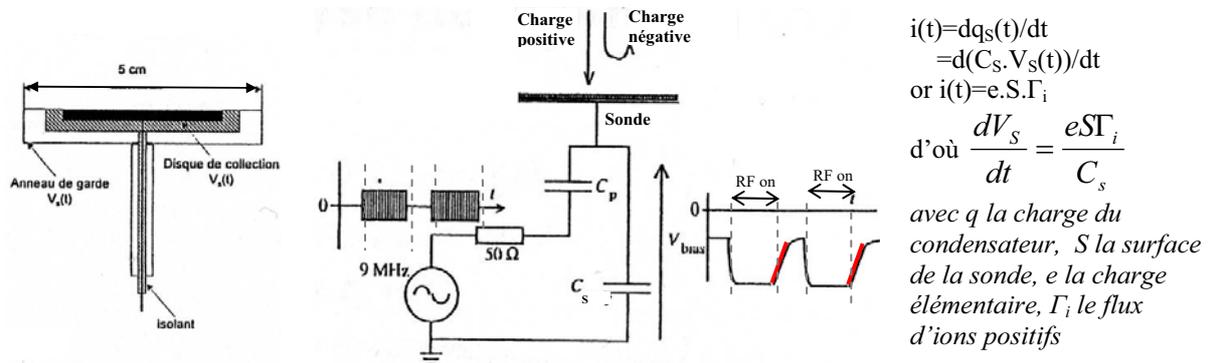


Figure II-13 : Schéma et principe d'une sonde de flux ionique

Une tension de polarisation est appliquée cycliquement à la sonde. En mesurant l'évolution du potentiel de la sonde dans le temps, il est possible de déterminer le flux d'ions d'après la partie linéaire (en rouge sur le schéma) de la courbe.

2.3. Les substrats

Toutes les études présentées ici ont été réalisées sur des plaques entières de 200 mm. Lorsque le réacteur 300 mm a été utilisé, des plaques 200 mm ont été collées sur des plaques de support de 300 mm en prenant soin d'assurer un bon contact thermique par l'ajout d'un peu d'huile Fomblin entre les deux plaques. Ce procédé a dû être employé pour plusieurs raisons : certains matériaux étudiés ne peuvent pas être obtenus sur place sur des substrats de 300 mm, les matériaux étudiés ont toujours été obtenus par les mêmes procédés, ce qui garantit l'homogénéité des études, et enfin cela a permis de limiter la consommation de substrats 300 mm dont le coût est élevé.

La majorité des études présentées ont été réalisées en plines plaques, c'est-à-dire sur des couches de matériaux uniformes. Cependant, il a aussi été nécessaire d'étudier le transfert de motifs dans un empilement. Pour cela, les plaques ont subi une étape de photolithographie pour obtenir les motifs de résine souhaités qui sont décrits dans le paragraphe suivant.

2.3.1. Les photolithographies

L'étude des profils obtenus après gravure d'un empilement de grille nécessite le masquage d'une partie du substrat par des motifs de résine que l'on souhaite transférer dans les différentes couches de matériaux constituant l'empilement. Deux types de lithographies ont été utilisés :

Pour étudier les profils de gravure de grilles présentant de faibles dimensions, des puces réalisées par faisceau d'électron ont été utilisées. Cette technique permet en effet d'obtenir une résolution plus importante qu'en lithographie optique classique. Les puces comportent un ensemble de lignes denses et isolées de différentes dimensions (cf. Figure II-14). Dans notre cas, neuf puces sont réparties sur la plaque et une charge de résine sans motifs à étudier est ajoutée afin de reproduire un taux d'ouverture de plaque comparable à celui d'une étape de gravure de grille pour un lot standard.

Pour les analyses topographiques chimiques en XPS, une lithographie en résine 193 nm (longueur d'onde de la lumière utilisée pour l'insolation de la résine) est utilisée. Le masque utilisé comporte plusieurs zones de motifs permettant différents types d'études et de caractérisation. Les zones destinées à ces analyses XPS comportent des réseaux de lignes avec

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

des rapports largeur/espace différents, ce qui permet d'analyser les flancs des motifs sur une hauteur plus ou moins grande, comme décrit dans le paragraphe consacré aux analyses XPS dans ce chapitre. Le masque comporte également des zones ouvertes et couvertes de résine, ainsi que des zones destinées à l'observation SEM. Le descriptif du masque utilisé est présenté en Figure II-15.

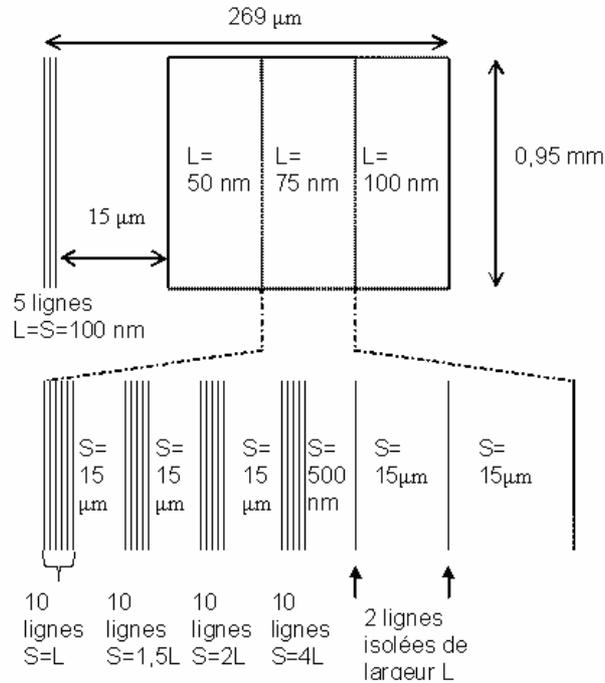


Figure II-14 : Descriptif des motifs de puces réalisées en lithographie par faisceau d'électrons

3 mm	3 mm						
	T 1 µm D/S	T 0,5 µm D/S	T 0,2 µm D/S	Zone ouverte	Zone masque	Zone SEM	
	L 90 nm L 140 nm S	L 90 nm L 170 nm S	L 120 nm L 140 nm S	L 120 nm L 170 nm S	L 150 nm L 140 nm S	L 150 nm L 170 nm S	L 200 nm L 140 nm S
	L 90 nm L 300 nm S	L 120 nm L 300 nm S	L 90 nm L 400 nm S	L 120 nm L 400 nm S	L 90 nm L 500 nm S	L 120 nm L 500 nm S	L 90 nm L 600 nm S
	L 120 nm L 600 nm S	L 150 nm L 300 nm S	L 200 nm L 300 nm S	L 150 nm L 400 nm S	L 150 nm L 600 nm S	L 150 nm L 500 nm S	L 200 nm L 500 nm S
	L 200 nm L 400 nm S	L 200 nm L 600 nm S	L 2 µm L/S	L 5 µm L/S	L 10 µm L/S	L 15 µm L/S	L 20 µm L/S
	L 300 nm L 200 nm S	L 300 nm L 400 nm S	L 300 nm L 600 nm S	L 100 µm L/S	L 80 µm L/S	L 60 µm L/S	L 40 µm L/S
L 300 nm L 800 nm S	L 300 nm L 300 nm S	L 300 nm L 500 nm S	L 200 µm L/S	L 500 µm L/S	E-beam	E-beam	

Figure II-15 : Descriptif du masque XPS 193 nm utilisé pour les analyses topographiques chimiques

2.3.2. Le matériau HfO₂

Les substrats de HfO₂ sont des couches minces de différentes épaisseurs suivant l'étude à laquelle ces plaques sont destinées. Des couches de 3,5 nm sont utilisées pour l'étude de la rugosité et la contamination de surface après gravure, ainsi que dans les empilements de grille ; des couches de 10 nm servent à mesurer les vitesses de gravure ou de dépôt et à réaliser les analyses XPS ; enfin, des couches épaisses de 40 nm sont utilisées pour les techniques d'analyse plus longues réalisées pendant la gravure (comme la spectrométrie de masse).

Ces couches minces sont réalisées par ALCVD (*atomic layer chemical vapor deposition*). Il s'agit d'une modification de la technique de CVD (*chemical vapor deposition*). Dans le cas de l'ALCVD, les précurseurs (ici HfCl₄ et H₂O) sont introduits alternativement et leur introduction est séparée par une étape de purge par un gaz inerte, alors que dans le cas de la CVD, les précurseurs sont introduits simultanément dans le réacteur. Les chimisorptions successives entre chaque précurseur et la surface permettent une croissance précise, couche atomique par couche atomique. Le film de HfO₂ étudié est déposé à 350°C puis recuit à 600°C afin de le cristalliser.

Avant le dépôt de HfO₂, la surface de silicium doit être préparée afin de faciliter l'accroche des premières molécules de précurseur et d'obtenir un dépôt de bonne qualité. La surface de silicium est nettoyée et subit une oxydation chimique grâce à des immersions dans une succession de bains chimiques à température ambiante :

HF 1% + HCl 0,01% + H₂O (2 x 20 s)

HCl 0,01% + H₂O (2 x 3 minutes)

O₃ 3 à 6 ppm + HCl 0,01% + H₂O (2 x 7 minutes)

Ce traitement permet de former un oxyde de surface d'environ 0,7 nm d'épaisseur. Cette épaisseur n'est pas modifiée par le dépôt du HfO₂ à 350 °C d'après les mesures ellipsométriques. En revanche, après le recuit à 600 °C, nous avons constaté une légère recroissance de l'oxyde interfacial qui conduit à une épaisseur finale de 1,5 nm environ.

La cristallinité des couches de HfO₂ peut avoir des conséquences importantes lors de l'étape de gravure car une inhomogénéité cristalline peut se traduire par des vitesses de gravure différentes qui conduisent, dans les cas extrêmes, à la formation de piliers de HfO₂.

Après dépôt, il a été observé que le HfO₂ est amorphe si l'épaisseur est inférieure à 3 nm environ et présente des zones cristallisées pour des épaisseurs supérieures. De plus, deux phases cristallines peuvent être présentes : la phase monoclinique et la phase orthorhombique. Le recuit permet de cristalliser au maximum le matériau déposé et de favoriser la phase monoclinique²¹, comme cela est visible sur la Figure II-16 pour une couche de 3,5 nm analysée en XRD en incidence rasante. On voit en effet que la couche est amorphe avant ce recuit (absence de pics de diffraction) et qu'après recuit, seule la phase monoclinique apparaît.

Pour les couches de 10 nm d'épaisseur, le diagramme de diffraction en incidence rasante (Figure II-17) met en évidence l'existence des deux phases cristallines monocliniques et orthorhombiques après le dépôt. Le recuit permet dans ce cas de cristalliser les éventuelles parties amorphes et de favoriser la formation de la phase monoclinique afin d'obtenir un matériau le plus homogène possible.

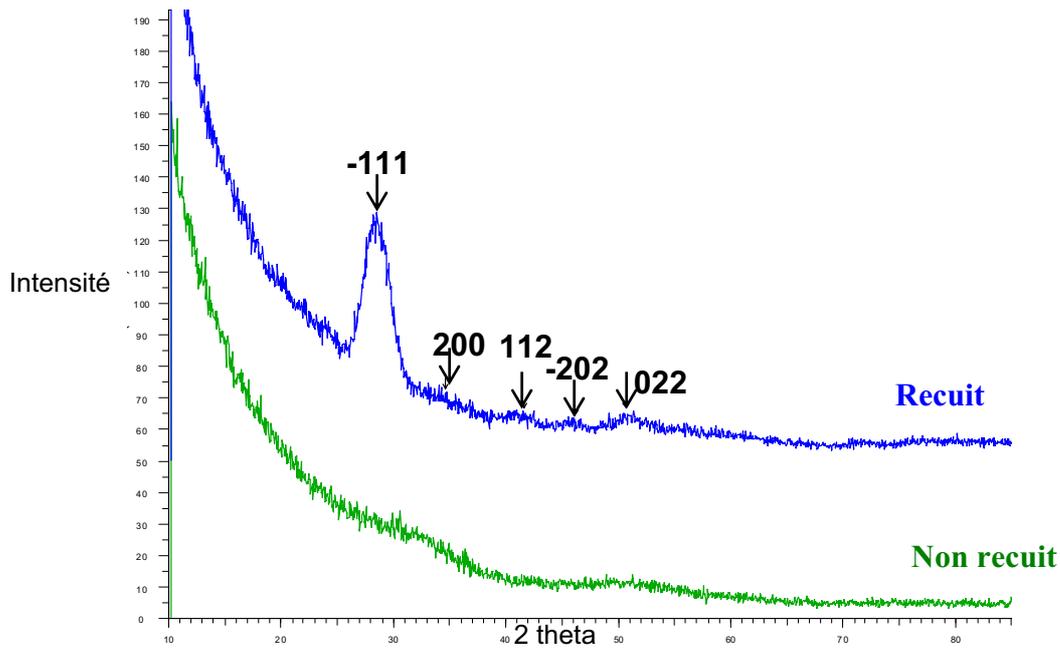


Figure II-16 : Diagramme de diffraction en incidence rasante de couches de HfO₂ de 3,5 nm avant et après recuit : apparition de la phase monoclinique

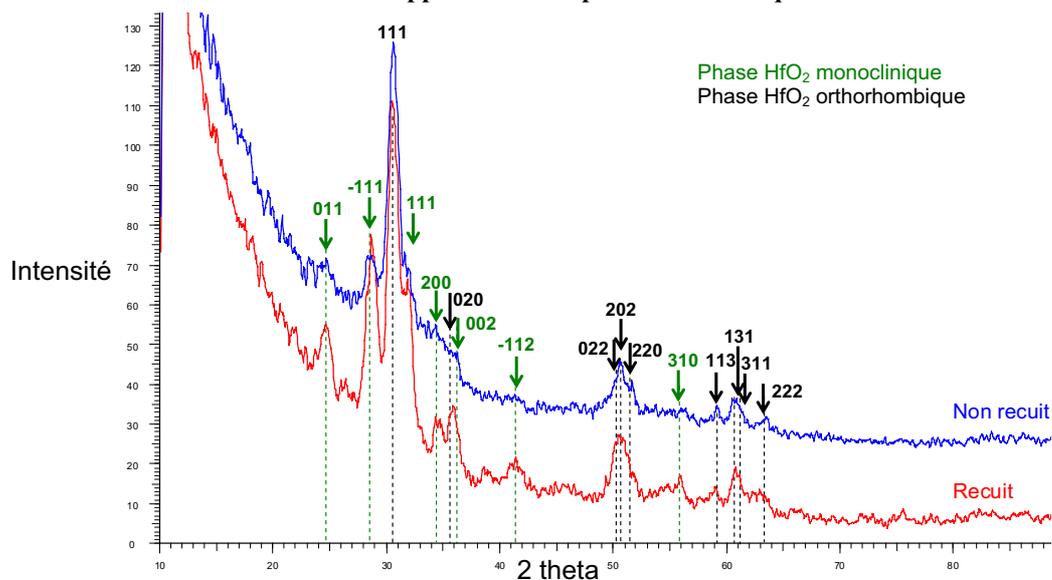


Figure II-17 : Diagramme de diffraction en incidence rasante sur des couches de HfO₂ de 10 nm avant et après recuit : augmentation relative de la phase monoclinique après recuit

Nous avons par ailleurs pu vérifier sur nos substrats que le matériau non recuit se grave 30% plus vite le matériau recuit (on passe de 116 Å/min à 152 Å/min) pour des conditions de plasma classiques (procédé à 10 W bias).

L'analyse XPS des substrats de HfO₂ (Figure II-18a) montre que la stœchiométrie du matériau est globalement respectée et que la surface est légèrement contaminée en carbone par l'exposition à l'air. De plus, l'analyse XPS en angulaire nous permet de déterminer le profil de concentration des éléments détectés (Figure II-18b). Nous avons ainsi la confirmation que la contamination carbonée se trouve en surface. En revanche, le silicium sous-jacent n'étant pas détecté, nous ne pouvons pas déduire de l'analyse XPS angulaire une estimation de l'épaisseur de la couche de HfO₂.

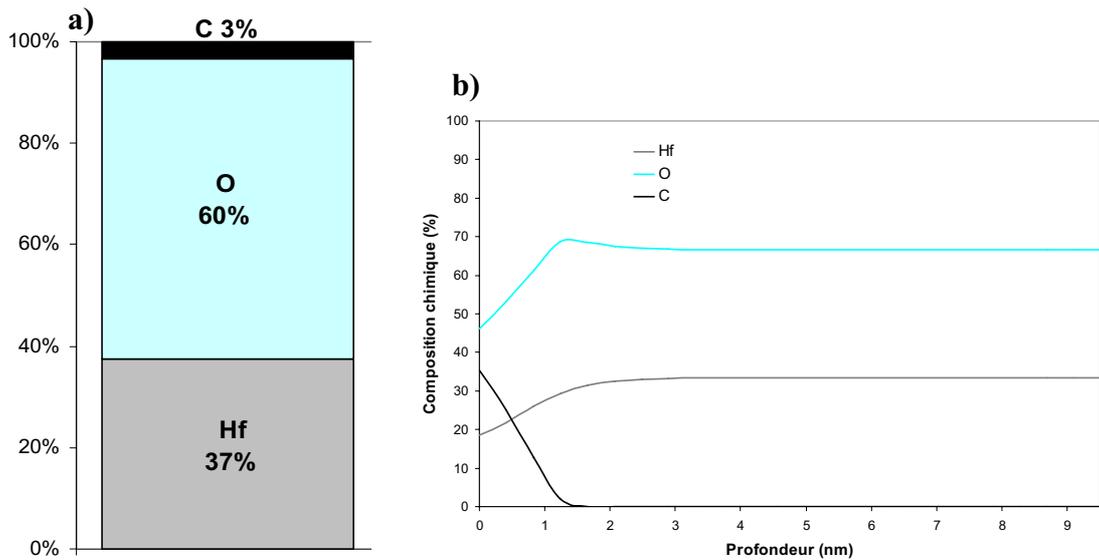


Figure II-18 : Composition chimique de la surface du HfO_2 avant gravure plasma (a) analysée par XPS à 45° et (b) profil de concentration en fonction de la profondeur d'après l'analyse XPS angulaire

La surface des dépôts de 10 nm a également été observée par AFM (Figure II-19) afin d'avoir une références de rugosité et d'aspect de surface avant exposition au plasma. La RMS d'une couche de HfO_2 avant gravure plasma est de 0,4 nm et 0,2 nm pour une épaisseur de 10 nm et 3,5 nm respectivement.

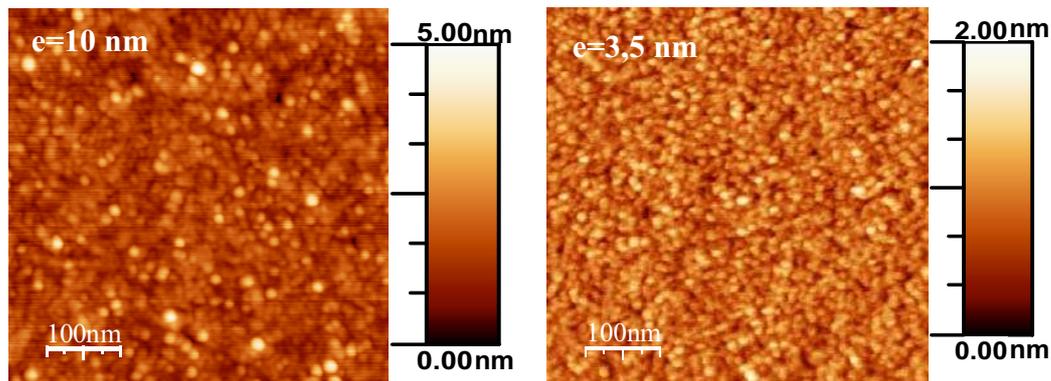


Figure II-19 : Image de la surface d'un dépôt de HfO_2 de 10 nm et 3,5 nm d'épaisseur obtenue par AFM

2.3.3. Les autres matériaux étudiés

2.3.3.1. Silicium et poly silicium

Les études sur silicium ont été réalisées sur trois types de substrats : des plaques de silicium monocristallin vierges, des dépôts de poly-silicium et des substrats de SOI (silicon on insulator).

Les couches de poly-silicium de 50 nm d'épaisseur sont déposées par LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) et présentent un dopage de type N au phosphore de $1,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Le dépôt est réalisé sur une couche de SiO_2 thermique de 20 nm.

L'analyse en XRD (X ray diffraction) en incidence rasante du poly-silicium met en évidence la cristallinité par la présence de pics de diffraction (cf. Figure II-20). Les deux « bosses » semblent mettre en évidence une phase amorphe dans le matériau, correspondant à du silicium non cristallisé.

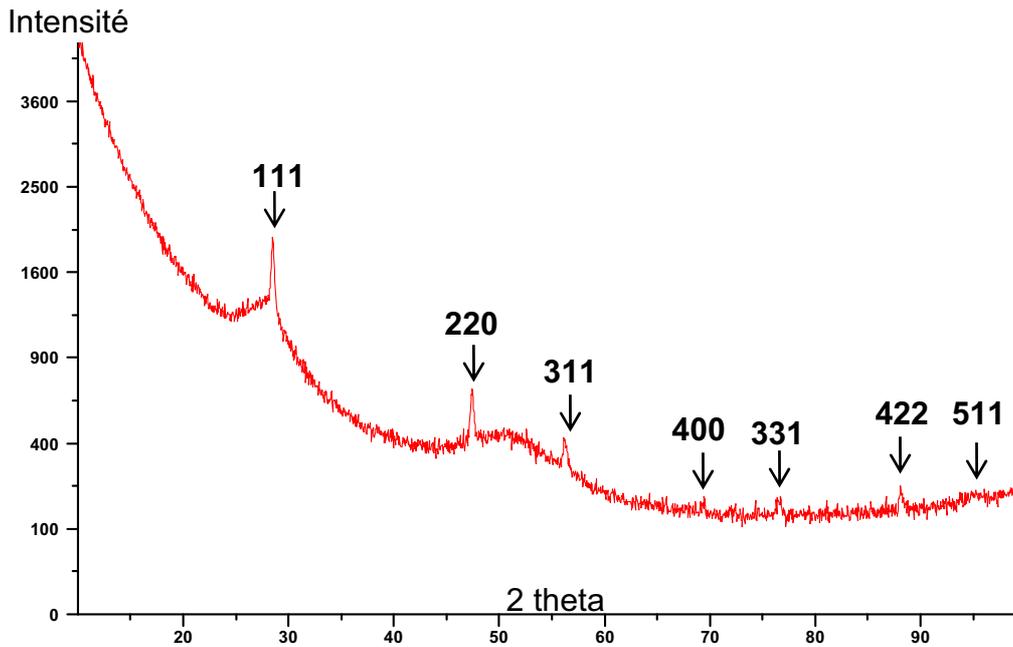


Figure II-20 : Diagramme de diffraction X en incidence rasante d'une couche de poly-silicium

L'analyse en XPS non présentée ici permet de mettre en évidence une oxydation de la surface ainsi qu'une contamination de surface en carbone et fluor due à l'exposition à l'air. Par ailleurs l'observation de la surface en AFM met en évidence la présence de gros grains et une RMS de 1,2 nm.

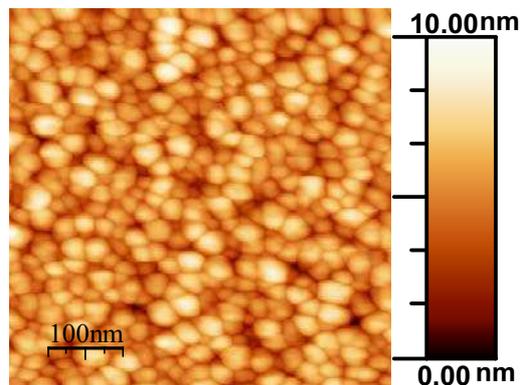


Figure II-21 : Image AFM d'une surface de poly-silicium de référence

2.3.3.2. SiO_2

Les couches minces de SiO_2 de 10 nm d'épaisseur sont obtenues par oxydation thermique sèche (sous flux d' O_2) à 900 °C. L'analyse en XPS du matériau de référence montre une contamination de surface en carbone et en fluor (Figure II-22). L'analyse XPS angulaire permet bien de mettre en évidence que la contamination carbonée est surfacique et non en volume dans la couche de SiO_2 . De plus, la contribution Si-Si détectée, bien que faiblement, nous permet de déduire de l'analyse XPS angulaire une estimation de l'épaisseur de la couche de SiO_2 qui est bien corrélée avec l'observation sur le profil de concentration d'une remontée de la contribution Si-Si vers les 10 nm de profondeur.

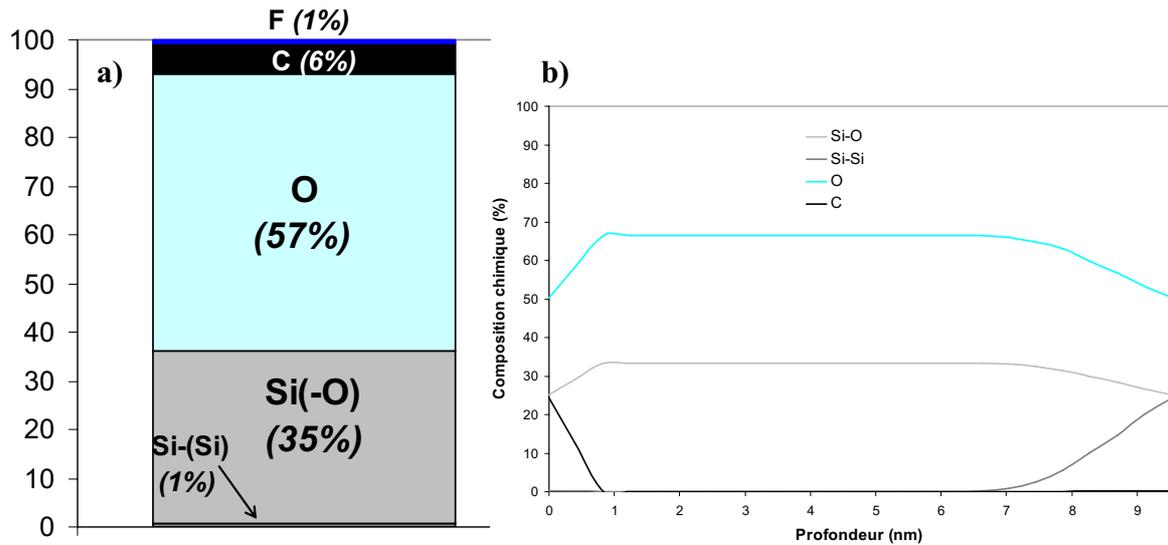


Figure II-22 : Composition chimique de surface du SiO_2 avant exposition au plasma (a) analysée par XPS à 45° et (b) profil de concentration en fonction de la profondeur d'après l'analyse XPS angulaire

L'étude de ces couches minces en XRD (Figure II-23) montre que leur structure est entièrement amorphe (absence de pics de diffraction).

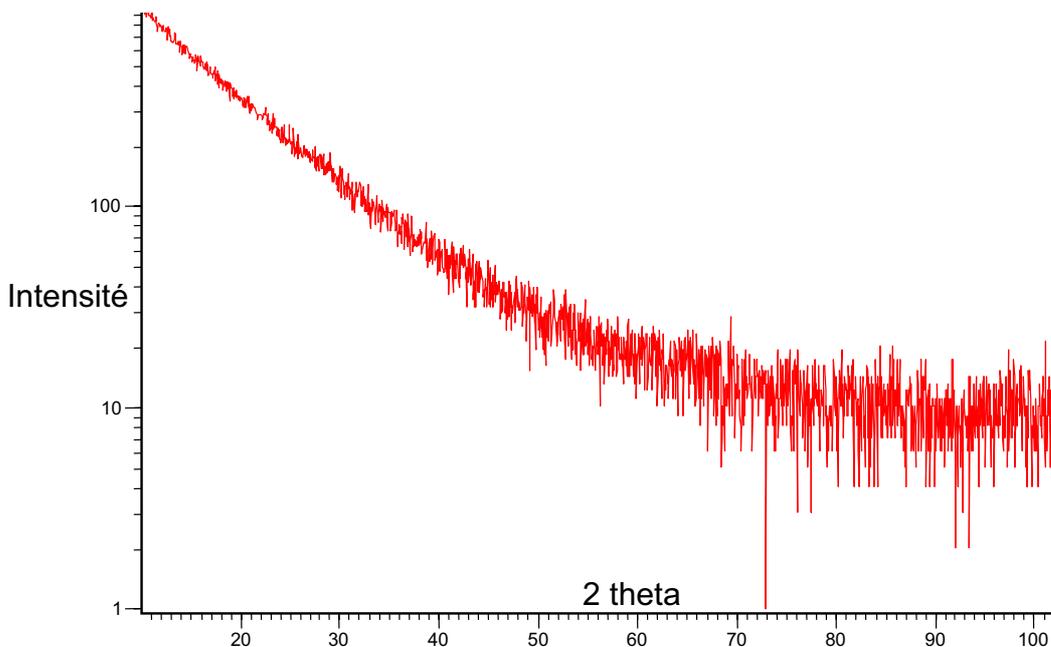


Figure II-23 : Diagramme de diffraction X en incidence rasante d'une couche de SiO_2

2.3.3.3. SiGe et Ge

L'introduction de germanium dans les transistors MOS est envisagée afin d'amélioration des performances électriques des composants. Le remplacement du poly-silicium de grille par un alliage de type $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ peut permettre de réduire les effets de pénétration du bore²² ou d'ajuster le travail de sortie du matériau pour des transistors CMOS à canal P²³. Il est également possible de créer des transistors à canal SiGe pour améliorer la mobilité des porteurs dans le canal^{24,25}. Nous avons donc étudié la gravure des alliages SiGe.

Les couches minces de Ge et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ utilisées pour cette étude sont déposées par CVD à partir de précurseurs SiH_4 et GeH_4 à 600°C . L'épaisseur de ces couches est d'environ 40 nm.

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

Deux stœchiométries $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ont été étudiées : $x=0,3$ et $x=0,5$. Avec l'étude des substrats de Si et Ge purs, nous avons ainsi un échantillonnage des alliages de SiGe de 0 à 100% de Ge.

L'analyse XPS des substrats de SiGe avant procédé plasma (Figure II-24) met en évidence une contamination de surface par le carbone de l'air et une oxydation. Nous pouvons noter que l'oxygène se fixe préférentiellement sur le silicium, ce qui limite la quantité de germanium oxydé. Ce n'est que sur substrat de germanium pur que nous observons par XPS une oxydation du germanium (résultat non présenté ici).

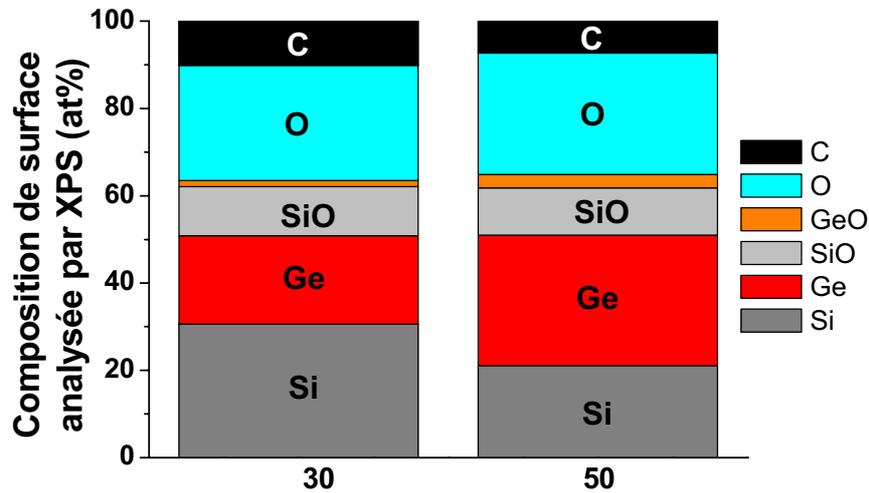


Figure II-24 : Analyse XPS des couches de SiGe

L'observation des surfaces par AFM montre une plus forte rugosité des couches quand la concentration de Ge augmente. Ceci peut être dû à un désaccord de maille plus important entre le substrat de silicium cristallin et le matériau déposé, ce qui entraîne une densité de défauts plus importante et finit par jouer sur la rugosité pour un dépôt épais. Les RMS restent cependant très faibles : 0,18 et 0,22 nm pour des dépôts à 30% et 50% de Ge respectivement.

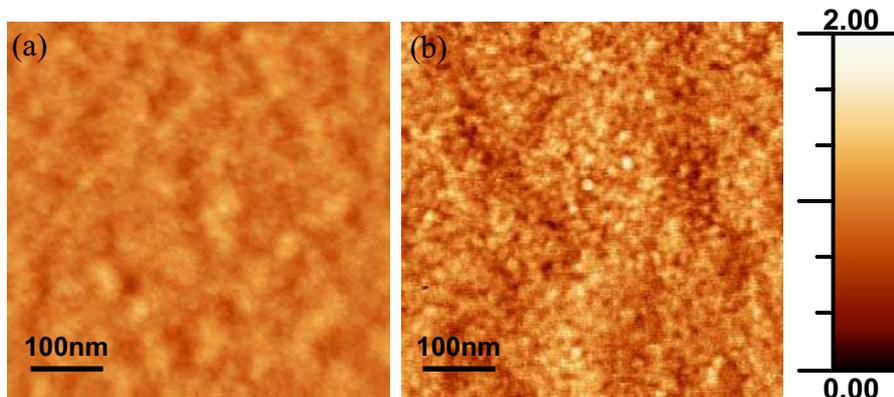


Figure II-25 : Surfaces des couches minces de SiGe à (a) 30% de Ge et (b) 50% Ge observées par AFM

2.4. Bibliographie du chapitre II

- 1 **F. Bernoux, J-P. Piel, B. Castillon, C. Defranoux, J-H. Lecat, P. Boher et J-L. Stehlé**
“Ellipsométrie : théorie”
Techniques de l’Ingénieur, Traité Mesures et Contrôle, R 6 490
- 2 **F. Bernoux, J-P. Piel, B. Castillon, C. Defranoux, J-H. Lecat, P. Boher et J-L. Stehlé**
“Ellipsométrie : instrumentation et applications”
Techniques de l’Ingénieur, Traité Mesures et Contrôle, R 6 491
- 3 **T. Minh Duc**
“Analyse de surface par ESCA : principe et instrumentation”
Techniques de l’Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, P 2 625
- 4 **T. Minh Duc**
“Analyse de surface par ESCA : analyse élémentaire et applications”
Techniques de l’Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, P 2 626
- 5 **S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn**
“Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials”
Surf. And Interf. Analysis, (11) 577-589 (1988)
- 6 **S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn**
“Calculations of electron inelastic mean free paths II. Data for 27 elements over 50-2000 eV range”
Surf. And Interf. Analysis, (17) 911-926 (1991)
- 7 **P. J. Cumpson and M. P. Seah**
“Elastic scattering corrections in AES and XPS II. Estimating attenuation length and conditions required for their valid use in overlayer/substrate experiments”
Surf. And Interf. Analysis, (25) 430-446 (1997)
- 8 **B. Pelissier, A. Beaurain, C. Dubarry, E. Nolot, and O. Joubert**
“Use of PARXPS for studying the oxidation kinetic of tantalum carbide (TaC) 200mm wafers”
ECASIA, Bruxelles (2007)
- 9 **B. Pelissier, A. Beaurain, R Gassilloud, JP Barnes, F. Martin, and O. Joubert**
“Parallel angle resolved XPS investigations on 12 inch wafers for the study of W and WSi_x oxidation in air”
Accepté à Microelectronic Engineering (2008)
- 10 **G. Lipinski**
“Mesures dimensionnelles par interférométrie laser”
Techniques de l’Ingénieur, R 1320.
- 11 **G. Bouchoux et M. Sablier**
“Spectrométrie de masse : principe et appareillage”
Techniques de l’Ingénieur, P 2 645

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

12 G. Bouchoux et M. Sablier

“Spectrométrie de masse : applications”
Techniques de l’Ingénieur, P 2 646

13 J-C. Rivoal et C. Frétigny

“Microscopie à force atomique (AFM)”
Techniques de l’Ingénieur, R 1 394

14 Digital Instrument, Veeco Metrology Group

“Scanning probe microscopy training notebook, Version 3.0” (1998)

15 M. Martin

“Etude par microscopie à force atomique de la rugosité de surface générée par gravure plasma”
Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, Grenoble : Université Joseph Fourier, 2006

16 M. Karlik et B. Jouffrey

“Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET)”
Techniques de l’Ingénieur, M 4 134

17 F. Louchet, J-L. Verget-Gaugry, J. Thibault-Desseaux et P. Guyot

“Microscopie électronique en transmission : transmission conventionnelle et balayage en transmission”
Techniques de l’Ingénieur, P 875

18 J-M. Mermet et E. Pousset

“Couplage plasma induit par haute fréquence-spectrométrie de masse”
Techniques de l’Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, P 2 720

19 N. Broll

“Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X”
Techniques de l’Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, PE 1 080

20 P. Dhez

“Caractérisation de surfaces et des matériaux stratifiées par rayons X”
Techniques de l’Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, PE 1 085

21 D. Blin

“Croissance et propriétés de films minces de HfO₂ déposés par ALD pour des applications microélectroniques ”
Institut Européen des Membranes, Montpellier : Université de Montpellier II, 2003

22 W-C. Lee, T.J. King, and C. Hu

“Observation of reduced boron penetration and gate depletion for poly-Si_{0.8}Ge_{0.2} gated PMOS devices”
IEEE Electron Device Lett. (20) 9-11 (1999)

23 **T-J. King and J.R. Pfister**

“A variable-work-function polycrystalline-Si_{1-x}Ge_x gate material for submicrometer CMOS technologies”

IEEE Electron Device Lett. (12) 533-535 (1991)

24 **T.E. Whall and E.H.C. Parker**

“SiGe-heterostructures for CMOS technology”

Thin Solid Films, (367) 250-259 (2000)

25 **D.J. Paul**

“Silicon-Germanium Strained Layer Materials in Microelectronics”

Adv. Mater. (11) 191-204 (1999)

Chapitre III

Mécanismes élémentaires en plasma de BCl₃

3. Mécanismes élémentaires en plasma de BCl₃

3.1. Mécanismes élémentaires de gravure	75
3.1.1. Impact de la puissance de polarisation sur les vitesses de gravure	75
3.1.1.1. Etude statique	75
3.1.1.2. Etude cinétique des vitesses de dépôt et gravure	78
3.1.2. Analyses XPS des surfaces après exposition au plasma	79
3.1.2.1. Protocole expérimental	79
Acquisitions à 45°	79
Acquisition résolues en angle	80
3.1.2.2. Analyses des surfaces après dépôt (sans polarisation)	81
Quantifications	81
Etude des spectres	82
Profils de concentration	83
3.1.2.3. Analyses des surfaces après gravure	84
Quantifications	84
Etude des spectres	85
Profils de concentration	86
3.1.3. Conclusion sur les mécanismes impliqués	87
3.2. Impact des paramètres plasma sur les procédés	88
3.2.1. Impact de la puissance source	90
3.2.1.1. Influence sur le dépôt sans polarisation du substrat	90
3.2.1.2. Influence sur les vitesses de gravure	92
3.2.2. Impact du débit de gaz	94
3.2.2.1. Influence sur le dépôt sans polarisation du substrat	94
3.2.2.2. Influence sur les vitesses de gravure	95
3.2.3. Mélanges de gaz	97
3.2.3.1. Mélange BCl ₃ /Cl ₂	97
3.2.3.2. Mélange BCl ₃ /Ar	99
Etude sans polarisation appliquée au substrat	99
Etude avec polarisation du substrat	101
3.3. Gravure sélective de HfO ₂ par rapport au Si _x Ge _{1-x}	105
3.4. Conclusion du chapitre III	108
3.5. Bibliographie du chapitre III	110

L'étude des mécanismes impliqués dans la gravure des matériaux a été réalisée en exposant des substrats de HfO_2 , SiO_2 et poly-silicium à des plasmas de BCl_3 en faisant varier les paramètres contrôlant le plasma (tels que la puissance de polarisation du substrat, la puissance source et le débit de gaz dans l'enceinte du réacteur). L'impact de la pression n'a pas été étudié car une variation de pression conduit à la modification de nombreux paramètres du plasma, ce qui rend délicate l'attribution des effets observés à une cause précise. D'autre part des expériences préalables ont montré une diminution de la sélectivité de gravure avec l'augmentation de la pression, ce qui ne nous a pas incités à poursuivre dans cette direction. Des plasmas de mélanges de gaz à base de BCl_3 ont également été étudiés, notamment Ar/BCl_3 et Cl_2/BCl_3 . Ce chapitre se terminera par une petite étude des sélectivités de gravure du HfO_2 par rapport aux alliages $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$.

3.1. Mécanismes élémentaires de gravure

La puissance de polarisation appliquée au substrat permet de contrôler directement l'énergie des ions frappant la surface en jouant sur la tension d'autopolarisation du substrat. Nous avons relevé cette tension (notée U_{RF}) pour différentes valeurs de puissance de polarisation appliquées au substrat en plasma de BCl_3 pur. Les valeurs de tension de polarisation de la plaque sont reportées sur la Figure III-1 pour les conditions plasma suivantes :

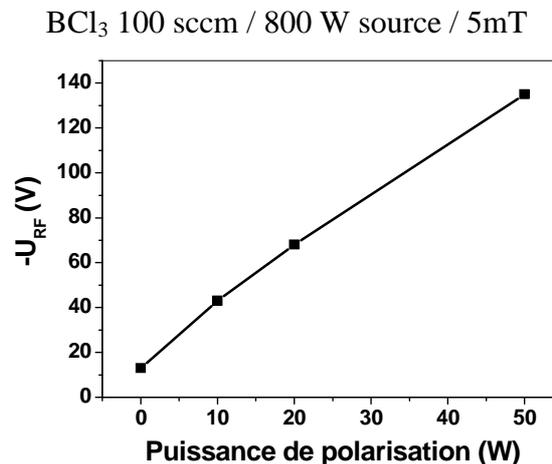


Figure III-1 : Tension de polarisation du substrat en fonction de la puissance de polarisation appliquée

Nous remarquons que la tension de d'autopolarisation du substrat, qui correspond à l'énergie moyenne des ions frappant la surface varie de façon quasi linéaire en fonction de la puissance de polarisation appliquée. En toute rigueur, l'énergie des ions correspond à $V_p - U_{\text{RF}}$ où V_p est le potentiel plasma. Cependant, les conditions plasma restent ici identiques car le plasma n'est pas modifié par l'application d'une faible polarisation au substrat. Le potentiel plasma reste donc constant et l'énergie des ions frappant la surface augmente linéairement avec la puissance de polarisation.

L'impact de la puissance de polarisation du substrat a été étudié en exposant les matériaux à un plasma de BCl_3 pur et en faisant varier la puissance de polarisation de 0 à 20 W, les autres paramètres restant constants.

3.1.1. Impact de la puissance de polarisation sur les vitesses de gravure

3.1.1.1. Etude statique

Des substrats de HfO_2 (épaisseur 10 nm), SiO_2 (épaisseur 10 nm) et poly-silicium (épaisseur 50 nm sur 20 nm de SiO_2) ont été exposés à un plasma de BCl_3 pur réalisé dans un réacteur

Gravure de HfO_2 intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

propre (nettoyage préalable du réacteur en plasma SF_6/O_2) afin de déterminer les vitesses de dépôt ou gravure en fonction de la puissance de polarisation. Les épaisseurs initiales des couches minces sont mesurées par ellipsométrie spectroscopique avant exposition au plasma. Le procédé plasma est suivi en temps réel grâce à notre système de détection de fin d'attaque. Le procédé est stoppé quand la réflectométrie indique qu'il ne reste que quelques nanomètres de matériau à graver, ce qui permet de conserver une épaisseur de matériau suffisante pour en obtenir une mesure ellipsométrique fiable. La vitesse de gravure moyenne est donc obtenue en divisant l'épaisseur gravée par le temps de gravure. Si en revanche un dépôt est observé, le plasma est maintenu pendant 100 s et l'épaisseur du dépôt est ensuite mesurée par ellipsométrie. La vitesse de dépôt moyenne est obtenue en divisant l'épaisseur déposée par la durée du procédé. Ce protocole a été adopté car, comme nous le verrons pas la suite, la vitesse de dépôt n'est pas constante dans le temps du fait de l'existence d'une période transitoire.

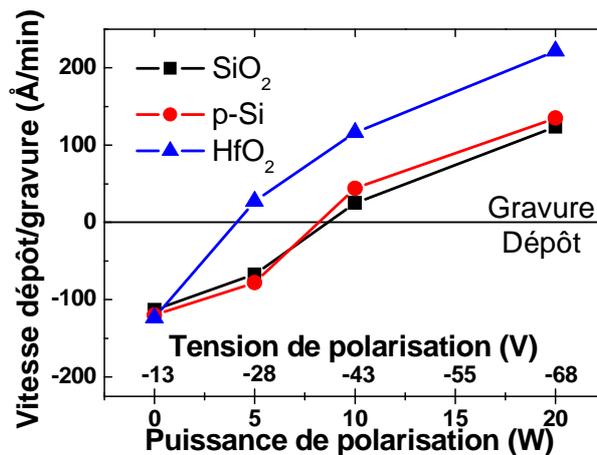


Figure III-2 : Vitesses de dépôt et gravure de SiO_2 , HfO_2 et p-Si en fonction de la puissance de polarisation du substrat en plasma de BCl_3 pur

Il est visible sur la Figure III-2 que la puissance de polarisation, qui contrôle directement l'énergie des ions comme nous l'avons montré, joue un rôle clé dans les mécanismes mis en jeu lors de l'exposition d'une surface à un plasma de BCl_3 . Nous constatons en effet que la puissance de polarisation contrôle une transition entre un régime de dépôt pour les faibles énergies de bombardement ionique et un régime de gravure au dessus d'un certain seuil, et ce pour les trois matériaux étudiés. Le seuil pour obtenir la gravure dépend de la nature du matériau exposé au plasma. Ainsi, le seuil de gravure de HfO_2 est situé à une énergie plus basse que celui du Si et du SiO_2 . Des publications^{1,2} ont déjà rapporté l'existence de ces seuils en énergie. Les seuils de gravure en énergie des ions rapportés par Sha *et al.*² sont les suivants: HfO_2 25 eV, Si 29 eV et SiO_2 32 eV. Ces valeurs présentent les mêmes tendances que les nôtres, puisqu'en nous basant sur la correspondance puissance-tension de polarisation de la Figure III-1, nous obtenons un seuil de gravure de -25 V (4 W), -34 V (8 W) et -36 V (8,5 W) pour le HfO_2 , Si et SiO_2 respectivement.

Ainsi, il existe une plage de polarisation pour laquelle la gravure du HfO_2 peut être réalisée sélectivement par rapport au Si et au SiO_2 . Ces conditions correspondent à une vitesse de gravure significative de HfO_2 , alors qu'un dépôt est formé sur les substrats contenant du silicium pour ces mêmes conditions plasma³.

L'uniformité de gravure sur la plaque 200 mm a également été étudiée. Pour cela, des mesures ellipsométriques spectroscopiques sont réalisées à neuf emplacements sur la plaque : une mesure au centre, quatre mesures à 47 mm du centre et quatre autres à 94 mm du centre.

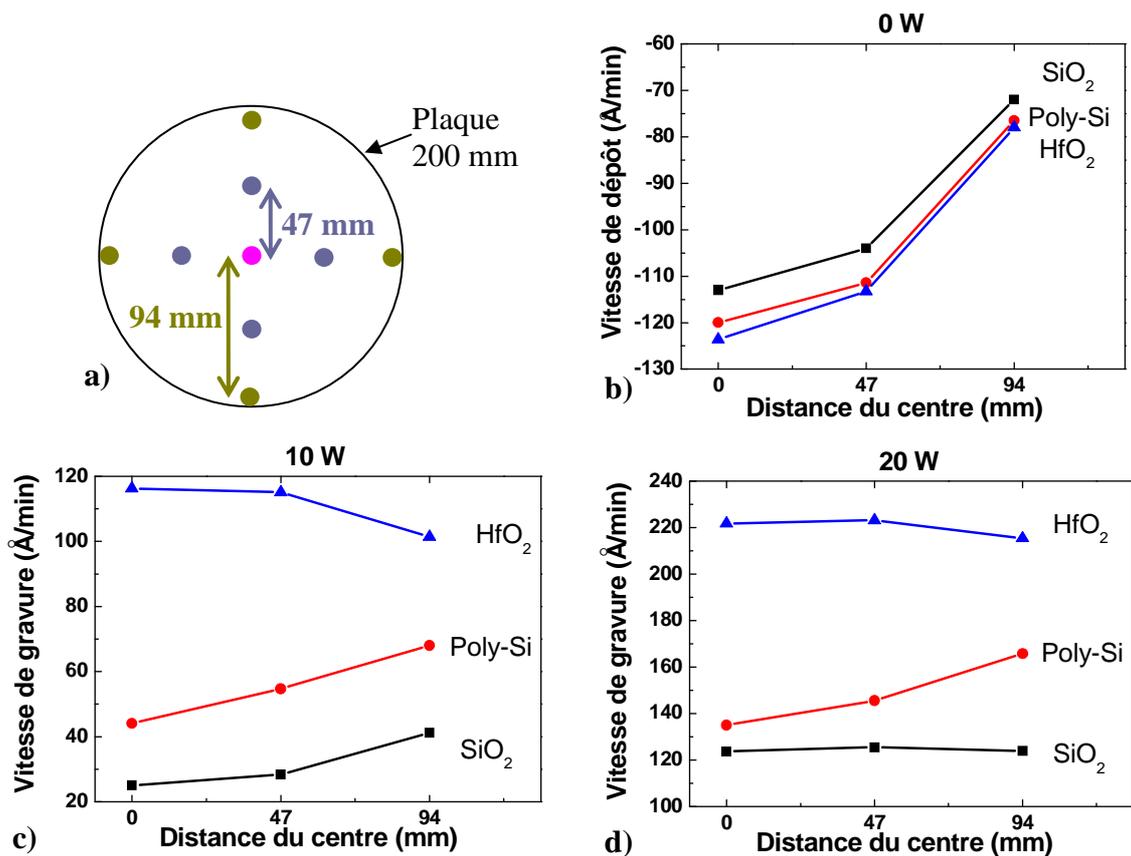


Figure III-3 : Points de mesure (a) et uniformité des vitesses de dépôt et gravure sur SiO_2 , HfO_2 et p-Si pour des puissances de polarisation de (b) 0 W, (c) 10W et (d) 20 W

Sans puissance de polarisation appliquée au substrat, nous remarquons que le dépôt se fait plus rapidement au centre de la plaque qu'au bord, quel que soit le matériau exposé au plasma. Ce comportement est classique, car les espèces radicalaires responsables du dépôt ont tendance à être perdues sur les parois du réacteur où elles peuvent se recombinaison ou rester collées^{4,5}. La densité d'espèces réactives est donc plus importante au centre de la chambre qu'au bord.

En augmentant la puissance de polarisation à 10 W, nous passons en régime de gravure pour les trois matériaux. Cette fois, deux comportements différents peuvent être mis en évidence : le HfO_2 présente une vitesse de gravure plus élevée au centre qu'au bord. En revanche, les substrats contenant du silicium présentent une vitesse de gravure plus faible au centre qu'au bord. Ces deux tendances suggèrent des régimes de gravure différents en fonction de la composition chimique du substrat. En effet, la vitesse de gravure plus faible au centre (observée sur Si et SiO_2) indique un régime dépôt/gravure. Il existe dans ce cas une compétition entre la gravure du substrat et la formation de dépôt sur la surface. Le dépôt étant formé plus rapidement au centre, cela tend à diminuer la vitesse de gravure au milieu du réacteur. Sur HfO_2 au contraire, la vitesse de gravure plus élevée au centre suggère un régime de gravure pur, sans formation de dépôt sur la surface. Les espèces réactives responsables de la gravure étant également perdues par les parois, la vitesse de gravure est plus faible au bord.

Si nous augmentons la puissance de polarisation à 20 W, les différences de vitesses de gravure entre le centre et le bord de plaque diminuent car la quantité de dépôt formé sur la plaque diminue et la contribution du bombardement ionique à la gravure augmente.

3.1.1.2. Etude cinétique des vitesses de dépôt et gravure

Comme les vitesses de dépôt et gravure présentées précédemment ne sont que des vitesses moyennées sur la durée d'exposition au plasma, les procédés en plasma de BCl_3 pur ont également été étudiés par ellipsométrie cinétique *in-situ*.

Nous avons suivi les épaisseurs de dépôt formé sur les surfaces des trois matériaux étudiés en fonction du temps pour les conditions de dépôt (sans polarisation du substrat). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-4.

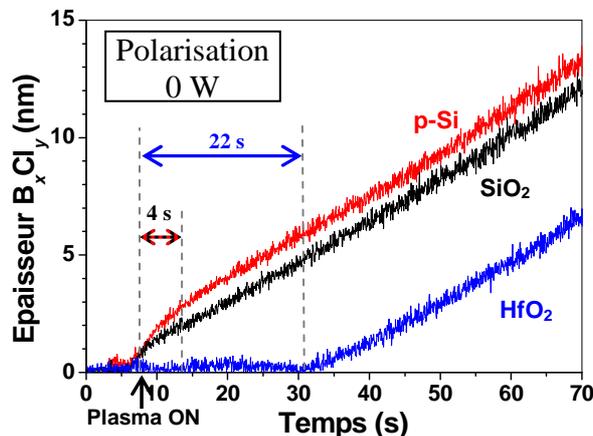


Figure III-4 : Epaisseur déposée sur HfO_2 , SiO_2 et poly-silicium en fonction du temps d'exposition au plasma de BCl_3 sans polarisation appliquée au substrat

Cette figure met clairement en évidence deux régimes en fonction du temps d'exposition au plasma : d'abord un régime transitoire dont la durée dépend de la nature du substrat, puis un régime stationnaire de dépôt.

Pendant les premières secondes du plasma correspondant au régime transitoire, deux comportements différents sont observés suivant la nature du substrat. Sur les substrats contenant du silicium, le dépôt commence dès que le plasma est allumé. Les premiers nanomètres de dépôt sont formés très rapidement (4 s) avant que la vitesse de dépôt ne se stabilise à une valeur constante. Au contraire, sur la surface de HfO_2 , il y a un retard (de l'ordre d'une vingtaine de secondes) avant que le dépôt ne débute, et le dépôt s'effectue ensuite à vitesse constante. Ce retard au dépôt sur HfO_2 a également été observé par d'autres équipes^{6,7} qui concluent à une légère gravure du matériau pendant cette période transitoire (voir l'étude du régime transitoire au Chapitre IV).

Après la période transitoire, nous constatons que la vitesse de dépôt en régime stationnaire est la même sur les trois matériaux étudiés. En effet, la pente obtenue pour les trois matériaux est quasiment la même et la vitesse de dépôt est de $110 \pm 10 \text{ \AA}/\text{min}$. Nous pouvons donc en conclure que la vitesse de dépôt en régime stationnaire est indépendante de la nature du substrat. Ce résultat s'explique logiquement par le fait qu'une fois les premières couches atomiques de dépôt sont formées sur la surface, la surface en contact avec le plasma est identique (matériau déposé), quel que soit le substrat initial sous-jacent. Nous expliciterons dans le paragraphe suivant la nature du dépôt ainsi que les mécanismes conduisant aux différences de comportements cinétiques en fonction de la nature du substrat grâce à des analyses XPS des substrats (voir section 3.1.2).

De la même façon, nous avons suivi les épaisseurs des couches gravées en fonction du temps d'exposition au plasma pour des conditions de gravure à 20 W de polarisation du substrat. Les résultats sont présentés sur la Figure III-5.

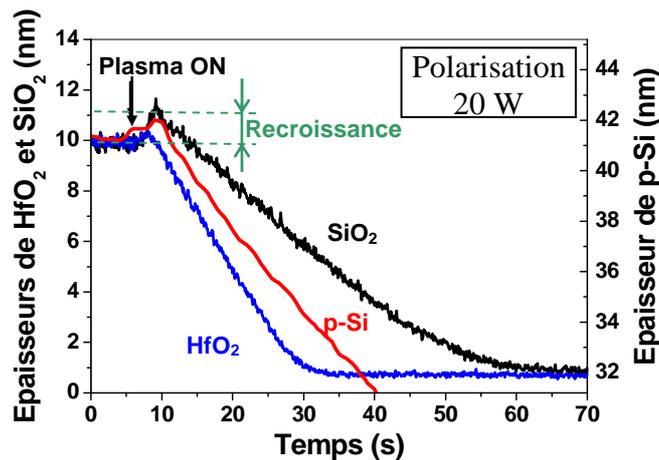


Figure III-5 : Epaisseurs de SiO_2 , HfO_2 et poly-silicium en fonction du temps d'exposition au plasma de BCl_3 en conditions de gravure (20 W de polarisation appliqués au substrat)

Nous observons encore un régime transitoire de quelques secondes avant l'établissement du régime stationnaire de gravure. Pendant le régime transitoire, deux comportements différents se manifestent encore une fois en fonction de la nature chimique du matériau exposé au plasma. Dans le cas de substrats qui contiennent du silicium, la croissance d'une fine (environ 1 à 2 nm) couche réactive sur la surface est visible avant le début de la gravure du matériau. Bien qu'un régime de gravure s'établisse par la suite, cela suggère une compétition dépôt-gravure tout comme l'étude des tendances bord-centre des vitesses de gravure le laissent supposer pour les substrats contenant du Si (voir Figure III-3). En revanche, dans le cas du HfO_2 , aucune recroissance significative n'est observée avant l'établissement de la gravure, ce qui est bien corrélé avec un régime de gravure pur. Les vitesses de gravure obtenues d'après les pentes des parties linéaires des courbes sont de 270, 193 et 143 Å/min pour HfO_2 , p-Si et SiO_2 respectivement. Dans une même condition de plasma, la vitesse de gravure est déterminée par la nature chimique du substrat. Pour expliquer l'origine de ces différences de vitesses de gravure ainsi que les cinétiques observées, il est nécessaire d'analyser les surfaces des matériaux après exposition au plasma dans les différentes conditions étudiées.

3.1.2. Analyses XPS des surfaces après exposition au plasma

3.1.2.1. Protocole expérimental

Acquisitions à 45°

Toutes les acquisitions ont été réalisées en utilisant la source monochromatique Al $K\alpha$. Les spectres XPS obtenus sont recalés en énergie en utilisant comme référence Si $2p_{3/2}$ à 99,3 eV (liaison Si-Si) pour les substrats de silicium ou poly-silicium, Si $2p_{3/2}$ à 103,5 eV (liaison Si-O) pour les substrats de SiO_2 , et enfin Hf $4f_{7/2}$ à 17,5 eV (liaison Hf-O) pour les substrats HfO_2 . La quantification du substrat est obtenue d'après Si $2p$ à 99,3 eV sur silicium, Si $2p$ à 103,5 eV et O $1s$ à 533 eV sur SiO_2 , et enfin Hf $4f$ à 17,5 eV et O $1s$ à 531,4 eV sur HfO_2 . Le carbone et le fluor détectés sur les surfaces proviennent d'une contamination par la chambre de gravure pendant le procédé plasma.

Les quantifications sont obtenues à partir des aires des pics et de leur facteur de Scofield respectif (correspondant à la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale correspondante). Des facteurs correctifs intégrant les caractéristiques instrumentales de transmission et d'efficacité de détection entrent également dans le calcul des quantifications. Les facteurs de Scofield des orbitales des éléments que nous cherchons à quantifier sont résumés dans le Tableau III-1.

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

Pic	Hf 4f	F 1s	O 1s	Cl 2p	C 1s	Si 2p	B 1s
Scofield	7,52	4,45	2,93	2,285	1	0,817	0,486

Tableau III-1 : Facteurs de Scofield des orbitales des éléments analysés

L'intensité d'un pic XPS détecté est d'autant plus faible (pour une même concentration d'élément) que le facteur de Scofield est petit. Dans ces conditions, la détection du bore, qui présente un très faible facteur de Scofield, est difficile. De longs temps d'acquisition sont nécessaires pour faire ressortir le signal de B 1s du bruit.

Acquisition résolues en angle

Des analyses XPS résolues en angle ont également été réalisées sur notre plate-forme 300 mm. En discriminant les photoélectrons collectés en fonction de leur angle de collection, il est en effet possible de remonter à une quantification chimique des espèces présentes en fonction de la profondeur analysée (sur 10 nanomètres environ). Nous avons ainsi étudié des substrats de HfO₂, SiO₂ et poly-silicium après une exposition de 15 s au plasma de BCl₃ pur à 0 et 20 W de polarisation. Le but de ces analyses est d'obtenir une information sur la répartition des espèces chimiques dans l'épaisseur analysée.

Pour cela, nous avons utilisé l'XPS Théta 300 présenté au Chapitre II qui permet grâce à son détecteur 2D de différencier les électrons détectés en fonction de leur énergie sur un axe du détecteur, et de leur angle de collection sur son deuxième axe⁸. Cet XPS est connecté à la plate-forme de gravure 300 mm. Nous avons donc transféré les procédés utilisés en 200 mm en doublant les flux de gaz, en conservant la puissance de polarisation du substrat et en diminuant de 20% la puissance source (la pression de travail reste inchangée). Nous avons vérifié que les vitesses de gravure obtenues sont comparables dans les deux réacteurs. Les recettes utilisées sont les suivantes :

200 sccm BCl₃ / 650 W source / 0 ou 20 W polarisation / 5 mTorr.

Après avoir quantifié les éléments présents pour chaque angle de collection (nous avons réalisé des acquisitions sur 8 angles), le logiciel commercial Angle Resolved Processing de VG Scientific calcule un profil de concentration des éléments en fonction de la profondeur à partir des variations d'intensités relatives des pics en fonction de l'angle de collection. Afin de se faire une idée de la validité de ces résultats, le logiciel propose de comparer les variations d'intensités réelles (obtenues directement d'après les résultats expérimentaux) et les intensités théoriques calculées à partir du profil de concentration proposé. Si les écarts entre ces courbes expérimentales et calculées sont importants, le profil de concentration proposé ne peut physiquement pas correspondre à nos résultats expérimentaux⁹. Tous les résultats exposés ici présentent une bonne concordance entre les intensités expérimentales et les intensités calculées. Par exemple, la comparaison des intensités théoriques et expérimentales pour le cas du dépôt de B_xCl_y sur SiO₂ est présentée sur la Figure III-6. La validité des résultats donnés par le logiciel pour des cas simples a par ailleurs été confirmée lors d'études préalables grâce à d'autres techniques telles que le TOF-SIMS, l'XRR ou l'ellipsométrie^{8,9}.

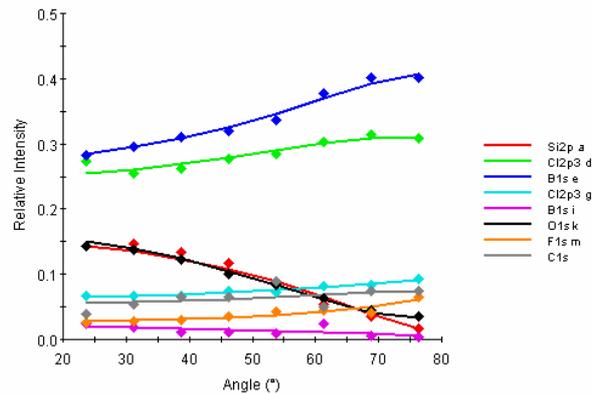


Figure III-6 : comparaison entre les intensités expérimentales des pics (points) et celles recalculées à partir du profil de concentration proposé (traits pleins) en fonction de l'angle de collection

Nous étudierons donc dans cette section pour les conditions de dépôt, puis pour les conditions de gravure : la composition chimique des surfaces après exposition au plasma, les spectres XPS pour la région du $\text{Cl } 2p$ et du $\text{B } 1s$, et les profils de concentration en fonction de la profondeur obtenus par analyse XPS résolue en angle.

3.1.2.2. Analyses des surfaces après dépôt (sans polarisation)

Quantifications

Dans un premier temps, les substrats sont analysés après 15 s d'exposition au plasma de BCl_3 pur en conditions de dépôt (sans polarisation du substrat). La composition du volume sondé est présentée à la Figure III-7 pour les trois types de substrats.

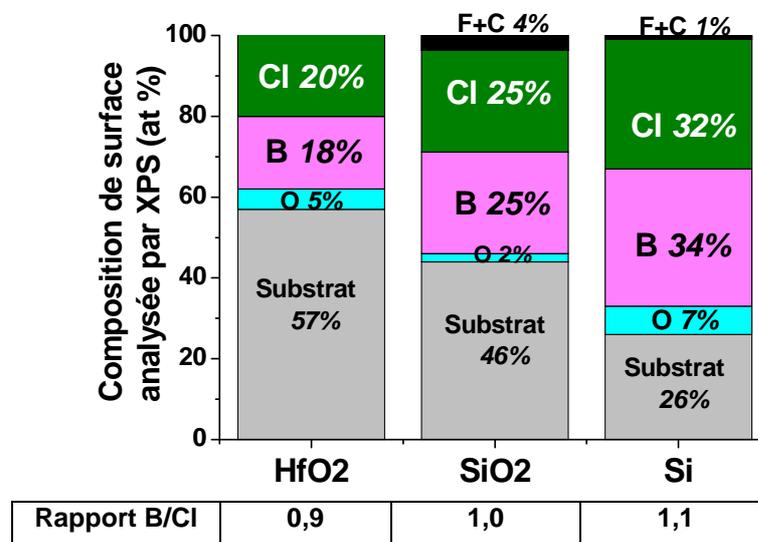


Figure III-7 : Quantifications XPS des surfaces de HfO_2 , SiO_2 et p-Si après 15 s d'exposition au plasma en conditions de dépôt à 0 W et rapports B/Cl

Nous constatons que le signal du substrat est fortement écranté par le dépôt formé à la surface du matériau. Sur les trois substrats, nous observons la formation d'un dépôt de type BCl (rapport B/Cl proche de 1). Ceci est bien corrélé avec le régime de dépôt observé par mesures ellipsométriques en l'absence de polarisation du substrat. La formation d'un dépôt de ce type pour une énergie des ions inférieure au seuil de gravure est confirmée par les travaux d'autres équipes de recherche^{6,7,10}.

Les quantités de dépôt (B+Cl) détectées sur les trois surfaces sont par ailleurs en bonne adéquation avec les mesures ellipsométriques rapportées à la Figure III-4. Les épaisseurs

Gravure de HfO_2 intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

déposées sur HfO_2 , SiO_2 et Si au bout de 15 s d'exposition sont respectivement d'environ 1 nm, 3 nm et 5 nm. Ces valeurs varient suivant la même tendance que la quantité (B+Cl) : 38%, 50% et 66% sur HfO_2 , SiO_2 et Si respectivement. Ces différences d'épaisseur de dépôt en fonction du type de substrat ne sont dues qu'au régime transitoire (qui diffère d'un matériau à l'autre), puisque nous avons montré que la vitesse de dépôt est indépendante de la nature du substrat une fois le régime stationnaire établi.

Nous détectons par ailleurs dans la couche déposée une petite quantité d'oxygène provenant des parois (et du dôme) du réacteur ainsi que des micro-fuites de la chambre. En effet, la présence d'oxygène dans le dépôt ne peut pas être attribuée à l'oxygène du substrat puisque le dépôt formé sur silicium en contient également.

Etude des spectres

Il est maintenant intéressant de se pencher plus en détail sur l'analyse des pics XPS obtenus pour en tirer des informations sur les environnements chimiques du bore et du chlore. En raison du couplage spin-orbite, le signal de Cl 2p est un doublet dont les deux pics ($\text{Cl } 2p_{1/2}$ et $\text{Cl } 2p_{3/2}$) sont séparés de 1,6 eV, présentent une même largeur à mi-hauteur et un rapport d'aire de 1:2.

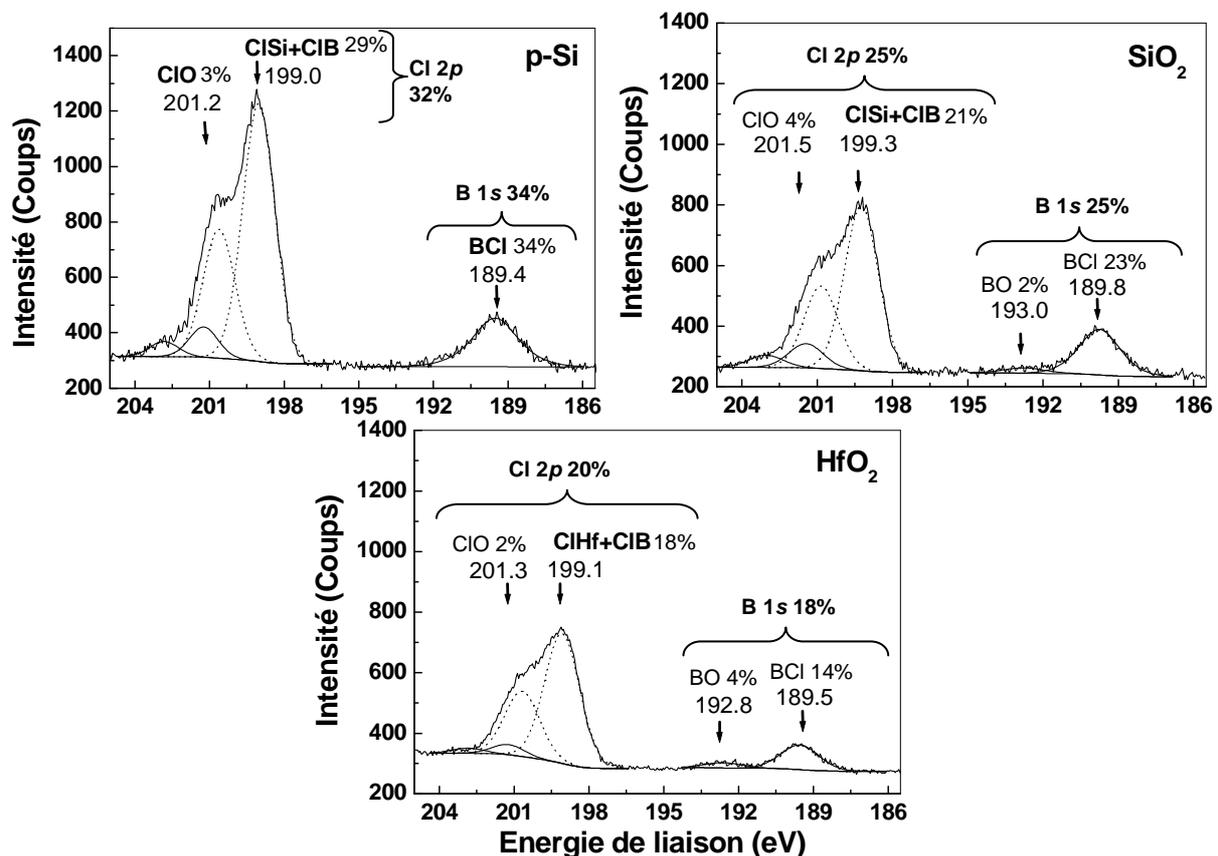


Figure III-8 : Spectres XPS acquis sur poly-Si, SiO_2 et HfO_2 après 15 s d'exposition à 0 W de polarisation. Pour plus de clarté, l'ensemble des pics XPS Cl 2p et B 1s obtenus sur ainsi que leur position et leur quantification sont résumés dans le Tableau III-2 pour les trois substrats étudiés.

Substrat		B1s		Cl2p	
Si	énergie eV	189,4	-	199	201,2
	quantif %	34	-	29	3
SiO_2	énergie eV	189,8	193	199,3	201,5
	quantif %	23	2	21	4
HfO_2	énergie eV	189,5	192,8	199,1	201,3
	quantif %	14	4	18	2

Tableau III-2 : Tableau récapitulatifs des pics XPS détectés sur la région du B 1s et du Cl 2p après dépôt sur Si, SiO_2 et HfO_2

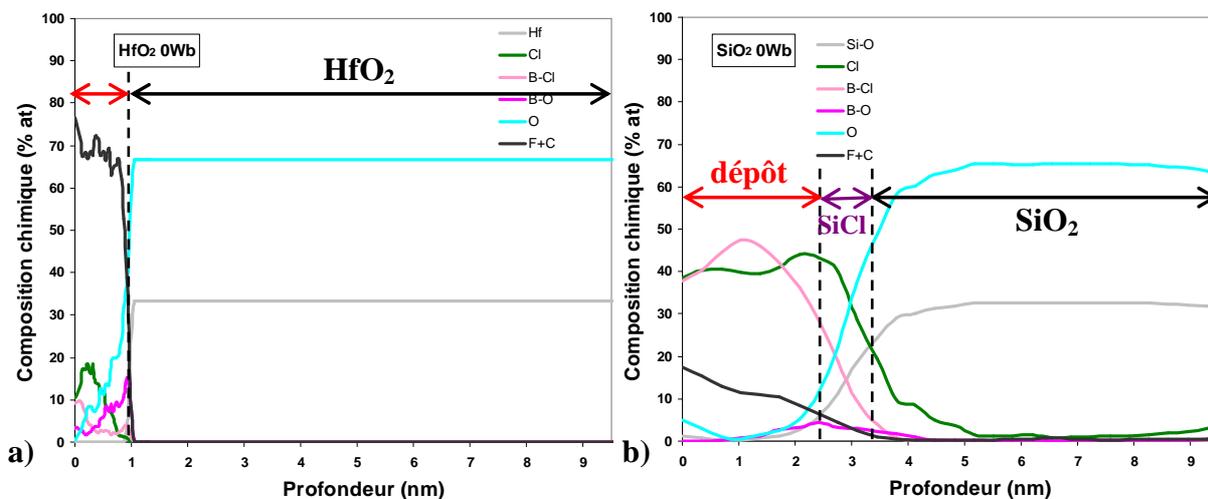
Les spectres présentent des pics qui sont caractéristiques de la formation du dépôt: un pic situé à 189,5 eV est attribué au B lié au Cl et un pic à 199,3 eV correspond au Cl lié au B. Le pic Cl 2p_{3/2} à 199,3 eV inclut aussi probablement d'autres environnements chimiques du chlore qui ne sont pas clairement résolus, comme du Cl lié à Si (situé à 199,4 eV¹³) ou du Cl lié à Hf.

Sur les substrats contenant de l'oxygène, dans notre cas le HfO_2 et le SiO_2 , la présence d'un pic B 1s à 193 eV est attribuée au B lié à l'oxygène du substrat. Cette contribution représente seulement 2 et 4% de la quantification totale sur SiO_2 et HfO_2 respectivement. Des résultats comparables ont par la suite été obtenus par Wang *et al.*¹⁰ qui confirment les positions des pics B 1s et leur interprétation.

Enfin, sur tous les spectres enregistrés après exposition au plasma de BCl_3 dans des conditions de dépôt, un autre état de liaison du chlore est observé. Il se traduit par un pic à haute énergie (201,4 eV) qui suggère un environnement chimique du chlore très électronégatif. Compte tenu des éléments détectés sur nos substrats, cet état de liaison ne peut être expliqué que par la présence d'oxygène dans le polymère et nous attribuons donc ce pic à une liaison Cl-O.

Profils de concentration

Les profils de concentration en fonction de la profondeur ont été estimés sur les trois substrats d'après des analyses XPS résolues en angle (expériences réalisées en 300 nm). Les profils obtenus après 15 s d'exposition au plasma dans les conditions de dépôt sont présentés à la Figure III-9. Ces profils sont obtenus en n'imposant au logiciel aucune contrainte de stoechiométrie (sauf pour la nature du substrat).



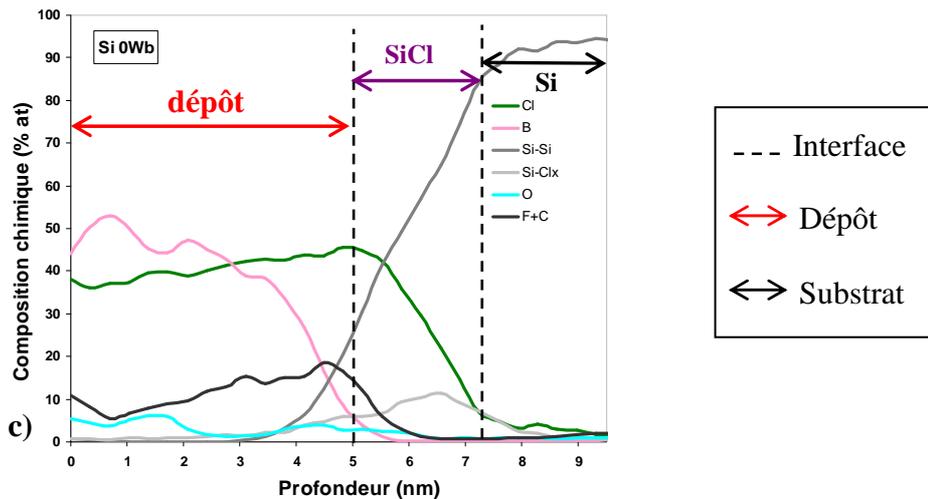


Figure III-9 : Profils de concentrations obtenus par analyse XPS résolue en angle sur (a) HfO_2 , (b) SiO_2 , et (c) silicium après exposition à un plasma de BCl_3 pur pour les conditions de dépôt (0 W de polarisation)

Nous pouvons tout d'abord remarquer sur ces profils de concentration que les épaisseurs des couches de dépôt présentes sur les substrats sont en bonne adéquation avec les mesures ellipsométriques présentées à la Figure III-4 pour 15 s d'exposition au plasma. La mesure ellipsométrique donne des épaisseurs de 1, 3 et 5 nm environ, et les profils de concentration indiquent des couches de B_xCl_y d'approximativement 1, 3 et 5,5 nm.

Nous observons sur tous les substrats une couche de type B_xCl_y avec une faible concentration O, F et C provenant de la contamination. L'épaisseur de cette couche est plus importante sur Si et SiO_2 que sur HfO_2 du fait du retard au dépôt sur ce dernier matériau. Si nous regardons de plus près la composition de la couche de surface, ces profils mettent en évidence la présence de B-O à l'interface B_xCl_y -substrat sur HfO_2 et SiO_2 . Sur poly-silicium en revanche, il n'y a pas de BO détecté à l'interface mais nous remarquons du silicium présentant une énergie de liaison entre 99,8 et 102 eV qui correspond à du SiCl_x ($1 < x < 3$) au niveau de l'interface substrat/dépôt.

3.1.2.3. Analyses des surfaces après gravure

Quantifications

Les surfaces des trois matériaux étudiés sont analysées après 15 s d'exposition au plasma de BCl_3 pur avec 20 W de polarisation appliqués au substrat.

La Figure III-10 met en évidence la présence d'une couche réactive constituée de bore et de chlore sur les surfaces. Cette couche est plus fine (signal du substrat moins écranté) et plus riche en chlore (rapport B/Cl plus faible) que pour les conditions de dépôt présentées précédemment. Le HfO_2 , qui présente la plus faible quantité de bore à sa surface (3%) présente également la vitesse de gravure la plus élevée. La quantité de bore présente sur les surfaces de SiO_2 et Si est comparable (10%) et nous constatons de plus que la vitesse de gravure obtenue est d'autant plus importante que la couche réactive est riche en chlore (rapport B/Cl petit).

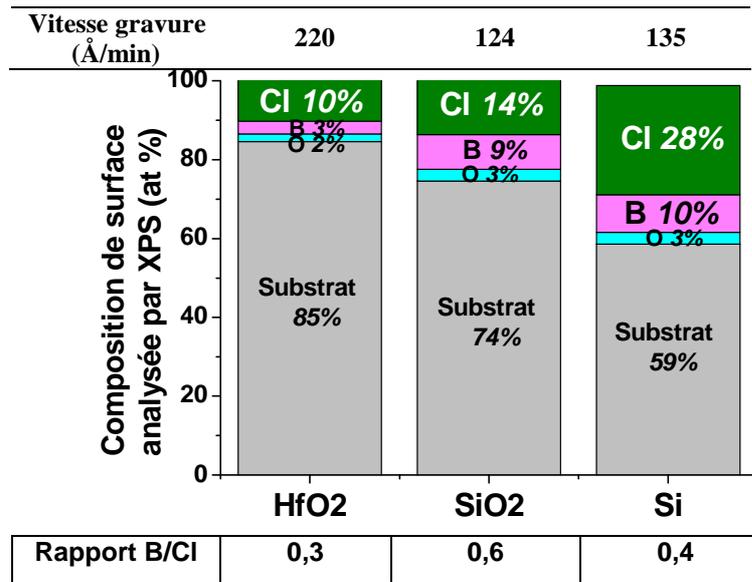


Figure III-10 : Quantifications XPS des surfaces de HfO_2 , SiO_2 et p-Si après 15 s d'exposition au plasma en conditions de gravure à 20 W

Etude des spectres

Les spectres XPS obtenus sur les trois matériaux pour la région du $\text{Cl } 2p$ et $\text{B } 1s$ après 15 s d'exposition au plasma en conditions de gravure à 20 W de polarisation sont présentés à la Figure III-11.

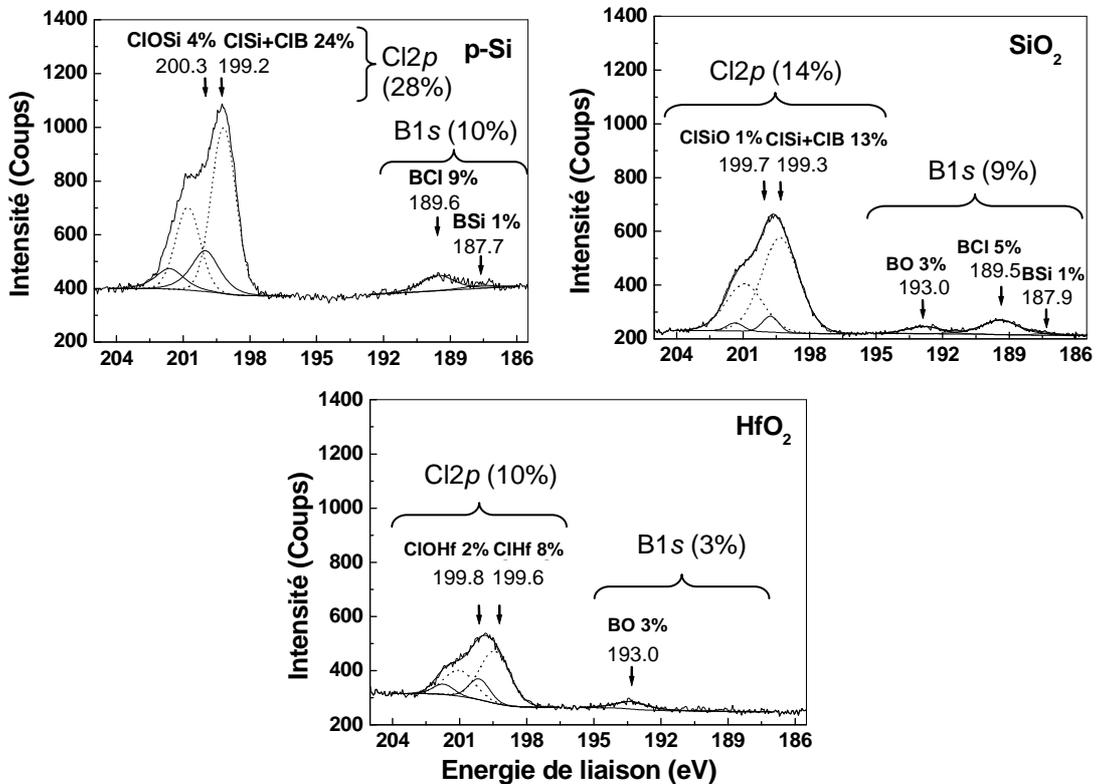


Figure III-11 : Spectres XPS acquis sur poly-Si, SiO_2 et HfO_2 après 15 s d'exposition à 20 W de polarisation

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

Les déconvolutions des pics XPS obtenus sont récapitulées dans le Tableau III-3.

Substrat		B 1s			Cl 2p	
Si	énergie eV	187,7	189,6	-	199,2	200,3
	quantif %	1	9	-	24	4
SiO ₂	énergie eV	187,9	189,5	193	199,3	199,7
	quantif %	1	5	3	13	1
HfO ₂	énergie eV	-	-	193	199,6	199,8
	quantif %	-	-	3	8	2

Tableau III-3: Tableau récapitulatifs des pics XPS détectés sur la région du B 1s et du Cl 2p après 15 s de gravure du poly-Si, SiO₂ et HfO₂ à 20 W de polarisation

Sur HfO₂, le seul pic B 1s détecté correspond à du bore lié à l'oxygène du substrat (193 eV). Nous n'observons pas de contribution à 189,5 eV qui indiquerait la formation de B_xCl_y sur la surface. Sur poly-Si et SiO₂ en revanche, cette contribution est bien présente, ce qui confirme les tendances bord-centre des vitesses de gravure indiquant un régime de gravure pur sur HfO₂ et une compétition dépôt/gravure sur les substrats contenant du silicium (à 20 W de polarisation).

Sur les substrats de Si et SiO₂, une contribution du bore à 187,7 eV, représentant 1% de la quantification totale, est également détectée. Elle est attribuée à une liaison B-Si. Ce pic n'est pas détecté sur la Figure III-8 (analyses XPS après dépôt) car ce faible signal est écranté par la présence de la couche de B_xCl_y déposée par-dessus. Par ailleurs, nous n'avons jamais détecté de B lié à Hf, qui se serait traduit par un pic de B 1s à une énergie de liaison basse (la liaison B-Hf est donnée à 188,1 et à 188,4 eV par Jayaraman *et al.*¹¹ et Perkins *et al.*¹² respectivement) sur les substrats de HfO₂.

Le pic Cl 2p_{3/2} situé à 199,6 eV sur les substrats de HfO₂ correspond à des atomes de chlore liés à l'Hf, alors que sur Si et SiO₂, le pic Cl 2p_{3/2} vers 199,3 eV correspond au chlore lié au silicium et au bore. Enfin, sur tous les spectres présentés en Figure III-11, un autre état de liaison du Cl est observé à une énergie de liaison de 200,3 eV représentant environ de 5% de la quantification totale. Cet environnement du chlore peut être attribué à un composé de type Cl-Si-O, sur SiO₂ et Si. Sur substrat de HfO₂, ce pic peut être attribué à du Cl-Hf-O. Le chlore dans SiOCl a été localisé par Bello *et al.*¹³ à 200,8 eV.

Profils de concentration

Les profils de concentration déduits des analyses XPS résolues en angle obtenus après gravure du substrat à 20 W de polarisation sont présentés à la Figure III-12. Comme les couches de HfO₂ et de SiO₂ ont été gravées pendant les 15 s d'exposition au plasma, le substrat de Si cristallin sous-jacent devient détectable.

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que les épaisseurs de couches réactives présentent les tendances attendues d'après les quantités de B et Cl obtenues précédemment par analyse XPS à 45° (voir Figure III-10). Les profils de concentration montrent qu'il y a formation d'une fine couche réactive (moins d'un nm d'épaisseur) riche en chlore sur HfO₂. Nous détectons également la formation de BO sur les substrats contenant de l'oxygène. Sur Si, nous observons la formation d'une couche mixte de BCl et SiCl_x avec présence de B-Si à l'interface. Ceci suggère un rôle prépondérant du chlore dans la gravure du silicium, alors que la formation de B-Si tendrait à inhiber la gravure du substrat. Nous pouvons par ailleurs noter que la formation d'une couche réactive de 1 à 2 nm sur Si et SiO₂ est bien corrélée avec les résultats d'ellipsométrie cinétique (voir Figure III-5) montrant la croissance d'une couche réactive sur ces substrats avant l'initiation de la gravure.

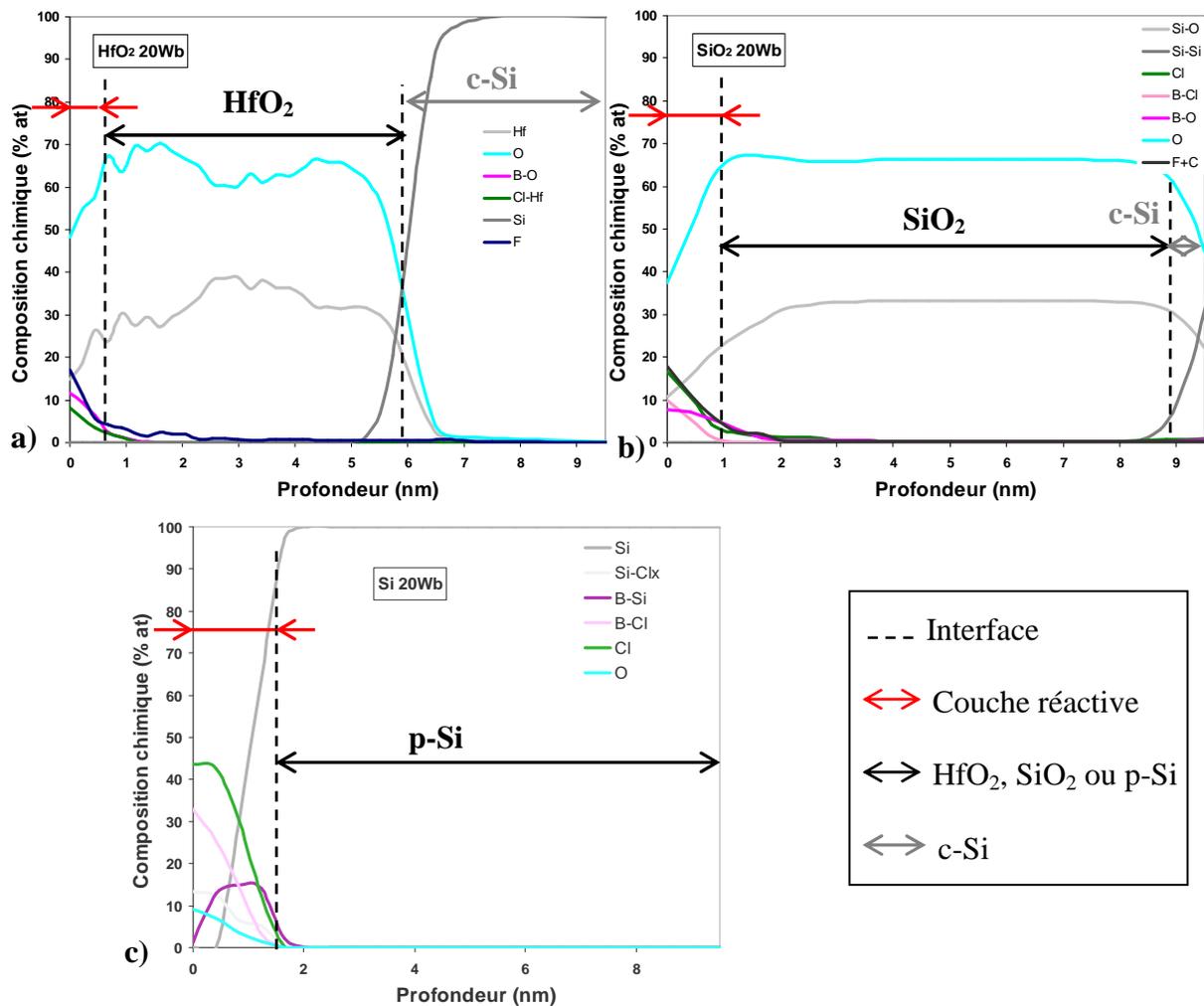


Figure III-12 : Profils de concentrations obtenus par analyse XPS résolue en angle sur (a) HfO_2 , (b) SiO_2 et (c) poly-silicium après exposition à un plasma de BCl_3 pur pour les conditions de gravure

3.1.3. Conclusion sur les mécanismes impliqués

Les résultats expérimentaux présentés dans cette section tendent à démontrer que les vitesses de gravure présentées en Figure III-2 dépendent de la couche B_xCl_y formée sur la surface du matériau. Le taux net de dépôt de B_xCl_y résulte de la compétition entre le dépôt de précurseurs provenant de la phase gazeuse et de la gravure de cette couche assistée par le bombardement ionique. La transition entre le régime de dépôt à faible polarisation et la gravure s'effectue au dessus d'un seuil en énergie des ions qui dépend de la nature chimique du matériau exposé au plasma. Les analyses XPS ont révélé que le dépôt B_xCl_y se forme plus facilement sur les substrats qui contiennent du silicium, c'est-à-dire que la puissance de polarisation nécessaire pour passer du régime de dépôt au régime de gravure est plus élevée sur ces matériaux (vers les 8 W) que sur HfO_2 (vers 4 W).

Nous constatons que les vitesses de gravure des matériaux (vitesses statiques présentées à la Figure III-2) sont corrélées avec la nature des couches réactives formées sur les surfaces en régime de gravure. La vitesse de gravure la plus élevée obtenue sur HfO_2 (220 Å/min) correspond en effet à une fine couche réactive riche en chlore sans formation de B_xCl_y . Nous nous trouvons dans ce cas dans un régime de gravure pur. La présence de B 1s à une énergie de liaison de 193 eV (attribué à des liaisons B-O) lors de la gravure de HfO_2 indique que le bore réagit préférentiellement avec l'oxygène du substrat. Cela implique que les liaisons Hf-O sont cassées, ce qui permet de former des produits volatils de type $\text{B}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$. De plus, une fois

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

la liaison Hf-O rompue, le chlore peut réagir librement avec l'hafnium pour former des produits de gravure comme HfCl₄^{14,2} qui désorbent sous bombardement ionique.

Par contre sur les surfaces de poly-silicium, qui sont gravées plus lentement (~130 Å/min), nous avons mis en évidence la présence de liaisons B-Si et la formation de B_xCl_y. En présence d'un plasma de BCl₃, la réaction du bore avec le silicium conduit à la formation de produits de type B_xSi_y, non volatils, dont la présence est révélée par un pic XPS du B 1s vers 187,5 eV^{15,16}. De tels composés constituent un « substrat » sur lequel le dépôt de B_xCl_y peut s'initier, ce qui ralentit la gravure du silicium ou la stoppe complètement si le bombardement ionique est trop peu énergétique pour graver le dépôt. Nous avons d'ailleurs constaté que la gravure d'un substrat de silicium ou SiO₂ s'accompagne de la formation quasi-immédiate d'un mince dépôt sur la surface exposée au plasma, même en augmentant l'énergie des ions bombardant la surface. En effet, comme le montre la Figure III-13, pour une polarisation du substrat de 50 W, nous observons toujours la formation de B_xCl_y (pic de B 1s à 189,6 eV), bien que la vitesse de gravure du poly-silicium soit nettement plus élevée dans ce cas (570 Å/min).

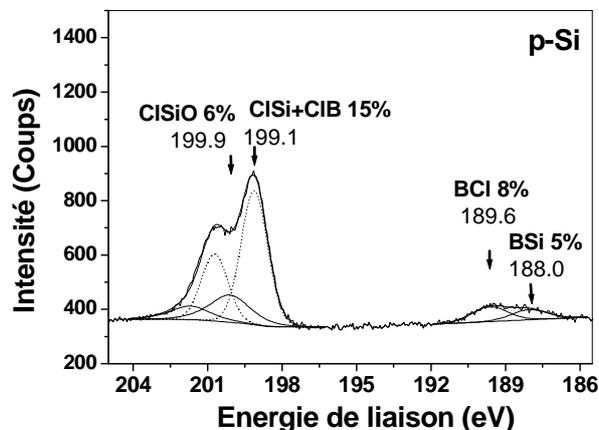


Figure III-13 : Spectre XPS acquis sur poly-Si après 15 s d'exposition à 50 W de polarisation

La couche réactive de SiCl_x observée par XPS montre que le chlore joue également un rôle essentiel dans la gravure du silicium. En plasma de Cl₂, la chimisorption de radicaux de Cl sur la surface de Si conduit à la formation d'une couche de SiCl_x (x = 1-3) que le bombardement ionique pulvérise, favorisant la désorption des produits de gravure tels que SiCl₄ et SiCl₂^{17,18}. En plasma de BCl₃, la formation d'un dépôt B_xCl_y sur la surface limite l'accès du chlore atomique au substrat et réduit l'énergie des ions qui atteignent le matériau, ce qui diminue les vitesses de gravure.

Les substrats de SiO₂ présentent un cas intermédiaire entre le HfO₂ et le silicium. Le bore aide à casser chimiquement les liaisons Si-O et à graver l'oxygène du substrat (ce qui permet au chlore de graver ensuite le silicium). Mais cette réaction est en compétition avec la formation de B-Si qui favorise la croissance d'une couche de B_xCl_y, limitant la gravure du substrat. Le SiO₂ est cependant gravé moins vite que le silicium car les liaisons Si-O demandent plus d'énergie que les liaisons Si-Si pour être rompues.

3.2. Impact des paramètres plasma sur les procédés

Nous avons établi que les réactions d'un plasma de BCl₃ avec un matériau résultent d'une compétition entre dépôt et gravure. En jouant sur les paramètres contrôlant le plasma, il est possible de modifier la densité et l'énergie des ions, et la composition chimique du plasma. Ceci permet de modifier les procédés en déplaçant l'équilibre entre le dépôt et la gravure du matériau considéré.

Chapitre III : Mécanismes élémentaires en plasma de BCl_3

Nous avons observé par AFM 3D les dépôts formés sur des structures denses et isolées sans polarisation appliquée au substrat (voir Figure III-14). Il apparaît que l'épaisseur de dépôt est fortement dépendante du facteur d'aspect des motifs. Nous observons un dépôt de 25 nm environ sur les sommets des structures et les zones sans motifs, alors qu'une épaisseur deux fois plus faible (13 nm) est mesurée sur les flancs de la ligne isolée. La présence d'un dépôt sur les flancs indique une contribution importante des espèces neutres au dépôt. Il est également possible que les ions réactifs de faible énergie participent à la formation du dépôt (comme c'est le cas dans les plasmas fluorocarbonés¹⁹) sur les sommets et fonds de motifs.

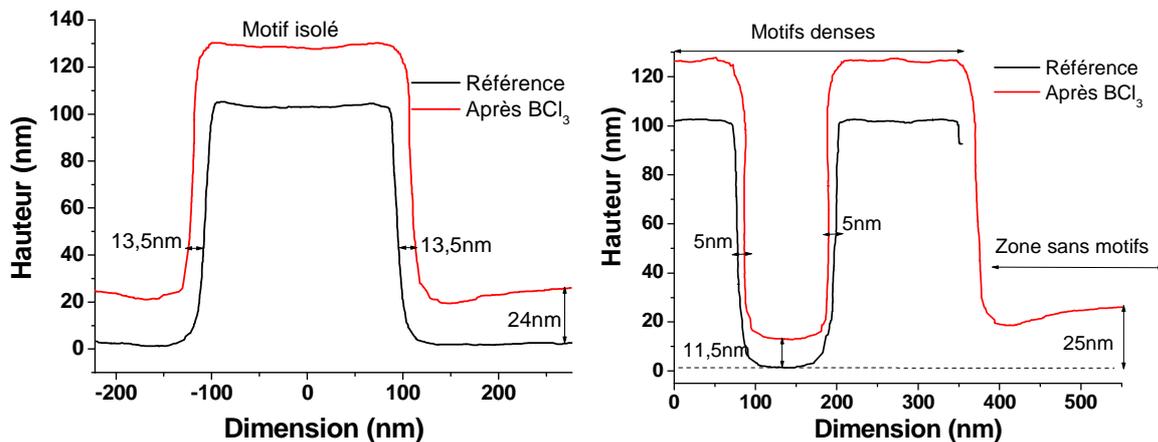


Figure III-14 : Motifs isolés et denses mesurés par AFM 3D avant et après exposition au plasma de BCl_3 en conditions de dépôt (sans polarisation du substrat)

Les analyses XPS des dépôts épais formés sur les surfaces non polarisées indiquent que le dépôt est de nature BCl (rapport B/Cl proche de 1). Cette stœchiométrie suggère des précurseurs de type B_xCl_y avec $x=y$. Nous savons d'après la littérature^{2,20,21} et nos études de la phase plasma par spectroscopie d'émission optique (voir Figure III-15) que des radicaux BCl sont présents dans le plasma.

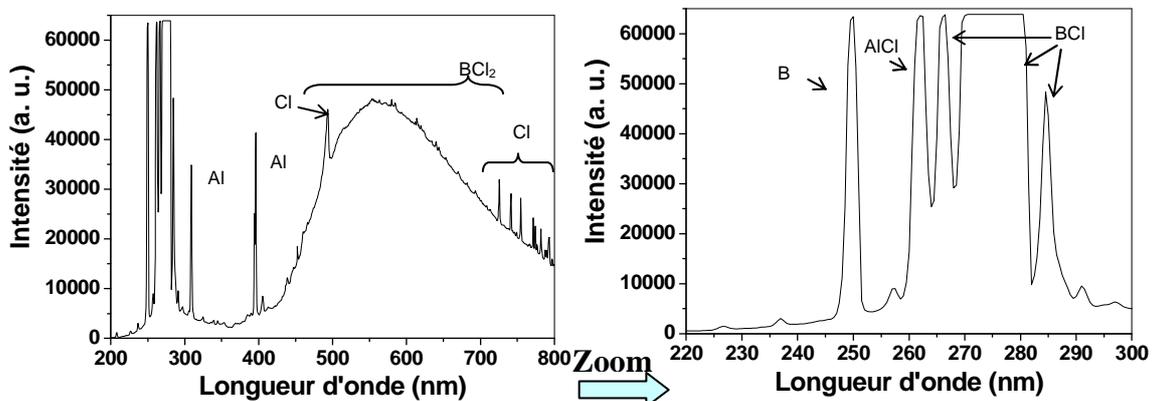


Figure III-15 : Spectre d'émission optique d'un plasma de BCl_3 pur à 800 W source, 5 mTorr sans polarisation du substrat

De plus, des travaux publiés par Ramos *et al.*²¹ montrent que le BCl , qui est produit par dissociation d'espèces plus lourdes (BCl_2 ou BCl_3) par impact électronique, est ensuite rapidement perdu par collage sur les surfaces en contact avec le plasma. Tout ceci indique que le BCl est le précurseur probable du dépôt à faible énergie des ions, et cela sur tous les substrats.

Concernant les espèces responsables de la gravure, les études de Sha *et al.*^{2,14} mettent en évidence le rôle des ions BCl_2^+ dans la gravure des oxydes. Il est en effet montré que la vitesse de gravure de HfO_2 (ou ZrO_2) présente les mêmes variations que le flux d'ions BCl_2^+

en fonction des paramètres du plasma. De plus, les radicaux de Cl sont également nécessaires à la gravure, car ils permettent de retirer le « métal » (Si, Hf, ou Zr) une fois la liaison métal-oxygène rompue². Nous avons pu détecter le Cl dans nos plasmas par émission optique (voir Figure III-15), et le BCl₂⁺ par spectrométrie de masse (voir Figure III-16). Les spectres en masse des ions présents dans le plasma ont été acquis dans le réacteur 300 mm. La Figure III-16 présente un spectre à 650 W source et 200 sccm de BCl₃ (recette équivalente à 800 W source et 100 sccm de BCl₃ sur le réacteur 200 mm). Les spectres ont été corrigés pour tenir compte du facteur de transmission du spectromètre en fonction de la masse des ions.

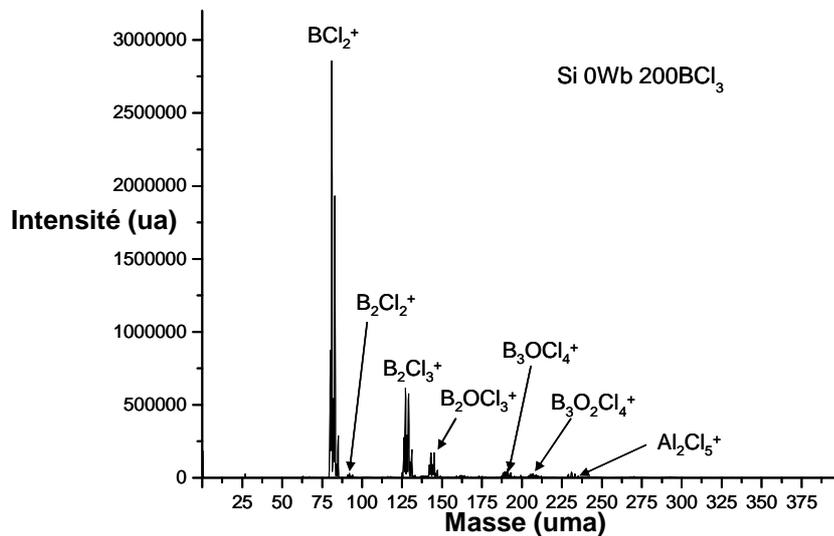


Figure III-16 : Spectre en masse des ions présents dans le plasma de BCl₃ en régime de dépôt

Nous constatons, en bon accord avec la littérature, que l'ion BCl₂⁺ est largement majoritaire. En effet, BCl₂ est une espèce très présente dans le plasma car l'énergie de dissociation de BCl₃ en BCl₂ par impact électronique est faible (4,7 eV²² pour la réaction BCl₃→BCl₂+Cl). BCl₂ est également l'espèce qui présente le plus bas seuil d'énergie d'ionisation par impact électronique (7,5 eV^{23,24}). Nous pouvons par ailleurs noter la présence d'ions plus complexes (B₂Cl₃⁺, B₂OCl₃⁺...) qui ne peuvent pas résulter de la dissociation de BCl₃. Leur présence révèle des mécanismes de recombinaison sur les surfaces ou de gravure du dépôt de BCl (ou des parois), ce qui conduit au recyclage du bore dans le plasma. Nous notons également la présence d'ions contenant de l'aluminium issus de la gravure des parois du réacteur.

L'état stationnaire d'un procédé correspond donc à l'établissement d'un équilibre entre les flux des différentes espèces responsables du dépôt et de la gravure pour une énergie de bombardement ionique. Les paramètres contrôlant le degré d'ionisation et de dissociation du plasma, le temps de résidence des espèces et la chimie de la phase gazeuse vont donc avoir un impact sur cet équilibre. Nous avons donc étudié l'impact de la puissance source, du débit de gaz, ainsi que le mélange de BCl₃ avec d'autres gaz de gravure sur les procédés plasma.

3.2.1. Impact de la puissance source

3.2.1.1. Influence sur le dépôt sans polarisation du substrat

L'impact de la variation de la puissance source sur le dépôt à 0 W de polarisation a d'abord été étudié. Pour cela, nous avons mesuré par ellipsométrie cinétique les épaisseurs déposées au centre des plaques sur les trois matériaux étudiés pour des puissances sources de 400, 600, 800 et 1000 W. Les autres paramètres sont maintenus constants avec un flux de BCl₃ de 100 sccm et une pression de 5 mTorr. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure III-17.

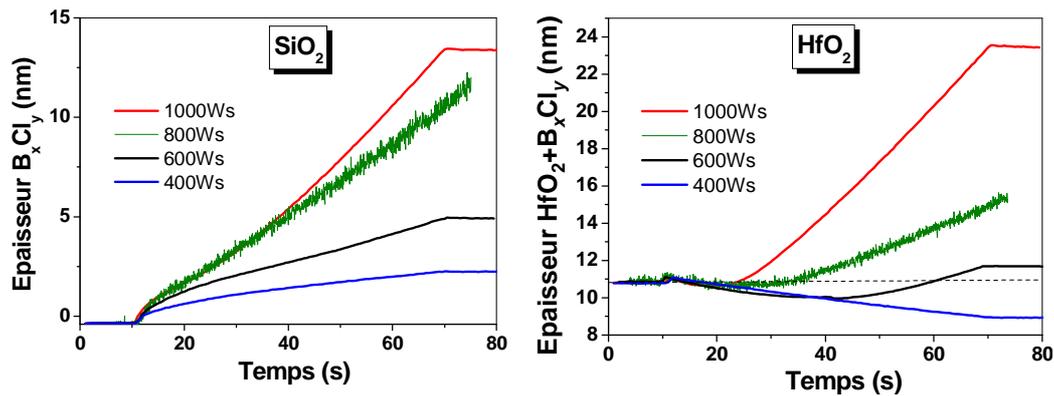


Figure III-17 : Epaisseurs de B_xCl_y déposées mesurées par ellipsométrie cinétique sur les substrats de SiO_2 et HfO_2 à 0 W de polarisation en fonction de la puissance source (Ws pour Watt source)

Nous observons que la vitesse de dépôt en régime stationnaire augmente avec la puissance source. L'épaisseur de polymère déposée en fonction du temps sur Si et SiO_2 (seuls les résultats sur SiO_2 sont présentés ici) présente toujours la même allure quelle que soit la puissance de polarisation. Le dépôt se fait très rapidement pendant les premières secondes, ce qui correspond à la formation de BSi et à l'accroche des premières monocouches de B_xCl_y . Ensuite, la vitesse de dépôt s'établit à une valeur constante. Sur HfO_2 , un retard est observé durant lequel HfO_2 est gravé, avant l'initiation du dépôt. La puissance source a un fort impact sur la durée de ce retard. En effet, avant l'établissement du régime stationnaire de dépôt, nous observons un retard de 9 s, 20 s et 30 s pour des puissances sources de 1000, 800 et 600 W respectivement. La durée du régime transitoire est donc nettement diminuée par l'augmentation de la puissance source, ce qui diminue également l'épaisseur de HfO_2 gravée avant initiation du régime de dépôt. A 400 W source sur HfO_2 , le substrat est gravé pendant les 60 secondes de la mesure et nous n'observons pas de régime de dépôt.

Les valeurs des vitesses de dépôt, calculées sur la partie linéaire des courbes et correspondant au régime stationnaire de dépôt, sont reportées sur la Figure III-18 (sauf pour le HfO_2 à 400 W source pour lequel nous n'avons pas observé de dépôt). Nous constatons que les vitesses de dépôt augmentent quasiment linéairement avec la puissance source.

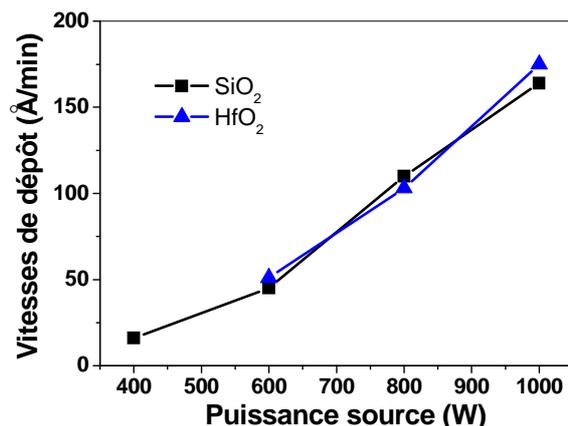


Figure III-18 : Valeurs des vitesses ($\text{\AA}/\text{min}$) de dépôt en régime stationnaire mesurées par ellipsométrie cinétique en fonction de la puissance source appliquée

La composition en ions de la phase plasma a été étudiée par spectrométrie de masse afin de comprendre les mécanismes responsables de ce résultat. Nous avons étudié la composition en ions du plasma en faisant varier la puissance source de 400 à 800 W sans appliquer de polarisation au substrat (silicium) pour rester en régime de dépôt. Sur la Figure III-19, seules

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

les quatre espèces d'ions majoritaires (représentant à elles-seules environ 95% de la quantification totale) sont présentées.

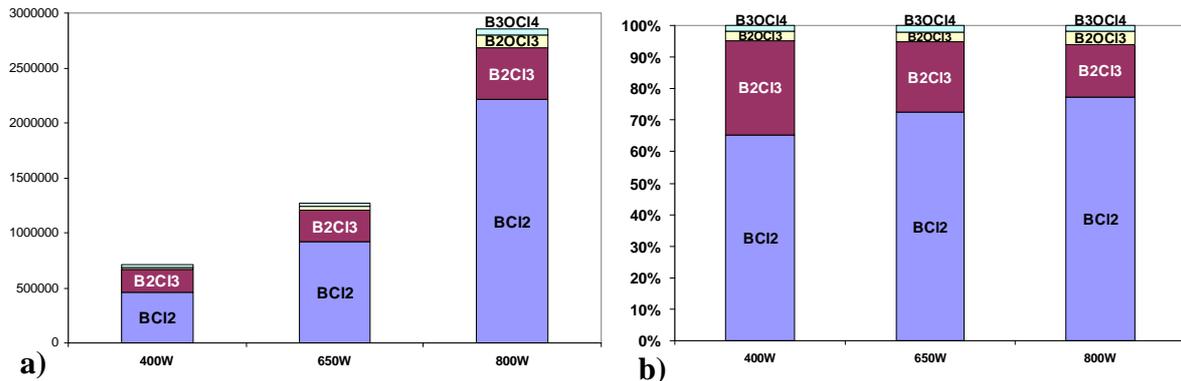


Figure III-19 : Analyse des ions du plasma par spectrométrie de masse en fonction de la puissance source : (a) en intensités détectées et (b) après normalisation par rapport au flux total d'ions.

Nous pouvons noter que le flux d'ions augmente avec la puissance source (voir Figure III-19a). Pour plus de clarté, nous avons étudié la variation de composition en ions du plasma en normalisant les valeurs obtenues par rapport au flux total pour chaque condition (voir Figure III-19b). La conséquence la plus visible de l'augmentation de la puissance source sur la Figure III-19b est une augmentation des ions BCl₂⁺ au détriment des ions B₂Cl₃⁺ et de même, une augmentation des ions B₂OCl₃⁺ au détriment des ions B₃OCl₄⁺. D'une façon générale, nous observons des ions plus « petits » quand la puissance source augmente. En supposant que les ions sont principalement créés par ionisation de neutres par impact électronique (plutôt que par ionisation dissociative qui demande généralement une énergie plus importante²²), ce résultat indique une augmentation de la dissociation du plasma quand la puissance source augmente. Nous pouvons donc estimer que la densité de BCl augmente également avec la puissance source. Cette hypothèse, est confirmée par les résultats simulés^{25,26} pour des plasmas de BCl₃/Cl₂. L'augmentation de la densité de BCl avec la puissance source dans notre réacteur a par ailleurs été mise en évidence par les mesures d'absorption optique de Ramos *et al.*²¹. Pour nos conditions de plasma, la densité de BCl passe de $1,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ à 400 W à $4 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ à 1000 W source.

Deux causes contribuent donc à l'augmentation de la vitesse de dépôt quand la puissance source augmente. D'une part l'augmentation de la puissance source conduit à une dissociation plus importante de BCl₃, ce qui fournit plus d'espèces réactives BCl responsables du dépôt. Dans le même temps, l'augmentation de la puissance source ionise d'avantage le plasma, ce qui fait croître le flux d'ions arrivant sur les surfaces exposées et diminue donc l'énergie des ions (à puissance de polarisation constante). Il en résulte que le dépôt est moins efficacement gravé, et il y a plus d'ions de faible énergie susceptibles de participer au dépôt, d'où une augmentation de la vitesse de dépôt.

L'augmentation du flux de neutres réactifs BCl et la diminution de l'énergie des ions favorisent toutes deux l'augmentation de la vitesse de dépôt quand la puissance source augmente. L'augmentation de la vitesse de dépôt contribue également à la diminution du retard au dépôt sur HfO₂. A faible puissance source sur HfO₂, la quantité de BCl déposée sur la surface est trop faible pour protéger le substrat de la gravure.

3.2.1.2. Influence sur les vitesses de gravure

Des substrats de HfO₂, SiO₂ et poly-silicium ont été exposés à un plasma de BCl₃ pur dans les conditions suivantes : 100 sccm BCl₃ / X W source / 10 W bias / 5 mTorr

Chapitre III : Mécanismes élémentaires en plasma de BCl_3

Les expositions au plasma ont été réalisées pour des puissances source de 400 à 1000 W. Les vitesses de gravure moyennes sont ensuite déterminées par mesure ellipsométrique des épaisseurs des couches minces de matériaux avant et après gravure. Les valeurs obtenues sont présentées sur la Figure III-20.

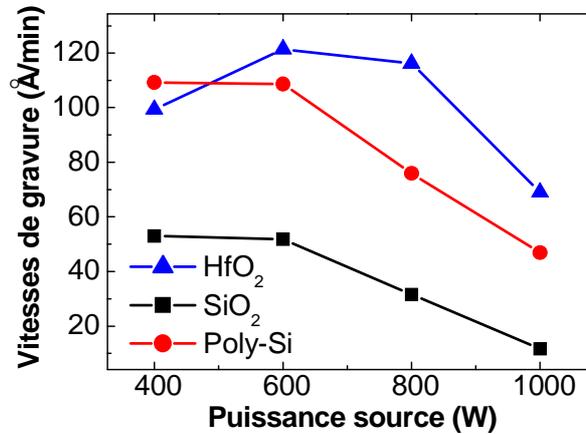


Figure III-20: Vitesses de gravure du HfO_2 , SiO_2 et poly-silicium en fonction de la puissance source avec 10 W de polarisation appliqués au substrat et un débit de BCl_3 de 100 sccm

Sur Si et SiO_2 , les vitesses de gravure les plus rapides sont obtenues pour les faibles valeurs de puissance source. Comme nous l'avons montré, l'augmentation de la puissance source conduit en effet à l'augmentation de la densité de BCl dans le plasma, ainsi qu'à une diminution de l'énergie des ions (augmentation du flux ionique total). L'épaisseur de la couche réactive de B_xCl_y est donc plus importante quand la puissance source augmente, ce qui diminue la vitesse de gravure du matériau (ceci est confirmé par la Figure III-21 présentant les tendances bord-centre des vitesses de gravure).

En revanche, dans le cas de HfO_2 , nous observons une courbe en cloche avec des vitesses de gravure plus élevées à 600 et 800 W source qu'à 400 et 1000 W. Ce comportement différent suggère que la gravure n'est pas limitée par l'épaisseur de la couche réactive à faible puissance. En effet, des analyses XPS ont montré qu'il n'y a pas de formation de B_xCl_y sur HfO_2 à 800 W source pour cette condition de polarisation. Des analyses de la phase plasma seraient utiles pour déterminer l'origine de la baisse de la vitesse de gravure de HfO_2 à faible puissance source.

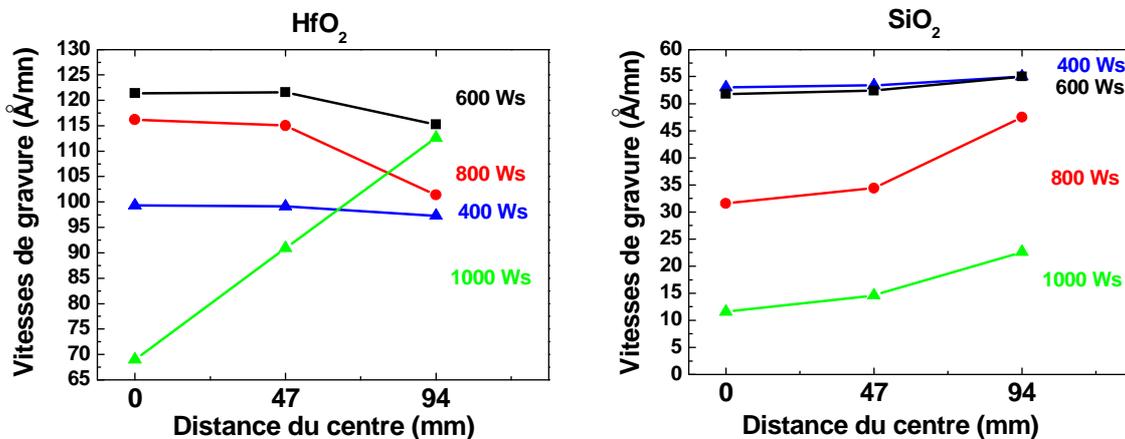


Figure III-21 : Tendances bord-centre des vitesses de gravure en fonction de la puissance source sur HfO_2 et SiO_2 à 10 W de polarisation du substrat.

Les tendances bord-centre des vitesses de gravure en fonction de la puissance source sur nos trois matériaux tendent à confirmer ces conclusions. Nous pouvons remarquer sur la Figure

III-21 que sur SiO_2 (les mêmes observations ont été réalisées sur Si), la vitesse de gravure est plus rapide au bord qu'au centre, ce qui correspond au régime de dépôt-gravure pour toutes les puissances source étudiées (la vitesse de gravure est limitée par la couche réactive). Sur HfO_2 , la vitesse de gravure est plus rapide au centre qu'au bord à 400, 600 et 800 W source, ce qui confirme que dans ces conditions, nous avons un régime de gravure pur sans formation de dépôt sur la surface. Enfin, pour une puissance source de 1000 W sur HfO_2 , la vitesse est beaucoup plus élevée au bord de la plaque qu'au centre. Ceci dénote clairement un régime dépôt-gravure comme sur les substrats de Si et SiO_2 . Pour cette condition plasma, l'énergie des ions est en effet fortement diminuée et le bombardement ionique n'est plus suffisant pour empêcher la formation de B_xCl_y sur le HfO_2 . Il en résulte une importante diminution de la vitesse de gravure par rapport à une puissance de 800 W source.

Nous constatons sur tous les substrats une atténuation de la différence de vitesse entre le centre et le bord de la plaque quand la puissance source diminue. Nous savons que l'énergie des ions arrivant sur le substrat est plus importante à faible puissance source (puisque le flux d'ions est plus faible). Nous retrouvons donc bien la tendance, déjà mise en évidence à la section 3.1.1.1, du bombardement ionique énergétique à atténuer les différences de vitesses bord-centre.

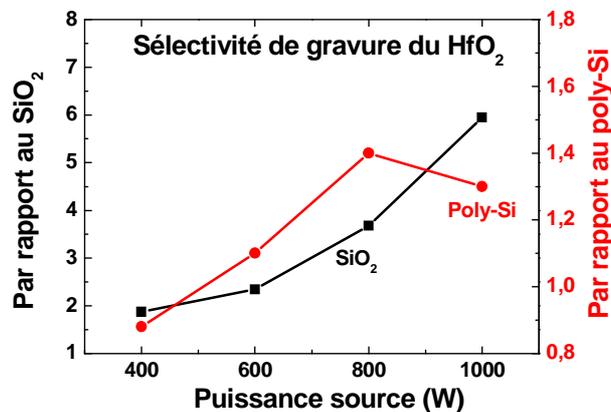


Figure III-22 : Sélectivités de gravure de HfO_2 par rapport au poly-Si et à SiO_2 en fonction de la puissance source pour un plasma de BCl_3 pur avec une polarisation de 10 W appliquée au substrat

D'une façon générale, nous pouvons voir que la sélectivité de gravure est améliorée en augmentant la puissance source. La sélectivité de gravure de HfO_2 est nettement plus importante par rapport à SiO_2 (jusqu'à 6 à 1000 W de puissance source) que par rapport au poly-silicium (autours de 1,4 pour 800 et 1000 W source). Ces sélectivités sont insuffisantes pour un procédé de gravure de HfO_2 dans le contexte d'une application de type fabrication de grilles de transistors MOS, mais ces expériences ont été réalisées avec une polarisation du substrat de 10 W. En diminuant légèrement la puissance de polarisation, comme expliqué à la section 3.1.1.1, nous pouvons obtenir des sélectivités de gravure infinies.

3.2.2. Impact du débit de gaz

3.2.2.1. Influence sur le dépôt sans polarisation du substrat

Nous avons comparé les vitesses de dépôt mesurées à 100 sccm de BCl_3 (présentées à la section 3.2.1.1) et les mêmes mesures réalisées à 50 sccm de BCl_3 en ellipsométrie cinétique.

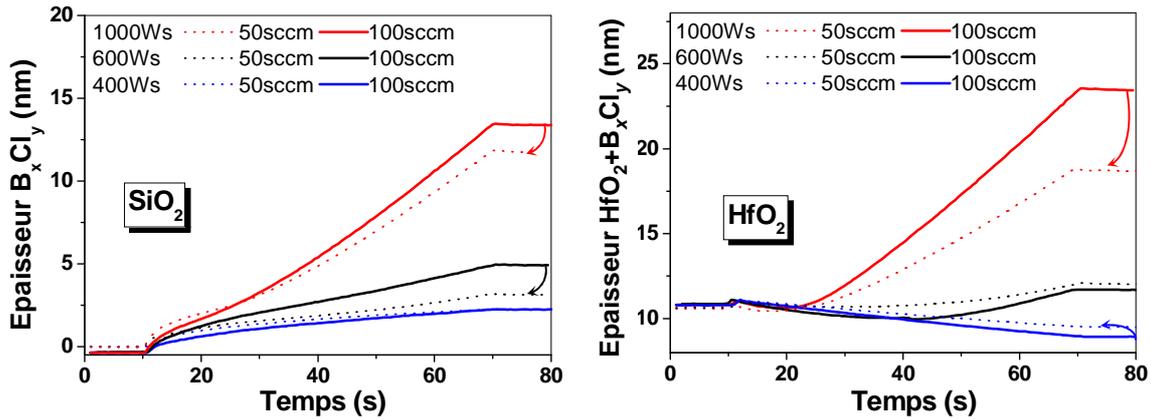


Figure III-23 : Epaisseurs de B_xCl_y déposées mesurées par ellipsométrie cinétique sur les substrats de SiO_2 et HfO_2 à 0 W de polarisation en fonction de la puissance source pour 100 et 50 sccm de BCl_3

Les résultats sur silicium, non présentés ici, présentent les mêmes caractéristiques que les résultats sur oxyde de silicium. Sur SiO_2 , nous constatons que les vitesses de dépôt à 50 sccm de gaz sont inférieures à celles obtenues à 100 sccm. Sur HfO_2 , nous pouvons faire la même constatation en ce qui concerne le régime stationnaire de dépôt. La Figure III-23 met aussi en évidence que sur HfO_2 , la vitesse de gravure du matériau pendant le régime transitoire et à 400 W source est également plus faible à 50 sccm qu'à 100 sccm. La Figure III-24 récapitule les vitesses de dépôt en régime stationnaire.

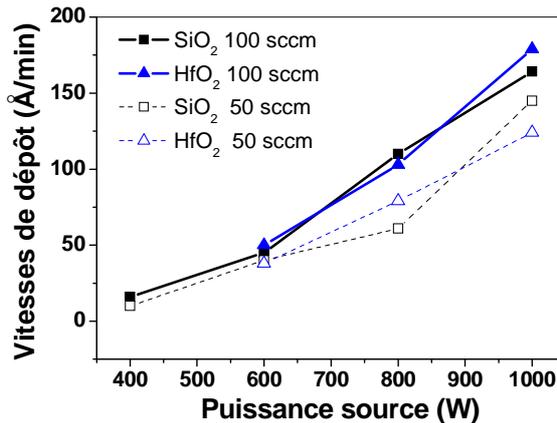


Figure III-24 : Vitesses de dépôt en régime stationnaire sans polarisation du substrat sur SiO_2 et HfO_2 en fonction de la puissance source à 50 et 100 sccm de BCl_3

Ces résultats tendent à montrer que le dépôt de B_xCl_y est favorisé par un débit de gaz élevé. Une étude du plasma par absorption optique a également montré que la densité de BCl dans le plasma est légèrement plus élevée à 100 sccm qu'à 50 sccm de BCl_3 .

3.2.2.2. Influence sur les vitesses de gravure

Les valeurs de vitesses de gravure obtenues pour 10 W de polarisation du substrat sont reportées sur la Figure III-25.

Gravure de HfO_2 intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

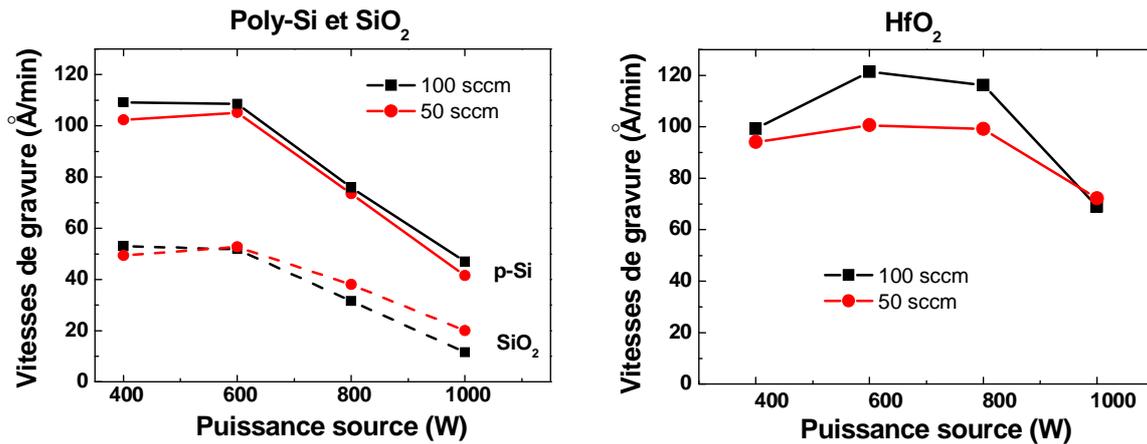


Figure III-25 : Vitesses de gravure de HfO_2 , SiO_2 et poly-silicium en fonction de la puissance source pour des débits de BCl_3 de 100 et 50 sccm avec 10 W de polarisation appliqués au substrat

Nous pouvons remarquer que sur Si et SiO_2 , la variation du débit de gaz a peu d'impact sur la vitesse de gravure. En revanche, l'impact du débit de gaz est beaucoup plus net sur HfO_2 , en particulier dans les cas où les vitesses de gravure sont élevées. Le fait que la vitesse de gravure augmente avec le flux de gaz peut indiquer que la vitesse de gravure est limitée par l'évacuation des produits de gravure. Il est cependant probable que le temps de résidence des espèces dans le réacteur ne soit pas la seule cause des variations de vitesses observées. En effet, le débit de gaz doit également jouer sur les densités d'espèces et l'énergie des ions. Nous avons en effet noté une légère diminution de la tension de polarisation du substrat quand le débit de gaz diminue (voir Figure III-26a). La décroissance de l'énergie des ions arrivant sur la surface tend également à diminuer les vitesses de gravure.

La différence de comportement entre les substrats de Si et SiO_2 et HfO_2 en fonction du débit de gaz nous montre que la sélectivité de gravure entre ces matériaux augmente avec le débit, puisque les vitesses de gravure du poly-Si et de SiO_2 ne varient que très peu alors que la vitesse de gravure de HfO_2 augmente avec le flux (au moins dans les conditions qui nous intéressent entre 600 et 800 W source). Les sélectivités de gravure calculées à partir des vitesses présentées précédemment sont présentées sur la Figure III-26b.

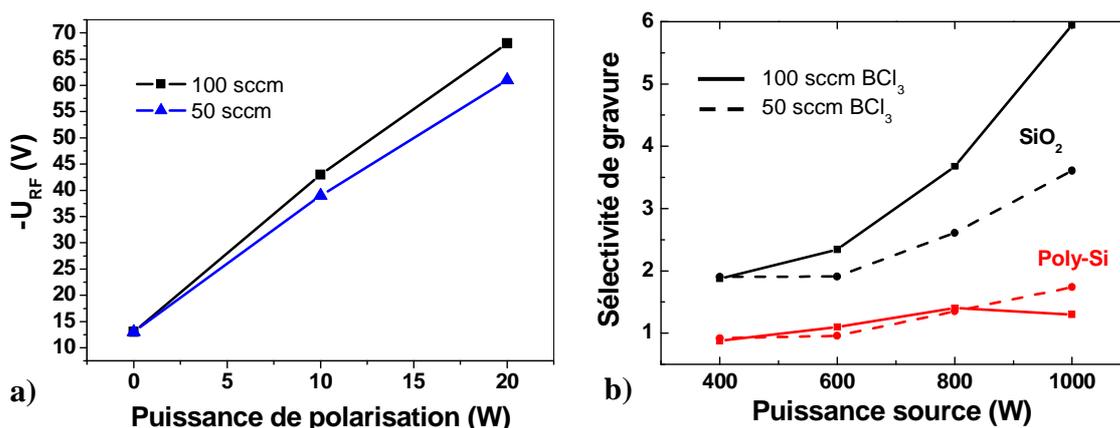


Figure III-26 : (a) Tension de polarisation du substrat en fonction du débit de gaz et (b) sélectivités de gravure de HfO_2 par rapport au poly-Si et à SiO_2 pour 50 et 100 sccm de BCl_3 en fonction de la puissance source à 10 W de polarisation

Les meilleures sélectivités de gravure sont bien obtenues pour le flux le plus élevé. Par la suite, nous travaillerons donc avec un flux de 100 sccm de BCl_3 , qui est le débit le plus important que nous puissions utiliser pour ce gaz sur notre réacteur DPS.

3.2.3. Mélanges de gaz

Après avoir étudié les plasmas de BCl_3 purs, nous avons poursuivi notre étude en faisant varier d'autres paramètres. Nous avons donc étudié les mélanges de BCl_3/Cl_2 et BCl_3/Ar en faisant varier la quantité de BCl_3 dans le mélange.

De nombreuses études de gravure en plasma (ICP ou ECR) de BCl_3 dilué sont rapportées dans la littérature. La gravure de HfO_2 (ou ZrO_2) dans un plasma à base de gaz fluoré (SF_6 ²⁷, C_4F_8 ²⁸ ou CF_4 ^{28,29}) a été explorée par différentes équipes, et la dilution du BCl_3 avec un gaz de ce type, bien qu'elle permette dans certaines conditions d'obtenir des sélectivités de gravure intéressantes de HfO_2 (ou ZrO_2) par rapport au silicium^{30,31}, n'a pas été retenue dans le cadre de ce travail de thèse. En effet, comme nous l'avons évoqué au Chapitre I, la présence de fluor dans le plasma induit la formation de résidus de type HfF_x solide sur la surface gravée, ainsi que sur les flancs de motifs^{29,32,33,34}.

Dans cette section, nous avons donc étudié les mélanges BCl_3/Cl_2 et BCl_3/Ar en cherchant à comprendre son impact sur le plasma afin d'améliorer la sélectivité du procédé de gravure. Nous nous sommes penchés plus particulièrement sur la dilution en Cl_2 et en Ar car ces dilutions n'introduisent pas de nouveaux éléments réactifs dans le plasma. En effet, le Cl_2 est présent dans le plasma de BCl_3 du fait de la dissociation de la molécule de gaz, et l'argon est un gaz monoatomique inerte et qui ne réagit donc pas directement avec le substrat ou les parois du réacteur.

3.2.3.1. Mélange BCl_3/Cl_2

La dilution BCl_3/Cl_2 a été étudiée dans le cadre de nos travaux car les résultats rapportés par différentes équipes mettent en évidence une variation importante et non linéaire des vitesses de gravure de HfO_2 (ou ZrO_2) en fonction du pourcentage de Cl_2 introduit dans le mélange gazeux^{14,35}. Nous avons donc exploré ce type de dilution pour déterminer si cette dilution peut apporter un gain en sélectivité à notre procédé.

Les vitesses de gravure de HfO_2 , SiO_2 et poly-silicium sont d'abord mesurées par ellipsométrie en mesurant l'épaisseur de la couche mince concernée avant et après exposition au plasma, toujours en suivant les traces de réflectométrie grâce au système Eye-D. Ces mesures, effectuées au centre de la plaque 200 mm à 10 W de polarisation du substrat et sans polarisation, sont présentées sur la Figure III-27.

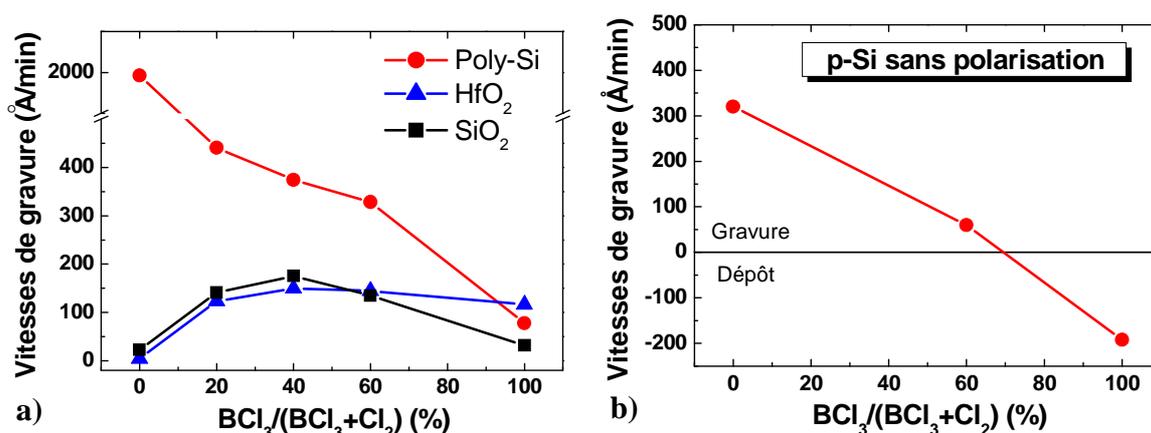


Figure III-27 : (a) Vitesses de gravure de HfO_2 , SiO_2 et poly-Si à 10 W de polarisation et (b) vitesses de dépôt et gravure du poly-Si sans polarisation en fonction du ratio de BCl_3

Sur la Figure III-27a, nous distinguons deux comportements différents entre le silicium et les substrats contenant de l'oxygène.

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

La vitesse de gravure du poly-silicium à 10 W de polarisation diminue de façon monotone avec l'augmentation de la concentration de BCl₃ dans le plasma. Nous observons également sur la Figure III-27b que si le substrat de silicium n'est pas polarisé, il est gravé spontanément par le plasma de Cl₂ pur, et la vitesse de gravure diminue quand le ratio de BCl₃ augmente, jusqu'à passer en régime de dépôt vers 70% de BCl₃. En effet, la quantité de radicaux Cl, très efficaces pour graver le silicium, tend à diminuer avec l'augmentation du rapport de BCl₃. Nous l'avons mis en évidence en mesurant l'intensité d'émission de la raie du Cl atomique à 754 nm en fonction du pourcentage de BCl₃ dans le plasma (intensité brute mesurée sur silicium sans polarisation du substrat). Le résultat obtenu est présenté à la Figure III-28a

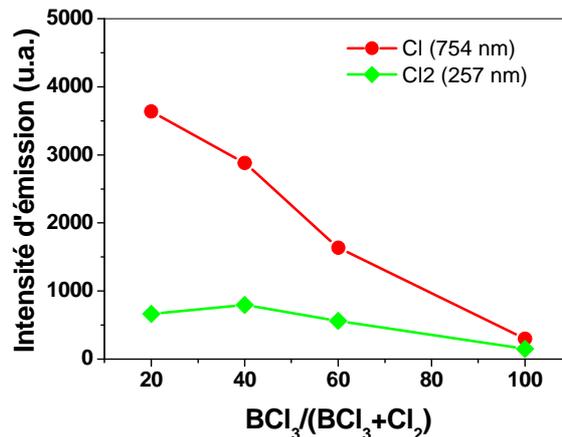


Figure III-28 : Intensités (brutes) des raies d'émission de Cl et Cl₂ en fonction du pourcentage de BCl₃ dans le plasma mesurées sur silicium sans polarisation du substrat

Remarque : Les intensités d'émission présentées ici ne sont pas normalisées par rapport à l'intensité d'une espèce de référence (typiquement l'émission de l'argon qu'on ajoute en faible quantité dans le plasma pour réaliser des mesures d'actinométrie). Cependant, la température électronique du plasma varie peu en fonction du ratio BCl₃/Cl₂ d'après les simulations de Kazumi³⁶. Les variations d'intensité d'émission observées, par ailleurs bien corrélées avec celles rapportées dans la littérature^{37,38,20}, peuvent donc être considérées comme une indication de la variation des densités des espèces concernées.

Cette diminution de la densité de Cl avec l'ajout de BCl₃ a également été mise en évidence par d'autres équipes par simulation (Choi *et al.*³⁷), ou des mesures d'actinométrie (Sha *et al.*²⁰) et de spectrométrie de masse (Kim *et al.*³⁸).

De plus l'introduction de BCl₃ dans le plasma de Cl₂ conduit à la formation d'espèces BSi non volatiles à la surface du matériau, ce qui induit la chute très rapide de la vitesse de gravure à 10 W de polarisation dès l'introduction d'une faible quantité de BCl₃ dans le plasma de Cl₂ (elle passe de 2000 à 450 Å/min de 0 à 20% de BCl₃).

En revanche, les vitesses de gravure de SiO₂ et HfO₂ présentent un comportement différent de Si en fonction de la quantité de BCl₃ introduite dans la phase gazeuse. Les vitesses de gravure maximales de SiO₂ et HfO₂ sont en effet obtenues pour 40% de BCl₃ dans le plasma (résultat comparable à ceux de la littérature^{2,14,20}). De plus l'augmentation du ratio de BCl₃ de 0 à 40% permet de passer d'une vitesse de gravure quasi-nulle pour un plasma de Cl₂ pur (pour une polarisation du substrat de 10 W), à une vitesse de gravure de 150 Å/min environ. Ce résultat confirme que le plasma à base de BCl₃ se montre très réactif vis-à-vis des substrats contenant de l'oxygène car le bore permet de casser les liaisons SiO et HfO et que, contrairement au cas du silicium, le Cl n'est pas l'espèce qui limite la vitesse de gravure de HfO₂.

Si nous augmentons la teneur en BCl_3 de 40% à 100%, la vitesse de gravure de HfO_2 reste stable, alors que celle de SiO_2 diminue. Nous pouvons donc supposer qu'avec l'augmentation des espèces BCl dans le plasma³⁸, un régime de compétition dépôt/gravure se met en place sur le SiO_2 en raison de la formation de BSi qui favorise l'accroche du B_xCl_y sur la surface. Cette couche réactive limitant la vitesse de gravure, cela explique la diminution de cette vitesse observée de 40 à 100% de BCl_3 . Ce n'est en revanche pas le cas sur HfO_2 : comme le bore participe directement à la gravure (formation de BOCl), la formation du B_xCl_y sur la surface est moins favorisée que sur les substrats contenant du silicium. Le SiO_2 présente donc un comportement intermédiaire entre le HfO_2 et le Si .

La littérature indique que l'ajout de BCl_3 dans un plasma de Cl_2 conduit à une légère diminution du flux d'ions^{20,38}, ce qui augmente l'énergie des ions bombardant le substrat. Cependant, notre étude est réalisée à faible polarisation du substrat et les réactions chimiques jouent un rôle prépondérant dans la gravure des substrats. C'est pourquoi malgré l'augmentation de l'énergie des ions, nous observons une forte diminution de la vitesse de gravure du silicium due à la formation de B_xCl_y favorisée par l'augmentation de la concentration de BCl_3 dans le plasma.

Les sélectivités de gravure en fonction du ratio de Cl_2 (voir Figure III-29) ont été calculées à partir des vitesses de gravure présentées précédemment. Elles mettent en évidence une augmentation de la sélectivité avec le ratio de BCl_3 dans le plasma. Les meilleurs résultats en vue de la mise au point d'un procédé de gravure de HfO_2 sont obtenus en plasma de BCl_3 pur. C'est pourquoi nous n'avons pas poursuivi l'étude du mélange BCl_3/Cl_2 .

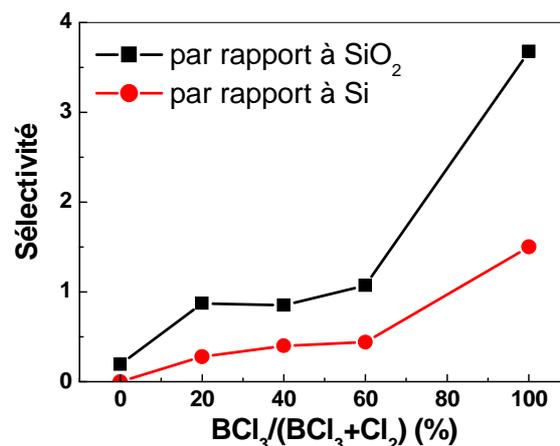


Figure III-29 : Sélectivités de gravure du HfO_2 par rapport à Si et SiO_2 en fonction du ratio de BCl_3 calculées à partir des vitesses de gravure présentées sur la Figure III-27

3.2.3.2. Mélange BCl_3/Ar

Des études rapportent des comportements de vitesses de gravure non linéaires en fonction du ratio du mélange BCl_3/Ar ^{39,40}, bien que l'ajout d'un gaz inerte ne puisse pas induire de réactions chimiques directes avec le matériau ou le gaz réactif. Nous avons donc étudié le mélange BCl_3/Ar afin de comprendre les mécanismes mis en jeu et de voir si des conditions de sélectivité intéressantes peuvent être trouvées.

Etude sans polarisation appliquée au substrat

Nous avons tout d'abord cherché à caractériser l'effet de l'ajout d'Ar dans le plasma de BCl_3 sans polarisation appliquée au substrat.

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

Les vitesses de dépôt de B_xCl_y sur les surfaces sans polarisation appliquée au substrat sont présentées sur la Figure III-30 en fonction du ratio d'argon pour un plasma BCl₃/Ar, le débit de gaz total étant maintenu constant à 100 sccm.

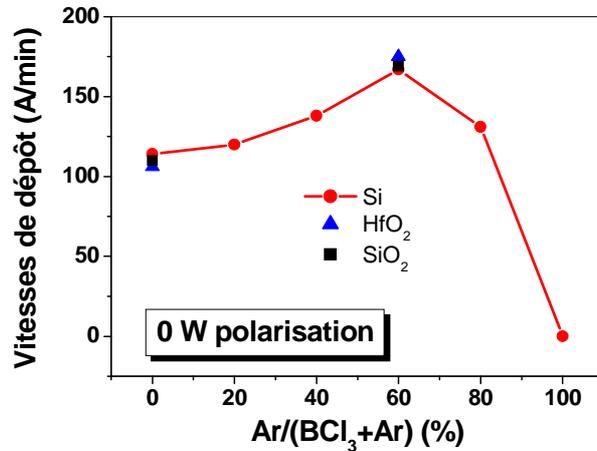


Figure III-30 : Vitesses de dépôt sur HfO₂, SiO₂ et Si sans polarisation du substrat en fonction du ratio d'argon dans le plasma

Nous constatons que l'ajout d'argon dans le plasma de BCl₃ tend à augmenter progressivement la vitesse de dépôt jusqu'à 60% d'argon. Nous passons ainsi d'une vitesse de dépôt de 110 Å/min en BCl₃ pur à 175 Å/min pour 60% d'Ar. Nous remarquons encore que les vitesses de dépôt sont indépendantes de la nature du substrat. Au-delà de 80% d'argon dans le plasma, la vitesse de dépôt chute rapidement.

Afin de mieux comprendre l'effet de l'ajout d'Ar dans la phase plasma, des études du plasma par sonde de flux ionique et spectrométrie de masse ont été réalisées. Nous constatons sur la Figure III-31a présentant le flux total d'ions en fonction de la quantité d'argon dans le plasma, que le flux augmente avec le ratio d'argon. Nous en déduisons que pour une même puissance de polarisation, l'énergie moyenne des ions arrivant sur le substrat diminue avec l'ajout d'argon. Ceci est confirmé par la mesure de la tension d'autopolarisation du substrat en fonction du ratio d'Ar. En effet, la Figure III-31b met bien en évidence une diminution de la tension de polarisation quand la quantité d'Ar augmente à puissance de polarisation constante.

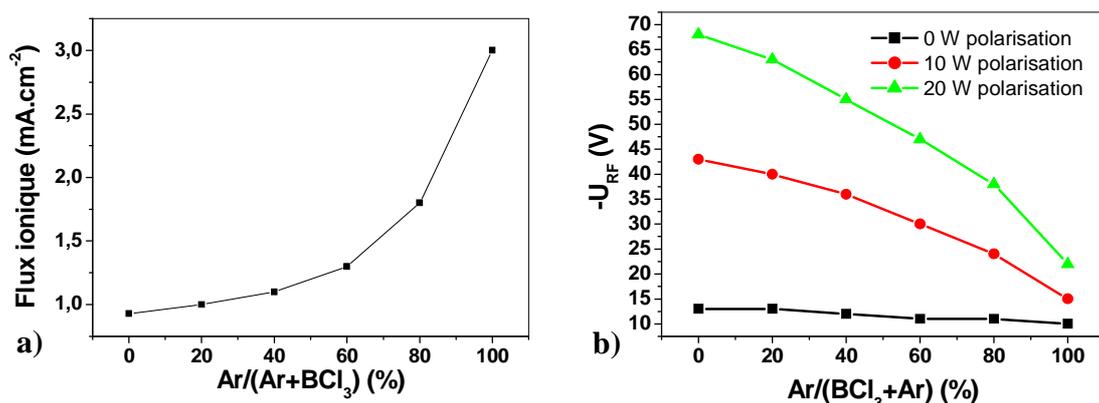


Figure III-31 : (a) Flux d'ions mesuré par sonde de flux ionique et (b) tension de polarisation du substrat en fonction du ratio d'argon dans le plasma

La composition en ions du plasma a été déterminée par spectrométrie de masse. Les ions présents nous donnent également une indication sur les neutres présents dans le plasma. Les quantités d'ions majoritaires (normalisées par rapport au flux total d'ions) sont présentées à la

Chapitre III : Mécanismes élémentaires en plasma de BCl_3

Figure III-32a. Les ions BCl_2^+ sont largement majoritaires dans le plasma pour toutes les conditions. Cependant, nous constatons une augmentation de la quantité de BCl_2^+ au détriment du B_2Cl_3^+ et du B_2OCl_3^+ quand le ratio d'Ar augmente. Pour une dilution à 80% d'Ar, une quantité non négligeable d'ions Al^+ , Cl^+ , BCl^+ et B^+ apparaît, alors que tous les ions lourds de type $\text{B}_x\text{O}_y\text{Cl}_z^+$ ne sont plus détectés.

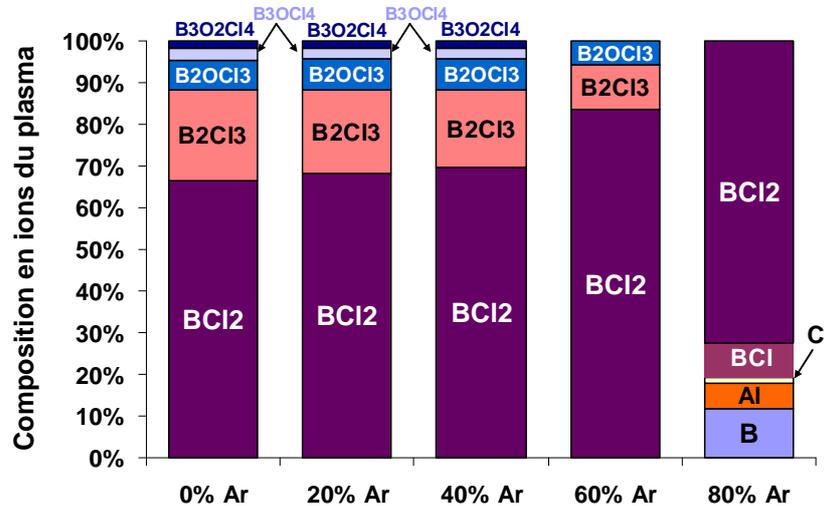


Figure III-32 : (a) Quantification des ions présents dans le plasma en fonction de la dilution en Ar

Les ions sont créés principalement par impact électronique, soit par simple ionisation, soit par ionisation dissociative. L'augmentation de la densité électronique conduit donc à une dissociation plus importante des neutres du plasma quand nous ajoutons de l'argon, ce qui est bien observé sur la Figure III-32.

Les ions Ar^+ sont détectés en faible quantité dans le plasma (<1% de la quantification totale) en raison de leur seuil d'ionisation par impact électronique nettement plus élevé (16 eV environ) que celui des autres espèces présentes (de 7 à 11 eV), ce qui fait que peu d'électrons du plasma sont assez énergétiques pour ioniser l'argon.

Nous pouvons également noter l'augmentation de la quantité d'ions Al^+ dans le plasma à 80% d'argon. Cet aluminium provient de la pulvérisation du dôme et des parois en Al_2O_3 par les ions du plasma.

Pour conclure sur les variations de la vitesse de dépôt en fonction du ratio d'argon dans le plasma (voir Figure III-30), nous pouvons estimer que l'augmentation de la vitesse jusqu'à 60% d'argon est due à l'augmentation du flux de neutres BCl (précurseur probable du dépôt) du fait de la dissociation plus importante du plasma. De plus la diminution de l'énergie moyenne des ions favorise également la formation du polymère de bore. De 60% à 100% d'argon, la quantité de BCl chute du fait de la diminution du ratio de BCl_3 introduit dans le plasma, même si ce BCl_3 est fortement (voir entièrement) dissocié. Nous observons donc une forte diminution de la vitesse de dépôt, pour arriver à une vitesse nulle en plasma d'argon pur.

Etude avec polarisation du substrat

Nous avons étudié l'évolution des vitesses de gravure en faisant varier le ratio d'Ar dans le plasma à 10 W de polarisation du substrat. La recette utilisée (dans le réacteur DPS 200 mm) est la suivante : 100 sccm gaz / 800 W source / 20 W polarisation / 5 mTorr

Les valeurs obtenues au centre des substrats et les sélectivités de gravure déduites de ces vitesses sont présentées à la Figure III-33.

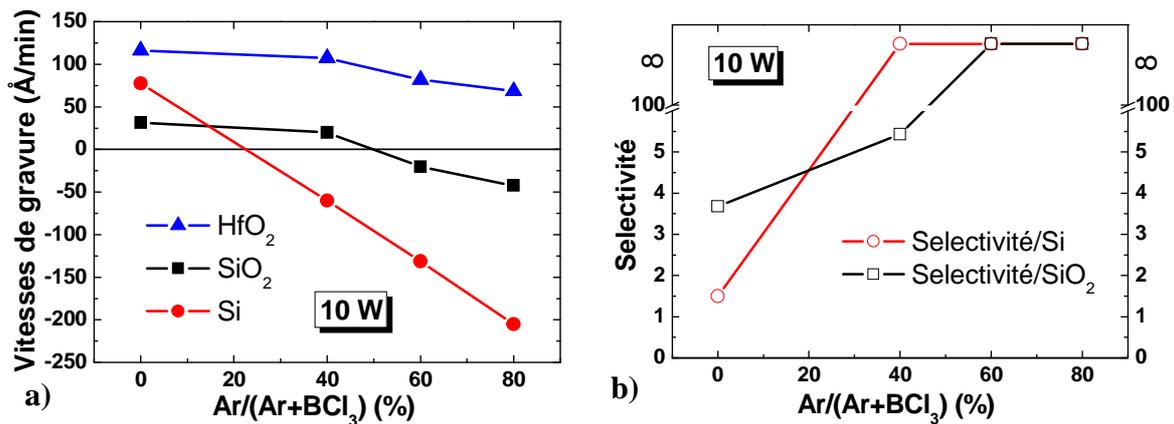


Figure III-33 : (a) Vitesses de gravure et dépôt sur HfO₂, SiO₂ et Si, et (b) sélectivités de gravure du HfO₂ par rapport à Si et SiO₂ en fonction de la dilution en Ar à 10 W de polarisation du substrat

Nous constatons que pour cette puissance de polarisation du substrat, l'ajout d'Ar diminue légèrement la vitesse de gravure de HfO₂. La vitesse d'attaque de SiO₂ étant déjà faible en BCl₃ pur (32 Å/min), l'ajout d'Ar conduit au passage en régime de dépôt dès 50% d'argon. L'effet de la dilution est en revanche beaucoup plus marqué dans le cas du silicium. En effet, la vitesse de gravure chute très brutalement avec l'ajout d'argon, et le passage en régime de dépôt est observé dès 20% d'argon dans la phase gazeuse. La vitesse de dépôt continue d'augmenter fortement avec le ratio d'argon, jusqu'à atteindre environ 200 Å/min pour un plasma à 20% de BCl₃ et 80% d'Ar à 10 W de polarisation du substrat. Pour une puissance de polarisation de 10W, nous obtenons donc une sélectivité de gravure infinie de HfO₂ par rapport à Si et SiO₂ pour une dilution du BCl₃ dans l'argon supérieure à 50%.

Nous avons également étudié les tendances bord-centre des vitesses de dépôt ou gravure par ellipsométrie. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-34 en fonction de la distance depuis le centre de la plaque (substrats de 200 mm).

Nous pouvons constater que dans le cas du HfO₂, la tendance bord/centre de la vitesse de gravure s'inverse quand on ajoute de l'argon dans le plasma, ce qui suggère le passage d'un régime de gravure pure en plasma 100% BCl₃ à un régime de dépôt/gravure à 40% d'argon. Sur les substrats contenant du silicium, les tendances bord/centre indiquent dans tous les cas la formation d'un dépôt plus important au centre qu'au bord. L'ajout d'argon entraînerait donc une diminution des vitesses de gravure en favorisant la formation d'une couche réactive B_xCl_y plus épaisse qu'en plasma de BCl₃ pur.

Ensuite, nous pouvons noter que l'ajout d'argon dans le plasma de BCl₃ tend à accentuer les disparités bord/centre, et cela sur tous les substrats étudiés. A titre d'exemple, en passant de 40% d'Ar à 80% d'Ar, l'écart des vitesses de gravure entre centre et bord passe d'un facteur 1,04 ($V_{\text{bord}}/V_{\text{centre}}$) à un facteur 1,3 sur substrat de HfO₂, et l'écart des vitesses de dépôt passe d'un facteur 3 à un facteur 4,2 sur silicium. Cet effet peut être attribué à l'augmentation de la quantité de dépôt formé sur la surface qui accompagne l'ajout d'argon dans le plasma.

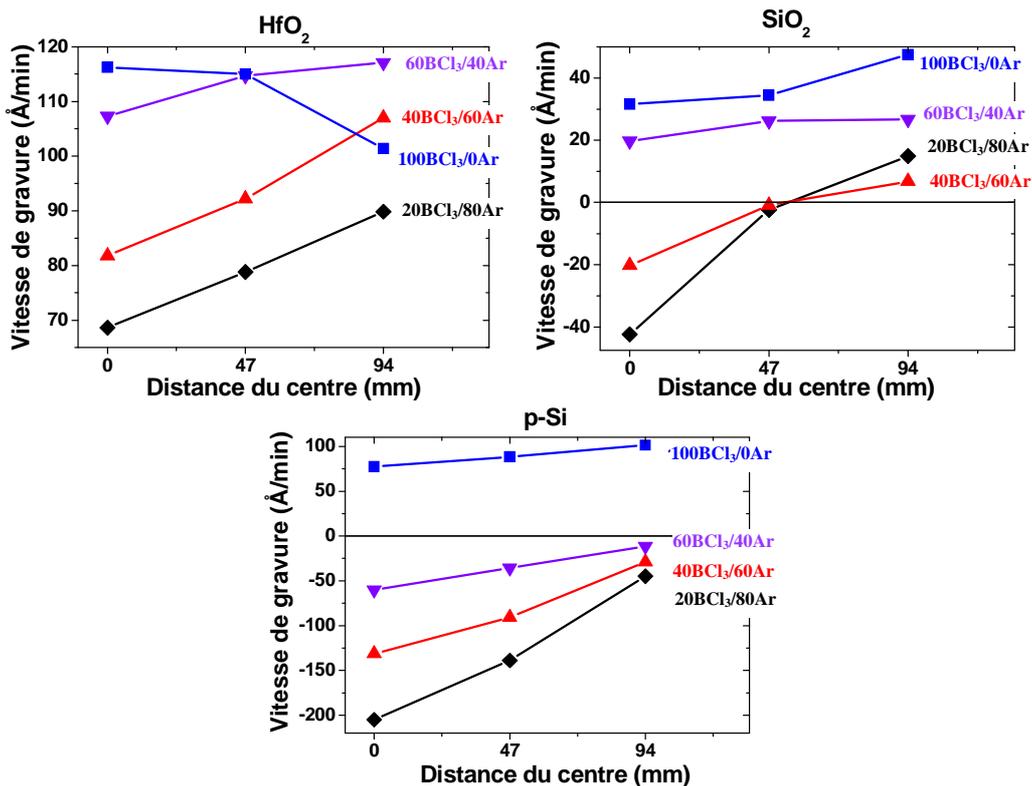


Figure III-34 : Tendances bord-centre des vitesses de dépôt et gravure en fonction de la dilution en argon à 10 W de polarisation du substrat sur HfO_2 , SiO_2 et Si

Afin de vérifier l'hypothèse de la formation plus importante de B_xCl_y sur le substrat quand le ratio d'Ar augmente, nous avons réalisé des mesures XPS sur les surfaces après exposition au plasma à 20 W de polarisation, afin de se placer en régime de gravure sur les trois substrats. Les acquisitions ont été réalisées pour une chimie en BCl_3 pur et un mélange 40 BCl_3 /60 Ar. Les quantifications obtenues sont présentées sur la Figure III-35, ainsi que les vitesses de gravure mesurées pour chaque condition.

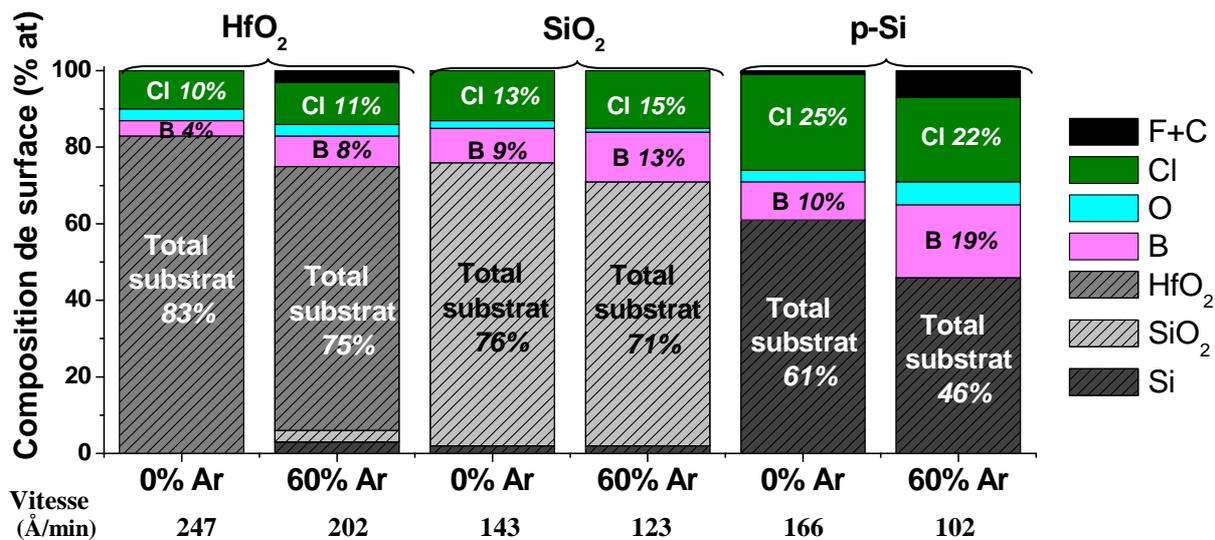


Figure III-35 : Composition des surfaces après exposition au plasma en conditions de gravure à 20 W de polarisation et vitesses de gravure : impact de l'argon

Gravure de HfO_2 intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

Les résultats des analyses XPS montrent bien que la couche réactive formée sur les surfaces est plus importante avec le plasma BCl_3/Ar qu'en BCl_3 pur. Ceci est bien consistant avec la diminution des vitesses de gravure observée quand nous ajoutons de l'Ar dans le plasma.

L'étude des spectres obtenus pour les régions du $\text{Cl } 2p$ et du $\text{B } 1s$, présentés à la Figure III-36, nous permet de mettre en évidence les différents environnements de liaison du bore.

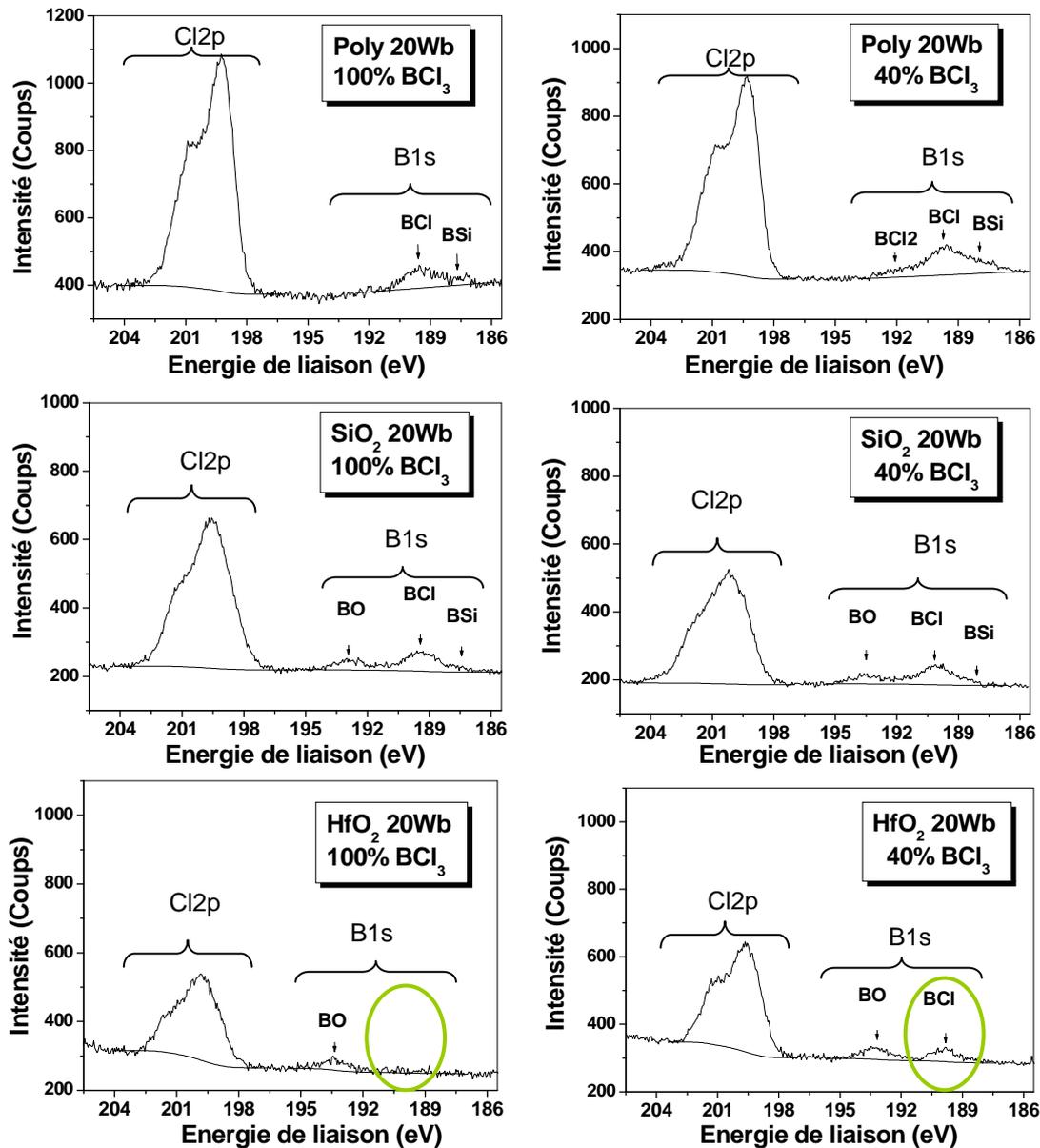


Figure III-36 : Spectres XPS des régions $\text{Cl } 2p$ et $\text{B } 1s$ acquis sur HfO_2 , SiO_2 et poly-silicium après 15 s d'exposition à 20 W de polarisation à un plasma de BCl_3 pur et $40\text{BCl}_3/60\text{Ar}$.

Sur les surfaces de Si et SiO_2 l'ajout d'argon ne modifie pas les spectres obtenus de façon significative. Nous retrouvons en effet les mêmes états de liaison du bore en quantité plus importante pour la condition BCl_3/Ar . En revanche, ces spectres mettent bien en évidence la formation de liaisons B-Cl sur la surface de HfO_2 pour la dilution BCl_3/Ar en régime de gravure (présence d'un pic $\text{B } 1s$ à 189,5 eV), alors qu'en plasma de BCl_3 pur, le seul bore détecté sur la surface à 20 W de polarisation est lié à l'oxygène du substrat (pic à 193 eV), ce qui indique un régime de gravure pur. Pour la dilution $40\text{BCl}_3/60\text{Ar}$, nous nous trouvons donc dans un régime de compétition dépôt-gravure sur les trois matériaux.

Nous ne pouvons pas attribuer ce passage d'un régime de gravure à un régime de compétition dépôt-gravure sur HfO_2 à la seule diminution de l'énergie des ions qu'entraîne l'ajout d'argon. En effet, pour une puissance de polarisation à 30 W sur HfO_2 (ce qui nous donne une tension de polarisation comparable à celle obtenue pour une polarisation de 20 W en BCl_3 pur), nous observons toujours le régime de dépôt-gravure. La formation de B_xCl_y sur la surface est en effet visible sur la Figure III-37 (pic B 1s à 189,5 eV), bien que la couche réactive soit moins épaisse qu'à 20 W de polarisation.

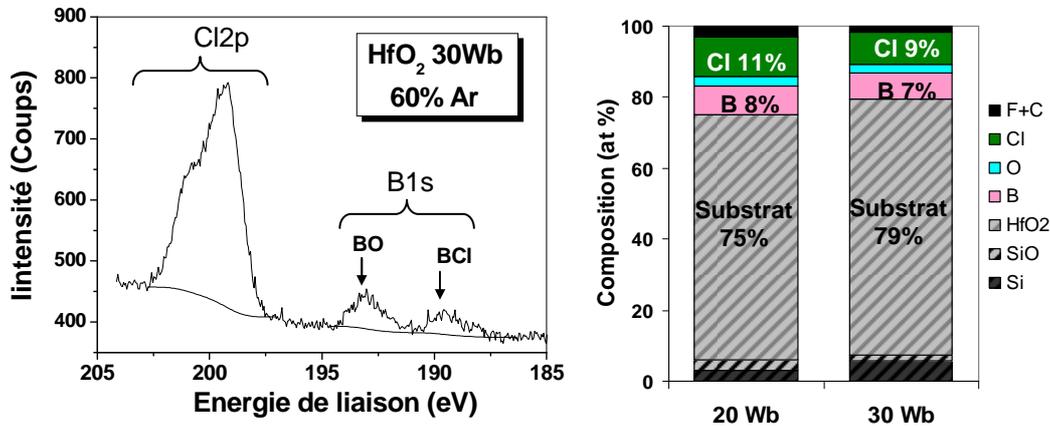


Figure III-37 : Spectre XPS de la région Cl 2p et B 1s sur HfO_2 après 15 s d'exposition à un plasma de BCl_3/Ar à 30 W de polarisation

De plus le décalage du seuil de gravure en énergie est fortement dépendant de la nature chimique du substrat, comme le montre la Figure III-38.

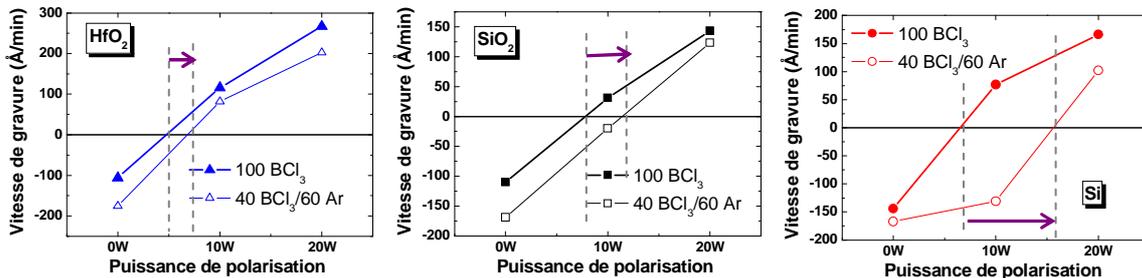


Figure III-38 : Vitesses de dépôt ou gravure du HfO_2 , SiO_2 et poly-Si en fonction de la puissance de polarisation du substrat en plasma de BCl_3 pur et BCl_3/Ar

L'ajout d'argon dans le plasma de BCl_3 permet d'augmenter le taux de dissociation du plasma et donc de favoriser la formation de B_xCl_y sur les surfaces. Il en ressort donc logiquement que c'est sur Si et SiO_2 (dont les vitesses de gravure dépendent fortement du dépôt formé en surface) que l'impact de l'addition d'Ar est le plus marqué.

3.3. Gravure sélective de HfO_2 par rapport au $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$

L'introduction du germanium dans les structures de type MOS est une piste pour l'amélioration des performances des dispositifs. Le remplacement du poly-silicium de grille par un alliage de type $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ a été envisagé afin de réduire les effets de pénétration du bore⁴¹ ou d'ajuster le travail de sortie du matériau pour des transistors CMOS à canal P⁴². Par ailleurs, il est envisageable de créer des transistors à canal SiGe afin d'améliorer la mobilité des porteurs dans le canal^{43,44}. Nous nous sommes donc intéressés aux possibilités de gravure sélective de HfO_2 par rapport à SiGe.

Les vitesses de dépôt et gravure en fonction de la polarisation du substrat ont dans un premier temps été étudiées. Les valeurs obtenues sont présentées à la Figure III-39.

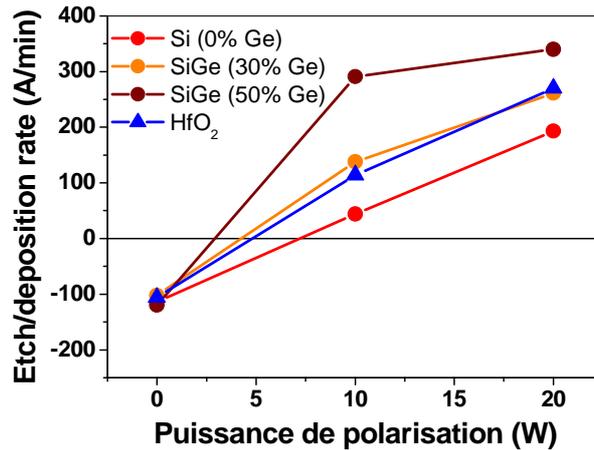


Figure III-39 : Vitesses de dépôt et gravure sur HfO₂, Si, SiGe (30%) et SiGe (50%) en fonction de la puissance de polarisation du substrat

Nous constatons que s'il existe une plage de puissances où la gravure de HfO₂ peut se faire sélectivement par rapport au silicium, cette fenêtre de procédé disparaît au-delà de 30% de germanium dans l'alliage SiGe. En effet, la valeur du seuil de gravure de SiGe diminue quand le ratio de germanium augmente dans l'alliage. Parallèlement, les vitesses de gravure augmentent avec la teneur en germanium pour une même condition de polarisation. Nous obtenons des vitesses de gravure identiques au HfO₂ à partir de 30 % de germanium, et des vitesses supérieures pour une teneur en germanium plus importante.

Concernant les grilles en SiGe, il semble que sans polarisation appliquée au substrat, ce qui correspond à peu près à la situation des flancs de la grille, nous observons toujours un dépôt de polymère. La grille en SiGe ne devrait donc pas être attaquée latéralement par le plasma. En revanche, dans le cas d'un transistor à canal SiGe, il semble impossible d'obtenir une sélectivité de gravure intéressante en jouant sur l'énergie des ions.

Des analyses XPS des substrats après gravure et dépôt ont été réalisées afin de comprendre cette différence de comportement entre silicium et germanium lors de l'exposition au plasma de BCl₃.

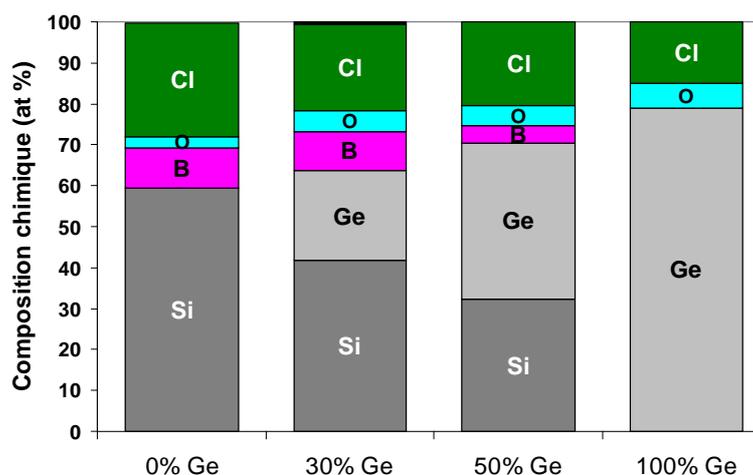


Figure III-40 : Composition de la surface après exposition au plasma de BCl₃ pur à 20 W de polarisation en fonction de la composition de l'alliage Si_xGe_{1-x}

Nous observons tout d'abord que la contribution totale de la couche réactive (composée de B et Cl) est d'autant plus faible que la teneur du substrat en Ge est élevée. Nous notons de plus que cette couche réactive devient également plus riche en chlore, et que sur germanium pur, il

Chapitre III : Mécanismes élémentaires en plasma de BCl_3

n'y a plus de bore détecté. Ce résultat va bien dans le sens des vitesses de gravure plus élevées quand la quantité de germanium augmente.

L'observation de la déconvolution du pic XPS B 1s nous permet de mieux comprendre les réactions du plasma avec les surfaces de SiGe.

Substrat		B 1s	
		B-Si	B-Cl
0% Ge	Position (eV)	187,7	189,7
	Quantif (%)	4	7
30% Ge	Position (eV)	188	189,8
	Quantif (%)	3	6
50% Ge	Position (eV)	187,9	189,5
	Quantif (%)	1	3
100% Ge	Position (eV)	-	-
	Quantif (%)	-	-

Figure III-41 : Déconvolution du pic XPS B 1s après 30 s de gravure en plasma de BCl_3 pur à 20 W de polarisation sur Si, SiGe 30%, SiGe 50% et Ge pur.

Nous observons seulement deux contributions pour le pic B 1s vers 189,6 et à 188 eV attribuées à des liaisons B-Cl et B-Si. Nous n'avons pas mis en évidence de pic pouvant être attribué à du B-Ge, puisque sur germanium pur, nous n'avons pas détecté de bore lié au substrat. Nous remarquons également que la contribution du B lié au Cl, qui caractérise la formation d'un dépôt (et donc le régime de compétition dépôt-gravure), diminue quand la teneur en Ge du substrat augmente. Ce résultat suggère que si la formation de B-Si favorise la formation du B_xCl_y sur la surface, le bore ne réagit pas de la même façon avec le germanium. C'est pourquoi le $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ est d'autant moins résistant à la gravure que la teneur en Ge est importante. Le germanium est en effet efficacement gravé par les radicaux de chlore du plasma, tout comme le silicium s'il n'est pas protégé par du B_xCl_y .

Une piste pour améliorer la sélectivité de gravure de HfO_2 par rapport aux matériaux contenant du germanium est de jouer sur le mélange de gaz introduit dans le réacteur pour favoriser la formation du BSi et du B_xCl_y sur le SiGe et ainsi limiter sa vitesse de gravure. Nous avons donc exposé un substrat de SiGe (30% de Ge) à un plasma de BCl_3/Ar à 10 W de polarisation afin de vérifier que l'ajout d'Ar dans le plasma permet de diminuer la vitesse de gravure du substrat de façon significative.

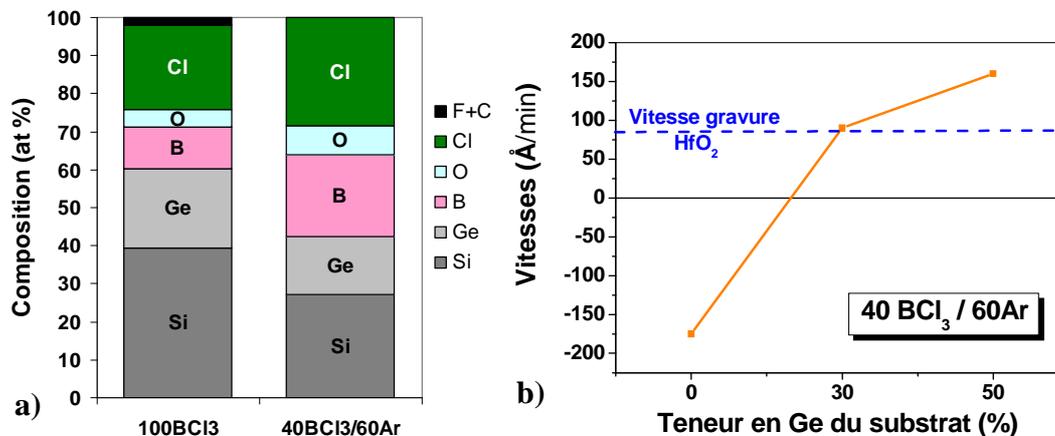


Figure III-42 : (a) Composition de surface de SiGe (30% Ge) après exposition au plasma de BCl_3 pur et BCl_3/Ar et (b) Comparaison des vitesses de gravure de HfO_2 et des alliages Si Ge en fonction de leur teneur en Ge pour un plasma 40 BCl_3 /60 Ar à 10 W de polarisation

Nous observons bien une formation plus importante de polymère de bore sur la surface de SiGe (ici 30% de Ge) associée à une diminution de la vitesse de gravure quand le ratio d'argon augmente (de 138 Å/min en plasma de BCl₃ pur à 90 Å/min à 60% d'argon). La présence de silicium dans le substrat permet toujours la formation de BSi, qui est facilitée par l'ajout d'argon dans le plasma, comme nous l'avons montré à la section précédente. Cependant, plus la teneur du substrat en silicium est faible, plus la quantité de B_xCl_y formé sur la surface du matériau est faible (pour un même ratio d'argon dans le plasma), ce qui rend difficile le gain de sélectivité de gravure. En effet, nous avons montré que l'ajout d'argon dans le plasma diminue également la vitesse de gravure de HfO₂. Nous constatons ici sur la Figure III-42b qu'avec un plasma à 60% d'argon, un gain de sélectivité par rapport au plasma de BCl₃ pur que pour les alliages présentant une teneur en germanium inférieure à 30%. Il est sûrement possible d'améliorer encore la sélectivité en augmentant le ratio d'argon, mais il paraît impossible d'obtenir une sélectivité de gravure infinie de HfO₂ par rapport à Ge (ou même par rapport aux alliages SiGe contenant plus de 30% de germanium) avec une chimie de plasma à base de BCl₃.

3.4. Conclusion du chapitre III

Au cours de ce chapitre nous avons mis en évidence les mécanismes conduisant à une bonne sélectivité de gravure de HfO₂ par rapport à Si et SiO₂ en plasmas de BCl₃. En effet, en fonction de l'énergie des ions bombardant la surface, il est possible d'obtenir un dépôt ou la gravure du matériau exposé au plasma. Les mécanismes mis en jeu sont différents suivant si les substrats contiennent du silicium ou non. Dans le cas du HfO₂, le bore est directement impliqué dans la gravure du matériau en se liant à l'oxygène du substrat pour former des produits de gravure de type BOCl qui vont désorber sous bombardement ionique. Alors que dans le cas de Si et SiO₂, le bore a tendance à se lier au silicium pour former un produit solide de type BSi qui sert de support pour l'accroche d'une couche de B_xCl_y qui va limiter la vitesse de gravure du substrat. Ceci se traduit par un seuil de gravure en énergie des ions plus bas pour HfO₂ que pour Si et SiO₂. En ajustant l'énergie des ions (en jouant sur la puissance de polarisation du substrat) il est donc possible d'obtenir une sélectivité de gravure infinie de HfO₂ par rapport à Si et SiO₂, c'est à dire que pour ces paramètres plasma, nous observons une gravure de HfO₂ et un dépôt sur les matériaux contenant du Si.

L'impact d'autres paramètres plasma a également été étudié. La puissance source permet de jouer sur la dissociation du plasma et le flux d'ions arrivant sur les surfaces. Pour une puissance de polarisation du substrat fixée, l'augmentation de la puissance source diminue l'énergie des ions bombardant la plaque, ce qui favorise des réactions de gravure chimiques au détriment de la pulvérisation. Il est donc recommandé de travailler à puissance source élevée afin d'obtenir une bonne sélectivité de gravure, tout en conservant une énergie d'ions suffisante pour assurer une vitesse de gravure significative du HfO₂.

L'étude du mélange BCl₃/Cl₂ nous a permis de mettre clairement en évidence le rôle prépondérant du bore dans la gravure des oxydes. Au contraire, sur le silicium, l'ajout de BCl₃ dans le plasma de Cl₂ diminue de façon notable la vitesse de gravure par la diminution de la densité de Cl atomique et la formation de BSi et B_xCl_y sur la surface (ce qui inhibe la gravure). En conséquence, l'ajout de Cl₂ diminue la sélectivité de gravure de HfO₂ par rapport à un plasma de BCl₃ pur.

L'ajout d'argon dans le plasma de BCl₃ permet d'augmenter à la fois la dissociation du plasma et le flux ionique sur les surfaces. Ceci a pour effet de diminuer les vitesses de gravure en favorisant la formation d'un dépôt sur les substrats. De plus la sélectivité de gravure est améliorée puisque l'énergie moyenne des ions bombardant le substrat diminue avec l'ajout d'argon, ce qui diminue la composante physique (non sélective) de la gravure. Nous avons

Chapitre III : Mécanismes élémentaires en plasma de BCl_3

ainsi pu obtenir la gravure sélective de HfO_2 par rapport à Si et SiO_2 pour un ratio d'argon supérieur à 50% à 10 W de polarisation.

Nous avons également étudié la gravure des substrats de SiGe en plasma de BCl_3 et mis en évidence qu'il n'y a pas formation de liaisons B-Ge qui favoriserait l'initiation d'un dépôt sur ces substrats. Il est donc d'autant plus difficile d'obtenir des sélectivités de gravure élevées de HfO_2 par rapport à ces substrats que la teneur en germanium du matériau est élevée. Pour les alliages présentant une faible concentration de Ge, il est toutefois possible d'améliorer la sélectivité de gravure en introduisant de l'argon dans le plasma de BCl_3 .

Enfin, nous pouvons noter que certains équipementiers (notamment Applied Materials) préconisent une température de substrat élevée pour améliorer la sélectivité de gravure et limiter la formation de résidus de HfO_2 après gravure. Cependant Wang *et al.*¹⁰ ont constaté une meilleure sélectivité de gravure à basse température (25 °C pour une étude réalisée de 25 à 235 °C). De plus, l'équipementier LAM met également en avant la possibilité de graver efficacement les matériaux high-*k* tels que le HfO_2 ou l' Al_2O_3 en restant dans la gamme de température 60-70 °C⁴⁵. Notre équipement ne nous permettant pas de faire varier la température du substrat, nous n'avons pas pu étudier ce point et toutes les gravures ont été réalisées avec un substrat maintenu à 50 °C.

3.5. Bibliographie du chapitre III

- 1 **Y. Ueda, K. Nakamura, D. Hamada, M. Yoshida, K. Eriguchi, and K. Ono**
“Selective etching of high-*k* dielectric HfO₂ films in BCl₃-containing plasmas without rf biasing”
Dry Process International Symposium, (2007)
- 2 **L. Sha and J.P. Chang**
“Plasma etching of high dielectric constant materials on silicon in halogen chemistries”
J. Vac. Sci. Technol. A (22) 88-95 (2004)
- 3 **E. Sungauer, E. Pargon, X. Mellhaoui, R. Ramos, G. Cunge, L. Vallier, and O. Joubert**
“Etching mechanisms of HfO₂, SiO₂, and poly-Si substrates in BCl₃ plasmas”
J. Vac. Sci. Technol. B (25) 1640-1646 (2007)
- 4 **S.J. Choi and R. Veerasingam**
“Simulations of BCl₃/Cl₂ plasma in an inductively coupled gaseous reference cell”
J. Vac. Sci. Technol. A (16) 1873-1879 (1998)
- 5 **H. Meeks, P. Ho, A. Ting and R. Buss**
“Simulations of BCl₃/Cl₂/Ar plasmas with comparisons to diagnostic data”
J. Vac. Sci. Technol. A (16) 2227-2239 (1998)
- 6 **K. Nakamura, T. Kitagawa, K. Osari, K. Takahashi and K. Ono**
“Plasma etching of high-*k* and metal gate materials”
Vacuum (80) 761-767 (2006)
- 7 **T. Kitagawa, K. Nakamura, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, M. Oosawa, S. Hasaka and M. Inoue**
“Etching of high-*k* dielectric HfO₂ films in BCl₃-containing plasmas enhanced with O₂ addition”
Jpn. J. Appl. Phys. (45) L297-L300 (2006)
- 8 **B. Pelissier, A. Beaurain, C. Dubarry, E. Nolot, and O. Joubert**
“Use of PARXPS for studying the oxidation kinetic of tantalum carbide (TaC) 200mm wafers”
ECASIA, Bruxelles (2007)
- 9 **B. Pelissier, A. Beaurain, R. Gassilloud, JP Barnes, F. Martin, and O. Joubert**
“Parallel angle resolved XPS investigations on 12 inch wafers for the study of W and WSi_x oxidation in air”
Accepté à Microelectronic Engineering (2008)
- 10 **C. Wang and V. M. Donnelly**
“Mechanisms and selectivity for etching of HfO₂ and Si in BCl₃ plasmas”
J. Vac. Sci. Technol. A (26) 597-604 (2008)
- 11 **S. Jayaraman, J.E. Gerbi, Y. Yang, D.Y. Kim, A. Chatterjee, P. Bellon, G.S. Girolami, J.P. Chevalier and R. Abelson**
“HfB₂ and Hf-B-N hard coatings by chemical vapor deposition”
Surface and coatings Technol. (200) 6629-6633 (2006)

- 12 **C.L. Perkins, R. Singh, M. Trenary, T. Tanaka and Yu. Paderno**
“Surface properties of Hafnium diboride (0001) as determined by X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy”
Surface Science (470) 215-225 (2001)
- 13 **I. Bello, W.H. Chang, and W.M. Lau**
“Mechanism of cleaning and etching Si surfaces with low energy chlorine ion bombardment”
J. Appl. Phys. (75) 3092-3097 (1994)
- 14 **L. Sha, R. Puthenkovilakam, Y-S. Lin and J.P. Chang**
“Ion-enhanced chemical etching of HfO_2 for integration in metal-oxide-semiconductor field effect transistors”
J. Vac. Sci. Technol. B (21) 2420-2427 (2003)
- 15 **C. Wang and V. M. Donnelly**
“Evaluation of effectiveness of H_2 plasmas in removing boron from Si after etching of HfO_2 films in BCl_3 plasmas”
J. Vac. Sci. Technol. B (23) 547-553 (2005)
- 16 **C. Wang and V. M. Donnelly**
“Effectiveness of dilute H_2 plasmas in removing boron from Si after etching of HfO_2 films in BCl_3 plasmas”
J. Vac. Sci. Technol. A (24) 41-44 (2006)
- 17 **K.H.A. Bogart and V.M. Donnelly**
“On the constant composition and thickness of the chlorinated silicon surface layer subjected to increasing etching product concentrations during chlorine plasma etching”
J. Appl. Phys. (86) 1822-1833 (1999)
- 18 **J.W. Coburn**
“Ion-assisted etching of Si with Cl_2 : the effect of flux ratio”
J. Vac. Sci. Technol. B (12) 1384-1389 (1994)
- 19 **G. S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, and M. Haverlag**
“Fluorocarbon high-density plasmas. I. Fluorocarbon film deposition and etching using CF_4 and CHF_3 ”
J. Vac. Sci. Technol. A (12) 323-332 (1994)
- 20 **L. Sha and J.P. Chang**
“Plasma etching selectivity of ZrO_2 to Si in BCl_3/Cl_2 plasmas”
J. Vac. Sci. Technol. A (21) 1915-1922 (2003)
- 21 **R. Ramos, G. Cunge, M. Touzeau, and N. Sadeghi**
“Absorption spectroscopy in BCl_3 inductively coupled plasmas: determination of density, rotational, translational and vibrational temperatures of BCl molecule “
J. Phys. D : Appl. Phys. (41) 115205 (2008)
- 22 **L.G. Christophorou and J.K. Olthoff**

“Electron interactions with BCl₃”

J. Phys. Chem. Ref. Data, (31) 971-988 (2002)

23 O. Warschkow, E.P.F. Lee, and T.G. Wright

“Boron dichloride and its cation: Geometries, vibrational frequencies, ionization energy and excitation energies”

J. Chem. Soc., (93) 53-61 (1997)

24 J.C. Creasey, P.A. Hatherly, I.R. Lambert, and R.P. Tuckett

“Vacuum UV fluorescence excitation spectroscopy of BCl₃ in the range 35-140 nm”

Molecular Physics, (79) 413-424 (1993)

25 H. Kazumi, R. Hamasaki, and K. Tago

“Radical and ion compositions of BCl₃/Cl₂ plasma and their relation to aluminium etch characteristics”

Jpn. J. Appl. Phys. (36) 4829-4837 (1997)

26 S.J. Choi and R. Veerasingam

“Simulations of BCl₃/Cl₂ plasma in an inductively coupled gaseous reference cell”

J. Vac. Sci. Technol. A (16) 1873-1879 (1998)

27 S. Norasetthekul, P.Y. Park, K.H. Baik, K.P. Lee, J.H. Shin, B.S. Jeong, V. Shishodia, D.P. Norton, and S.J. Pearton

“Etch characteristics of HfO₂ films on Si substrates”

Appl. Surf. Sci. (187) 75-81 (2002)

28 K. Takahashi, K. Ono, and Y. Setsuhara

“Etching characteristics of high-k HfO₂ thin films in inductively coupled fluorocarbon plasmas”

J. Vac. Sci. Technol. A (23) 1691-1697 (2005)

29 J. Chen, W. J. Yoo, Z.YL Tan, Y. Wang D. S.H. Chan

“Investigation of etching properties of HfO based high-k dielectrics using inductively coupled plasma”

J. Vac. Sci. Technol. A (22) 1552-1558 (2004)

30 S.D. Park, J.H. Lim, C.K. Ho, H.C. Lee, and G.Y. Yeom

“Selective plasma etching of ZrO_x to Si using inductively coupled BCl₃/C₄F₈ plasmas”

Appl. Phys. Lett. (88) 094107 (2006)

31 J.H. Ko, D.Y. Kim, M.S. Park, N-E. Lee, S.S. Lee, Jinho Ahn, Hyungsoo Mok

“Effects of additive C₄F₈ during inductively coupled BCl₃/C₄F₈/Ar plasma etching of TaN and HfO₂ for gate stack patterning”

32 M. Hélot, T. Chevolleau, L. Vallier, O. Joubert, E. Blanquet, A. Pisch, P. Mangliagalli, and T. Lill

“Plasma etching of HfO₂ at elevated temperatures in chlorine-based chemistry”

J. Vac. Sci. Technol. A (24) 30-40 (2006)

33 J.A. Britten, H.T. Nguyen, S.F. Falabella, B.W. Shore, M.D. Perry, and D.H. Raguin

“Etch-stop characteristics of Sc_2O_3 and HfO_2 films for multilayer dielectric grating applications”

J. Vac. Sci. Technol. A (14) 2973-2975 (1996)

34 **X. Wang, Y. Liu, X. Xu, S. Fu, and Z. Cui**

“Reactive ion beam etching of HfO_2 films and removal of sidewall redeposition”

J. Vac. Sci. Technol. A (24) 1067-1072 (2006)

35 **S.D. Park, J.H. Lim and G.Y. Yeom**

“Effect of additive gases on the selective etching of ZrO_x films using inductively coupled BCl_3 -based plasmas”

Thin Solid Films (515) 5045-5048 (2007)

36 **H. Kazumi, R. Hamasaki, and K. Tago**

“Radical and ion compositions of BCl_3/Cl_2 plasma and their relation to aluminum etch characteristics”

Jpn. J. Appl. Phys. (36) 4829-4837 (1997)

37 **S.J. Choi and R. Veerasingam**

“Simulation of BCl_3/Cl_2 plasma in an inductively coupled gaseous reference cell”

J. Vac. Sci. Technol. A (16) 1873-1879 (1998)

38 **H.S. Kim, G.Y. Yeom, J.W. Lee, and T.I. Kim**

“Characteristics of inductively coupled Cl_2/BCl_3 plasmas during GaN etching”

J. Vac. Sci. Technol. A (17) 2214-2219 (1999)

39 **G. R. Scheller, R.A. Gottoscho, T. Intrator, and D.B. Graves**

“Nonlinear excitation and dissociation kinetics in discharges through mixtures of rare and attaching gases”

J. Appl. Phys. (64) 4384-4397 (1988)

40 **M. Kim, N-K. Min, S.J. Yun, H.W. Lee, A.Efremov, and K-H. Kwon**

“On the etching mechanism of ZrO_2 thin films in inductively coupled BCl_3/Ar plasma”

Microelec. Ing. (85) 348-354 (2008)

41 **W-C. Lee, T.J. King, and C. Hu**

“Observation of reduced boron penetration and gate depletion for poly- $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ gated PMOS devices”

IEEE Electron Device Lett. (20) 9-11 (1999)

42 **T-J. King and J.R. Pfister**

“A variable-work-function polycrystalline- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ gate material for submicrometer CMOS technologies”

IEEE Electron Device Lett. (12) 533-535 (1991)

43 **T.E. Whall and E.H.C. Parker**

“SiGe-heterostructures for CMOS technology”

Thin Solid Films, (367) 250-259 (2000)

44 **D.J. Paul**

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

“Silicon-Germanium Strained Layer Materials in Microelectronics”
Adv. Mater. (11) 191-204 (1999)

45 **D. Humbird, S.J. Liu, S. Gangadharan, and A.G. Thorsness**
“Floating gate etch process with high-k dielectric in standard etch equipment”
Dry Process International Symposium, (2007)

Chapitre IV

Impact de la nature des parois du réacteur

4. Impact de la nature des parois du réacteur

4.1. Analyse et conditionnement des parois	118
4.1.1. Technique d'analyse XPS des parois	118
4.1.2. Les types de parois étudiés.....	120
4.2. Impact des parois sur le régime de dépôt	122
4.2.1. Etude du dépôt formé sur les substrats.....	122
4.2.1.1. Régime stationnaire	122
4.2.1.2. Régime transitoire.....	123
4.2.1.3. Analyses XPS des substrats	124
4.2.2. Impact du conditionnement des parois sur les procédés plasma.....	126
4.2.2.1. Impact électrique sur le plasma	126
4.2.2.2. Impact chimique sur le plasma	127
Nature des dépôts formés sur les parois	127
Mise en évidence de l'impact du dôme	130
Etude du plasma par spectroscopie d'émission optique	131
Etude du plasma par spectrométrie de masse.....	135
4.2.2.3. Impact sur les procédés (en régime de dépôt)	137
4.3. Conditions de gravure.....	138
4.3.1. Vitesses de gravure.....	138
4.3.2. Analyses XPS des substrats.....	139
4.3.3. Impact de la puissance de polarisation.....	141
4.4. Conclusion sur l'impact des parois.....	144
4.5. Bibliographie du Chapitre IV	145

Chapitre IV : Impact de la nature des parois du réacteur

Si pour les anciennes générations de transistors présentant des grilles de dimensions micrométriques, un écart nanométrique par rapport à la dimension visée n'avait aucune conséquence, il devient inacceptable pour les futures générations CMOS visant des dimensions déca-nanométriques. Ainsi il devient primordial d'identifier et d'étudier les facteurs influant sur un procédé de gravure et sa reproductibilité.

Un de ces facteurs est la nature des parois du réacteur. En effet dans le cas de nos plasmas à basse pression, il est généralement admis que les réactions chimiques en volume présentent une fréquence faible et la majorité des réactions entre les espèces du plasma (hors interactions électrons/ions et électrons/radicaux) ont lieu sur les surfaces. Comme la surface des parois (dôme compris) est très importante par rapport à la surface du substrat, la composition chimique du plasma va être fortement influencée par la nature des parois. Les interactions entre le plasma et les surfaces avec lesquelles il est en contact peuvent se résumer à trois types de réactions : les recombinaisons, le « collage » d'espèces réactives, et la gravure des parois.

En effet, Xu *et al.*¹ ont démontré dès 2001 que les coefficients de recombinaison des espèces radicalaires sur les parois dépendent de la nature de celles-ci. Ainsi, dans le cas de la gravure du BARC (*bottom anti reflective coating*) organique en plasma d'O₂, il est mis en évidence que les radicaux d'oxygène se recombinent plus facilement pour former de l'O₂ sur des parois en alumine ou aluminium anodisé que sur des parois conditionnées en SiO_x. Le conditionnement des parois en SiO_x a donc pour conséquence une augmentation de la densité d'O radicalaire dans le plasma, ce qui se traduit par une hausse de la vitesse de gravure du BARC par rapport aux parois d'alumine.

Ullal *et al.*² montrent pour leur part que le procédé plasma lui-même peut conduire à la modification de la nature des parois du fait du collage de certaines espèces sur les parois. En effet, dans le cas d'un plasma de Cl₂ réalisé dans un réacteur à parois d'Al₂O₃ et toit de quartz, les parois initialement propres sont progressivement recouvertes d'une couche de SiO_x provenant de la pulvérisation du toit par les ions du plasma. Or le taux de recombinaison Cl+Cl→Cl₂ est beaucoup plus faible sur une surface de SiO_x que sur l'alumine. Ceci a pour conséquence une forte augmentation de la densité de Cl atomique en fonction du temps d'exposition du réacteur au plasma.

Une étude de Cunge *et al.*⁶ montre par ailleurs que dans le cas de la gravure du silicium en plasma de Cl₂, la densité de radicaux de Cl n'est pas seulement contrôlée par les coefficients de recombinaison sur les surfaces, mais également par la gravure du dépôt de SiCl_x formé sur les parois du réacteur, ce qui conduit à une consommation du Cl atomique et à son recyclage sous forme de SiCl₄ dans la phase gazeuse.

La Figure IV-1 illustre les différents types de réactions sur les surfaces qui impactent la composition chimique du plasma dans le cas de la gravure du silicium en plasma de Cl₂.

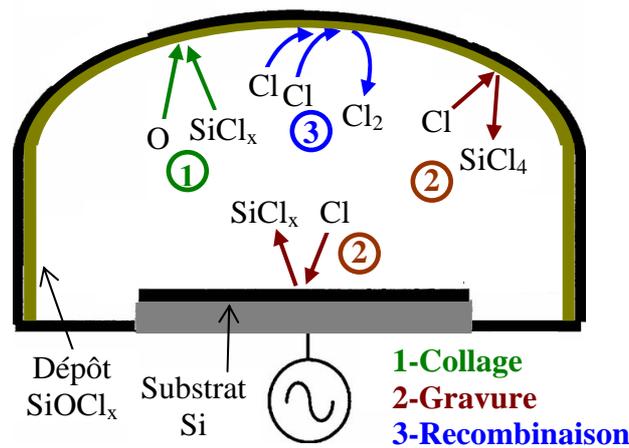


Figure IV-1 : Mécanismes de gravure, collage et recombinaison sur les surfaces contrôlant la composition chimique du plasma dans le cas de la gravure du silicium en plasma de Cl_2

D'autres études ont également mis en évidence l'impact, parfois considérable, de la nature des parois sur différentes chimies de procédés plasma^{2,3,4,5,6}, ainsi que la possibilité de maintenir des conditions de gravures reproductibles en nettoyant les parois du réacteur entre chaque plaque gravée^{2,7,8,9}.

Outre le nettoyage du réacteur par un procédé plasma adapté réalisé après le procédé de gravure (typiquement en SF_6/O_2 pour retirer un dépôt de type SiOCl_x), le conditionnement préalable des parois est un moyen très efficace pour obtenir des conditions de gravure reproductibles et améliorer les profils de gravure des grilles, notamment dans le cas d'empilements complexes^{7,10,11}.

La stratégie privilégiée actuellement par les industriels de la microélectronique pour limiter les dérives de procédés dues aux modifications des parois pendant la gravure de grille est un nettoyage des parois suivi d'un conditionnement en SiOCl_x entre chaque plaque gravée. Cette stratégie est efficace dans le cas de la gravure d'un empilement de grille classique polysilicium sur SiO_2 , mais avec l'introduction de nouveaux matériaux dans l'empilement de grille, de nouvelles stratégies pourraient se révéler plus adaptées. En particulier, le conditionnement du réacteur par une couche carbonée semble être une stratégie prometteuse^{10,11}.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'impact de trois types de parois sur le procédé de gravure en plasma de BCl_3 et tenté de comprendre les interactions existant entre les parois et le plasma.

4.1. Analyse et conditionnement des parois

4.1.1. Technique d'analyse XPS des parois

Ces mesures ont été réalisées grâce à la technique de l'échantillon flottant d'alumine, mise au point au LTM et décrite pour la première fois en 2004 par Joubert *et al.*⁴, qui permet d'étudier la composition chimique des parois d'une chambre de gravure. Cette technique, illustrée à la Figure IV-2, consiste à simuler les parois du réacteur par un échantillon de même nature chimique. Pour isoler électriquement l'échantillon du substrat, il est surélevé de 3 mm par rapport à la plaque par des rouleaux de Kapton⁴. Ainsi, l'échantillon reste au potentiel flottant même si une polarisation est appliquée à la plaque. Le dépôt formé sur la surface de l'échantillon flottant est donc représentatif de celui formé à l'intérieur du réacteur. Cette

Chapitre IV : Impact de la nature des parois du réacteur

couche peut ensuite être facilement analysée, notamment par XPS. Nous pouvons remarquer qu'à la différence des parois dont la température est régulée, l'échantillon flottant est isolé thermiquement. Cependant, pour des durées de procédé inférieures à 60 s, nous considérons que l'élévation de température reste acceptable et il a été montré que les résultats ne sont pas perturbés de façon significative.

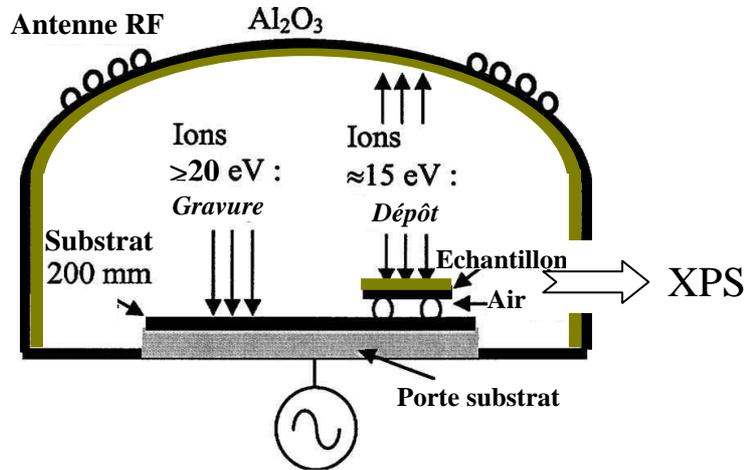


Figure IV-2 : Schéma du dispositif expérimental permettant l'analyse des dépôts formés sur les parois par la technique de l'échantillon flottant

Cette technique a été validée dans le cas de l'étude de la gravure de grille silicium en plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ ⁴. Elle a aussi été utilisée avec succès lors de plusieurs études pour analyser les dépôts formés sur les parois pendant la gravure de différents matériaux^{7,8,9,10,14,12}.

Pour notre étude, les échantillons flottants sont constitués de couches d'Al₂O₃ de 30 nm d'épaisseur déposées sur substrat de silicium. Dans le cas des parois propres, le plasma de SF_6/O_2 permet de fluorer une faible épaisseur d'alumine en surface (de l'ordre d'un ou deux nanomètres). Pour les dépôts de SiOCl_x et carbone, des mesures ellipsométriques sur échantillon flottant montrent qu'environ 22 nm de SiOCl_x sont déposés en 60 s de plasma de conditionnement. Le dépôt carboné présente quant à lui une épaisseur de 50 nm pour 300 s de conditionnement.

Il faut noter que comme l'échantillon flottant n'est pas en contact électrique avec la plaque le supportant, les charges de surface générées par l'analyse XPS ne peuvent pas s'évacuer facilement. En effet, la technique d'analyse XPS repose sur la mesure de l'énergie cinétique d'électrons de cœur arrachés aux atomes de surface du matériau étudié. Ceci entraîne l'apparition de charges positives en surface qui s'écoulent normalement via le porte substrat quand il y a un bon contact électrique entre celui-ci et la plaque analysée. Dans le cas de l'échantillon flottant, ces charges ont tendance à s'accumuler, ce qui génère un décalage des pics XPS détectés. Avec la source monochromatique, cet effet de charge fluctue fortement dans le temps, ce qui rend inexploitable les acquisitions XPS réalisées de cette façon. L'utilisation de la source « twin » produit en revanche plus d'électrons secondaires dans la chambre d'analyse qui sont susceptibles de venir neutraliser les charges positives à la surface de l'échantillon. Un équilibre s'établit ainsi et les pics détectés présentent un décalage d'environ 6 eV par rapport à un échantillon en contact électrique avec le porte-substrat, mais ce décalage ne varie pas dans le temps, ce qui permet d'obtenir des spectres exploitables.

Cependant, la source « twin » (anode en Al ou Mg) présente le désavantage de ne pas être filtrée en énergie par un monochromateur. Or la désexcitation des atomes de la cible après impact électronique se traduit par l'émission de photons X à plusieurs énergies suivant les transitions impliquées. La raie d'émission $\text{K}\alpha_{12}$ est la plus intense mais l'intensité des raies

Gravure du HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

d'émission $K\alpha_3$ et $K\alpha_4$ ne sont pas négligeables. Le Tableau IV-1 résume les intensités relatives et les positions en énergie des pics XPS détectés pour un échantillon excité par une source de rayons X non monochromatique (anode en aluminium ou en magnésium).

Anode	Raie d'excitation	α_{12}	α_3	α_4
Mg	Position en énergie (eV)	0	-8,7	-10,3
	Intensité relative	100	8	4
Al	Position en énergie (eV)	0	-9,5	-11,5
	Intensité relative	100	6	3

Tableau IV-1 : Raies satellites accompagnant les raies d'excitation Mg et Al $K\alpha_{12}$ sans monochromateur¹³

Le plus souvent, les pics satellites induits par la non monochromaticité de la source ne gênent pas l'interprétation des spectres obtenus puisqu'ils sont décalés d'environ 9 et 10,5 eV par rapport au pic principal. Cependant, nous nous intéressons dans cette étude au bore et au chlore. Le seul pic XPS émis par le bore (B 1s) se situe entre 188 à 194 eV en fonction de son environnement chimique. Hors le pic Cl 2p se situe vers 200 eV et les pics satellites du Cl 2p se trouvent donc précisément sur la région du B 1s. Comme le Cl 2p présente un facteur de Scofield beaucoup plus important que celui du B 1s, l'intensité du pic satellite du Cl 2p est du même ordre de grandeur que le pic principal B 1s que nous cherchons à quantifier (voir Figure IV-3). Il est donc nécessaire de soustraire mathématiquement la contribution des pics satellites, connaissant la position et l'intensité du pic principal et les caractéristiques de la source (voir Figure IV-3).

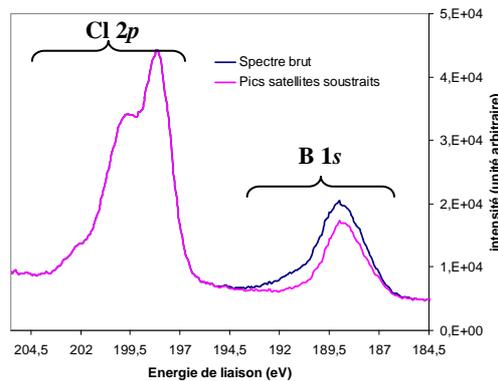


Figure IV-3 : Illustration du problème posé par les pics satellites des sources non monochromatiques pour notre étude : cas de la source Twin MgKa sur la région Cl 2p et B 1s

4.1.2. Les types de parois étudiés

Pour cette étude, nous avons utilisé trois types de parois : parois propres, conditionnées en SiOCl_x et conditionnées en carbone.

- Les parois propres correspondent à des parois en AlF_x. En effet, afin d'éviter les dérives de procédés dues à l'accumulation de produits de gravure sur les parois, le réacteur est nettoyé après chaque gravure à l'aide d'un plasma de SF₆/O₂. Ces nettoyages successifs ont pour conséquence la formation d'une couche d'AlF_x à la surface des parois en Al₂O₃ ainsi que sur une partie du dôme de diélectrique (en Al₂O₃ également dans notre réacteur)¹⁴. L'épaisseur de la couche fluorée n'est donc pas contrôlée et augmente avec le nombre de nettoyages du réacteur.

- Le conditionnement des parois avec un dépôt de type SiOCl_x est réalisé en gravant une plaque de silicium en plasma de Cl₂/O₂ avec un fort bombardement ionique du substrat. Les produits de gravure de type SiCl_x vont se fixer sur les parois où ils sont oxydés pour former la

Chapitre IV : Impact de la nature des parois du réacteur

couche de conditionnement. Il est également possible de former réaliser ce conditionnement directement avec un plasma de SiCl_4/O_2 (le silicium n'est alors plus fourni par la gravure d'un substrat).

- Le conditionnement des parois avec une couche carbonée est réalisé grâce à un plasma de $\text{HBr}/\text{CH}_2\text{F}_2$ sans polarisation du substrat de silicium (dans ce cas, la couche carbonée se dépose également sur le substrat utilisé pour le conditionnement). La couche déposée est fortement carbonée (environ 80% de carbone) et contient également un peu de brome et de fluor. La recette de conditionnement est optimisée afin de limiter la quantité de fluor dans la couche, car le conditionnement est d'autant plus résistant aux plasmas de gravure auxquels il est exposé que la quantité de fluor contenue dans le conditionnement est faible.

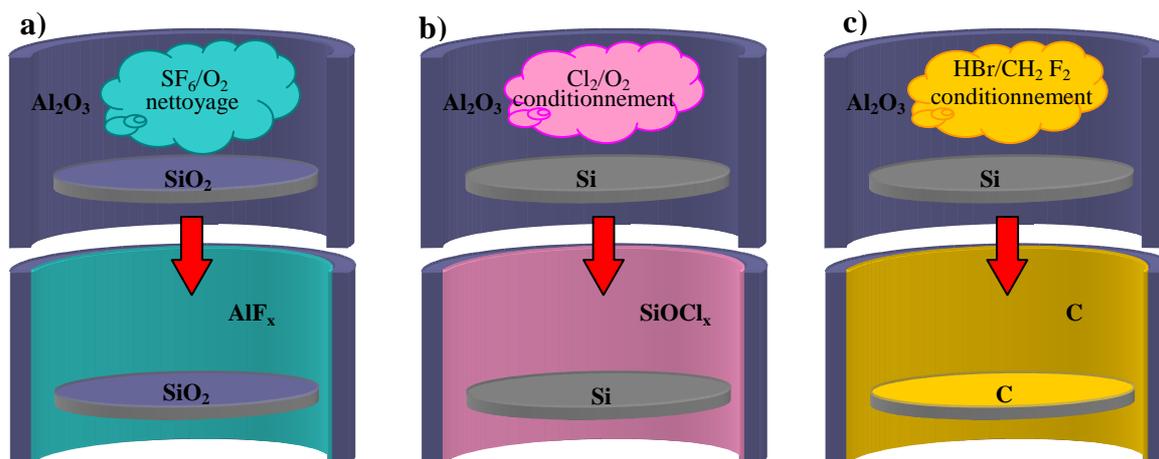


Figure IV-4 : Schéma récapitulant les techniques de conditionnement pour les parois (a) propres, (b) SiOCl_x , et (c) carbone

La nature chimique des parois après conditionnement a été déterminée par analyses XPS et les compositions obtenues sont présentées à la Figure IV-5 pour les trois types de parois étudiés.

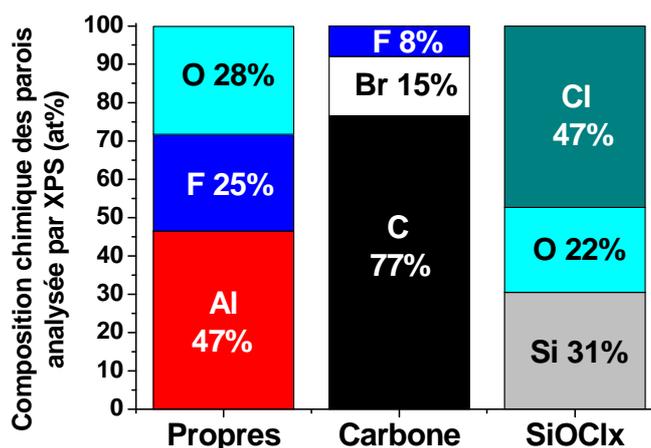


Figure IV-5 : Composition chimique des parois après conditionnement analysée par XPS en utilisant la technique de l'échantillon flottant

4.2. Impact des parois sur le régime de dépôt

4.2.1. Etude du dépôt formé sur les substrats

4.2.1.1. Régime stationnaire

Des substrats de HfO₂, SiO₂ et silicium ont été exposés au plasma de BCl₃ pur sans polarisation afin d'évaluer l'impact de la nature des parois sur les vitesses de dépôt du polymère de bore sur les différents matériaux. Nous avons mis en œuvre pour cela des mesures par ellipsométrie cinétique *in-situ*. Les paramètres plasma sont les mêmes pour les trois matériaux et l'étude est réalisée dans le réacteur 200 mm :

100 sccm BCl₃ / 800 W source / 0 W de polarisation / 5 mTorr

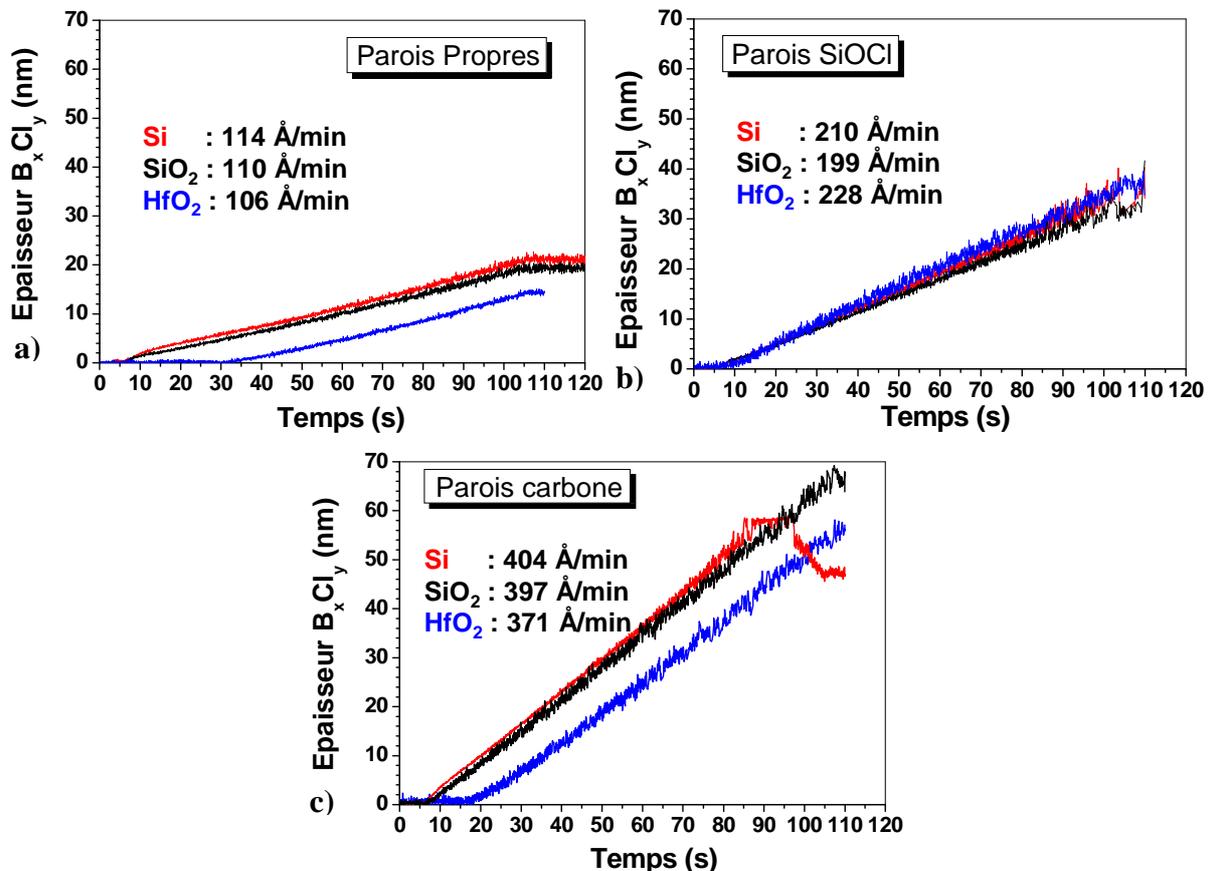


Figure IV-6 : Epaisseur de polymère de bore déposée en fonction du temps d'exposition au plasma de BCl₃ pur à 0 W de polarisation sur HfO₂, SiO₂ et Si en parois (a) propres, (b) SiOCl_x et (c) carbone

D'après les résultats obtenus, présentés sur la Figure IV-6, nous pouvons voir que pour chaque nature de parois, la vitesse de dépôt est la même quelle que soit la nature du substrat exposé au plasma. Nous observons en effet que la partie linéaire des courbes (correspondant au régime de dépôt stationnaire) présente la même pente pour les trois matériaux pour un conditionnement de parois donné. La vitesse de dépôt en régime stationnaire ainsi calculée est de 110 Å/min ($\pm 5\%$) en parois propres, 218 Å/min ($\pm 5\%$) en parois SiOCl_x, et 390 Å/min ($\pm 5\%$) en parois carbone. Nous pouvons donc conclure que la vitesse de dépôt est indépendante de la nature du substrat, mais fortement dépendante de la nature des parois, puisque la vitesse de dépôt est quasiment quadruplée entre les parois propres et les parois carbone.

4.2.1.2. Régime transitoire

Nous pouvons également remarquer, que les vitesses de dépôt sur les substrats ne sont pas constantes dans le temps : un régime transitoire plus ou moins long est observé avant l'établissement du régime stationnaire. Cette période est liée au temps nécessaire pour stabiliser la nature des parois et du substrat (formation des premières couches atomiques du dépôt), car les parois étant au potentiel flottant tout comme les substrats, nous pouvons supposer que le dépôt se forme également sur les parois.

Si nous nous intéressons au régime transitoire (voir Figure IV-7), nous pouvons constater que le comportement des vitesses de dépôt est très différent suivant la composition chimique du substrat. En effet, pour les substrats contenant du silicium (voir Figure IV-7a et b), la nature des parois n'a pas d'impact sur la période transitoire : le dépôt commence dès que le plasma est allumé. Il est plus rapide pendant les premières secondes et se stabilise très rapidement (le régime transitoire dure dans ce cas environ 4 s). La croissance rapide observée durant cette courte période est attribuée à la formation quasi immédiate du BSi et des premières couches atomiques de B_xCl_y . Nous avons rajouté pour cette étude un conditionnement des parois en B_xCl_y en effectuant un premier plasma de BCl_3 dans le réacteur avant de faire d'acquisition en ellipsométrie cinétique. Nous pouvons constater que le comportement observé est le même qu'en parois propres.

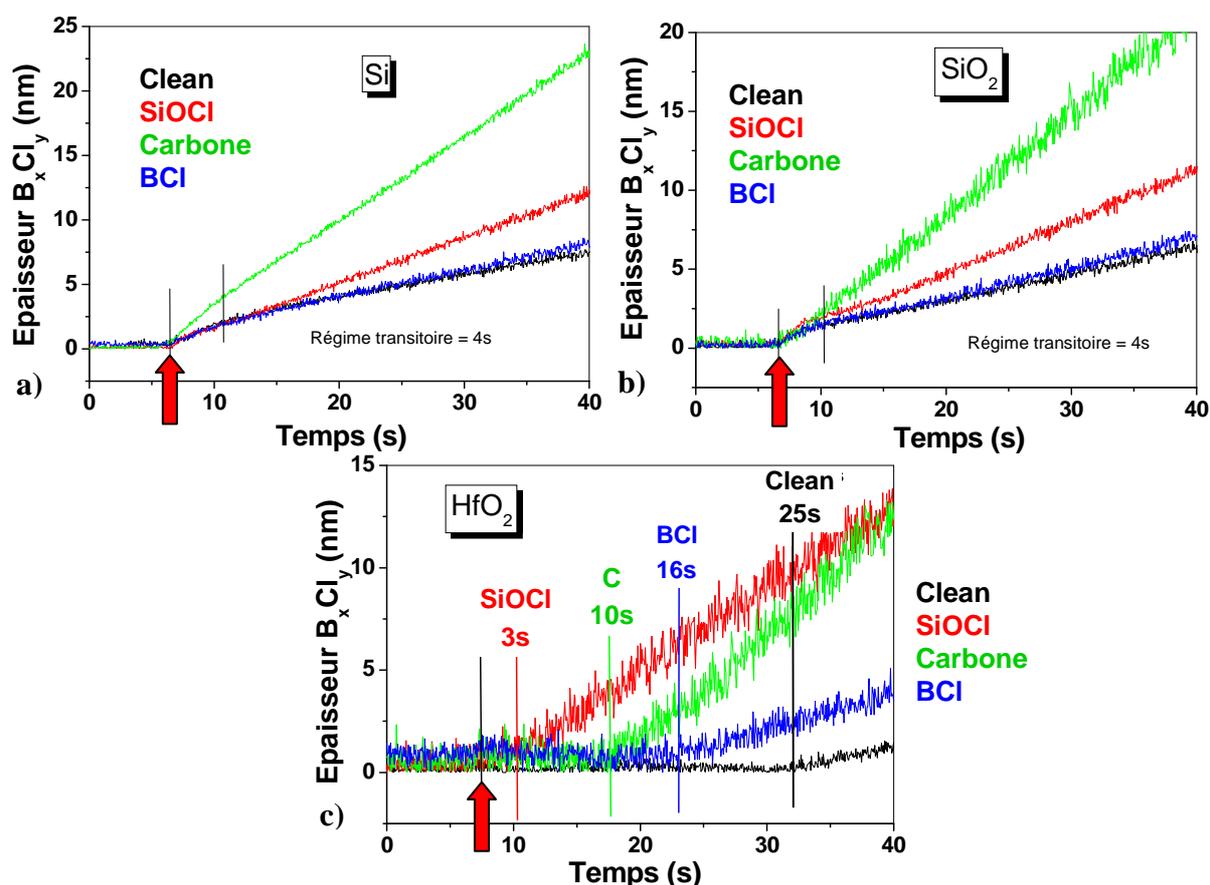


Figure IV-7 : Épaisseurs déposées en fonction du temps sur (a) Si, (b) SiO₂ et (c) HfO₂ pour différents conditionnements de parois pendant le régime transitoire

Dans le cas du HfO₂ en revanche (voir Figure IV-7c), le dépôt de B_xCl_y s'effectue à une vitesse constante (régime de dépôt stationnaire) après un retard dont la durée est modifiée par la nature du conditionnement des parois du réacteur. La durée du retard avant dépôt est de 25 s, 16 s, 10 s et 3 s pour des parois propres, B_xCl_y , carbone et SiOCl_x respectivement. Le temps de retard le plus long est obtenu pour les parois propres car le régime stationnaire n'est atteint

que quand les parois et la surface de HfO₂ sont recouvertes du dépôt de B_xCl_y. Si les parois sont déjà conditionnées en B_xCl_y, la durée du retard avant dépôt sur le HfO₂ est en effet diminuée par rapport aux parois propres puisqu'une partie des parois est déjà couverte de B_xCl_y. Dans le cas des parois carbone, la vitesse de dépôt du polymère est nettement plus importante qu'avec les autres types de conditionnement, ce qui fait que la surface et les parois sont rapidement couvertes de dépôt et que le régime stationnaire est plus vite atteint (10 s) qu'en parois propres ou B_xCl_y. Enfin, en parois SiOCl_x, nous pouvons constater que le retard avant dépôt est supprimé. Nous attribuons cet effet au silicium provenant des parois qui se retrouverait dans le plasma, puis sur la surface de HfO₂. Ceci nous permet de retrouver le comportement observé sur les surfaces de Si et SiO₂ avec la formation de BSi solide qui permet d'initier immédiatement la croissance du polymère de bore.

4.2.1.3. Analyses XPS des substrats

Des analyses XPS des substrats après exposition au plasma en régime de dépôt ont été réalisées afin de confirmer les hypothèses avancées précédemment. Les plaques ont été analysées après 15 s d'exposition au plasma de BCl₃ sans polarisation. Les quantifications chimiques des espèces détectées sur les surfaces sont résumées à la Figure IV-8 avec les vitesses de dépôt correspondantes.

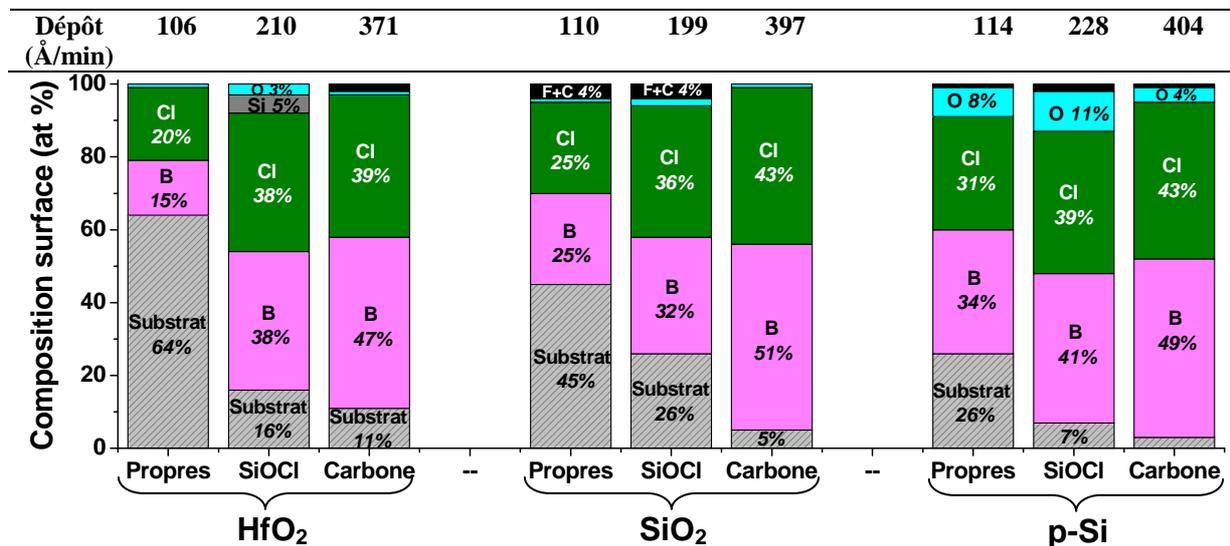


Figure IV-8 : Quantifications obtenues par XPS sur les surfaces après exposition au plasma pendant 15 s sans polarisation du substrat en fonction du type de conditionnement des parois

Nous constatons que pour les trois matériaux, la quantité de dépôt (B+Cl) détectée est plus faible en parois propres, et plus importante en parois carbone. Ce résultat est bien corrélé avec les tendances des vitesses de dépôt calculées précédemment et rappelées sur la Figure IV-8.

Nous pouvons par ailleurs noter la présence de silicium (5%) détectée sur le substrat de HfO₂ après dépôt en parois SiOCl_x. Ceci suggère qu'une partie du silicium des parois se retrouve sur la plaque. Le Tableau IV-2 présente plus en détail la déconvolution des pics B 1s et Cl 2p pour les conditions présentées à la Figure IV-8.

Chapitre IV : Impact de la nature des parois du réacteur

Substrat	Parois		B-Si	B-Cl	B-Cl ₂	B-O	Cl-B	Cl-O
HfO ₂	Propres	energie eV		189,5		192,6	199,1	201,3
		quantif %		12		3	19	1
	Carbone	energie eV		189,3	190		199,1	201,6
		quantif %		13	34		34	5
	SiOCl	energie eV	188,3	189,3		192,3	199	201
		quantif %	6	27		5	33	5
SiO ₂	Propres	energie eV			190	193,2	199,5	201,7
		quantif %			23	2	21	4
	Carbone	energie eV		189,5	190,3		199,2	201,8
		quantif %		9	42		36	7
	SiOCl	energie eV		189,2	190,2	193,2	199,4	201,9
		quantif %		5	23	4	33	3
Si	Propres	energie eV	188,1	189,5	191,6		199	201,2
		quantif %	4	27	3		30	3
	Carbone	energie eV	188,3	189,4	190,9		198,8	201
		quantif %	13	32	4		36	7
	SiOCl	energie eV	188,4	189,5	191,8		198,9	201,2
		quantif %	7	30	4		35	4

Tableau IV-2 : Positions et quantification des pics de déconvolution de B 1s et Cl 2p correspondant aux conditions présentées à la Figure IV-8

Comme présenté au Chapitre III, le doublet Cl 2p peut se décomposer en deux contributions pour les conditions de dépôt. La plus importante est attribuée à un environnement de type Cl-B et située vers 199,4 eV (ce pic inclut probablement des environnements de type Cl-Si et Cl-Hf qui ne peuvent cependant pas être clairement séparés). Une contribution plus faible située vers 201,5 eV correspond à un environnement plus électronégatif. Nous l'avons attribuée à une liaison Cl-O. Ces deux contributions sont présentes quel que soit le conditionnement des parois.

Le pic B 1s présente quant à lui un décalage plus important en fonction de son environnement chimique. Nous constatons que le pic situé vers 193 eV et correspondant à une liaison B-O est visible sur les substrats contenant de l'oxygène. Cette contribution BO n'est cependant pas détectée après dépôt sur HfO₂ et SiO₂ en parois carbone. Le signal des espèces BO (situées à la surface du substrat) est en effet écranté par la couche de B_xCl_y qui est plus épaisse dans le cas des parois carbone. Les pics B 1s situés entre 189,5 et 191 eV sont attribués à des environnements de type BCl et BCl₂ (ou BClO). Ils sont typiques de la formation de polymère sur la surface. Enfin, le pic B 1s situé vers 188,3 eV correspond à une liaison B-Si. Nous observons que ce pic est détecté sur substrat de silicium, mais pas sur substrat de SiO₂, probablement car la quantité de B-Si est moins importante que sur silicium et le faible signal est donc écranté par le dépôt. En revanche, du B-Si est détecté sur HfO₂ en parois SiOCl_x, ce qui est bien corrélé avec la détection de silicium dans le dépôt à la Figure IV-8.

Il est ensuite intéressant de se pencher sur la composition de la couche déposée sur la surface du matériau en fonction de la nature initiale des parois du réacteur. Nous avons calculé les rapports B/Cl pour avoir une idée de la stœchiométrie de la couche déposée (sauf pour le cas du HfO₂ en parois propres où le régime stationnaire de dépôt n'est pas encore atteint au bout de 15 s). De plus, nous avons calculé la teneur en oxygène du polymère de bore sur substrat de silicium, car il est peu aisé de discriminer la faible contribution de l'oxygène contenu dans le dépôt de la contribution de l'oxygène du substrat sur SiO₂ et HfO₂. Les rapports B/Cl et O/(O+B+Cl) sont donc présentés dans le Tableau IV-3.

B/Cl	HfO ₂	SiO ₂	Si	O/(B+Cl+O) (%)	Si
Propres	-	1,0	1,1	Propres	11
Carbone	1,2	1,2	1,1	Carbone	4
SiOCl	1,0	0,9	1,0	SiOCl	12

Tableau IV-3 : Rapports B/Cl et quantité d'oxygène dans la couche déposée en fonction du substrat et du type de conditionnement des parois

En ce qui concerne le rapport B/Cl, bien qu'il varie légèrement d'une mesure à l'autre, il reste proche de 1, ce qui indique un dépôt de type BCl typique des conditions de dépôt, comme mentionné au Chapitre III.

Par ailleurs la quantité d'oxygène contenue dans le dépôt, évaluée par le rapport O/(O+B+Cl), montre une quantité d'oxygène beaucoup moins importante dans le cas des parois conditionnées en carbone, ce qui suggère que les parois carbone diminuent la quantité d'oxygène dans le plasma. Comme nous le verrons ensuite, l'oxygène joue un rôle d'inhibiteur du dépôt (4.2.2.3).

Nous savons d'après la littérature que la composition chimique du plasma est dépendante de la nature des parois du réacteur^{1,2,3,5,6}. De plus, dans les conditions de dépôt de notre étude (régime de dépôt), le bombardement ionique du substrat est très faible (de l'ordre de 15 eV) et les réactions à la surface du matériau exposé sont essentiellement chimiques. Ceci explique l'impact important de la nature des parois sur les vitesses de dépôt.

4.2.2. Impact du conditionnement des parois sur les procédés plasma

La nature des parois peut modifier le plasma de deux façons. Tout d'abord, elle peut avoir un effet électrique en modifiant la température électronique et la densité d'ions dans le plasma. Ensuite, elle peut impacter la composition chimique de la phase gazeuse en modifiant les coefficients de collage ou de recombinaison des radicaux. De plus, dans le cas où les parois sont gravées par le plasma, cela conduit à la consommation de certaines espèces de la phase gazeuse et à la libération dans le plasma des produits de gravure des parois.

4.2.2.1. Impact électrique sur le plasma

L'étude d'Ullal *et al.*² a montré dans le cas d'un plasma de Cl₂ que les paramètres plasmas tels que la température électronique, la densité totale d'ions et le flux total d'ions semblent ne pas varier entre les parois d'alumine et de SiO_x. Ce résultat est obtenu en observant l'intensité d'émission de l'argon (introduit en faible quantité comme référence pour les mesures d'actinométrie) qui reste constante malgré l'évolution des parois. Les paramètres électriques du plasma restent donc quasiment constants quelle que soit la nature des parois, alors que l'impact des parois sur les densités de neutres est très important (la densité de Cl augmente d'un facteur quatre entre les parois d'alumine et les parois couvertes de SiO_x).

Des mesures du flux ionique total ont d'abord été réalisées par sonde de flux ionique sur nos plasmas. Les résultats présentés à la Figure IV-9 montrent que le flux total d'ions est indépendant de la nature du substrat, puisqu'une valeur de 0,93 A/cm² est obtenue après stabilisation en parois propres pour tous les types de substrats. Le flux ionique varie également peu en fonction de la nature des parois. Nous observons cependant un flux légèrement plus élevé en parois carbone (1 mA.cm⁻²) qu'en parois propres et SiOCl_x (0,93 mA.cm⁻²).

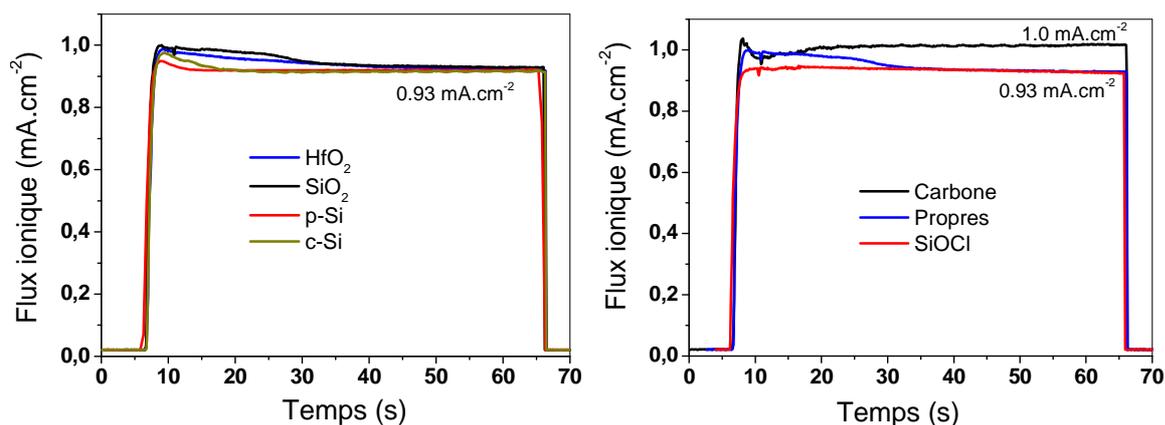


Figure IV-9 : Flux ionique mesuré par sonde de flux en fonction du temps (a) pour différents matériaux en parois propres et (b) en fonction de la nature des parois (mesure sur SiO₂)

Il en résulte que l'énergie moyenne des ions frappant la surface doit être légèrement plus faible en parois carbone, ce que confirme la Figure IV-10 présentant la tension de polarisation du substrat pour les trois conditionnements de parois étudiés en fonction de la puissance de polarisation.

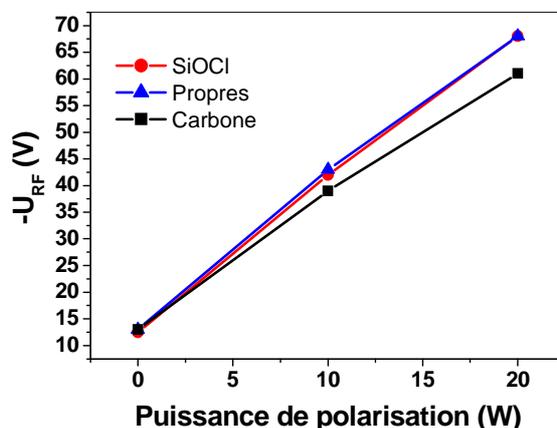


Figure IV-10 : Tension de polarisation du substrat en fonction de la puissance de polarisation appliquée pour les trois conditions de parois étudiées

Le fait que les parois carbone présentent une énergie d'ions légèrement plus faibles que les autres conditions de parois peut expliquer en partie l'augmentation de la vitesse de dépôt en parois carbone. Cependant, nous pouvons déduire de nos mesures et des observations rapportées dans la littérature que la nature des parois influe faiblement sur les paramètres électriques du plasma. L'impact sur les vitesses de dépôt en fonction de la nature des parois n'est pas majoritairement dû à une modification de l'énergie des ions sur la surface. Ce sont donc des modifications au niveau de la composition chimique du plasma qui doivent être responsables des comportements observés.

4.2.2.2. Impact chimique sur le plasma

Nature des dépôts formés sur les parois

Au cours d'un plasma de BCl₃ en conditions de dépôt, nous avons vu qu'un dépôt de B_xCl_y se forme sur les substrats au potentiel flottant, quelle que soit leur nature. Nous pouvons en conclure que ce dépôt se forme également sur les parois du réacteur, et cela pour les trois conditionnements étudiés. Nous avons vérifié que les vitesses de dépôt sur les parois sont du même ordre de grandeur que sur les substrats. De plus, l'épaisseur initiale de la couche de

Gravure du HfO_2 intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

conditionnement ne varie pas pendant l'exposition au plasma, ce qui montre que les parois au potentiel flottant ne sont pas gravées par le plasma de BCl_3 pur.

Des analyses XPS des parois ont été réalisées afin de déterminer la composition chimique des dépôts formés sur ces surfaces pendant le procédé en plasma de BCl_3 . Ces mesures ont été réalisées grâce à la technique de l'échantillon flottant décrite précédemment (voir section 4.1.1). Pour notre étude, nous avons analysé par XPS la nature des parois avant et après le procédé en plasma de BCl_3 . Le protocole mis en œuvre est illustré sur la Figure IV-11.

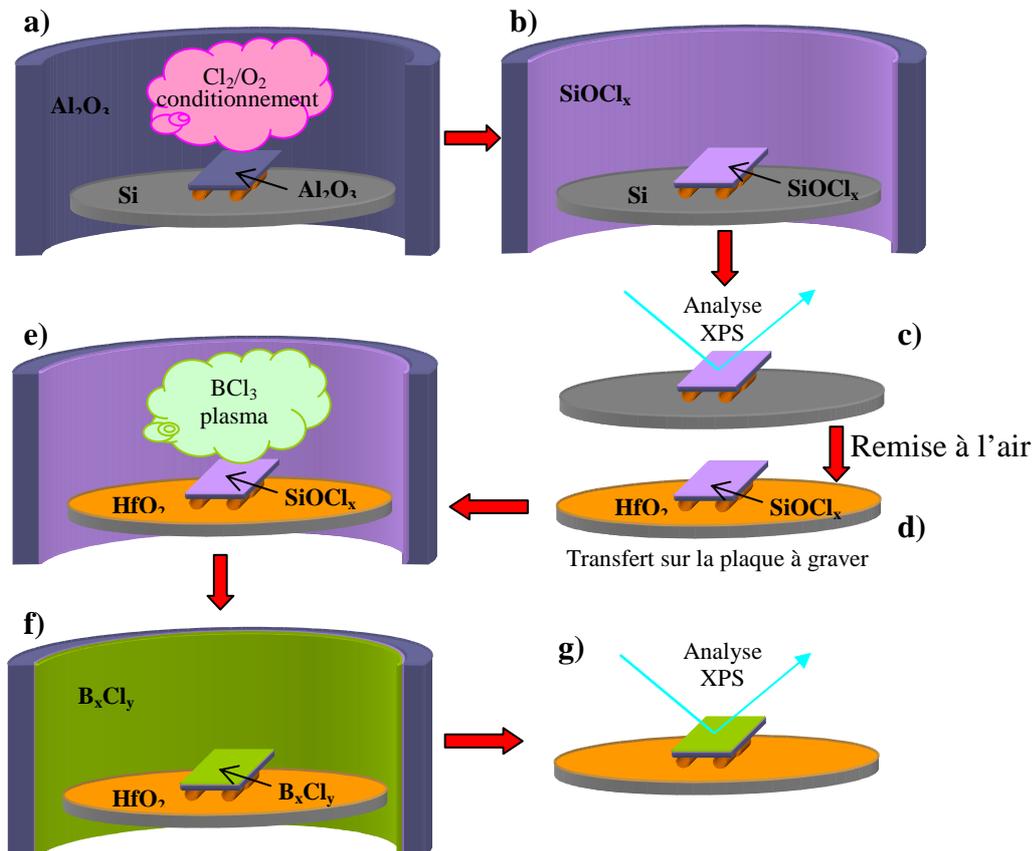


Figure IV-11 : Schéma du protocole utilisé pour analyser le dépôt formé sur les parois pendant la gravure du substrat en plasma de BCl_3

Dans un premier temps, le conditionnement de la chambre est réalisé en présence de l'échantillon flottant (Figure IV-11a) et une acquisition XPS de référence est réalisée sans remise à l'air de la plaque avec l'échantillon flottant (Figure IV-11c). La plaque est ensuite sortie du réacteur (Figure IV-11d) afin de transférer l'échantillon d'alumine conditionné sur le substrat à graver (HfO_2 , SiO_2 ou Si). Une nouvelle acquisition XPS est alors réalisée sur l'échantillon d'alumine afin d'évaluer l'effet de la remise à l'air sur le dépôt de conditionnement.

Les résultats obtenus directement après conditionnement des parois et après remise à l'air de l'échantillon lors du transfert de plaque sont présentés à la Figure IV-12.

Chapitre IV : Impact de la nature des parois du réacteur

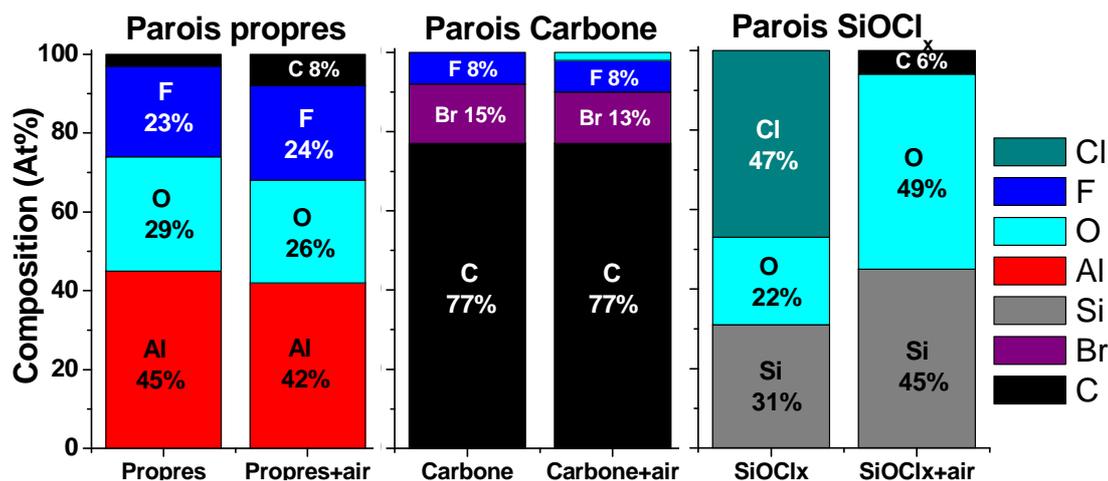


Figure IV-12 : Composition chimique de la surface de l'échantillon flottant analysée par XPS avant et après remise à l'air

En comparant le conditionnement de référence déposé sur l'échantillon flottant avant et après remise à l'air, nous constatons que la remise à l'air des couches d' AlF_x et de carbone conduit à une légère contamination des surfaces en carbone et oxygène. En revanche, le dépôt de SiOCl_x est modifié par sa remise à l'air. La totalité du chlore présent dans la couche semble avoir été substituée par l'oxygène de l'air et une contamination carbonée est également visible. Nous obtenons donc un dépôt de type SiO_x . Ceci ne doit cependant pas modifier sensiblement la nature de la couche déposée sur l'échantillon flottant par rapport à celle déposée sur les parois du réacteur (qui sont pour leur part conditionnées en SiOCl_x) pendant le procédé en plasma de BCl_3 .

Le procédé en plasma de BCl_3 est ensuite réalisé sur le substrat (Figure IV-11e), puis l'échantillon flottant est analysé une dernière fois par XPS pour déterminer la composition des parois après procédé en plasma de BCl_3 (Figure IV-11g). Les résultats des analyses XPS réalisées sur échantillon flottant après exposition au plasma de BCl_3 pendant 30 s sont présentés à la Figure IV-13. Seuls les résultats obtenus sur substrats de HfO_2 sont présentés sur cette figure.

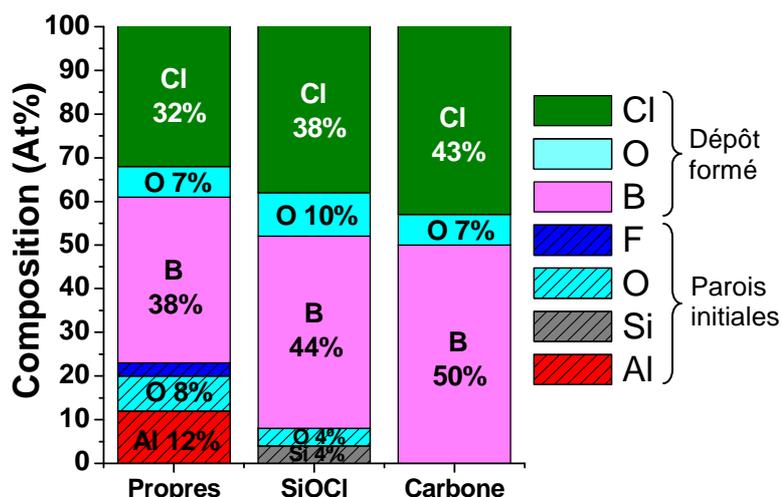


Figure IV-13 : Quantification chimique des parois réalisée par XPS sur échantillon flottant après conditionnement, remise à l'air, puis plasma de BCl_3 sur HfO_2

Il semble en effet que la nature du substrat n'ait pas d'influence sur le dépôt formé sur les parois (pour ces conditions de plasma). Une couche épaisse de B_xCl_y est déposée dans tous les

Gravure du HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

cas, et elle ne contient pas de produits de gravure métalliques (Si ou Hf) en quantité détectable.

Le Tableau IV-4 permet de comparer la composition du dépôt formé sur les parois en fonction du conditionnement initial et de la nature du substrat.

B/Cl	HfO ₂	SiO ₂	Si	O/(B+Cl+O) (%)	Si
Propres	1,2	1,1	1,2	Propres	10
Carbone	1,2	1,2	1,2	Carbone	5
SiOCl_x	1,2	1,1	1,2	SiOCl_x	8

Tableau IV-4 : Rapports B/Cl et quantité d'oxygène dans la couche réactive en fonction du substrat et du type de conditionnement des parois

Nous pouvons noter que le rapport B/Cl est, de même que sur les substrats (voir Tableau IV-3), constant et légèrement supérieur à 1, ce qui est caractéristique des conditions de dépôt. De même que pour les dépôts formés sur les substrats au potentiel flottant, la plus faible teneur en O est obtenue en parois carbone (environ 7%) et la plus importante est obtenue en parois SiOCl_x (11%), les parois propres (AlF_x) présentant une teneur intermédiaire. Nous supposons que la quantité d'oxygène piégée dans le polymère déposé sur les parois et le substrat (voir analyses XPS des substrats à la Figure IV-8) est représentative de celle contenue dans le plasma.

Nous venons de montrer que, quel que soit le conditionnement initial, les parois sont couvertes d'un dépôt B_xCl_y pendant le plasma de BCl₃. Nous pouvons nous demander comment s'expliquent les différences de vitesses de dépôt observées en fonction de la nature initiale des parois.

Mise en évidence de l'impact du dôme

Bien que les parois au potentiel flottant soient rapidement recouvertes de dépôt, nous avons vu que la vitesse de dépôt sur les substrats en régime stationnaire dépend du conditionnement du réacteur (voir Figure IV-6), et cela même après un temps de procédé conséquent (supérieur à 60 s). Cet effet est dû à la partie du dôme située directement sous l'antenne, où le bombardement ionique est très énergétique contrairement aux autres surfaces internes du réacteur qui sont au potentiel flottant. Les zones au potentiel flottant sont donc soumises à un bombardement ionique de faible énergie (environ une quinzaine d'eV), alors que la partie du dôme située sous l'antenne subit un bombardement beaucoup plus énergétique. La présence de l'antenne alimentée en RF crée en effet localement un couplage capacitif avec le plasma, d'où le bombardement énergétique du dôme à cet endroit (comme illustré sur la Figure IV-14a). La Figure IV-14b présente une photographie de la partie interne du dôme prise lors d'un démontage de la chambre DPS. Nous constatons que la partie située sous l'antenne présente un aspect très différent du reste de la pièce. La coloration foncée correspond à la présence d'AlF_x sur les parties faiblement bombardées, alors que la zone claire (située directement sous l'antenne RF) reste propre en raison du bombardement énergétique.

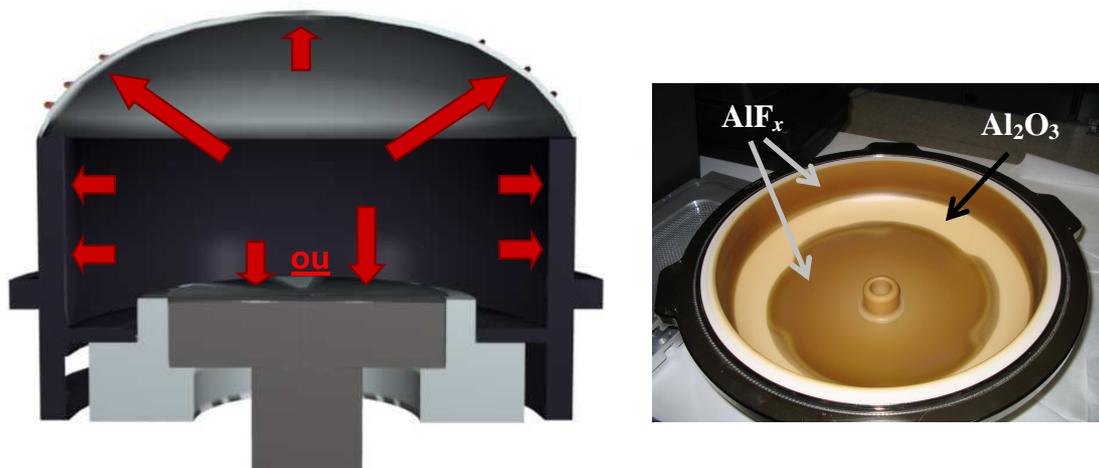


Figure IV-14 : (a) Illustration des différentes énergies des ions (→) bombardant le substrat (dépendante de la polarisation appliquée), les parois et la partie du dôme située directement sous l'antenne (b) photographie de l'intérieur du dôme du réacteur DPS

Nous savons qu'en dessous d'un certain seuil en énergie des ions, un dépôt se forme sur les surfaces en contact avec le plasma, ce qui est le cas sur les parois du réacteur et le substrat s'il n'est pas polarisé. En revanche, si l'énergie des ions dépasse ce seuil, il n'y a pas de dépôt sur la surface et le matériau exposé au plasma est gravé plus ou moins vite suivant sa nature chimique. C'est ce qui se passe sur la zone du dôme située sous l'antenne : il n'y a pas de dépôt de B_xCl_y. En revanche, les études menées par Ramos *et al.*¹¹ sur les conditionnements de réacteurs en carbone et SiOCl_x ont montré que le dépôt de conditionnement est bien formé sur la totalité des parois, y compris sous l'antenne. Ceci explique que le conditionnement initial des parois joue un rôle même une fois que le régime stationnaire, qui correspond à la stabilisation de la nature des parois en B_xCl_y, est atteint. Le plasma de BCl₃ reste en contact avec la surface (non négligeable) du dôme non couverte par le polymère de bore, et les propriétés de cette surface préalablement conditionnée continuent d'influer sur la composition chimique de la phase gazeuse.

Etude du plasma par spectroscopie d'émission optique

Pour s'en convaincre, nous avons étudié le plasma par spectroscopie d'émission optique. Nous avons comparé les spectres d'émission, en fonction du conditionnement de parois initial. L'intensité d'émission du BCl à 272 nm étant très élevée, nous n'avons pas cherché à éviter la saturation du capteur à cette longueur d'onde afin de pouvoir observer les autres raies d'émission convenablement. Les spectres obtenus sans polarisation du substrat pour du HfO₂, SiO₂ et poly-silicium exposés à un plasma de BCl₃ pur sont présentés à la Figure IV-15 pour un conditionnement initial des parois en AlF_x, SiOCl_x et carbone. Les mesures sont réalisées en régime stationnaire après stabilisation du plasma grâce aux acquisitions du système de détection de fin d'attaque EyeD.

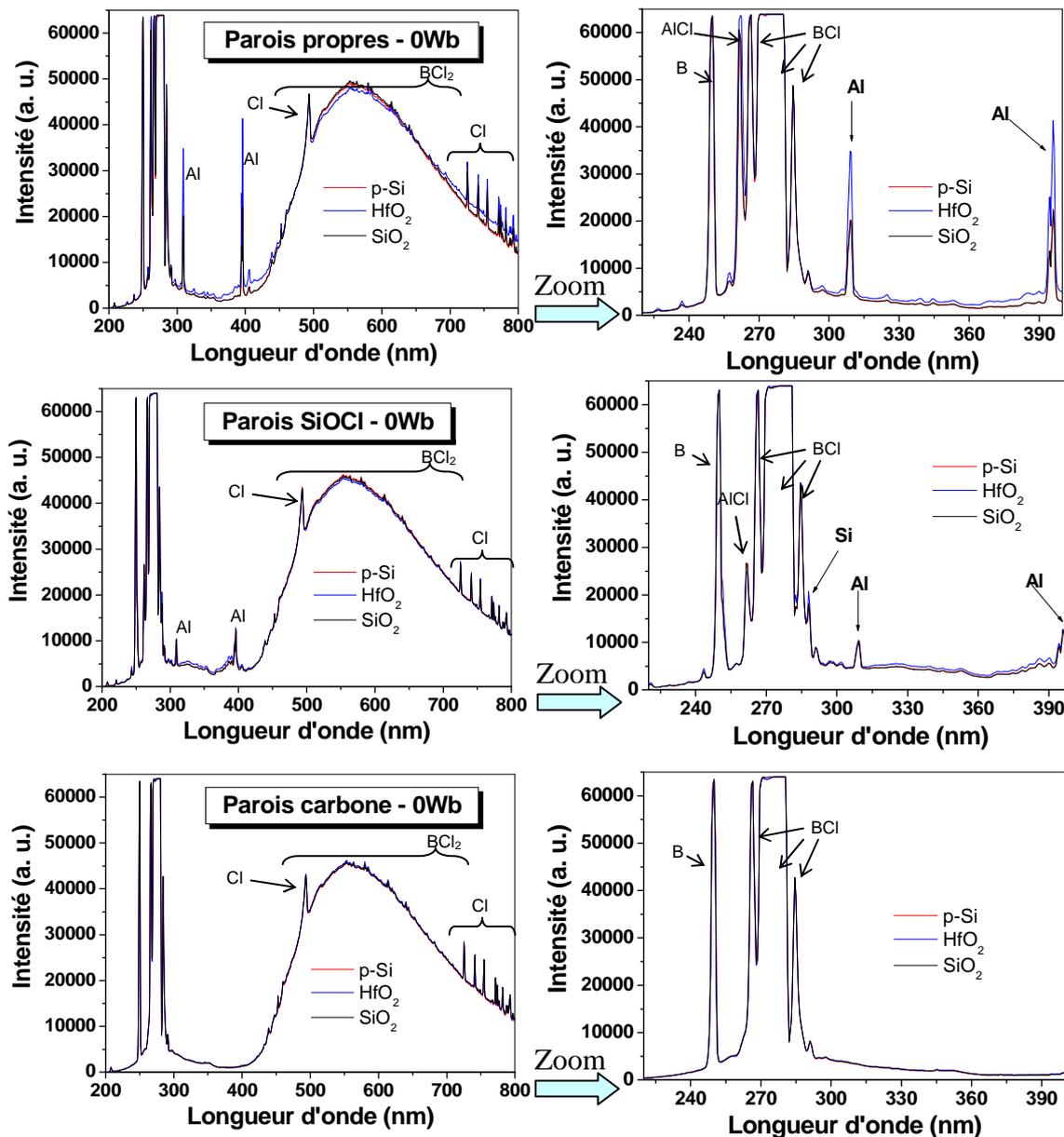


Figure IV-15 : Spectres d'émission de 200 à 800 nm d'un plasma de BCl_3 pur pour différents conditionnements de parois sans polarisation appliquée aux substrats

Nous constatons sur ces figures que le spectre d'émission ne change pas en fonction de la nature du substrat exposé au plasma, ce qui correspond bien aux vitesses de dépôt identiques quel que soit le substrat à 0 W de polarisation pour un même conditionnement de parois (voir Figure IV-6). Tous les spectres de plasma de BCl_3 présentent un pic d'émission du bore à 249,5 nm et des pics de BCl autour de 272 nm qui sont très intenses et saturent le détecteur. Les pics du Cl II à 493 nm et du Cl I (peigne de pics de 725 à 800 nm) sont également présents sur tous les spectres.

D'autres pics sont plus ou moins intenses (ou mêmes absents) en fonction du conditionnement initial des parois. Le pic d'émission du silicium atomique à 288 nm n'est en effet présent que pour les parois conditionnées en SiOCl_x . Les raies d'émission de l'aluminium (à 309 nm, 394 nm et 396 nm), ainsi que celle d'AlCl (à 262 nm) provenant de la gravure des parois et du dôme du réacteur sont intenses en parois propres (AlF_x), plus faibles en parois SiOCl_x et complètement absentes en parois carbone. Ceci met bien en évidence la capacité du conditionnement à protéger les parois de la gravure pendant le procédé plasma.

Chapitre IV : Impact de la nature des parois du réacteur

Dans le cas des parois SiOCl_x , de l'aluminium est malgré tout détecté. Il provient de la consommation du dépôt SiOCl_x par le plasma de BCl_3 et de la gravure de l' Al_2O_3 à découvert sous le dôme.

Notons que la quantité d'oxygène dans le plasma est trop faible pour que nous puissions détecter son émission.

L'intensité d'émission de différentes espèces a été suivie en fonction du temps afin de mettre en évidence les interactions du plasma avec les parois en fonction de leur nature. Nous avons suivi pour cela l'émission de l'Al à 309 nm, de l'AlCl à 262 nm et du Si à 288 nm qui mettent en évidence la consommation des parois propres et SiOCl_x . Les courbes obtenues sont présentées à la Figure IV-16. Comme nous avons montré que le spectre d'émission est indépendant du type de substrat, seules les acquisitions réalisées sur HfO_2 sont présentées.

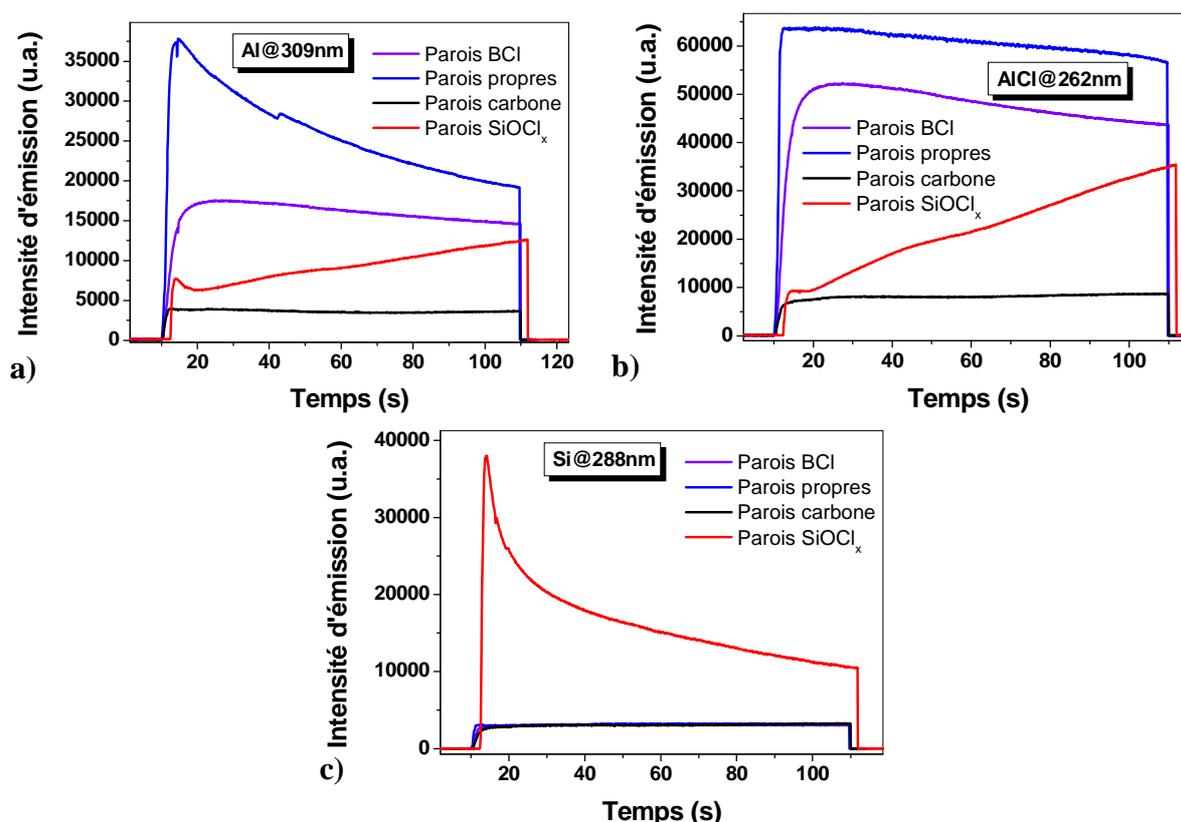


Figure IV-16 : Suivi en fonction du temps de l'intensité des raies d'émission d'Al, AlCl et Si en fonction du conditionnement initial des parois

En parois propres, nous observons sur les Figure IV-16a et b que l'intensité d'émission d'Al et AlCl (qui sont des produits de gravure des parois Al_2O_3 et AlF) est plus importante au début du plasma. L'intensité d'émission diminue progressivement avec la durée d'exposition au plasma car les parois se couvrent de dépôt B_xCl_y . L'intensité d'émission se stabilise ensuite à une valeur correspondant au régime stationnaire où la partie du dôme exempte de polymère est gravée par le plasma. Il n'y a pas de silicium détecté dans le plasma dans ce cas (Figure IV-16c).

Si les parois ont été préalablement conditionnées en B_xCl_y , les intensités d'émission initiales d'Al et AlCl sont plus faibles et ne diminuent que très peu en fonction du temps. Cette situation correspond en effet à des parois propres après stabilisation (le conditionnement de B_xCl_y recouvre les parois au potentiel flottant, mais ne s'est pas formé sur la partie du dôme située sous l'antenne).

Gravure du HfO_2 intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

Dans le cas des parois conditionnées en SiOCl_x , l'émission du silicium est intense au début du plasma, ce qui montre que le conditionnement est gravé par le plasma. L'intensité d'émission du Si diminue ensuite progressivement quand les parois au potentiel flottant se couvrent de B_xCl_y . Parallèlement, nous observons que les intensités d'émission d'Al et AlCl , faibles au début, augmentent avec le temps d'exposition du réacteur au plasma de BCl_3 , et tendent vers les valeurs obtenues en partant de parois propres. Ce résultat met en évidence que le conditionnement de SiOCl_x situé sous l'antenne est gravé par le plasma jusqu'à découvrir l'alumine du dôme, qui est à son tour gravée. Le fait que l'émission de l'aluminium dès le début du plasma soit plus importante qu'en parois carbone s'explique par la technique de conditionnement en SiOCl_x (gravure d'un substrat de silicium dans un plasma de Cl_2/O_2). Elle conduit en effet à l'incorporation d'aluminium provenant des parois dans le dépôt de conditionnement. La gravure du conditionnement par le BCl_3 relâche donc de l'aluminium dans le plasma. Des essais de conditionnement réalisés directement à partir d'un plasma de SiCl_4/O_2 ont montré qu'il n'y a pas d'aluminium incorporé dans le dépôt de conditionnement dans ce cas.

Pour les parois conditionnées en carbone, nous n'avons pas détecté de produits de gravure carbonés dans le plasma, que ce soit par émission optique ou spectrométrie de masse. La littérature rapporte que le conditionnement carboné est gravé par un plasma de Cl_2 en formant des produits volatiles de type CCl_x ¹¹, mais les radicaux de Cl restent minoritaires en plasma de BCl_3 pur¹⁵. De plus, nous ne détectons pas d'émission d'Al ou AlCl , et ceci même après 100 s d'exposition des parois au plasma. Ceci suggère que le conditionnement carboné n'est pas (ou très lentement) gravé en BCl_3 pur.

Nous avons ensuite suivi l'émission d'espèces réactives du plasma. Les intensités d'émission du BCl à 284 nm, et du Cl à 726 nm en fonction du temps sont représentées à Figure IV-17.

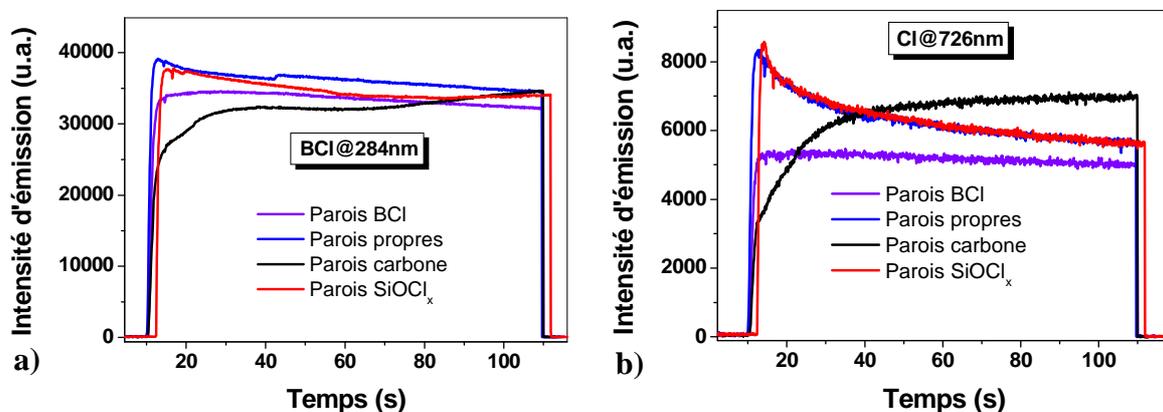


Figure IV-17 : Suivi en fonction du temps de l'intensité des raies d'émission de BCl et Cl en fonction du conditionnement initial des parois

Nous observons que l'intensité d'émission de BCl (Figure IV-17a) semble peu dépendante de la nature des parois (après stabilisation). En revanche, le comportement avant stabilisation diffère selon le conditionnement. La quantité de BCl est plus importante au début du plasma avant de se stabiliser à sa valeur stationnaire dans le cas de parois propres ou SiOCl_x , alors qu'elle est au contraire plus faible au début en parois carbone. Il a été montré par Ramos *et al.*¹⁶ que le BCl est une espèce essentiellement produite par dissociation d'espèces plus lourdes (BCl_3 ou BCl_2) par impact électronique. Elle est ensuite perdue par collage sur les parois au potentiel flottant. Le comportement que nous observons en début de plasma suggère que le BCl se fixe plus facilement sur les parois carbone (ce qui diminue la quantité de BCl détectée dans le plasma) que sur les parois propres et SiOCl_x . Une fois les parois au potentiel

Chapitre IV : Impact de la nature des parois du réacteur

flottant couvertes de polymère de bore, le collage du BCl devient indépendant de la nature initiale des parois, ce qui se traduit par une quantité de BCl identique quel que soit le conditionnement.

L'intensité d'émission du Cl (Figure IV-17b) montre en revanche une évolution plus marquée en fonction du temps de plasma. Les parois propres et SiOCl_x présentent un comportement similaire avec une émission forte au début, puis une stabilisation progressive à une valeur inférieure de 30% à l'intensité initiale. En parois carbone au contraire, l'intensité d'émission du chlore augmente progressivement et se stabilise à une valeur supérieure de 25% à celle obtenue en parois propres et SiOCl_x . Cette tendance est surprenante, car il a été observé dans la littérature que la densité de Cl dans les plasmas de Cl_2 est généralement plus faible en parois carbone du fait des recombinaisons plus importantes sur ce type de surface^{10,11}. Dans notre cas, d'autres mécanismes de production ou de perte du Cl dépendants des parois doivent intervenir. Notamment, la réaction $\text{Cl}_2 + \text{BCl} \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl}$ peut participer à la production de Cl et à la consommation du BCl.

Etude du plasma par spectrométrie de masse

Des analyses en spectrométrie de masse ont été réalisées pour compléter les études précédentes. Ces acquisitions sont réalisées dans le réacteur 300 mm sur silicium sans polarisation du substrat après quelques dizaines de secondes de stabilisation afin de réaliser la mesure à l'état stationnaire. Il faut noter que le réacteur 300 mm est équipé d'antennes dont la spire la plus proche du dôme est à la masse, ceci afin de limiter le couplage capacitif du plasma à cet endroit. Les effets de la zone sous l'antenne, et donc l'impact du conditionnement initial des parois, doivent donc être atténués par rapport au réacteur 200 mm. Pour des raisons techniques, seules des analyses des ions du plasma ont pu être réalisées.

Nous avons déterminé la composition en ions du plasma en fonction du conditionnement des parois. La composition en ions majoritaires du plasma est présentée à la Figure IV-18. Les ions BCl_2^+ , B_2Cl_3^+ , B_2OCl_3^+ et B_3OCl_4^+ représentent à eux seuls 95 % des ions du plasma, les autres ions détectés représentant chacun moins de 1% de la quantification totale. Les quantifications représentées sont normalisées en ramenant le total des quatre espèces majoritaires à 100%.

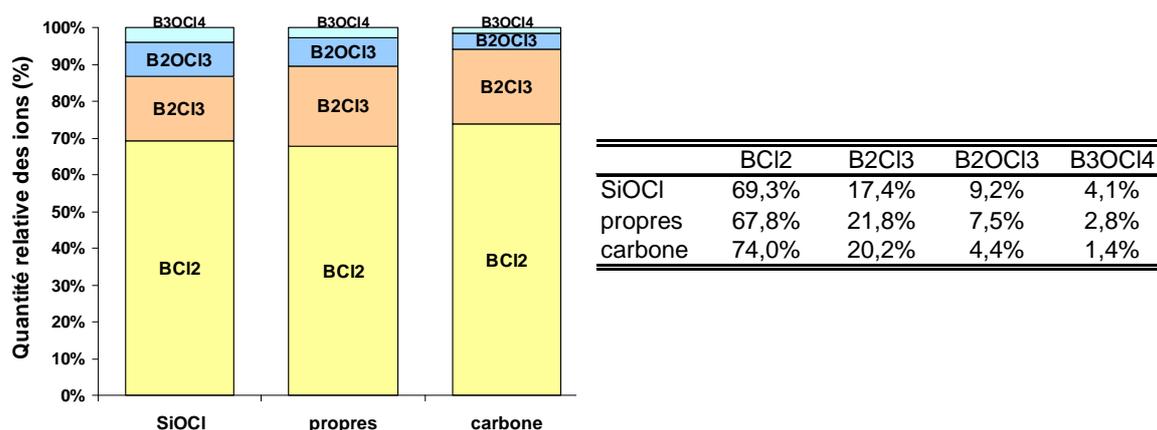


Figure IV-18 : Composition du plasma mesurée par spectrométrie de masse : proportions relatives des principaux ions détectés.

Les ions BCl_2^+ sont largement majoritaires dans le plasma. Ils peuvent être produits par ionisation du BCl_2 , qui est l'espèce neutre majoritaire¹⁵ (seuil d'énergie d'ionisation par impact électronique : 9 eV¹⁷), ou ionisation dissociative de plus grosses molécules (seuil d'ionisation dissociative à partir de BCl_3 : 13 eV¹⁸). BCl_2 et son ion associé sont connus pour jouer un rôle dans la gravure des matériaux¹⁹. Il est aussi probable que le BCl_2 soit impliqué

Gravure du HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

dans la gravure du dépôt. Une réaction de type $\text{BCl}_2 + \text{BCl}_{\text{parois}} \rightarrow \text{B}_2\text{Cl}_3$ permettrait d'expliquer la présence importante d'ions B_2Cl_3^+ (la présence de molécules de B_2Cl_3 a également été mise en évidence par Sha *et al.*¹⁵ par spectrométrie de masse). La vitesse de dépôt sur les parois correspondrait donc à un équilibre entre le collage de neutres ou d'ions réactifs de faible énergie et la gravure de ce dépôt par le plasma. Il reste cependant difficile d'identifier formellement les espèces responsables de chaque mécanisme.

Si nous nous intéressons à la proportion d'ions oxygénés dans la phase gazeuse (toujours à la Figure IV-18), nous observons que leur quantité est plus importante en parois SiOCl_x (13%) qu'en parois propres (10%). Cette proportion se trouve encore réduite en parois carbone (7%). D'une façon générale, quand l'oxygène n'est pas introduit volontairement dans le plasma, la présence de cet élément peut être due à plusieurs causes : la gravure du substrat, la gravure des parois du réacteur ou les fuites d'air au niveau des joints du réacteur. Dans notre cas, l'oxygène ne peut pas provenir du substrat car nous sommes en régime de dépôt. Les microfuites sont inévitables et non contrôlables par l'expérimentateur. Nous pouvons cependant considérer que la quantité d'oxygène introduite de cette façon ne varie pas d'une expérience à l'autre. Nous en concluons que le conditionnement des parois a un impact sur la quantité d'oxygène présente dans la phase gazeuse.

Comme les acquisitions de spectrométrie de masse ont été réalisées en régime stationnaire, la majorité des surfaces au potentiel flottant sont couvertes de polymère de bore, et cela pour les trois conditions de parois. Les réactions évoquées ensuite n'ont donc lieu que sur la partie du dôme restant exempte de dépôt B_xCl_y .

La quantité importante d'ions oxygénés obtenue en parois SiOCl_x est attribuée à la gravure du conditionnement par le plasma de BCl_3 . Des analyses par spectrométrie de masse réalisées par Sha *et al.*¹⁵ sur un plasma de BCl_3 pur dans un réacteur en quartz ont également montré la présence d'ions B_2OCl_3^+ , B_3OCl_4^+ , ainsi que de neutres B_2OCl_3 , $\text{B}_3\text{O}_3\text{Cl}_2$ et B_2OCl_4 . La présence de ces espèces oxygénées, associée à la détection de neutres SiCl_3 et SiCl_4 , a bien été attribuée à la gravure du quartz. Nous observons également des ions SiCl^+ dans notre plasma (voir Figure IV-19), uniquement pour le conditionnement SiOCl_x du réacteur. Ceci confirme la gravure du conditionnement et est bien corrélé avec l'étude de l'émission optique du plasma. Comme signalé précédemment, la présence d'ions contenant de l'aluminium (Figure IV-19) est due dans ce cas à la gravure de la partie du dôme qui n'est plus couverte de SiOCl_x .

Dans le cas des parois propres, la quantité d'ions oxygénés est un peu plus faible, ce qui suggère une vitesse de gravure de l'alumine plus lente que celle du conditionnement SiOCl_x . Ce résultat n'est pas étonnant étant donné que l' Al_2O_3 étant un matériau très résistant à la gravure. Il a cependant été démontré que l'alumine est gravée en plasma de BCl_3 sous bombardement ionique²⁰. La détection d'ions Al_2Cl_5^+ dans le plasma (Figure IV-19) atteste également de la gravure du dôme.

Enfin, en parois carbone, nous supprimons l'apport d'oxygène par la gravure des parois. En effet, le dépôt carboné ne contient pas d'oxygène et évite tout contact entre le plasma et l'alumine du dôme (ce que confirme l'absence d'ions Al_2Cl_5^+ dans le plasma ; voir Figure IV-19). Dans ce cas, les seules sources d'oxygène sont les microfuites du réacteur. Outre son rôle de protection des parois, le conditionnement carbone joue un rôle actif dans la diminution de la quantité de l'oxygène dans le plasma. En effet, les radicaux d'oxygène sont très réactifs vis à vis du carbone, ce qui se traduit par une gravure du conditionnement selon la réaction suivante : $\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO}$. Ce mécanisme consomme les radicaux d'oxygène ce qui explique leur quantité soit très faible en parois carbone¹¹ (la quantité de molécules de type CO_x dans le plasma est cependant trop faible pour que nous puissions détecter leur émission optique).

Chapitre IV : Impact de la nature des parois du réacteur

La Figure IV-19 récapitule les variations des quantités d'ions SiCl^+ et Al_xCl_y^+ (somme des ions Al^+ et Al_2Cl_5^+) obtenues par spectrométrie de masse. Nous constatons que ces résultats sont bien corrélés avec ceux obtenus en émission optique (voir Figure IV-15 et Figure IV-16): la quantité d'ions contenant de l'aluminium est plus importante en parois propres que SiOCl_x , et quasi-nulle en parois carbone. La variation des ions SiCl^+ met bien en évidence que le conditionnement en SiOCl_x est gravé par le plasma de BCl_3 .

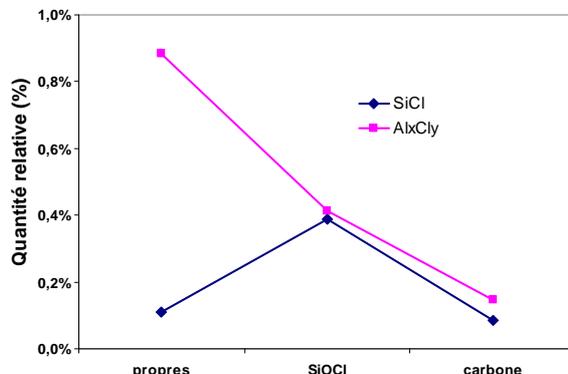


Figure IV-19 : Quantité d'ions SiCl^+ et Al_xCl_y^+ dans le plasma en fonction du conditionnement initial des parois du réacteur

4.2.2.3. Impact sur les procédés (en régime de dépôt)

Nous pensons que la présence ou l'absence d'oxygène joue un rôle déterminant dans la formation du « polymère » de bore sur les surfaces exposées au plasma. Il a en effet été démontré par Kitagawa *et al.*²¹ que les espèces de type $\text{B}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ sont plus volatiles que celles de type B_xCl_y . Ceci explique que nous obtenions une vitesse de dépôt plus importante en parois carbone qu'en parois propres. En parois carbone, nous avons en effet moins d'oxygène présent pour réagir avec les espèces B_xCl_y , et former des $\text{B}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$, ce qui laisse plus d'espèces B_xCl_y susceptibles de former le dépôt.

Notons toutefois que les travaux rapportés par Wang *et al.*²² font au contraire état de formation de dépôts plus importants sur les surfaces en présence d'oxygène. Ceci n'est pas complètement incompatible avec nos résultats et ceux de Kitagawa *et al.* En effet il a été mis en évidence par ces derniers que si l'ajout d'une faible quantité d'oxygène augmente les vitesses de gravure en inhibant la formation du polymère de bore, un dépôt épais présentant des liaisons BO est observé au-delà d'un certain ratio d'oxygène dans la phase gazeuse. Les dépôts observés par Wang *et al.* présentent toujours un pic XPS du B 1s à 193 eV, correspondant à des liaisons BO. De plus l'introduction d'oxygène dans le réacteur de Wang *et al.* se fait par injection d'air, d'où l'introduction de N_2 qui peut également jouer un rôle dans la polymérisation du dépôt. Nous pouvons donc supposer que le ratio critique d'oxygène est dépassé pour leurs conditions expérimentales, ce qui conduit à la formation de la couche de B_xCl_y fortement oxydée.

Bien que les parois SiOCl_x correspondent dans notre étude à la quantité la plus importante d'oxygène dans le plasma par rapport aux autres conditionnements de parois, la vitesse de dépôt mesurée est plus importante qu'en parois propres. En conditionnement SiOCl_x , du silicium est relâché dans la phase plasma lors de la gravure du conditionnement. Ce silicium joue un rôle important au niveau des mécanismes de formation du dépôt en créant des liaisons BSi qui facilitent la croissance du polymère de bore. Les analyses XPS des substrats présentées à la section 4.2.1.3 montrent en effet la présence de silicium et de liaisons BSi dans le dépôt formé en parois SiOCl_x . La présence du silicium favorise donc l'augmentation de la vitesse de dépôt par rapport aux parois propres, ce qui masque l'effet de l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le plasma en parois SiOCl_x .

4.3. Conditions de gravure

4.3.1. Vitesses de gravure

Nous appliquons maintenant une puissance de polarisation de 20 W au substrat de façon à nous trouver en régime de gravure sur tous les substrats. De même que précédemment, nous avons étudié les vitesses de gravure par ellipsométrie cinétique sur les substrats de HfO₂, SiO₂ et poly-silicium. Les épaisseurs de couche mince en fonction du temps sont présentées sur la Figure IV-20 pour des parois initiales en AlF_x, SiOCl_x et carbone.

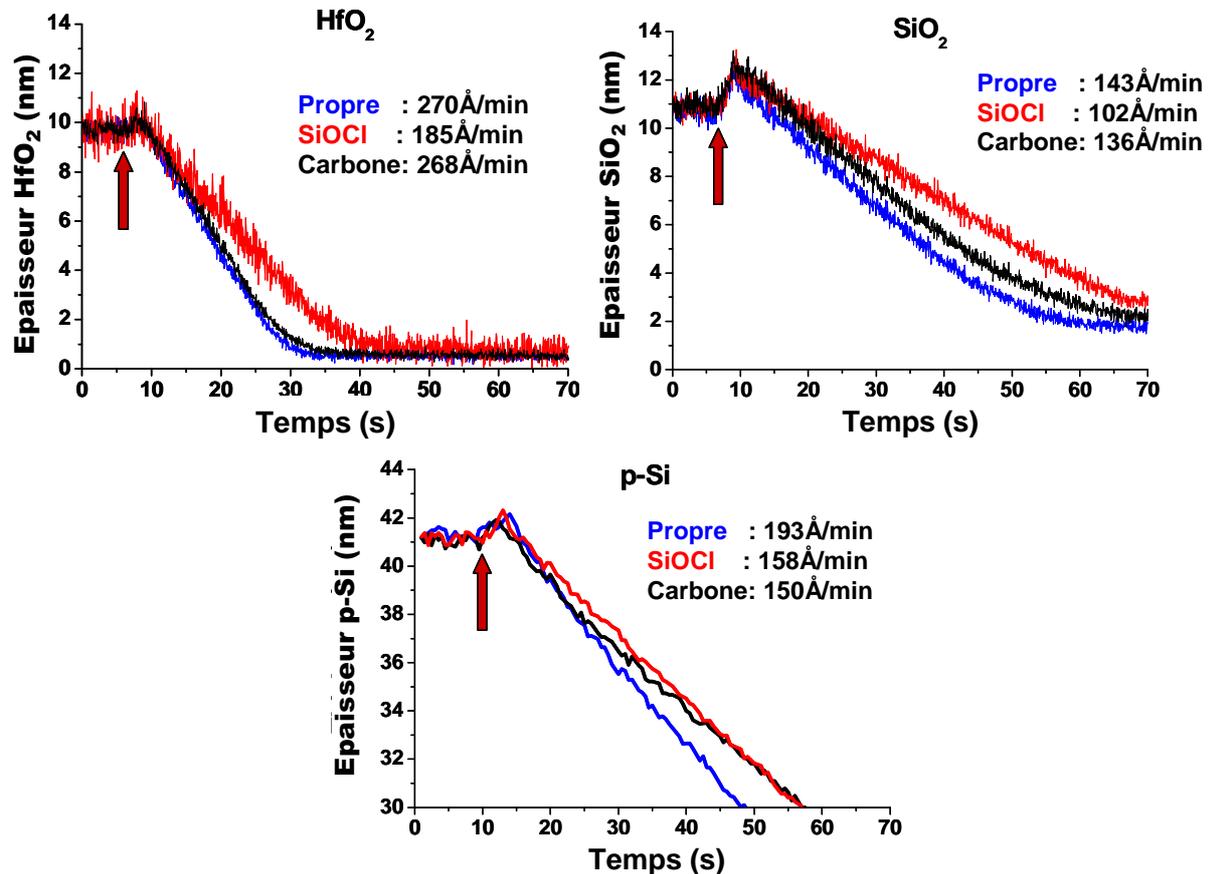


Figure IV-20 : Etude cinétique par ellipsométrie des vitesses de gravure du HfO₂, SiO₂ et poly-silicium à 20 W de polarisation du substrat en fonction de la nature initiale des parois

Le régime transitoire n'est pas affecté de façon visible par le conditionnement des parois. Sur les substrats contenant du silicium, nous observons toujours la recroissance d'une fine couche réactive avant l'initiation de la gravure, alors que sur HfO₂, la gravure semble commencer dès l'allumage du plasma.

Les vitesses de gravure obtenues en régime stationnaire sont certes impactées par la nature des parois, mais dans une moindre mesure. Les vitesses sont en effet essentiellement déterminées par la nature du substrat. D'une façon générale, nous retrouvons le fait que le HfO₂ se grave plus vite (185 à 270 Å/min) que le silicium (150 à 193 Å/min), qui se grave lui-même plus vite que le SiO₂ (102 à 143 Å/min). Les vitesses de gravure les plus rapides sont obtenues en parois propres. Sur les substrats de Si et SiO₂, les vitesses de gravure sont diminuées en parois SiOCl_x et carbone (d'environ 25%), ce qui laisse supposer que la couche de polymère de bore formée en surface est plus importante.

Sur substrat de HfO₂, les mêmes vitesses de gravure sont obtenues en parois propres et parois carbone (environ 269 Å/min). La gravure en parois SiOCl_x est cependant nettement ralentie (-30%).

Chapitre IV : Impact de la nature des parois du réacteur

Nous avons également observé les tendances bord-centre des vitesses de gravure en fonction de la nature des parois. Sur les substrats contenant du silicium (résultats non présentés ici), les vitesses de gravure sont toujours plus rapides au bord qu'au centre. Ceci indique un régime dépôt/gravure. Si nous observons les tendances bord-centre les vitesses de gravure du HfO_2 , présentées à la Figure IV-21, nous constatons qu'en parois propres et carbone, le HfO_2 est gravé plus vite au centre qu'au bord. Nous avons vu au Chapitre III que ceci indique un régime de gravure pure, sans formation de B_xCl_y sur la surface. En revanche, en parois SiOCl_x , nous observons une gravure du HfO_2 plus rapide au bord qu'au centre. Nous pouvons donc supposer que dans ce cas, nous nous trouvons en régime dépôt/gravure.

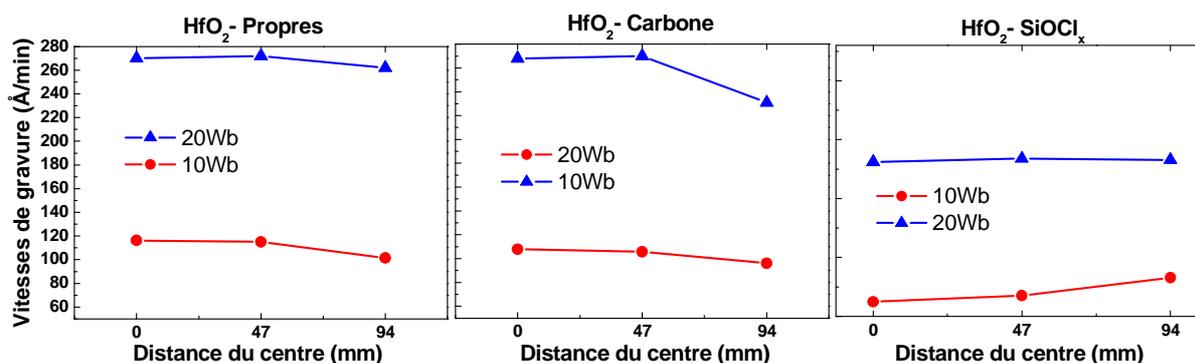


Figure IV-21 : Tendances bord-centre des vitesses de gravure du HfO_2 en fonction du conditionnement des parois à 10 et 20 W de polarisation

4.3.2. Analyses XPS des substrats

Une analyse XPS des substrats est réalisée après 15 s de gravure afin d'étudier la couche réactive formée à la surface des matériaux et de corrélérer ces résultats avec les vitesses de gravure mesurées à la section précédente. Les quantifications chimiques obtenues sont présentées à la Figure IV-22.

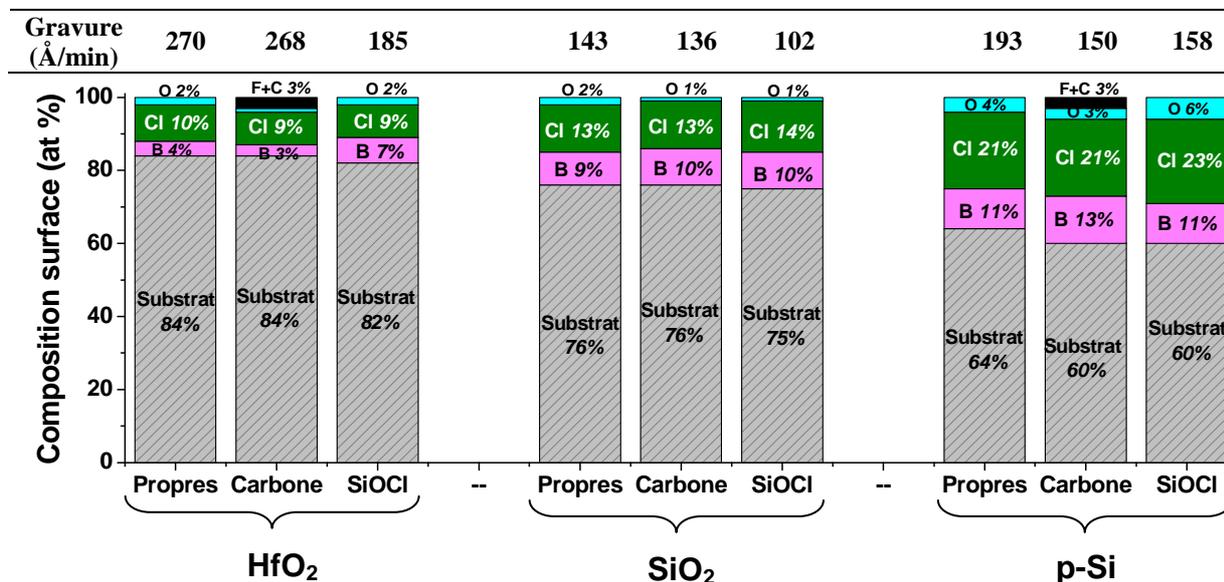


Figure IV-22 : Quantifications obtenues par XPS sur les surfaces après exposition au plasma pendant 15 s à 20 W de polarisation du substrat en fonction du type de conditionnement des parois

Dans ce cas, le bore et le chlore détectés en surface correspondent à une couche réactive dont l'épaisseur reste constante une fois le régime stationnaire établi. Ces épaisseurs ont pu être évaluées par ellipsométrie spectroscopique à moins de 1 nm sur HfO_2 , environ 1,5 nm sur SiO_2 et 2 nm sur silicium. La couche réactive plus fine sur HfO_2 par rapport à SiO_2

Gravure du HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

correspond bien à une vitesse de gravure plus élevée. Le silicium, bien qu'il présente une couche réactive un peu plus épaisse à sa surface, est gravé plus vite que son oxyde en raison de la plus grande réactivité du silicium avec les plasmas chlorés (voir chapitre III).

Comme présenté au chapitre III pour le cas de la gravure à 20 W de polarisation en parois propres, le pic Cl 2*p* peut être déconvolué en deux doublets dont les contributions Cl 2*p*_{3/2} sont situées vers 199,3 et 200 eV respectivement. Le doublet situé à 199,3 eV est attribué à des liaisons Cl-B, Cl-Si et Cl-Hf. Le décalage du deuxième doublet est attribué à l'effet d'un deuxième voisin plus électronégatif (Cl-SiO, Cl-HfO). Nous n'avons jamais observé pour des conditions de gravure de pic Cl-O à 201,5 eV.

Substrat	Parois		B-Si	B-Cl	B-O	
HfO ₂	Propres	energie eV			193	
		quantif %			4	
	Carbone	energie eV			193,1	
		quantif %			2	
	SiOCl	energie eV			190,3	193,1
		quantif %			2	5
SiO ₂	Propres	energie eV	188,1	190	193,5	
		quantif %	1	6	2	
	Carbone	energie eV	188,7	190,2	193,6	
		quantif %	1	6	3	
	SiOCl	energie eV	188,7	190	193,6	
		quantif %	1	6	3	
Si	Propres	energie eV	187,7	189,7		
		quantif %	4	7		
	Carbone	energie eV	187,7	189,4		
		quantif %	3	10		
	SiOCl	energie eV	188,1	189,7		
		quantif %	3	8		

Tableau IV-5 : Positions et quantification des pics de déconvolution de B 1s correspondant aux conditions présentées à la Figure IV-22

Le Tableau IV-5 présente la déconvolution du pic B 1s en fonction du substrat et de la nature des parois. Sur substrat de silicium, la contribution majoritaire détectée est celle du B-Cl vers 189,5 eV. Une contribution plus faible correspondant au bore lié au silicium est visible à 188 eV environ.

Sur substrat de SiO₂, le pic de B 1s majoritaire correspond toujours au B-Cl. Du bore lié au substrat est également détecté vers 188,5 eV pour le B-Si et 193,5 eV pour le B-O.

Enfin, nous constatons que sur HfO₂, en parois propres et carbone, le seul pic B 1s détecté correspond à une liaison B-O à 193 eV, ce qui indique du bore lié uniquement au substrat. Nous sommes dans ce cas dans un régime de gravure pur. En parois SiOCl_x, il apparaît un pic à 189,5 eV caractéristique d'une liaison B-Cl, et donc de la formation d'un polymère sur la surface. Il existe donc dans ces conditions un régime dépôt-gravure sur la surface, ce qui se traduit par la diminution de la vitesse de gravure (observée par ellipsométrie cinétique à la Figure IV-20). L'apparition de ce pic est visible sur le spectre XPS présentée à la Figure IV-23.

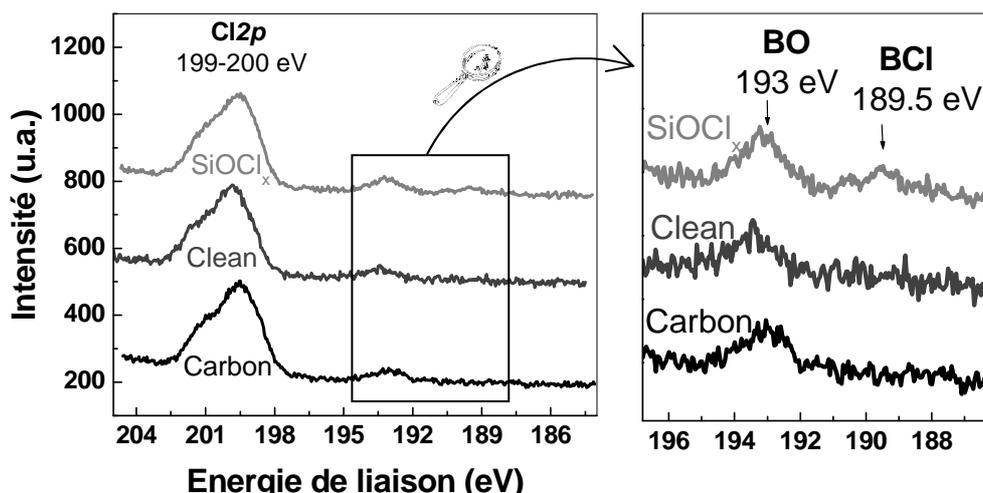


Figure IV-23 : Spectres XPS de la région du Cl 2p et du B 1s acquis sur une surface de HfO₂ exposée 15 s à un plasma de BCl₃ en parois propres, SiOCl_x et carbone pour une polarisation du substrat de 20 W

4.3.3. Impact de la puissance de polarisation

Nous avons constaté que l'impact de la nature des parois sur les vitesses de gravure à 20 W de polarisation est moins important qu'en régime de dépôt sans polarisation du substrat. L'énergie des ions frappant la surface est en effet plus importante quand la puissance de polarisation augmente. Dans ces conditions, l'effet de pulvérisation physique vient s'ajouter aux réactions purement chimiques qui sont, elles, fortement dépendante de la nature des parois.

Pour mieux mettre en évidence cette diminution de l'impact des parois sur les vitesses de gravure quand la puissance de polarisation augmente, nous avons mesuré les vitesses de gravure à 10, 20 et 50 W de polarisation pour les trois types de parois. La dispersion des vitesses de gravure des substrats pour un conditionnement de parois est calculée de la façon suivante :

$$D = (V_{\max} - V_{\min}) / V_{\text{moy}}$$

V_{\max} : vitesse la plus élevée parmi les trois matériaux pour une condition de parois donnée

V_{\min} : vitesse la plus faible parmi les trois matériaux pour la même condition de parois

V_{moy} : moyenne des vitesses sur les trois matériaux pour la même condition de parois

La Figure IV-24 présente cette dispersion des vitesses de gravure en fonction de la puissance de polarisation du substrat.

Cette figure met en évidence deux effets. D'une part, l'allure descendante des courbes montre que la dispersion des vitesses de gravure en fonction du matériau diminue quand la puissance de polarisation augmente. Ceci est observé pour les trois types de parois, et traduit la baisse de sélectivité avec l'augmentation de l'énergie des ions frappant le substrat.

D'autre part, nous observons une diminution de l'écart entre les courbes avec l'augmentation de la polarisation. Ceci met en évidence que l'impact des parois diminue quand l'énergie des ions frappant la surface augmente. Cependant, l'application du procédé étudié est la gravure sélective du HfO₂ vis-à-vis du Si et du SiO₂. Comme il est nécessaire de travailler à faible énergie des ions pour garantir une sélectivité satisfaisante, il apparaît clairement que le choix et la maîtrise de la nature des parois est un élément incontournable dans la mise au point d'un procédé de gravure en plasma de BCl₃.

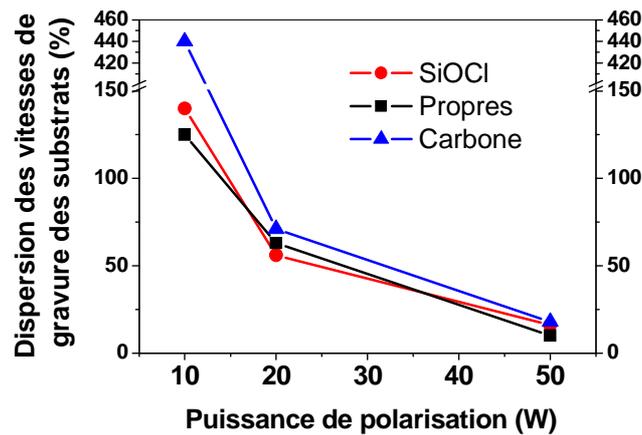


Figure IV-24 : Dispersion des vitesses de gravure des substrats pour les trois types de parois en fonction de la puissance de polarisation

Nous avons tracé pour chaque substrat les vitesses de gravure des matériaux étudiés en fonction du conditionnement des parois. Les courbes obtenues sont présentées à la Figure IV-25. Nous constatons que le conditionnement de parois, qui permet de jouer sur la quantité de polymère de bore formée sur les surfaces, modifie le seuil de gravure en énergie des ions des matériaux.

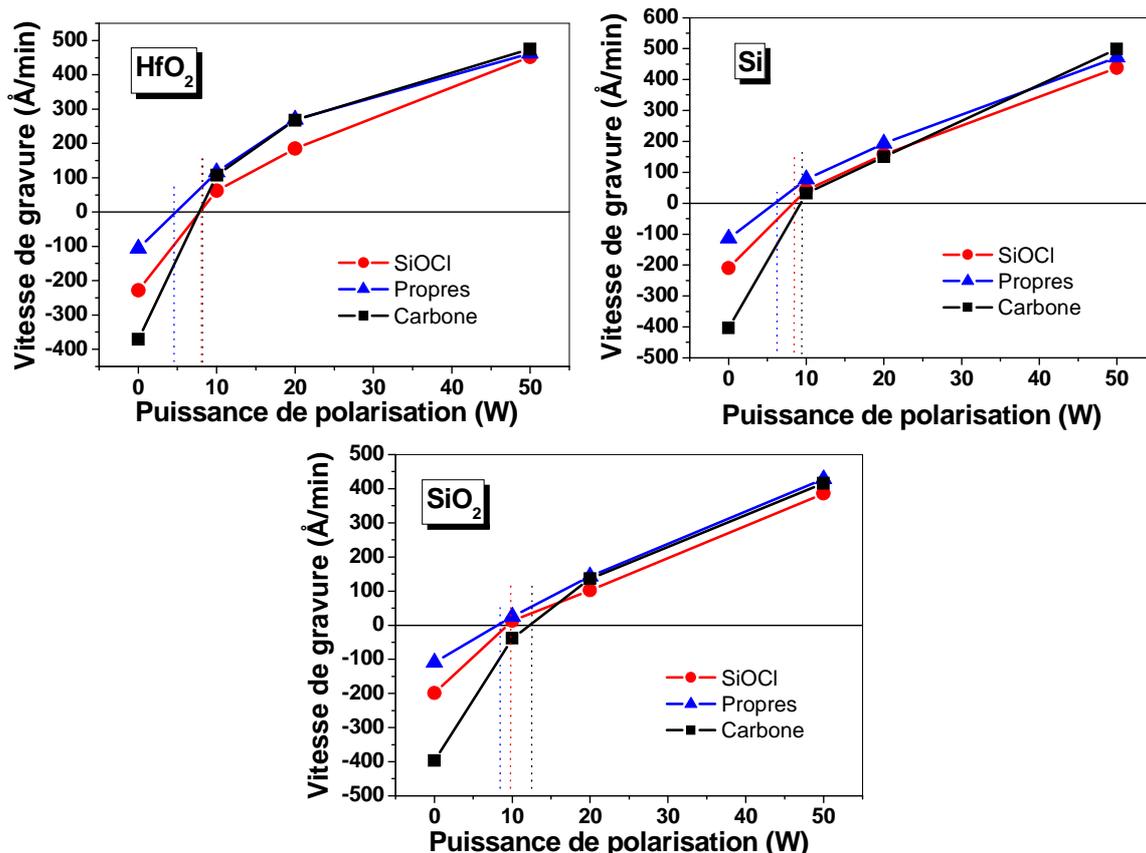


Figure IV-25 : Vitesses de dépôt ou gravure sur HfO_2 , SiO_2 et Si en fonction du conditionnement initial des parois et de la polarisation du substrat en plasma de BCl_3 pur

Chapitre IV : Impact de la nature des parois du réacteur

Les seuils de gravure en puissance et en tension de polarisation pour les trois matériaux en fonction du conditionnement de parois sont résumés dans le Tableau IV-6.

Parois	Seuil	HfO ₂	Si	SiO ₂
Propres	Puissance (W)	4	6	8
	Tension (V)	-25	-31	-36
SiOCl _x	Puissance (W)	8	8	10
	Tension (V)	-36	-36	-42
Carbone	Puissance (W)	8	9	12
	Tension (V)	-34	-37	-43

Tableau IV-6 : Seuils de gravure des matériaux en fonction du conditionnement des parois

Si nous étudions les seuils de gravure en tension (qui sont directement liés à l'énergie des ions frappant la surface), nous remarquons que les seuils de gravure du HfO₂ sont inférieurs à ceux du silicium (ou identique dans le cas des parois SiOCl_x), et les seuils de gravure les plus élevés sont obtenus sur SiO₂. Dans le cas du Si et du SiO₂, les seuils sont plus faibles en parois propres, et plus élevés en parois carbone. Alors que sur HfO₂, le seuil le plus bas est bien obtenu en parois propres, mais le seuil le plus élevé est obtenu en parois SiOCl_x. Cette observation montre bien que les conditions favorisant la formation de B_xCl_y sur la surface induisent une augmentation du seuil de gravure en énergie des ions. L'impact important de la présence de silicium est bien mis en évidence, puisque le seuil de gravure du HfO₂ en parois SiOCl_x est fortement décalé par rapport aux parois propres (11 V de décalage).

Nous observons que dans le cas des parois SiOCl, la fenêtre de procédé où le HfO₂ peut être gravé sélectivement par rapport au silicium disparaît. Pour les parois conditionnées en carbone en revanche, nous obtenons à 10 W de polarisation une sélectivité de gravure infinie du HfO₂ par rapport à SiO₂ et la sélectivité par rapport au silicium est également améliorée par rapport aux autres conditions de parois (environ 3,5 en parois carbone contre 1,3 en parois SiOCl_x et 1,5 en parois propres). Il est donc possible dans ces conditions d'utiliser la couche de SiO₂ interfacial comme une couche d'arrêt afin de stopper la gravure. Ceci nous permet de retirer la totalité du HfO₂ sans endommager le substrat de silicium cristallin. De plus, la vitesse de gravure relativement élevée du HfO₂ permet un procédé de gravure du HfO₂ rapide.

La gravure d'une couche de 10 nm de HfO₂ dans ces conditions a été suivie en ellipsométrie cinétique (voir Figure IV-26) et met bien en évidence la gravure du HfO₂ suivie de la mise en place du régime de dépôt lors de l'atterrissage sur le SiO₂ interfacial.

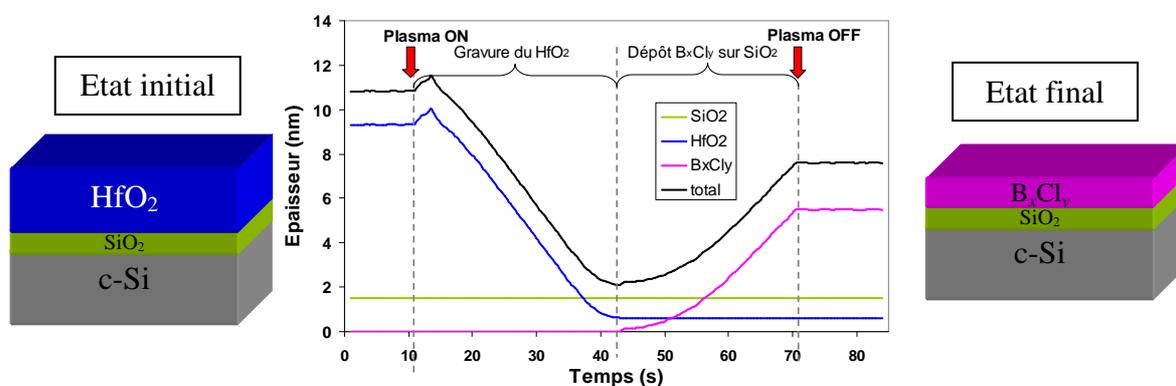


Figure IV-26 : Suivi par ellipsométrie cinétique des épaisseurs des différentes couches lors de la gravure d'un substrat de HfO₂ en parois carbone à 10 W de polarisation (conditions de sélectivité infinie)

4.4. Conclusion sur l'impact des parois

L'impact important de la nature initiale des parois du réacteur sur les vitesses de dépôt et gravure en plasma de BCl₃ a été mis en évidence dans ce chapitre. La chimie des plasmas à basse pression (quelques mTorr, ce qui est notre cas) est déterminée en grande partie par les réactions qui ont lieu sur les surfaces en contact avec le plasma, car les interactions neutre/neutre ou ion/neutre en volume sont beaucoup moins fréquentes. De ce fait, la nature chimique (la porosité ou la rugosité peuvent également jouer un rôle) des parois intervient dans la composition de la phase gazeuse.

Il a été montré qu'un dépôt de B_xCl_y se forme rapidement sur les parois du réacteur et une partie du dôme, qui sont au potentiel flottant et subissent donc un bombardement ionique peu énergétique. Aucun dépôt de B_xCl_y ne se forme en revanche sur la zone du dôme située directement sous l'antenne en raison du bombardement ionique plus énergétique à cet endroit. Comme le conditionnement initial est bien présent sur cette partie du dôme exempte de B_xCl_y, sa nature chimique influence la composition du plasma, et donc les vitesses de gravure ou de dépôt sur les substrats.

En parois propres, l'alumine du dôme subissant un bombardement ionique énergétique est gravée par le plasma de BCl₃. Des composés d'aluminium et de l'oxygène sont ainsi relâchés dans la phase plasma.

Dans le cas des parois conditionnées en carbone, le flux ionique légèrement plus important qu'avec les autres conditionnements de parois induit une diminution de l'énergie des ions bombardant les surfaces. De plus, la teneur en oxygène du plasma est fortement diminuée (car le conditionnement supprime la gravure de l'alumine et consomme une partie de l'oxygène résiduel présent). Ces deux aspects contribuent à l'augmentation de la quantité de dépôt formé sur les surfaces. Ceci se traduit par une forte augmentation de la vitesse de dépôt sur les surfaces au potentiel flottant, et par une légère diminution de la vitesse de gravure sur les surfaces polarisées par rapport aux parois propres. Une condition de gravure du HfO₂ présentant une sélectivité de gravure infinie par rapport au SiO₂ est une sélectivité d'environ 3,5 par rapport au silicium a été mise en évidence en conditionnant le réacteur avec un dépôt carboné avant gravure. Ce procédé prometteur sera étudié de façon plus approfondie au Chapitre V dans le cas de la gravure d'une couche mince de HfO₂ intégrée dans un empilement de grille.

Enfin, le conditionnement SiOCl_x est gravé au niveau du dôme du réacteur par le plasma de BCl₃. En conséquence, du silicium et de l'oxygène sont relâchés dans le plasma. Le silicium favorise la formation de B_xCl_y, ce qui induit une augmentation des vitesses de dépôt par rapport aux parois propres, et une diminution des vitesses de gravure pour une polarisation suffisante du substrat.

Pour les procédés mettant en jeu un faible bombardement ionique, l'effet du conditionnement des parois est très important car les réactions ayant lieu sur le substrat sont essentiellement chimiques et donc directement déterminées par la composition du plasma. L'impact de la nature des parois diminue quand l'énergie des ions frappant le substrat augmente. Dans ce cas, le rôle des ions devient donc plus important dans les interactions plasma/surface et la pulvérisation physique, qui est moins dépendante de la nature chimique du substrat que les réactions purement chimiques, tend à masquer l'effet du conditionnement des parois.

Il convient de noter que d'après la littérature¹, la sensibilité du procédé à la nature des parois augmente avec la pression de travail et dépend également des gaz de gravure. Ces aspects n'ont pas été étudiés dans le cadre de ce travail de thèse, mais doivent être pris en compte lors de la mise au point d'un procédé de gravure.

4.5. Bibliographie du Chapitre IV

1 **Songlin Xu, T. Lill, and D. Podlesnik**

“Wall-dependent etching characteristics of organic antireflection coating in O₂ + halogen / hydrogen halide plasma”

J. Vac. Sci. Technol. A (19) 2893-2899 (2001)

2 **S.J. Ullal, A.R. Godfrey, E. Edelberg, L. Braly, V. Vahedi, and E.S. Aydil**

“Effect of chamber wall conditions on Cl and Cl₂ concentrations in an inductively coupled plasma reactor”

J. Vac. Sci. Technol. A (20) 43-52 (2002)

3 **G. Cunge, O. Joubert, and N. Sadeghi**

“Enhancement of the recombination rate of Br atoms by CF₄ addition and resist etching in HBr/Cl₂/O₂ plasmas”

J. Appl. Phys. (92) 6285-6290 (2003)

4 **O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, L. Vallier, M. Kogelschatz, and E. Pargon**

“Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes”

J. Vac. Sci. Technol. A (22) 553-563 (2004)

5 **G. Cunge, N. Sadeghi, and R. Ramos**

“Influence of the reactor wall composition on radicals’ densities and total pressure in Cl₂ inductively coupled plasmas : I. Without silicon etching”

J. Appl. Phys. (102) 093304 (2007)

6 **G. Cunge, N. Sadeghi, and R. Ramos**

“Influence of the reactor wall composition on radicals’ densities and total pressure in Cl₂ inductively coupled plasmas: II. During silicon etching”

J. Appl. Phys. (102) 093305 (2007)

7 **G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert, R. Ramos, and C. Maurice**

“New chamber walls conditioning and cleaning strategies to improve the stability of plasma processes”

Plasma Sources Sci. Technol. (14) 599-609 (2005)

8 **M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi**

“Analysis of the chemical composition and deposition mechanism of the SiO_x-Cl_y layer on the chamber walls during gate etching”

J. Vac. Sci. Technol. A (22) 624-635 (2004)

9 **R. Ramos, G. Cunge, and O. Joubert**

“Plasma reactor dry cleaning strategy after TiN, TaN and HfO₂ etching processes”

J. Vac. Sci. Technol. B (26) 181-188 (2008)

10 **R. Ramos, G. Cunge, O. Joubert, N. Sadeghi, M. Mori, and L. Vallier**

“Plasma/reactor walls interactions in advanced gate etching processes”

Thin Solid Films (515) 4846-4852 (2007)

11 **R. Ramos, G. Cunge, and O. Joubert**

“On the interest of carbon-coated plasma reactor for advanced gate stack etch processes”
J. Vac. Sci. Technol. A (25) 290-303 (2007)

12 **A. Le Gouil, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, and B. Pelissier**

“Chemical analysis of deposits formed on the reactor walls during silicon and metal gate processes”
J. Vac. Sci. Technol. B (24) 2191-2197 (2006)

¹³ **T. Minh Duc**

“Analyse de surface par ESCA : principe et instrumentation”
Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, P 2 625

14 **R. Ramos, G. Cunge, B. Pelissier, and O. Joubert**

“Cleaning aluminium fluoride coatings from plasma reactor walls in SiCl₄/Cl₂ plasmas”
Plasma Sources Sci. Technol. (16) 711-715 (2007)

15 **L. Sha and J.P. Chang**

“Plasma etching selectivity of ZrO₂ to Si in BCl₃/Cl₂ plasmas”
J. Vac. Sci. Technol. A (21) 1915-1922 (2003)

16 **R. Ramos, G. Cunge, M. Touzeau, and N. Sadeghi**

“Absorption spectroscopy in BCl₃ inductively coupled plasmas: determination of density, rotational, translational and vibrational temperatures of BCl molecule “
J. Phys. D : Appl. Phys. (41) 115205 (2008)

17 **H. Kazumi, R. Hamasaki, and K. Tago**

“Radical and ion compositions of BCl₃/Cl₂ plasma and their relation to aluminium etch characteristics”
Jpn. J. Appl. Phys. (36) 4829-4837 (1997)

18 **L.G. Christophorou and J.K. Olthoff**

“Electron interactions with BCl₃”
J. Phys. Chem. Ref. Data (31) 971-988 (2002)

19 **L. Sha, R. Puthenkovilakam, Y-S. Lin and J.P. Chang**

“Ion-enhanced chemical etching of HfO₂ for integration in metal-oxide-semiconductor field effect transistors”
J. Vac. Sci. Technol. B (21) 2420-2427 (2003)

20 **S.J. Yun, A. Efremov, M. Kim, D-W Kim, J.W. Lim, Y-H Kim, C-H Chung, D.J. Park, and K-H Kwon**

“Etching characteristics of Al₂O₃ thin films in inductively coupled BCl₃/Ar plasma”
Vacuum (82) 1198-1202 (2008)

21 **T. Kitagawa, K. Nakamura, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, M. Oosawa, S. Hasaka and M. Inoue**

“Etching of high-k dielectric HfO₂ films in BCl₃-containing plasmas enhanced with O₂ addition”
Jpn. J. Appl. Phys. (45) L297-L300 (2006)

22 **C. Wang and V.M. Donnelly**

“Mechanisms and selectivity for etching of HfO₂ and Si in BCl₃ plasmas”

J. Vac. Sci. Technol. A (26) 597-604 (2008)

Chapitre V

**Mise au point de procédés de gravure de HfO_2
dans un empilement de grille**

5. Mise au point de procédés de gravure de HfO₂ dans un empilement de grille

5.1. Description des procédés de gravure de l'empilement de grille.....	151
5.1.1. Gravure du poly-silicium et du métal.....	151
5.1.1.1. Ouverture du masque dur.....	151
5.1.1.2. Gravure du poly-silicium et de TiN.....	152
5.1.1.3. Gravure de HfO ₂	153
5.2. Profils de gravure et analyses des couches de passivation	157
5.2.1. La technique d'analyse topographique chimique par XPS	157
5.2.2. Résultats des analyses des flancs	159
5.2.3. Profils de gravure	161
5.3. Etude de la surface de silicium après gravure de HfO ₂	161
5.3.1. Rugosité de surface et résidus après gravure de HfO ₂	161
5.3.2. Evolution de la rugosité pendant la gravure de HfO ₂	165
5.4. Retrait du polymère de bore après gravure en plasma de BCl ₃	167
5.5. Procédés complets retenus pour la gravure de HfO ₂ et le retrait de B _x Cl _y	172
5.6. Nettoyage des parois du réacteur.....	172
5.7. Conclusion du chapitre V	174
5.8. Bibliographie du chapitreV.....	176

5.1. Description des procédés de gravure de l'empilement de grille

Afin d'étudier la gravure de HfO_2 intégré dans un dispositif de type CMOS, nous avons réalisé la gravure d'un empilement de grille de type poly-silicium/TiN/ HfO_2 sur silicium cristallin. Cet empilement de couches minces est présenté sur la Figure V-1. Afin de transférer des motifs dans les différentes couches de matériaux, nous avons utilisé un masque dur en SiO_2 et une lithographie par faisceau d'électrons (présentée au Chapitre II). Ces gravures sont réalisées sur substrats 200 mm dans le réacteur DPS (*decoupled plasma source*).

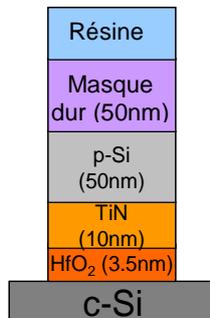


Figure V-1 : Schéma de l'empilement de grille gravé

5.1.1. Gravure du poly-silicium et du métal

Chaque étape est contrôlée en suivant en temps réel les raies d'émission ou de réflectométrie grâce au système Eye-D afin d'adapter précisément les durées des procédés de gravure car elles peuvent légèrement varier d'une plaque à l'autre. Des points d'arrêts sont définis au préalable pour chaque recette.

5.1.1.1. Ouverture du masque dur

Pour graver le poly-silicium, il faut commencer par transférer le motif défini sur la plaque par la résine dans le masque dur en SiO_2 . Pour cela, nous utilisons la recette de gravure suivante à base de CF_4 :

70 sccm CF_4 / 1500 W source / 100 W polarisation / 4 mTorr

Cette étape d'ouverture du masque est suivie grâce au rapport des intensités des raies d'émission optique de CO (à 483 nm) sur l'émission optique de Si (à 288 nm). La trace Eye-D obtenue est présentée à la Figure V-2a. La dernière remontée de ce rapport d'intensité indique que le plasma atteint la couche de poly-silicium.

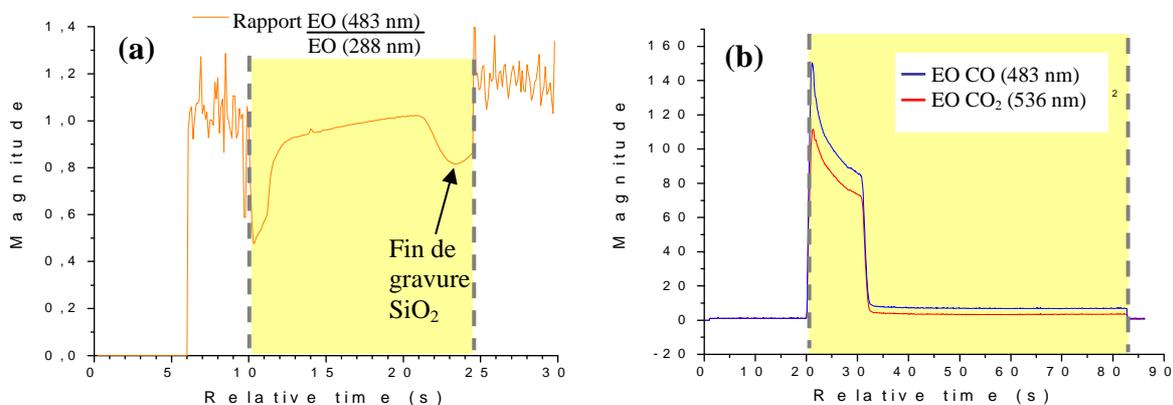


Figure V-2 : traces Eye-D de suivi de (a) l'ouverture du masque dur et (b) du retrait de la résine

Il faut ensuite retirer la résine avec un plasma d'oxygène :

Gravure de HfO_2 intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

100 sccm O_2 / 1000 W source / 40 W polarisation / 10 mTorr

Cette étape est suivie à l'aide de raies d'émission de la molécule CO (à 283 nm). La chute d'intensité nette de cette raie (voir Figure V-2b) indique que toute la résine a été gravée. Nous pouvons laisser une étape de surgravure assez longue afin qu'il n'y ait pas de résidus de résine car cette étape ne risque pas d'endommager le poly-silicium (protégé par sa couche d'oxyde de surface). Le profil de gravure obtenu après ouverture du masque dur et retrait de la résine est présenté sur la Figure V-3.

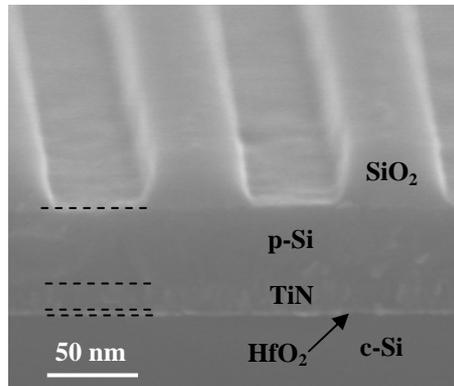


Figure V-3 : Image MEB en coupe d'un empilement de grille après ouverture du masque dur et retrait de la résine

5.1.1.2. Gravure du poly-silicium et de TiN

La stratégie de gravure des couches de poly-silicium et de TiN est déterminante pour l'obtention d'un profil de gravure anisotrope et un bon contrôle des dimensions critiques visées. Deux stratégies sont envisageables : soit la gravure de ces couches se fait couche par couche avec arrêt à l'interface poly-silicium/TiN ; soit les deux couches sont gravées sans arrêt à l'interface.

Dans le cas de la première stratégie, nous procédons au retrait de l'oxyde de surface sur le poly-silicium, puis ce dernier est gravé avec une chimie de type $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ qui permet la gravure anisotrope grâce à la formation de couches de passivation de type SiOCl sur les flancs de grille. Il faut appliquer une étape de surgravure en HBr pour retirer les derniers résidus de silicium sans attaquer le TiN. Le TiN est ensuite gravé dans une chimie HBr/Cl_2 . Il a cependant été mis en évidence que pour cette stratégie de gravure avec arrêt à l'interface, nous observons une attaque latérale au niveau de l'interface poly-silicium/TiN^{1,2} (voir Figure V-4a). Elle est due à la finesse des couches de passivation à la base du p-Si qui ne suffit pas à le protéger pendant l'étape de gravure de TiN en plasma HBr/Cl_2 .

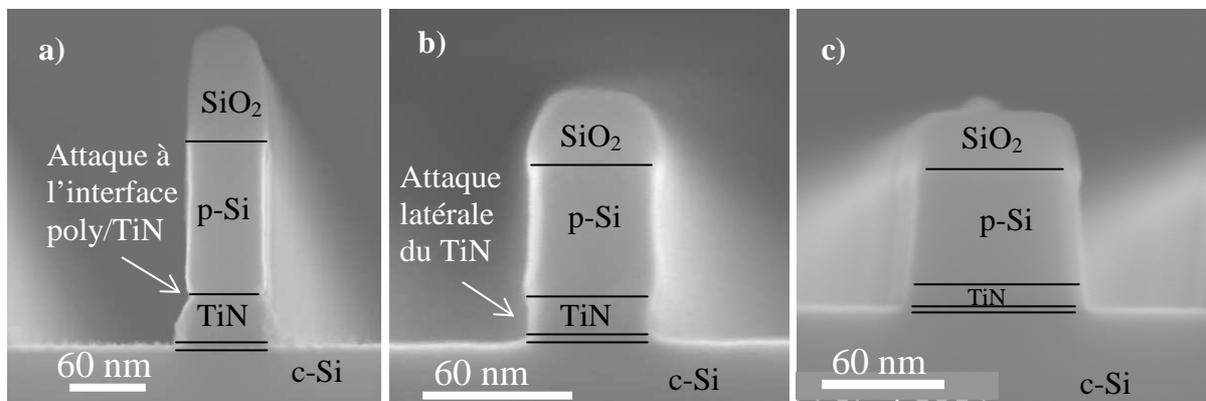


Figure V-4 : Profils de grilles après gravure du p-Si et de TiN : (a) avec arrêt à l'interface, (b) sans arrêt à l'interface mais surgravure de TiN trop longue et (c) sans arrêt à l'interface et surgravure de TiN adaptée

Chapitre V : Mise au point de procédés

La stratégie de gravure des couches de poly-silicium et de TiN sans arrêt à l'interface est donc la solution qui a été préférée dans cette étude. Les recettes utilisées pour réaliser ces gravures sont les suivantes :

Étape	Recette	Repère
Retrait oxyde p-Si	70 CF ₄ /1000Ws/150Wb/4mTorr/5s	1
Gravure $\frac{3}{4}$ du p-Si	120 HBr/40 Cl ₂ /5 He-O ₂ /250Ws/120Wb/4mTorr/13s	2
Fin p-Si et TiN	120 HBr/40 Cl ₂ /250Ws/120Wb/4mTorr/12s	3
Fin TiN	100 HBr/50 Cl ₂ /500Ws/15Wb/4mTorr/20s	4

Afin de contrôler la durée de chaque étape de gravure, nous suivons les raies de réflectométrie à 550 et 230 nm présentées sur la Figure V-5. Elles présentent en effet des variations d'intensité importantes qui fournissent des repères fiables pour repérer les points d'arrêt des étapes de gravure.

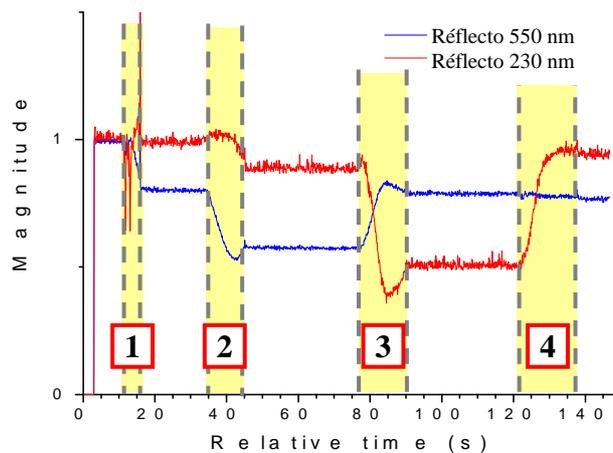


Figure V-5 : Suivi par réflectométrie de la gravure du poly-silicium et de TiN

Malgré la très bonne sélectivité de l'étape de surgravure du TiN par rapport au HfO₂ sous-jacent, il est important de ne pas prolonger cette étape plus que nécessaire car cela conduit à une attaque latérale de TiN du fait de l'absence de couches de passivation sur les flancs du métal (voir Figure V-4b).

La Figure V-4c présente un profil de gravure dont le p-Si et le TiN ont été gravés sans arrêt à l'interface en contrôlant correctement les points d'arrêt des procédés.

5.1.1.3. Gravure de HfO₂

La dernière étape de la gravure de grille consiste à retirer le diélectrique de grille. La gravure de HfO₂ peut être suivie en observant les variations d'intensité des raies de réflectométrie à 230 et 254 nm (voir Figure V-6).

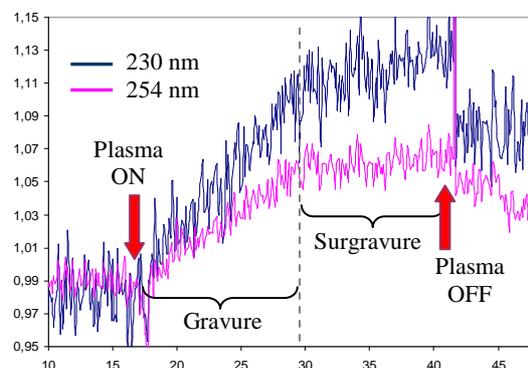


Figure V-6 : Suivi de la gravure d'une couche de 3,5 nm de HfO₂ en réflectométrie à 230 et 254 nm

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

La gravure de HfO₂ présente plusieurs difficultés qu'il faut surmonter afin de ne pas dégrader les performances du dispositif final : le respect du substrat de silicium cristallin sous-jacent, l'absence de distorsion du profil de gravure (et cela pour tous les matériaux constituant l'empilement de grille), la faible rugosité du silicium après procédé de gravure du HfO₂ ainsi que l'absence de contamination de la surface, et enfin la reproductibilité du procédé. Ces différents objectifs vont maintenant être détaillés.

Absence de consommation de c-Si ou « recess »

Le premier critère pour la gravure de HfO₂ est de ne pas attaquer le substrat de silicium cristallin qui constituera les parties actives du transistor. Cette consommation peut avoir deux origines différentes.

D'une part, certaines chimies de gravure^{3,4,5} (typiquement celles contenant de l'oxygène et présentant un bombardement ionique conséquent de la surface) ou des traitements thermiques⁶ ont mis en évidence une recroissance de l'oxyde de silicium interfacial présent sous la couche gravée (dans notre cas, le SiO₂ présent entre le HfO₂ et le silicium cristallin). Ce phénomène peut être dû soit à une diffusion de l'oxygène du plasma jusqu'à l'interface SiO₂ /c-Si, soit à une diffusion de l'oxygène de HfO₂ vers le substrat sous-jacent sous l'effet du chauffage et/ou du bombardement ionique. Comme après la gravure de la grille les couches de passivation et l'oxyde de silicium présent sur la surface du c-Si doivent être retirés, il y a donc une consommation du silicium (aussi appelée « recess ») au niveau des zones de source et drain du transistor, comme présenté sur la Figure V-7a.

D'autre part, une gravure de HfO₂ avec une recette présentant une sélectivité de gravure insuffisante vis-à-vis du Si et/ou dont l'arrêt est trop tardif conduit logiquement à la gravure d'une épaisseur plus ou moins importante du substrat de silicium cristallin comme présenté la Figure V-7b.

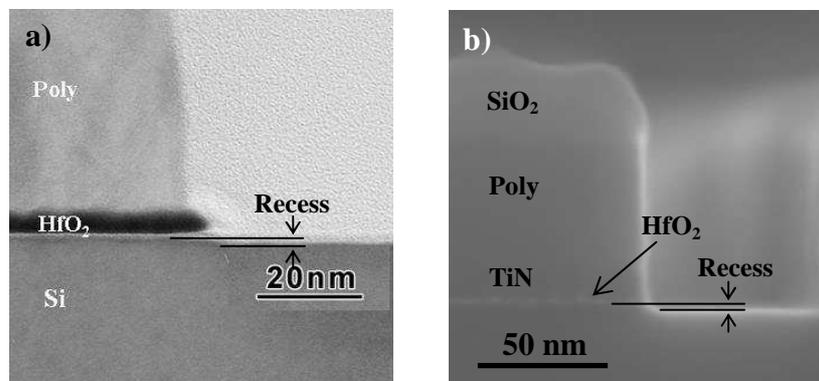


Figure V-7: Illustration du "recess" dans le silicium dû (a) à une recroissance de l'oxyde interfacial pendant la gravure de HfO₂ en plasma Cl₂/CO, et (b) à une gravure non sélective vis-à-vis du silicium

Nous avons étudié par imagerie MET l'oxyde interfacial sous HfO₂ au cours de la gravure en plasma de BCl₃ à 10 W de polarisation en fonction du temps d'exposition au plasma.

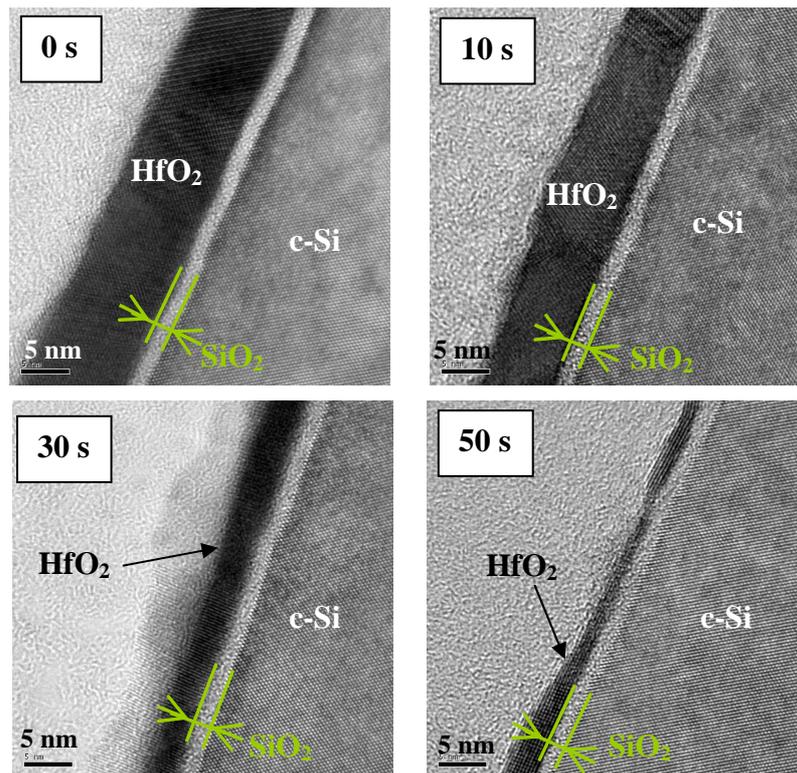


Figure V-8 : Images MET du SiO₂ interfacial avant gravure et à près 10 s, 30 s et 50 s de gravure de HfO₂ en plasma de BCl₃ pur à 10 W de polarisation en parois propres.

La gravure de HfO₂ est bien mise en évidence sur la Figure V-8 par la diminution de l'épaisseur de la couche (de 10 nm initialement jusqu'à 1 à 2 nm au bout de 50 s d'exposition). Nous observons également qu'il n'y a pas de recroissance de l'oxyde interfacial pendant la gravure de HfO₂ en plasma de BCl₃. La chimie de plasma sans oxygène, ainsi que le faible bombardement ionique et la réalisation du procédé à 50 °C nous permet de conserver l'épaisseur de cet oxyde constante à environ 1,5 nm. La consommation de silicium ne peut donc venir dans notre cas que d'un manque de sélectivité du procédé de gravure.

Afin de limiter le phénomène de recess, nous nous sommes donc concentrés sur l'étude de procédés de gravure de HfO₂ présentant une sélectivité de gravure infinie par rapport à SiO₂ et/ou Si. Nous avons sélectionné trois recettes de gravure qui présentent une sélectivité de gravure infinie d'après les études présentées dans les chapitres précédents :

- **Procédé 1** : plasma de BCl₃ pur avec faible puissance de polarisation du substrat
100 sccm BCl₃ / 800 W source / **5 W polarisation** / 5 mTorr

- **Procédé 2** : Plasma de BCl₃ dilué en argon
40 sccm BCl₃ / 60 sccm Ar / 800 W source / 10 W polarisation / 5 mTorr

- **Procédé 3** : Plasma de BCl₃ pur en parois carbone
100 sccm BCl₃ / 800 W source / 10 W polarisation / 5 mTorr **parois conditionnées en carbone**

Verticalité des flancs de grille

Il est également important que l'étape de gravure de HfO₂ n'endommage pas les autres matériaux de l'empilement (poly-silicium et TiN) qui ont été gravés précédemment. Le HfO₂ lui-même doit être gravé aussi verticalement que possible afin de garder un bon contrôle de la longueur de grille. La Figure V-9 présente l'attaque latérale de TiN pendant la gravure de HfO₂ en chimie Cl₂/CO et la présence d'une pente dans le profil de gravure de HfO₂.

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

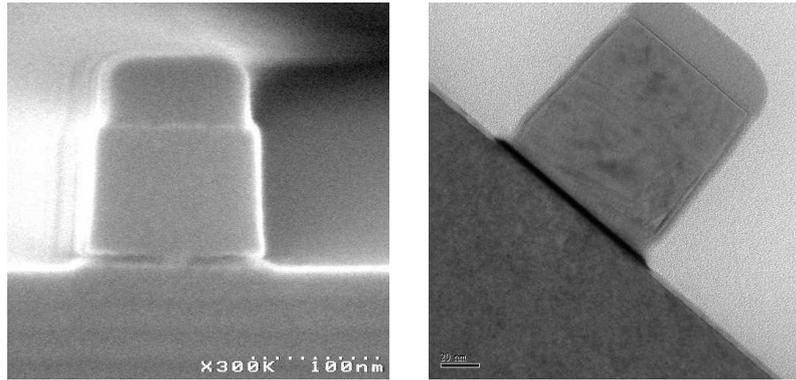


Figure V-9 : Images (courtoisie de M. Hélot) d'empilements de grille présentant : (a) une attaque latérale de TiN pendant la gravure de HfO₂ en Cl₂/CO et (b) de la pente dans le HfO₂

Le problème de la verticalité des flancs de grille après gravure de HfO₂ en plasma de BCl₃ sera étudié et discuté dans la section 5.2.

Faible rugosité de surface et absence de résidus de HfO₂ après gravure

Toujours pour limiter les dommages au silicium cristallin sous jacent, il faut s'assurer que la rugosité finale de la surface de silicium après gravure de HfO₂ est faible. D'autre part, le diélectrique doit être totalement retiré de la surface des zones source et drain, d'où la nécessité de laisser une surface de silicium sans résidus de HfO₂ après gravure (voir Figure V-10). Nous étudierons donc l'évolution de la rugosité au cours de la gravure de HfO₂, son éventuel transfert dans le substrat de silicium et la formation de résidus de HfO₂ à la section 5.3.

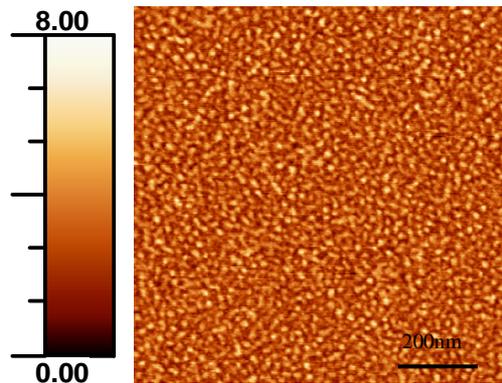


Figure V-10 : Images AFM de résidus de HfO₂ sur la surface de silicium après gravure

Absence de contamination de la surface après gravure

Après la gravure du matériau high-k, l'étape suivante est l'implantation ionique permettant de créer les zones de source et drain. De plus, pour assurer une bonne accroche de la couche de nitrure sur le silicium (qui permet d'isoler les parties actives du transistor du premier niveau d'interconnexions métallique), ainsi que la prise de contacts ohmiques de bonne qualité sur les zones de source et drain du futur transistor, il est important de s'assurer qu'il ne reste pas de résidus ou tout autre contamination sur la surface. Hors nous avons vu que la sélectivité de gravure vis-à-vis du substrat est assurée par la formation d'un « polymère » de bore à la surface du silicium. Le problème du retrait de cette couche de contamination doit donc être résolu et il fera l'objet de la section 5.4.

Reproductibilité du procédé

Enfin, la reproductibilité des procédés étant potentiellement dégradée par l'accumulation de dépôts sur les parois du réacteur au fil des gravures, il est impératif de se pencher sur les techniques de nettoyage à mettre en œuvre afin de conserver des parois identiques d'une

plaque à l'autre. Nous étudierons donc dans la section 5.6 l'évolution des dépôts sur les parois du réacteur pendant la gravure de l'empilement de grille ainsi que les procédés de nettoyage de la chambre de gravure.

5.2. Profils de gravure et analyses des couches de passivation

Le contrôle de l'anisotropie de gravure est lié aux couches de passivation se formant sur les flancs des motifs pendant les procédés. Afin d'estimer l'impact de l'étape du plasma de BCl_3 sur les profils de gravure, nous avons étudié la nature chimique des couches de passivation se formant sur les flancs de la grille pendant la gravure de TiN et HfO_2 et nous avons corrélé ces résultats aux profils de grille obtenus. Pour étudier la nature des couches de passivation formées sur les flancs de motifs, nous avons utilisé la technique d'analyse topographique chimique par XPS.

5.2.1. La technique d'analyse topographique chimique par XPS

L'XPS sert habituellement à caractériser la composition chimique d'une surface plane. Dans notre cas, nous souhaitons avoir accès à la nature chimique des dépôts formés sur les flancs de motifs. Une méthode appelée « analyse topographique chimique » a été développée afin d'analyser l'ensemble des surfaces des motifs gravés, en séparant les contributions des flancs, des fonds et des sommets des structures^{7,8}.

Plusieurs techniques sont combinées pour permettre de réaliser cette analyse des flancs des motifs. Dans un premier temps, un masque de lithographie a été spécifiquement dessiné pour ces analyses. Ce masque est un assemblage de plusieurs zones contenant un réseau de lignes, ainsi que des zones ouvertes (substrat) et des zones masquées (zones non ouvertes) correspondant au sommet des tranchées. L'aire de chaque zone est de 9 mm^2 (3×3), ce qui permet de focaliser le faisceau de rayons X de la source seulement dans une zone précise. Le signal enregistré est une moyenne statistique caractéristique des photoélectrons émis par l'ensemble des structures identiques présentes dans la zone visée. Ce signal représente la somme des contributions provenant des flancs, des fonds et des sommets des structures.

La source de rayons-X et l'analyseur sont tous les deux dans un plan perpendiculaire à celui de la plaque. L'axe central de l'analyseur en énergie est fixé à 45° par rapport à la normale à la surface, et l'axe central de la source de rayons-X est fixé à 12° par rapport à cette normale (à l'opposé de l'analyseur, avec un angle de 57° entre la source et l'analyseur d'énergie). Seuls les photoélectrons émis à 45° vers l'analyseur d'énergie sont détectés, avec un angle d'acceptance de l'analyseur de $\pm 3^\circ$. La possibilité de tourner la plaque autour de son axe vertical permet d'orienter et d'analyser les structures selon deux "modes" :

- le mode parallèle représenté Figure V-11a, dans lequel les tranchées sont parallèles à l'analyseur. Seuls les fonds et les sommets des tranchées sont analysés dans ce mode.
- le mode perpendiculaire représenté Figure V-11b, dans lequel les tranchées sont perpendiculaires à l'analyseur. Ici, seuls les flancs et les sommets de tranchées sont analysés. C'est ce mode que nous avons utilisé pour les analyses présentées ici.

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

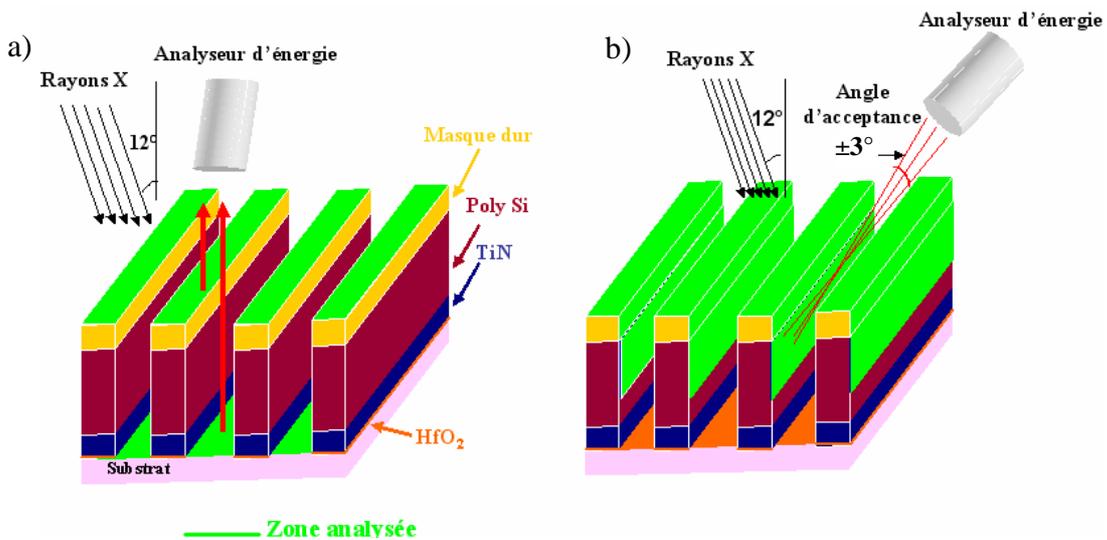


Figure V-11 : Analyses XPS en mode a) parallèle et b) perpendiculaire.

Afin de séparer les contributions détectées provenant des parties isolantes (masque en SiO₂) de celles provenant de la grille en poly-silicium, nous avons utilisé un canon à électrons connecté sur la chambre XPS. Son principe de fonctionnement est le suivant : sous l'effet du flux d'électrons de faible énergie arrivant sur l'échantillon, les surfaces isolantes se chargent négativement, ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie cinétique des photoélectrons arrachés au matériau et donc de décaler les pics de photoélectrons issus de ces surfaces isolantes vers des énergies de liaison plus faibles. Le principe d'utilisation du canon à électron est résumé Figure V-12. Ainsi les contributions provenant des surfaces isolantes peuvent être séparées de celles provenant des surfaces conductrices dont les pics de photoélectrons n'ont pas été affectés par le flux d'électrons. Cette technique a été utilisée dans le cadre de cette thèse pour pouvoir séparer les contributions provenant de la grille de silicium de celles provenant du masque dur SiO₂ isolant.

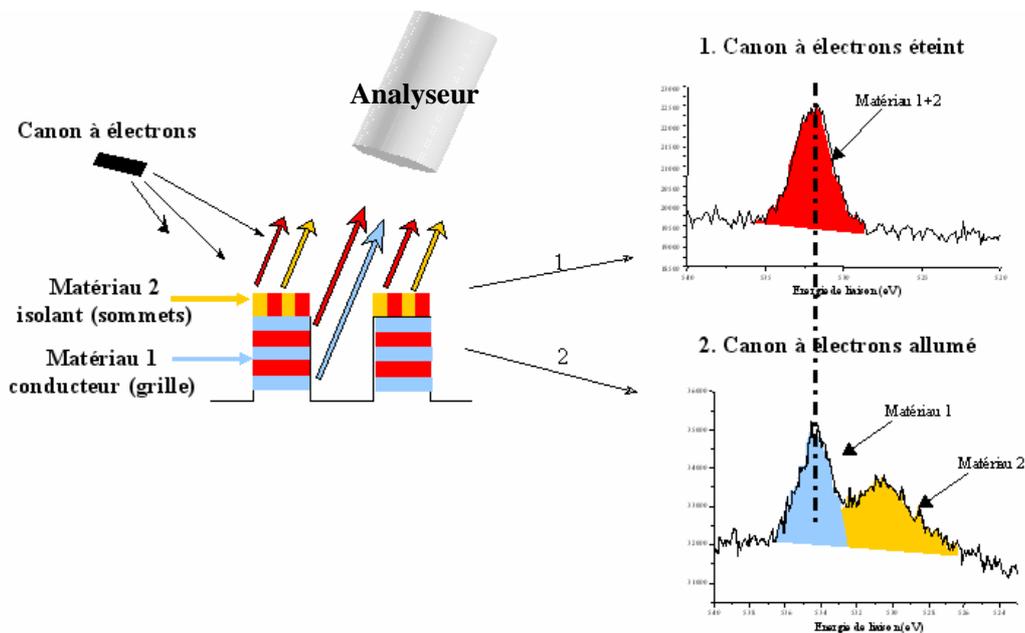


Figure V-12: Principe de l'utilisation d'un canon à électrons pour séparer les contributions provenant de surfaces isolantes ou conductrices.

Chapitre V : Mise au point de procédés

Il est également nécessaire d'analyser des motifs de dimensions appropriées (espace entre les lignes des réseaux et épaisseurs de matériaux) afin d'observer les flancs de grille uniquement sur la hauteur voulue. L'empilement de grille utilisé pour cette étude est le suivant :

200 nm SiO₂ (masque dur) / 200 nm Poly-Si / 40 nm TiN / 10 nm HfO₂

La hauteur analysée dépend en effet de l'ombrage par les structures voisines des photoélectrons émis. Comme notre détecteur se situe à 45°, la hauteur de flanc analysée est égale à l'espacement entre les structures comme il est possible de le voir sur la Figure V-13 où les surfaces analysées après gravure sont représentées en vert (une partie du masque dur a été consommée pendant la gravure). Si l'espacement entre les lignes est supérieur à la hauteur totale de la grille après gravure, les photoélectrons provenant du fond de gravure seront également visibles.

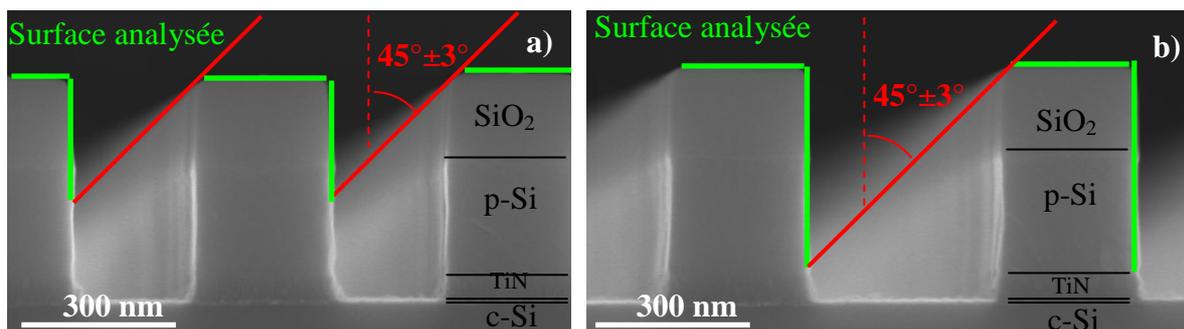


Figure V-13 : Optimisation des dimensions de structure pour l'analyse topographique chimique en mode perpendiculaire (a) zone L= 300 nm S=200 nm, (b) zone L=S=300 nm

Il faut donc choisir une zone du masque présentant des réseaux de lignes avec le bon espacement afin d'analyser la hauteur de flanc voulue. Comme nous nous intéressons aux dépôts sur la partie de la grille en poly-silicium, nous souhaitons détecter les photoélectrons émis sur un maximum de la hauteur du flanc de grille, mais pas ceux provenant du fond de gravure. Nous avons donc utilisé la zone du masque XPS présentant un réseau de lignes de 300 nm de large espacées de 300 nm, visible sur la Figure V-13b.

5.2.2. Résultats des analyses des flancs

Afin d'étudier les couches de passivations formées sur les flancs de motifs pendant la gravure de la grille, nous avons réalisé des analyses XPS topographiques chimiques avant et après l'étape de gravure de HfO₂.

Un exemple des spectres obtenus lors de nos analyses avec l'effet de charge du canon électronique est présenté sur la Figure V-14 pour les régions du Si 2p et du Cl 2p.

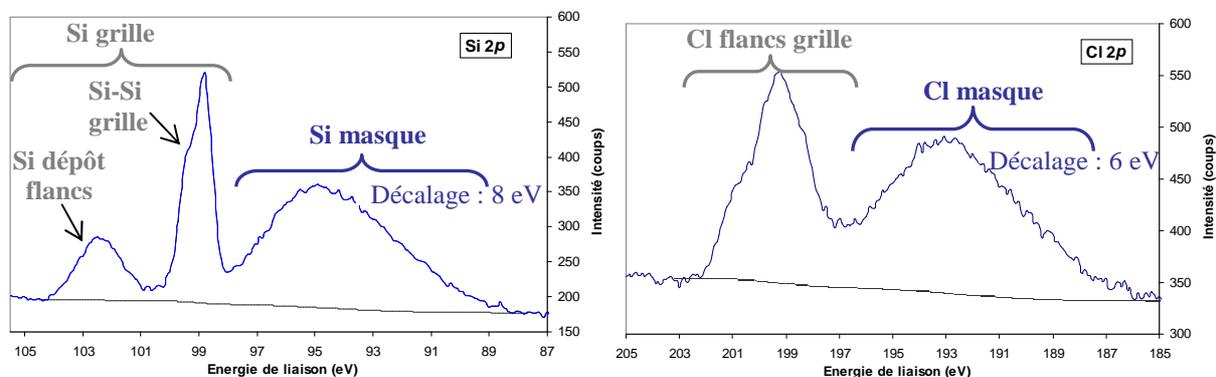


Figure V-14 : Exemple de spectres XPS obtenus après gravure du poly-silicium et de TiN avec mise en évidence de l'effet du canon à électrons.

Gravure de HfO_2 intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

Les pics décalés par l'effet de charge sont nettement élargis, mais comme ils sont représentatifs des éléments chimiques présents sur le masque, nous n'avons pas cherché à les quantifier. La composition chimique des couches de passivation formées sur les flancs du poly-silicium de grille est obtenue à partir de la déconvolution des pics non décalés. Le résultat de l'analyse des flancs après la gravure de la grille de poly-silicium et de TiN (arrêt sur le HfO_2) avec des chimies de type $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ est présenté sur la Figure V-15.

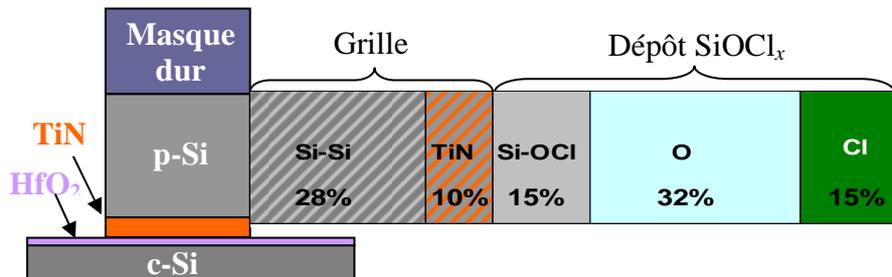


Figure V-15 : Analyse topographique chimique des flancs de motifs après la gravure du métal

Nous pouvons constater qu'une couche de passivation de type SiOCl_x , est détectée sur les flancs de grille. C'est cette couche de passivation qui permet d'obtenir une gravure anisotrope de la grille et de contrôler la pente dans le poly-silicium. Le TiN observé provient de la partie métallique des flancs qui est légèrement visible du fait de l'angle d'acceptance des photoélectrons de $\pm 3^\circ$. Les analyses réalisées par A. Le Gouil^{1,2} dans des conditions expérimentales similaires ont montré que la couche de passivation de type SiOCl_x déposée sur les flancs du poly-silicium ne contient pas de titane en quantité détectable.

Nous réalisons ensuite sur la même plaque la gravure de HfO_2 en plasma de BCl_3 à 8 W de polarisation. La Figure V-16 présente la quantification obtenue pour l'analyse des flancs de grille après gravure de HfO_2 . Nous constatons la formation d'un dépôt de type B_xOCl_y fortement oxydé qui vient recouvrir la couche de passivation SiOCl_x formée précédemment (la diminution de la contribution Si-Si indique un épaissement de l'épaisseur totale de la couche de passivation).

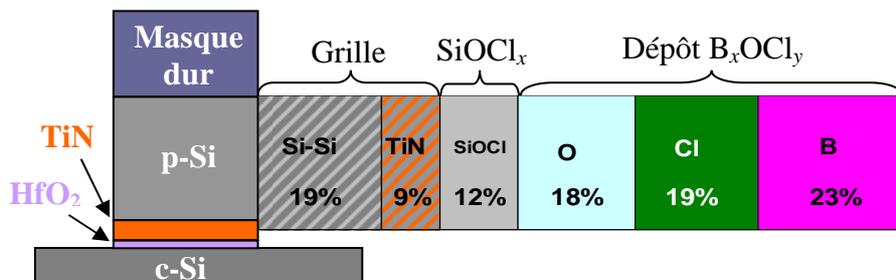


Figure V-16 : Analyse topographique chimique des flancs de motifs après la gravure de HfO_2

La couche de SiOCl_x présente sur les flancs de grille n'est pas gravée par le Cl pendant le plasma de BCl_3 (comme c'est le cas pendant la gravure de TiN en HBr/Cl_2). Au contraire, le dépôt de B_xOCl_y formé empêche toute érosion latérale de la grille. Les flancs de motifs n'étant pas soumis à un bombardement ionique significatif, nous pouvons en effet prévoir le dépôt de B_xCl_y . Cette étude nous permet donc de confirmer que la gravure de HfO_2 en plasma à base de BCl_3 ne vient pas dégrader les profils de gravure de l'empilement de grille réalisés lors des étapes de gravure précédentes. Cette étape de gravure est donc bien compatible avec les exigences de la gravure de grille pour les dispositifs de type MOS.

5.2.3. Profils de gravure

Des profils de gravures de grilles obtenus pour les trois recettes présentant une sélectivité de gravure infinie sont présentés sur la Figure V-17.

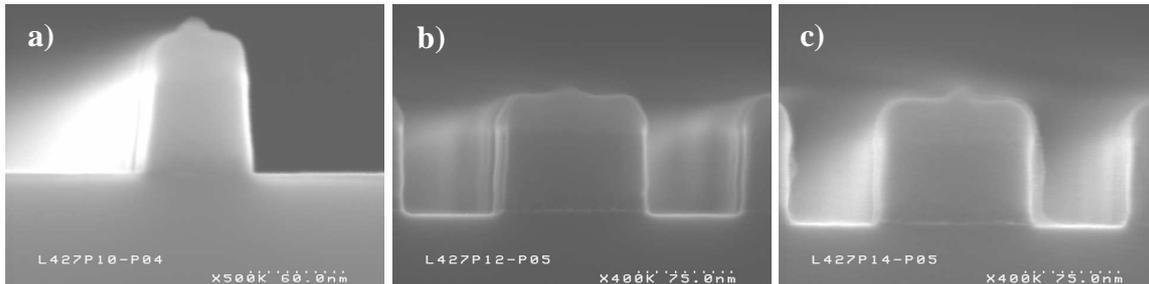


Figure V-17 : Profils de grilles après gravure complète de l'empilement pour une gravure de HfO_2
(a) à 5 W de polarisation : 100sccm BCl_3 / 800 W source / 5 W polarisation / 5 mTorr / parois propres
(b) en argon : 40sccm BCl_3 / 60 sccm Ar / 800 W source / 10 W polarisation / 5 mTorr/parois propres
(c) en parois carbone : 100sccm BCl_3 / 800 W source / 10 W polarisation / 5 mTorr / parois carbone

Nous pouvons constater que les profils obtenus après retrait de HfO_2 ne mettent pas en évidence d'attaque latérale des différents matériaux constituant la grille. L'épaisseur des couches de passivation formées pendant la gravure de grille de doivent pas excéder quelques nanomètres, car les images MEB ne permettent pas de les mettre clairement en évidence. Il ne semble pas y avoir non plus de pied au niveau de HfO_2 ou de recess très important. Ces trois recettes de gravure répondent donc bien aux exigences que nous nous sommes fixées en termes de profils de grille.

5.3. Etude de la surface de silicium après gravure de HfO_2

5.3.1. Rugosité de surface et résidus après gravure de HfO_2

Pour étudier le cas de la gravure de HfO_2 intégré dans un empilement de grille, nous avons gravé des couches de 3,5 nm d'épaisseur de HfO_2 sur silicium cristallin. C'est en effet avec cette épaisseur que HfO_2 est utilisé comme diélectrique de grille dans nos empilements. Nous avons observé et quantifié la rugosité de la surface après gravure de HfO_2 pour les trois recettes présentant une sélectivité de gravure infinie que nous avons retenues suite aux études de mécanismes présentées dans les chapitres III et IV. Les images AFM obtenues accompagnées des résultats d'analyses chimiques des surfaces sont présentées dans le Tableau V-1.

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

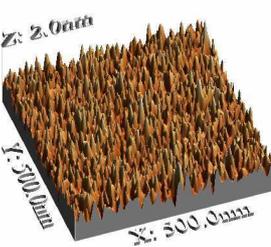
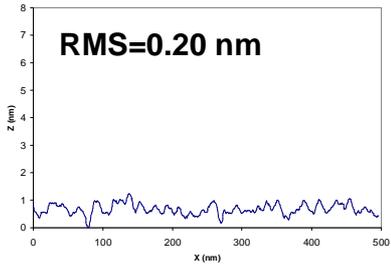
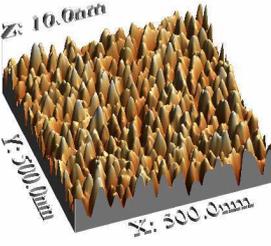
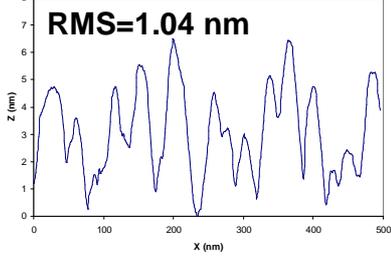
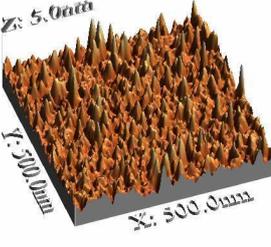
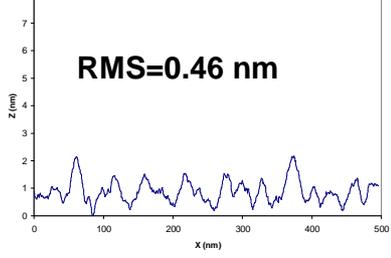
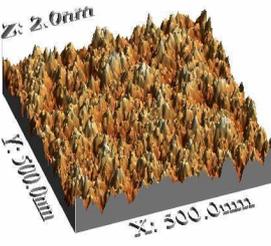
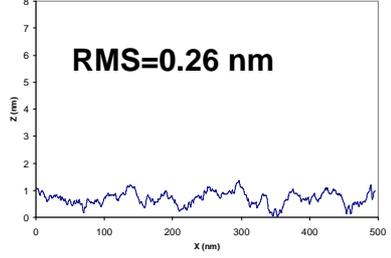
Recette	Analyse XPS	Image AFM	Profil de rugosité
Ref	Hf : 37% B : 0% Cl : 0%		
<u>Procédé 1</u> 100BCl ₃ 800Ws 5Wb 5mTorr 41s	Hf : 6% B : 25% Cl : 26%		
<u>Procédé 2</u> 40BCl ₃ 60Ar 800Ws 10Wb 5mTorr 30s	Hf : 0,2% B : 21% Cl : 22%		
<u>Procédé 3</u> Paroi C 100BCl ₃ 800Ws 10Wb 5mTorr 30s	Hf : 0% B : 30% Cl : 32%		

Tableau V-1: Résultats d'analyses chimiques et de rugosité de surface après retrait de HfO₂ et avant retrait du B_xCl_y

- La référence avant gravure met en évidence une très faible rugosité de surface et l'absence de bore et chlore dans le matériau.

- Le procédé 1 est réalisé (en se plaçant à 5 W de polarisation, toujours en BCl₃ pur). Bien que l'Eye-D indique que la gravure se termine après 20 s de procédé et que la surgravure habituelle de 100% soit appliquée, une quantité importante de HfO₂ est détectée par XPS sur la surface après gravure, ainsi qu'une grande quantité de bore et de chlore. Les études de vitesses de gravure présentées dans le Chapitre III semblaient pourtant indiquer des conditions de gravure idéales puisque la vitesse de gravure de HfO₂ est lente mais significative (de l'ordre de 40 Å/min) et les matériaux contenant du silicium ne sont pas gravés. Il faut cependant tenir compte du fait qu'à 5 W, la vitesse de dépôt de B_xCl_y sur Si et SiO₂ est également significative. De ce fait, quand des zones où du Si ou SiO₂ sont à découvert, c'est-à-dire exposées au plasma de BCl₃, le dépôt de B_xCl_y limite ainsi latéralement l'accès des espèces gravantes aux îlots de HfO₂ voisins. Comme la vitesse de dépôt de B_xCl_y est plus rapide (environ 80 Å/min) que la vitesse de gravure de HfO₂, des îlots de HfO₂ se retrouvent

Chapitre V : Mise au point de procédés

piégés sous le polymère de bore d'où l'impossibilité de retirer totalement le matériau diélectrique, comme illustré sur la Figure V-18. La forte rugosité observée par AFM est donc attribuée aux résidus de HfO_2 recouverts de B_xCl_y . Ces résidus présentent un aspect caractéristique reconnaissable aussi bien sur une image AFM que sur une image MEB (voir Figure V-19).

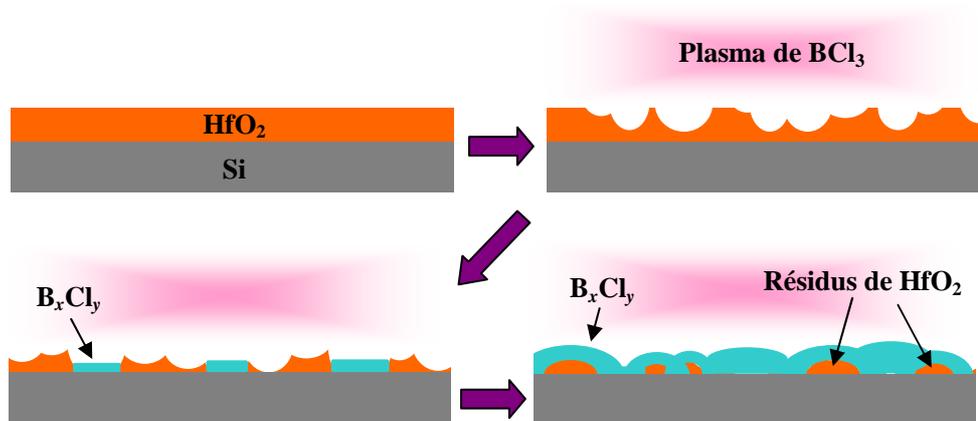


Figure V-18 : Schéma de principe de la formation de résidus de HfO_2 pour les conditions de sélectivité infinie avec une vitesse de gravure de HfO_2 trop faible par rapport à la vitesse de dépôt du B_xCl_y

- Le même phénomène de formation de résidus est observé pour le procédé 2 (dilution en argon avec 40 sccm de BCl_3 et 60 sccm d'Ar avec 10 W de polarisation du substrat). Même si les résidus de HfO_2 sont moins importants dans ce cas, la vitesse de dépôt du B_xCl_y reste trop élevée par rapport à la vitesse de gravure du HfO_2 pour permettre un retrait complet du diélectrique.

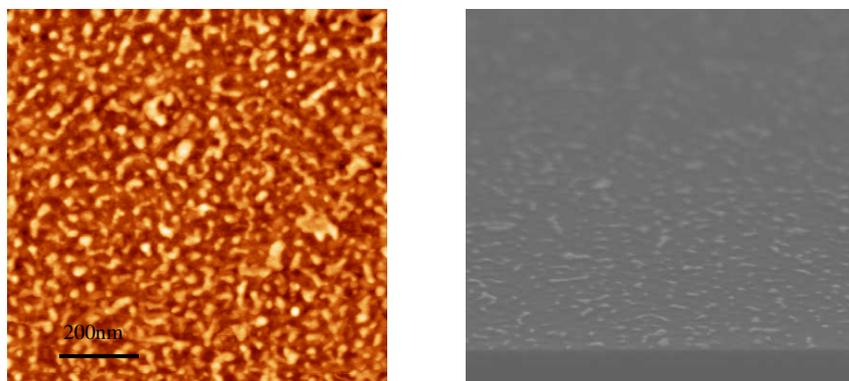


Figure V-19 : Images de résidus de HfO_2 sur la surface après gravure (a) en AFM et (b) en MEB

Afin d'éviter la formation de résidus par ce mécanisme, il faut donc se placer dans des conditions limites où Si et SiO_2 ne sont pas gravés, mais également où il n'y a qu'un faible taux de dépôt de B_xCl_y sur ces matériaux. On obtient donc une sélectivité de gravure infinie en limitant la formation de résidus de HfO_2 et de B_xCl_y . Le polymère formé doit d'ailleurs être retiré avant de passer aux étapes technologiques suivantes, ce qui fera l'objet de la section 5.4.

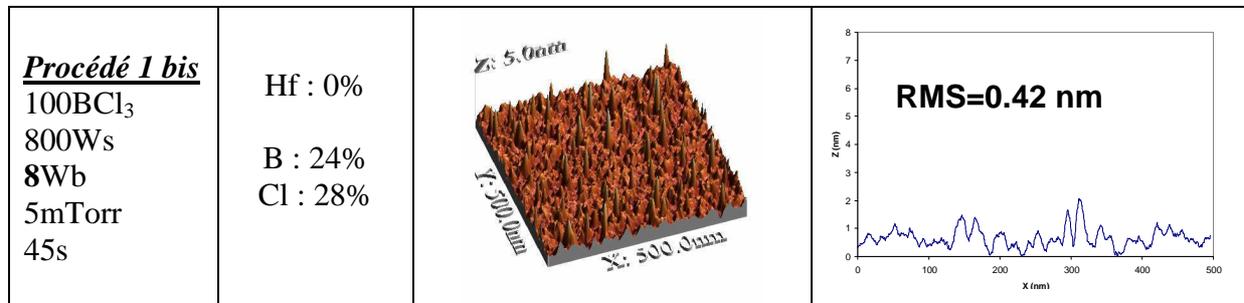
- Enfin, le procédé 3 (gravure BCl_3 pur avec les parois du réacteur conditionnées en carbone) est testé. L'analyse de la surface après gravure montre une très faible rugosité finale (0,26 nm). Le HfO_2 est bien entièrement retiré et du B_xCl_y est détecté sur la surface.

Nous avons donc montré que les procédés 1 et 2, bien que présentant une gravure sélective de HfO_2 par rapport à SiO_2 et Si, ne sont pas satisfaisant car ils conduisent à la formation de

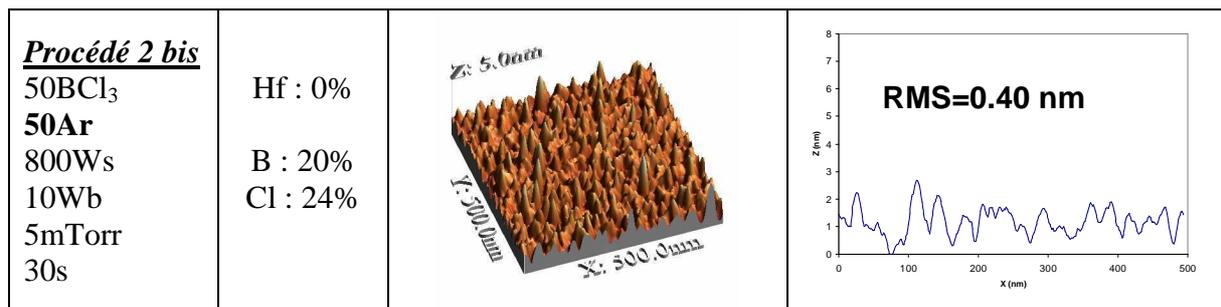
Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

résidus de HfO₂. Ces deux procédés ont donc dû être optimisés afin d'éviter la formation de résidus lors de la gravure tout en conservant une sélectivité infinie. Les recettes modifiées et les résultats obtenus pour chacune sont résumés ci-dessous.

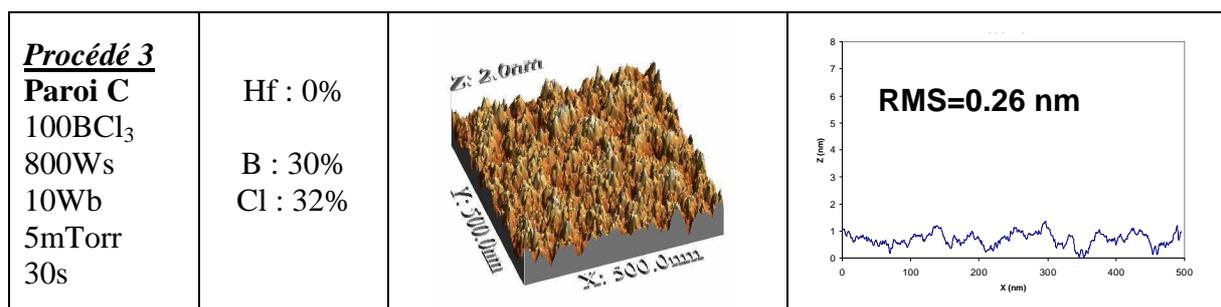
- Dans l'axe de travail sur la puissance de polarisation, la condition retenue est un plasma de BCl₃ pur à 8 W bias. Cette fois, l'analyse XPS met en évidence le retrait de HfO₂ et la rugosité après gravure est faible (0,42 nm).



- En jouant sur la dilution en Ar pour se placer dans des conditions de faible dépôt sur Si et SiO₂, nous choisissons de travailler à une dilution de 50/50 en argon et à 10 W de polarisation. Cette recette permet également de retirer tout le HfO₂ de la surface et d'obtenir une faible rugosité de surface (0,4 nm).



- Enfin, la recette en parois carbone et plasma de BCl₃ pur est conservée comme décrite précédemment puisqu'elle n'entraîne pas de formation de résidus de HfO₂.



Dans tous les cas présentés ici, il faut cependant noter que du B_xCl_y est présent sur la surface après exposition au plasma et que la rugosité finale réelle du silicium ne pourra donc être connue qu'après le retrait de cette couche. La section suivante (5.4) sera donc consacrée à l'étude du retrait du polymère de bore d'une surface de silicium après exposition à un plasma de BCl₃.

5.3.2. Evolution de la rugosité pendant la gravure de HfO_2

Nous avons également cherché à suivre l'évolution de la rugosité pendant la gravure de la couche de HfO_2 , afin de voir si la rugosité initiale est lissée ou amplifiée par le plasma de BCl_3 . Pour cela, nous avons exposé une couche de HfO_2 de 10 nm d'épaisseur à un plasma de BCl_3 pour une recette présentant une sélectivité de gravure infinie. La recette utilisée est la suivante : 100 sccm BCl_3 / 800 W source / 10 W polarisation / 5 mTorr / parois carbone. Le substrat est exposé au plasma par périodes de 10 s et une partie de la plaque est masquée entre chaque gravure. Une analyse AFM est ensuite réalisée pour chaque durée d'exposition. Les images AFM et les profils de rugosité obtenus sont présentés dans le Tableau V-2.

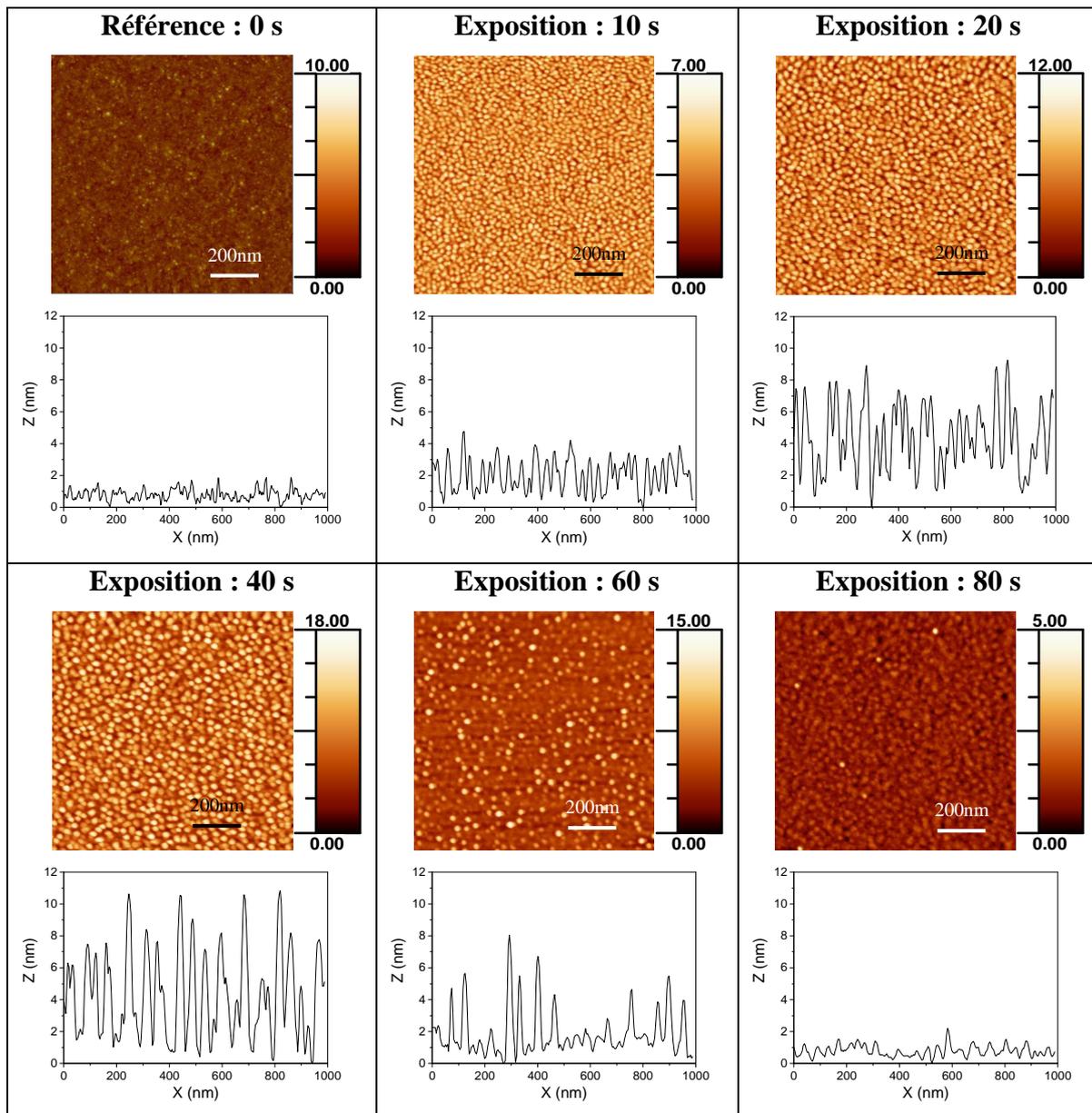


Tableau V-2 : Images AFM et profils de rugosité en fonction du temps d'exposition au plasma pour la gravure d'une couche de 10 nm de HfO_2 en conditions de sélectivité infinie.

Une rugosité non négligeable semble être générée pendant la gravure de la couche. La surface est ensuite lissée pendant l'étape de surgravure. Ceci s'explique par la gravure de HfO_2 par rapport à Si et SiO_2 qui est infinie en parois carbone à 10 W de polarisation. En effet, dès que la surface de silicium est découverte par endroits, les résidus de HfO_2 sont gravés alors que le silicium ne l'est pas, d'où une diminution de la rugosité.

Gravure de HfO_2 intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

Afin de mieux quantifier ce phénomène, il est possible de regarder l'évolution de la RMS et de la longueur de corrélation (voir Figure V-20) pour les images présentées au Tableau V-2.

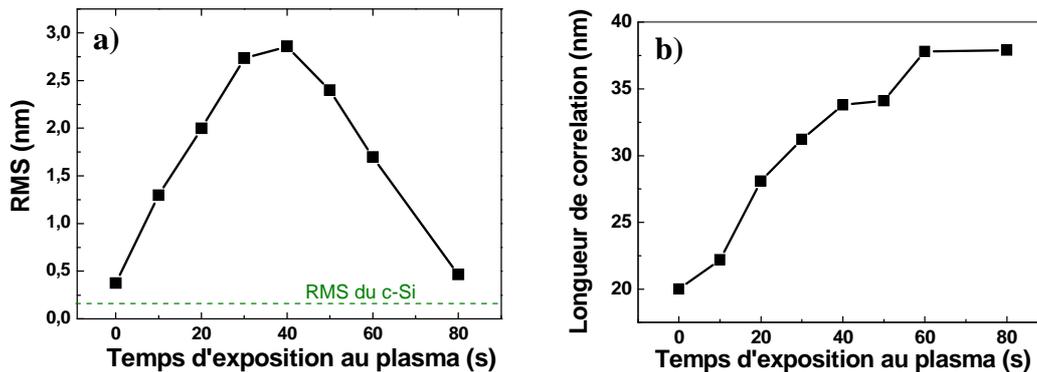


Figure V-20 : Evolution de la RMS (a) et de la longueur de corrélation en fonction du temps d'exposition au plasma pour des conditions de sélectivité infinie

L'évolution de la RMS et de la longueur de corrélation en fonction de la durée d'exposition au plasma confirment les tendances mises en évidence qualitativement par les images AFM et les profils de rugosité. L'extension verticale de la rugosité augmente pendant la gravure de la couche, puis diminue pendant la surgravure lors de l'atterrissage sur le substrat. D'autre part, l'augmentation de la longueur de corrélation avec la durée d'exposition met en évidence un élargissement des rugosités.

Dans notre cas, l'énergie des ions bombardant la surface est faible afin de limiter la pulvérisation physique qui diminuerait la sélectivité de gravure. Le bombardement ionique n'est donc à priori pas responsable de l'amplification de la rugosité initiale observée pendant la gravure de la couche de HfO_2 .

Il est généralement admis que la gravure d'un matériau par plasma purement chimique a tendance à lisser les rugosités de surface⁹. Dans ce cas, la gravure est en effet pilotée uniquement par le flux de radicaux arrivant sur les surfaces. Le phénomène d'effet d'ombrage conduit donc à un lissage des irrégularités comme illustré sur la Figure V-21 : les sommets des rugosités reçoivent un flux d'espèces radicalaires plus important que les creux, puisque l'angle solide de collection est plus grand. De ce fait, les bosses sont gravées plus vite que les creux et le profil de rugosité tend à se lisser avec le temps d'exposition au plasma.

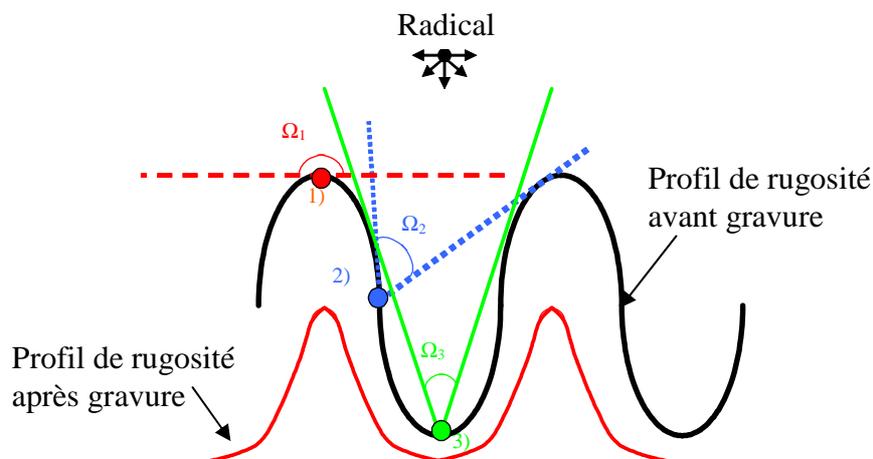


Figure V-21 : Illustration de l'effet d'ombrage (les Ω_i sont les angles solides de collection des espèces en différents endroits du profil)

En revanche, dans le cas de la gravure de HfO_2 en plasma de BCl_3 , pour les conditions présentant une excellente sélectivité de gravure, la vitesse de gravure de HfO_2 est faible (de

l'ordre de quelques dizaines d'angströms par minute), ce qui nous place dans un régime de dépôt-gravure sur le HfO_2 . La faible quantité de B_xCl_y formée sur la surface conduit à un phénomène de micromasquage déjà connu et décrit pour d'autres chimies de gravures sur différents matériaux^{10,11,12}. La présence de cette couche de polymère de bore discontinue à la surface du matériau agit comme un masque local à l'échelle nanométrique et limite par endroit l'accès des espèces responsables de la gravure à la surface. C'est ce phénomène qui conduit à l'augmentation de la rugosité pendant la gravure de HfO_2 jusqu'à ce que le silicium sous-jacent soit atteint.

5.4. Retrait du polymère de bore après gravure en plasma de BCl_3

Nous avons démontré que la gravure de HfO_2 avec arrêt sur Si ou SiO_2 entraîne inévitablement la formation de B_xCl_y sur la surface puisque c'est ce même dépôt qui permet d'arrêter à la gravure du silicium et donc l'obtention d'une sélectivité de gravure infinie. Il est néanmoins indispensable de retirer ce dépôt de la surface avant de procéder aux étapes technologiques suivantes (implantation ionique et dépôt de nitrure avant la gravure des trous de contacts). Il n'est en effet pas souhaitable de conserver une couche de B_xCl_y interstitielle qui peut nuire à l'accroche des couches déposées ensuite ainsi qu'à la prise de contacts ohmiques. De plus, le bore étant un dopant de type P pour le silicium, le fait d'en implanter ou d'en faire diffuser dans le substrat lors des étapes de fabrication suivantes conduirait à des dérives importantes et non contrôlables des caractéristiques électriques du transistor.

Dans un premier temps les techniques de retrait du polymère ont été testées sur des dépôts « épais » de B_xCl_y (environ 6 nm) réalisés en exposant un substrat de silicium cristallin à un plasma de BCl_3 pur 0 W de polarisation pendant 15 s. Deux options sont envisageables : le dépôt peut être retiré soit par gravure plasma, soit par gravure humide (traitement utilisé couramment en microélectronique). Quatre techniques de gravure plasma ont été testées (trois in-situ et une ex-situ), ainsi que la gravure humide en bain HF :

- Un plasma (ICP) d'oxygène:

Comme il a été mis en évidence¹³ que l'ajout d'oxygène dans le plasma de BCl_3 peut supprimer le dépôt de B_xCl_y sur les surfaces, nous avons tenté de retirer le dépôt déjà formé sur le silicium avec un plasma d'oxygène pur. Nous comptons sur la formation de produits de gravure de type $\text{B}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ volatils sous bombardement ionique modéré. Le procédé est réalisé dans la DPS à la suite du plasma de BCl_3 . Cependant, compte tenu du risque de former du B_2O_3 solide sur les parois du réacteur, qui sont également couvertes du dépôt de B_xCl_y suite au procédé en BCl_3 , les parois de la chambre sont nettoyées avant d'expérimenter le retrait de la couche présente sur le substrat en plasma d'oxygène. Les conditions plasma utilisées sont :

O_2 100 sccm / 1000 W source / 0 W polarisation / 10 mTorr / 60 s

- Un plasma de Cl_2 :

Le polymère est gravé en reformant du BCl_3 à partir du dépôt B_xCl_y et des radicaux de Cl sous bombardement ionique modéré. Réalisé in-situ directement après le plasma de BCl_3 , ce procédé évite une remise à l'air et s'intègre aisément dans les étapes technologiques habituelles. Les conditions plasma utilisées sont :

Cl_2 100 sccm / 1000 W source / 0 W polarisation / 10 mTorr / 60 s

- Un plasma d'argon :

Le dépôt B_xCl_y est gravé par le faible bombardement ionique. Ce traitement peut également être réalisé in-situ directement après le procédé de BCl_3 . Cependant une étude préalable a montré que si les parois du réacteur ne sont pas nettoyées avant le plasma d'argon, une grande quantité de bore et de chlore pulvérisée des parois se retrouve sur la plaque. Nous avons donc

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

réalisé ce plasma d'argon après nettoyage des parois de la chambre. Les conditions plasma utilisées sont les suivantes :

Ar 100 sccm / 1000 W source / 0 W polarisation / 10 mTorr / 60 s

- Un plasma chimique d'He/H₂ :

Wang *et al.*^{14,15} ont rapporté l'efficacité des plasmas d'hydrogène dilués en argon pour retirer les polymères B_xCl_y formés sur silicium. Ne disposant pas de ligne d'hydrogène sur nos machines de gravure, nous avons donc testé une recette ex-situ dans un réacteur plasma post-décharge du LETI (chambre Iridia). Le plasma est créé par micro-ondes dans une première chambre, puis les ions sont rapidement perdus ou recombinés sur les parois tandis que les neutres diffusent dans la chambre de gravure vers le substrat non polarisé, ceci afin de s'affranchir du bombardement ionique inévitable dans les réacteurs de type ICP. Pour plus d'efficacité, le substrat a été chauffé pendant la gravure. Les conditions plasma sont les suivantes :

H₂ 1250 sccm / He 1000 sccm / 1700 W micro-ondes / 1 T / 270° / 300 s

- Une immersion dans une solution aqueuse de HF :

Ce procédé est déjà intégré de façon standard dans les étapes de fabrication à la suite de la gravure de grille. Il permet en effet dans le cas d'une grille en poly-silicium de retirer les couches de passivation de type SiOCl_x formées sur les flancs des motifs. Le traitement a été réalisé dans les conditions suivantes :

dilution 1%, durée 60s, rinçages à l'eau désionisée

Les résultats d'analyse chimique par XPS (source monochromatique AlK α) des surfaces obtenus après chaque traitement sont présentés sur la Figure V-22.

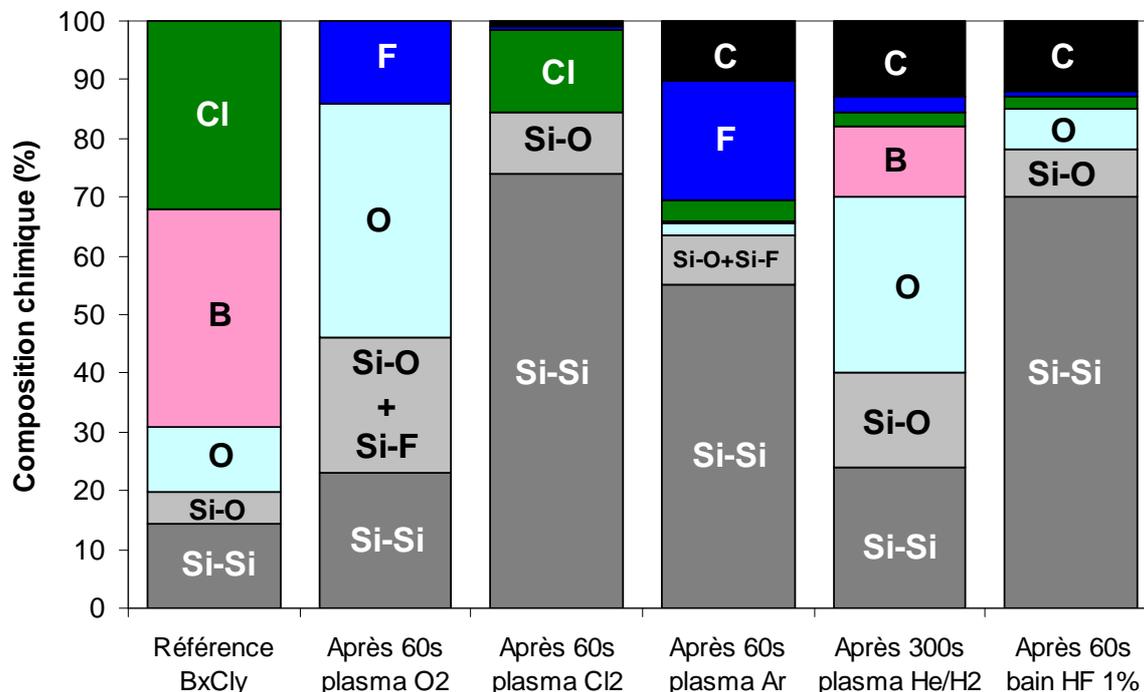


Figure V-22 : Composition chimique analysée par XPS des surfaces de silicium après un dépôt B_xCl_y et après tentative de retrait du dépôt par différents procédés

Avant retrait du dépôt, celui-ci représente environ 70% de la quantification totale et présente une épaisseur voisine de 6 nm. Le spectre XPS obtenu pour la région du Cl 2*p* et du B 1*s* est présenté à la Figure V-23a.

Chapitre V : Mise au point de procédés

Le plasma d'oxygène permet bien de retirer le dépôt de B_xCl_y . Le spectre XPS (voir Figure V-23b) permet de voir qu'il reste cependant une faible quantité de BO (moins de 1%). Nous pouvons noter une contamination en fluor provenant des parois « propres » du réacteur (AlF_x). La forte oxydation du silicium obtenue après ce procédé est en revanche inadmissible, car cet oxyde de surface devra être retiré (par un bain HF), ce qui conduit à une consommation importante du substrat alors que nous souhaitons justement la minimiser.

Le plasma de Cl_2 permet quant à lui de retirer entièrement le B_xCl_y . L'étude du spectre XPS (voir Figure V-23c) montre l'absence totale de B et une contamination en Cl (12%). Une faible quantité de fluor (2%) provenant des parois est également détectée. Si ce procédé est parfaitement efficace pour retirer les dépôts de B_xCl_y , son utilisation pour le nettoyage du dépôt de bore sur le fond de gravure de grille risque de poser des problèmes de sélectivité de gravure. Le silicium est en effet très facilement gravé par les plasmas de Cl_2 , même avec un faible bombardement ionique.

Si le plasma d'argon permet bien de retirer le polymère de bore (voir Figure V-23d), nous observons une importante contamination de la surface (environ 30% de la quantification totale) due à la pulvérisation des parois et du dôme du réacteur par les ions d'argon. Le bore et le chlore peuvent également être implantés par les ions d'Ar dans le silicium et le contaminer.

La tentative de retrait du B_xCl_y , en plasma d'hydrogène semble en revanche moins concluante. Malgré la durée importante du traitement (5 minutes) et le chauffage du substrat à $270^\circ C$, le bore et le chlore représentent encore 15% de la quantification totale. Le spectre XPS obtenu après ce procédé (voir Figure V-23e) nous indique qu'il reste du B_xCl_y à la surface du silicium, ainsi que du B-Si ou du B-H (la liaison BH est également donnée à 188.0 eV^{16}) et un peu de BO. La différence entre notre procédé et celui décrit dans la littérature^{14,15} réside dans le fait que nous n'avons pas de bombardement ionique de la surface. En effet, dans le cas rapporté, les expériences sont menées dans un réacteur de type hélicon où les ions d' Ar^+ , présentant une masse de 40 uma, assistent la désorption des produits de gravure du B_xCl_y . Dans notre cas, la seule action chimique des radicaux d'hydrogène ne suffit pas à nettoyer le polymère dans un temps de procédé acceptable.

Enfin, l'immersion dans une solution aqueuse de HF dilué permet de retirer la quasi-totalité de B_xCl_y . Le spectre XPS (voir Figure V-23f) montre qu'il reste environ 1% de bore lié à du chlore. Ce traitement laisse également une légère contamination en chlore et en fluor. La plaque ayant été exposée à l'air entre le bain HF et l'analyse XPS, nous constatons la reformation d'un fin oxyde de silicium natif en surface ainsi qu'une contamination en carbone. Ce phénomène peut cependant être minimisé en imposant une contrainte d'enchaînement vers l'étape suivant après le bain HF (afin de limiter le temps d'exposition à l'air de la plaque).

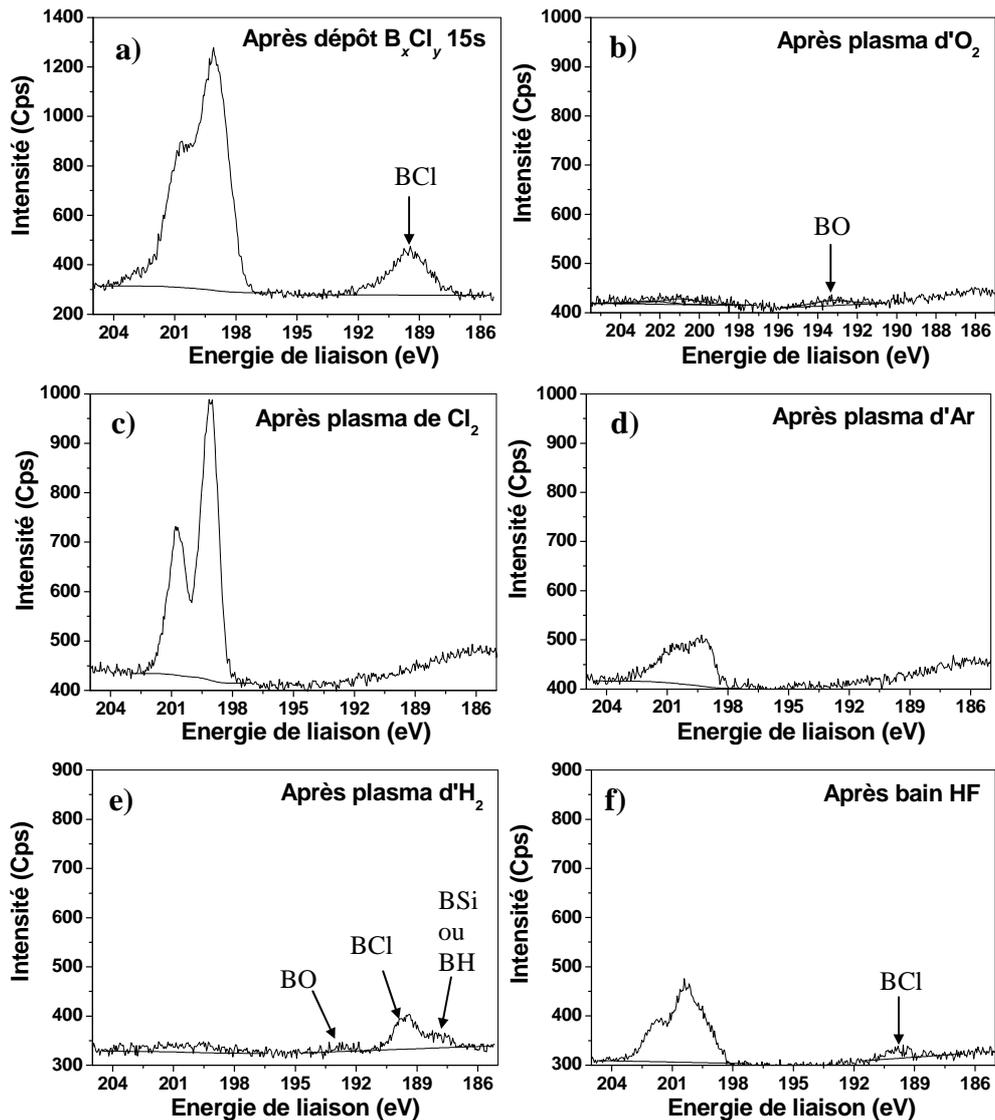


Figure V-23 : Spectres XPS des régions B 1s et Cl 2p acquis (a) après dépôt du B_xCl_y, puis après tentative de retrait d'un dépôt par (b) plasma d'O₂, (c) plasma de Cl₂, (d) plasma d'argon, (e) plasma d'H₂, et (f) bain HF dilué

Remarque : nous pouvons observer que le large plasmon du silicium cristallin situé à 185 eV est surtout visible après les traitements en plasma de Cl₂ et Ar. En effet, dans les autres cas, le silicium cristallin est soit couvert par le dépôt de B_xCl_y, soit oxydé en surface par une exposition à l'air (plasma d'He/H₂ ex-situ ou bain HF) ou le plasma d'oxygène.

Les dépôts épais (environ 6 nm) de B_xCl_y étudiés précédemment ne sont cependant pas représentatifs du cas réel d'une surface après gravure de HfO₂. En effet, les procédés mis au point visent à minimiser la formation de B_xCl_y sur la surface après gravure. La suite de l'étude du retrait de B_xCl_y a donc été réalisée dans des conditions plus proches d'un procédé industriel, après gravure en BCl₃ pur à 10 W de polarisation de couches de HfO₂ de 3,5 nm.

Les procédés de retrait du B_xCl_y retenus pour la suite de l'étude sont le plasma de Cl₂ et l'immersion en HF dilué. Ce sont en effet les deux procédés ayant donné les résultats les plus prometteurs tout en étant aisés à mettre en œuvre.

Au niveau de la contamination de surface résiduelle, les analyses chimiques par XPS après les deux traitements (voir Tableau V-3) montrent que le bore est totalement retiré de la surface. Cependant, le plasma de Cl₂ génère une rugosité inacceptable en raison du manque de

Chapitre V : Mise au point de procédés

sélectivité de cette chimie vis-à-vis du silicium. C'est donc le retrait en gravure humide (bain HF dilué) que nous avons retenu.

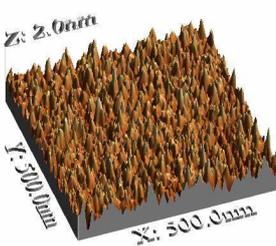
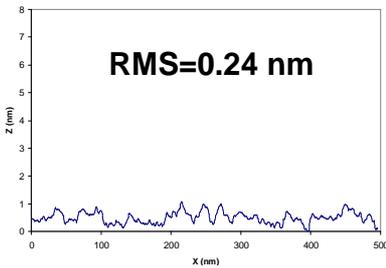
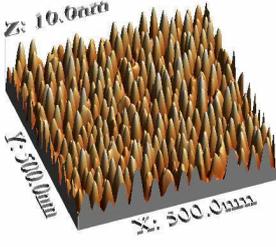
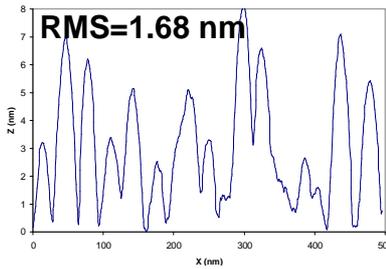
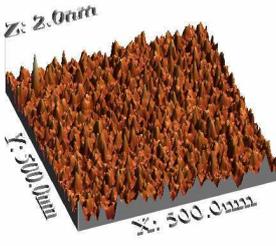
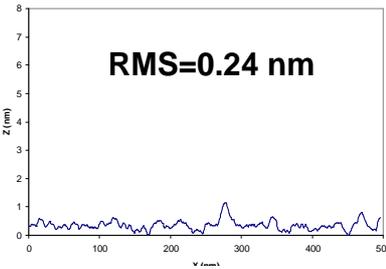
Recette	Analyse XPS	Image AFM	Profil rugosité
Ref après gravure (10Wb)	Hf : 0% B : 16% Cl : 20%		
plasma: 100Cl ₂ 1000Ws 0Wb 60mTorr 20s	Hf : 0% B : 0% Cl : 16%		
HF 1% 60s	Hf : 0% B : 0% Cl : 3%		

Tableau V-3: Analyses chimiques, topologie de surface et profils de rugosité des surfaces après retrait du B_xCl_y par plasma de Cl₂ et immersion en bain HF dilué

Comme la technique d'analyse par XPS rend difficile la détection du bore (du fait de son faible facteur de Scofield), ces analyses ont été complétées avec une caractérisation par ICP-MS dont les résultats sont présentés dans le Tableau V-5 pour le retrait du bore en bain HF. La technique d'ICP-MS, décrite au Chapitre II, permet d'obtenir une concentration surfacique du bore et de l'hafnium avec une limite de détection de l'ordre de 10¹⁰ at/cm² pour le bore et de 10⁹ at/cm² pour l'hafnium sur une plaque de 200 mm. Nous avons ainsi pu vérifier que la quantité de bore résiduelle est bien compatible avec les exigences industrielles pour la réalisation de dispositifs CMOS. En effet, les zones de source et drain sont dopées par implantation ionique à une dose d'au moins 10¹⁴ at/cm². Une concentration de bore résiduelle inférieure à 10¹¹ at/cm² aura donc une incidence négligeable sur le niveau de dopage final.

	ICP-MS (Hf)	ICP-MS (B)
Ref après gravure (10Wb)	1,1×10 ¹¹ at.cm ⁻²	2,9×10 ¹¹ at.cm ⁻²
Après HF 1%	Non détecté	4,6×10 ¹⁰ at.cm ⁻²

Tableau V-4: Quantification surfacique du bore et de l'hafnium par ICP-MS après gravure de HfO₂ puis retrait du B_xCl_y

5.5. Procédés complets retenus pour la gravure de HfO₂ et le retrait de B_xCl_y

En conclusion de ces études consacrées à la rugosité et au nettoyage des surfaces après gravure de HfO₂, nous avons mis en évidence que l'étape de retrait de HfO₂ par plasma ne génère pas de rugosité significative, et cela pour les trois procédés de gravure retenus qui présentent une sélectivité de gravure infinie de HfO₂ par rapport au substrat :

Procédé 1 bis : 100 sccm BCl₃ / 800 Ws / 8 Wb / 5 mTorr / parois propres

Procédé 2 bis : 50 sccm BCl₃ / 50 sccm Ar / 800Ws /10 Wb / 5mTorr / parois propres

Procédé 3 : 100 sccm BCl₃ / 800 Ws / 10 Wb / 5 mTorr / parois carbone

Cependant, ces procédés conduisent tous à la formation d'un polymère de bore sur la surface de silicium après retrait de HfO₂. Ce dépôt est efficacement retiré par une immersion en bain de HF dilué, qui est déjà un procédé standard réalisé après la gravure de grille lors de la fabrication des circuits intégrés. Les analyses en ICP-MS après retrait du polymère de bore pour les trois recettes de gravure du HfO₂ sont présentées dans le Tableau V-5 et montrent qu'il n'y a pas de résidu significatif de Hf ou de B après la gravure suivie du post-traitement en HF.

Traitements	ICP-MS (Hf)	ICP-MS (B)
<i>Procédé 1 bis</i> + HF 1%	Non détecté	2,5×10 ¹⁰ at.cm ⁻²
<i>Procédé 2 bis</i> + HF 1%	3,5×10 ⁹ at.cm ⁻²	Non détecté
<i>Procédé 3</i> + HF 1%	Non détecté	Non détecté

Tableau V-5 : Quantifications surfaciques du bore et de l'hafnium obtenues par ICP-MS après gravure de HfO₂ et retrait de B_xCl_y pour les procédés de gravure retenus

5.6. Nettoyage des parois du réacteur

Pendant un plasma de gravure, des dépôts se forment sur les parois du réacteur, ce qui dégrade la reproductibilité des procédés et peut même générer des particules si aucune technique de nettoyage efficace n'est mise en œuvre.

Afin de contrôler l'évolution des dépôts sur les parois du réacteur pendant la gravure complète d'une grille et de s'assurer de la restauration des parois après nettoyage, un suivi par analyse XPS a été réalisé grâce à la technique de l'échantillon flottant d'alumine présentée au Chapitre IV.

L'échantillon flottant est fixé sur la plaque présentant l'empilement de grille avec les motifs de résine à transférer. L'empilement est gravé suivant les procédés rappelés ci-dessous et des analyses XPS de l'échantillon flottant sont réalisées après certaines étapes de gravure. De même, après chaque procédé de nettoyage (les plasmas de nettoyage sont également réalisés en présence d'une plaque afin de protéger le porte substrat du plasma), la nature du dépôt présent sur l'échantillon flottant est déterminée.

Chapitre V : Mise au point de procédés

Étape	Recette	XPS
Ouverture masque dur	70 CF ₄ /1500Ws/100Wb/4mTorr/17s	
Retrait résine	100 O ₂ /1000Ws/40Wb/10mTorr/60s	1
Perçage oxyde p-Si	70 CF ₄ /1000Ws/150Wb/4mTorr/5s	
Gravure ¾ du p-Si	120 HBr/40 Cl ₂ /5 He-O ₂ /250Ws/120Wb/4mT/13s	2
Fin p-Si et TiN	120 HBr/40 Cl ₂ /250Ws/120Wb/4mTorr/12s	
Fin TiN	100 HBr/50 Cl ₂ /500Ws/15Wb/4mTorr/20s	3
Gravure HfO ₂	100 BCl ₃ /800Ws/8Wb/5mTorr/36s	4
Nettoyage Cl ₂	170 Cl ₂ /800Ws/0Wb/4mTorr/60s	5
Nettoyage SF ₆ /O ₂	170 SF ₆ /30 O ₂ /800 Ws/0 Wb/20mTorr/30s	6

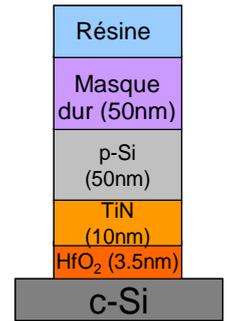


Figure V-24 : Etapes de gravure de la grille avec référencement des analyses XPS réalisées sur l'échantillon flottant et schéma de l'empilement de grille

Les résultats des analyses chimiques des dépôts sur les parois sont présentés sur la Figure V-25.

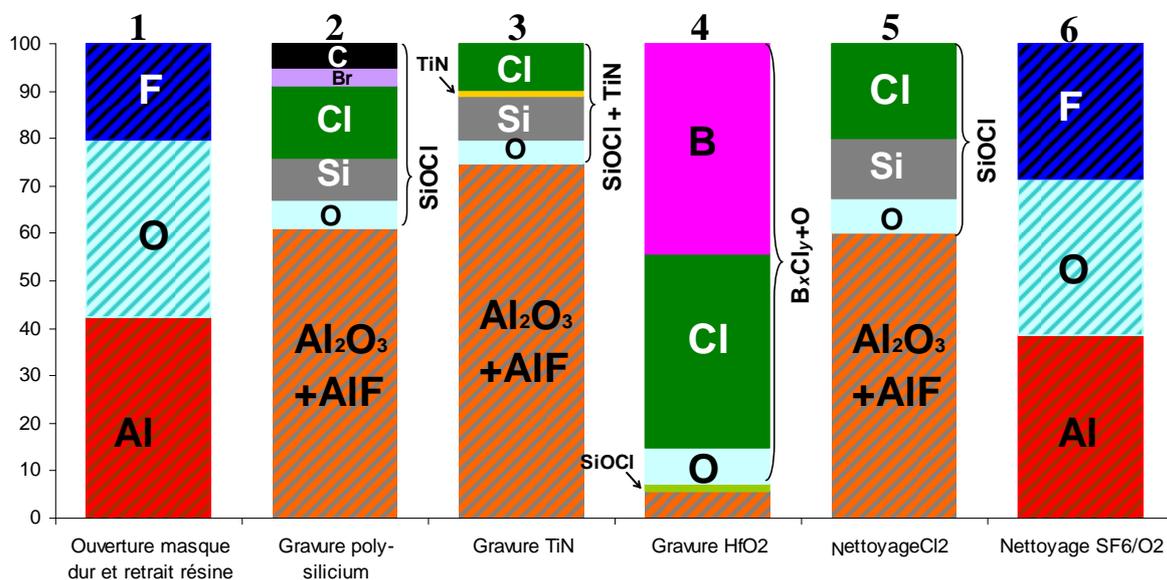


Figure V-25 : Analyse chimique par XPS d'un échantillon flottant d'AlF_x représentatif des parois du réacteur pendant la gravure de grille et après nettoyages des parois

Après ouverture du masque dur de SiO₂ en plasma de CF₄, nous savons qu'un dépôt de type CF_x se trouve sur les parois^{2,17}. Néanmoins, l'étape de retrait de la résine en plasma d'O₂ supprime efficacement ce dépôt¹⁷. La première analyse XPS révèle donc sans surprise des parois d'Al₂O₃ avec une couche d'AlF_x en surface (voir Figure V-25 n°1), ce qui correspond à nos parois propres initiales.

L'oxyde de surface formé sur le poly-silicium par l'étape de retrait du masque de résine en O₂ est ensuite retiré par un court plasma de CF₄. Après gravure des ¾ de l'épaisseur de poly-silicium en chimie HBr/Cl₂/He-O₂, nous constatons la formation d'un dépôt de type SiOCl_x contenant également du brome (voir Figure V-25 n°2) et il reste une pollution carbonée provenant de l'étape de « break through » en CF₄¹⁷.

Après gravure de TiN, le dépôt de SiOCl_x sur les parois est toujours présent (voir Figure V-25 n°3), le brome n'est plus détecté dans la couche. L'explication proposée par A. Le Gouil pour cela est la substitution du brome par le chlore dans la couche¹⁷. Une faible quantité de TiN est également détectée dans le dépôt^{17,18}.

Gravure de HfO₂ intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

Nous avons ensuite enchaîné directement avec la gravure de HfO₂ sans nettoyer les parois du réacteur au préalable. HfO₂ est gravé en utilisant ici une recette à 8 W de polarisation en BCl₃ pur afin d'avoir une sélectivité de gravure infinie par rapport du substrat. L'analyse XPS après retrait de HfO₂ (voir Figure V-25 n°4) met en évidence un dépôt épais de type B_xCl_y sur les parois, ce qui a déjà été mis en évidence et discuté au Chapitre IV.

Après une première étape de nettoyage du réacteur en plasma de Cl₂, l'analyse XPS (voir Figure V-25 n°5) montre que ce traitement est efficace pour retirer la totalité du dépôt formé pendant la gravure de HfO₂. Il reste cependant du SiOCl_x qui est retiré par un plasma de SF₆/O₂ de façon à restituer des parois propres (AlF_x) comme le montre la dernière analyse XPS de l'échantillon flottant (voir Figure V-25 n°6).

Ces résultats sont confirmés par les résultats de Ramos *et al.*¹⁸ qui ont par ailleurs mis en évidence qu'un plasma de nettoyage fluoré réalisé directement après la gravure de HfO₂ conduit à la formation de composés solides de type HfF_x sur les parois qui sont ensuite particulièrement difficiles à retirer (seuls des plasmas en SiCl₄/Cl₂ se sont montrés efficaces pour les supprimer¹⁹). Après une gravure de grille poly-silicium/TiN/HfO₂, il est donc indispensable de procéder à un nettoyage en deux étapes : un premier plasma de Cl₂ permet de retirer le polymère de bore et les traces d'hafnium présents sur les parois du réacteur. Un deuxième plasma de nettoyage en chimie fluorée permet de retirer les dépôts restants de type SiOCl_x.

Il est possible de choisir de mettre en œuvre une stratégie de conditionnement des parois du réacteur. Trois options sont envisageables dans ce cas :

- la gravure de HfO₂ est réalisée dans un réacteur dédié dont les parois sont nettoyées et conditionnées entre chaque plaque
- la gravure de l'empilement complet est réalisée dans le même réacteur avec un nettoyage des parois et un conditionnement entre chaque gravure d'empilement
- la gravure de l'empilement est réalisée dans le même réacteur, mais nous souhaitons appliquer un conditionnement particulier pour la gravure de HfO₂. Dans ce cas, il faut sortir la plaque du réacteur après la gravure du métal afin de nettoyer et conditionner les parois avant de réintroduire la plaque pour procéder à la gravure du matériau high-k. Il faut ensuite de nouveau nettoyer et conditionner les parois avant la gravure d'un nouvel empilement. Cette dernière option n'est cependant pas judicieuse d'un point de vue industriel en raison de la perte de temps que représentent les nombreux mouvements de plaques.

Dans le cas d'un conditionnement SiOCl_x, le nettoyage des parois par un plasma de Cl₂ puis un plasma de SF₆/O₂ reste valable (le nettoyage en Cl₂ retire de bore et l'hafnium et le plasma de SF₆/O₂ retire les résidus de type SiOCl_x provenant de la gravure de la grille et du conditionnement). Si le conditionnement en carbone est choisi, il est toujours nécessaire de commencer par un nettoyage en Cl₂, il faut ensuite appliquer un procédé en SF₆/O₂ qui retire tous les autres résidus et commence à graver lentement le conditionnement en carbone, et finalement, un plasma d'oxygène permet de restaurer les parois propres (en Al₂O₃ si les parois du réacteur n'ont jamais été exposées à des nettoyages fluorés).

5.7. Conclusion du chapitre V

Nous avons montré dans ce chapitre que des procédés de gravure en plasma de BCl₃ permettent de graver le HfO₂ dans un empilement de grille métallique, tout en répondant aux principaux critères requis pour la réalisation de structures CMOS performantes.

Chapitre V : Mise au point de procédés

Des recettes présentant une sélectivité de gravure de HfO_2 infinie par rapport à Si et SiO_2 ont été obtenues : en se plaçant à faible puissance de polarisation du substrat, en ajoutant de l'argon au plasma de BCl_3 , et en conditionnant les parois en carbone avant gravure.

Nous avons mis en évidence que le plasma de BCl_3 ne dégrade pas les profils de gravure des motifs. En effet, la formation d'un dépôt de B_xCl_y sur les flancs des structures les protège d'une attaque latérale du plasma.

De plus, la mise en œuvre d'un procédé présentant une sélectivité de gravure infinie ne suffit pas à obtenir des résultats satisfaisants. En effet, si la vitesse de dépôt de B_xCl_y sur le silicium est trop élevée, nous observons la formation de résidus de HfO_2 sur la surface, ce qui n'est pas acceptable. Il faut donc veiller à ce que le procédé utilisé limite autant que possible la formation de B_xCl_y sur Si et SiO_2 , ce qui garantit le retrait complet de HfO_2 .

Le B_xCl_y formé sur le substrat pendant l'étape de surgravure de HfO_2 doit ensuite être retiré avant l'étape d'implantation ionique. Ce retrait peut facilement être réalisé par voie humide (bain HF dilué). La surface de silicium après plasma de BCl_3 et post-traitement présente une très faible rugosité et aucune contamination (par Hf ou B) n'est détectée.

Le nettoyage du réacteur après gravure d'un empilement de grille complet a également été étudié. Il est nécessaire de réaliser un nettoyage en deux étapes. Un plasma de Cl_2 doit tout d'abord être réalisé afin de retirer le dépôt de B_xCl_y des parois ainsi que les traces de Hf. Une deuxième étape réalisée en plasma fluoré (de type SF_6/O_2) permet de nettoyer la couche de SiOCl_x restante et de restaurer des parois propres. Il faut noter que l'utilisation d'un plasma de nettoyage fluoré directement après la gravure de HfO_2 aboutit à la formation de résidus solides de HfF (nécessitant l'ouverture de la chambre pour être retirés).

5.8. Bibliographie du chapitre V

1 A. Le Gouil, O. Joubert, G. Cunge, T. Chevolleau, L. Vallier, B. Chenevier, and I. Makto

“Poly-Si/TiN/HfO₂ gate stack etching in high density plasmas”

J. Vac. Sci. Technol. B (25) 767-778 (2007)

2 A. Le Gouil

“Étude et développement de procédés de gravure plasma pour l’élaboration des grilles métalliques pour les filières technologiques CMOS : Cas de l’empilement Si/TiN/HfO₂”

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, Grenoble : Université Joseph Fourier, 2006

3 L. Desvoivres, L. Vallier, and O. Joubert

“Sub-0.1 mm gate etch processes: Towards some limitations of the plasma technology ?”

J. Vac. Sci. Technol. B (18) 156-165 (2000)

4 M. Hélot, L. Vallier, O. Joubert, E. Blanquet, A. Pisch, P. Mangiagalli and T. Lill

“Plasma etching of HfO₂ at elevated temperature in chlorine-based chemistry”

J. Vac. Sci. Technol. A (24) 30-40 (2006)

5 V.M. Donnelly, F.P. Klemens, T.W. Sorsch, G.L. Timp, and F.H. Baumann

“Oxidation of Si beneath thin SiO₂ layers during exposure to HBr/O₂ plasmas, investigated by vacuum transfer x-ray photoelectron spectroscopy”

Appl. Phys. Lett. (74) 1260 (1999)

6 D. Blin

“Croissance et propriétés de films minces de HfO₂ déposés par ALD pour des applications microélectroniques ”

Institut Européen des Membranes, Montpellier : Université de Montpellier II, 2003

7 F. H. Bell and O. Joubert

“Polysilicon gate etching in high density plasmas. III. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation of silicon trenches using an oxide hard mask”

J. Vac. Sci. Technol B, (14) 2493-2499 (1996)

8 L. Desvoivres, L. Vallier, and O. Joubert

“X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation films formed during gate etch processes”

J. Vac. Sci. Technol B, (19) 420-426 (2001)

9 M. Martin

“Etude par microscopie à force atomique de la rugosité de surface générée par gravure plasma”

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, Grenoble : Université Joseph Fourier, 2006

10 A.H. Perera and M.J. Satterfield

Micromasking of Plasma Etching Due to Bacteria: A Yield Detractor for ULSI

IEEE Transactions on semiconductor manufacturing (9) 577-580 (1996)

11 A. Kumar, A. Khan, D.V. Podlesnik, and J.D. Chinn

“Method of reducing micromasking during plasma etching of a silicon-comprising substrate”
Applied Materials, Inc., United States Patent 20030190814 (2003)

12 J.H. Xia, Rusli, R. Gopalakrishan, S.F. Choy, C.C. Tin, J. Ahn, and S.F. Yoon

“Reactive ion etching induced surface damage of silicon carbide”
Materials Science Forum (483-485) 765-768 (2005)

13 T. Kitagawa, K. Nakamura, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, M. Oosawa, S. Hasaka and M. Inoue

“Etching of high-k dielectric HfO₂ films in BCl₃-containing plasmas enhanced with O₂ addition”
Jpn. J. Appl. Phys. (45) L297-L300 (2006)

14 C. Wang and V. M. Donnelly

“Effectiveness of dilute H₂ plasmas in removing boron from Si after etching of HfO₂ films in BCl₃ plasmas”
J. Vac. Sci. Technol. A, (24) 41-44 (2006)

15 C. Wang and V. M. Donnelly

“Evaluation of effectiveness of H₂ plasmas in removing boron from Si after etching of HfO₂ films in BCl₃ plasmas”
J. Vac. Sci. Technol. B (23) 547-553 (2005)

16 D.N. Hendrickson, J.M. Hollander, and W.L. Jolly

“Core-electron binding energies for compounds of boron, carbon, and chromium”
Inorg. Chem. (9) 612-615 (1970)

17 A. Le Gouil, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, and B. Pelissier

“Chemical analysis of deposits formed on the reactor walls during silicon and metal gate processes”
J. Vac. Sci. Technol. B (24) 2191-2197 (2006)

18 R. Ramos, G. Cunge, and O. Joubert

“Plasma reactor dry cleaning strategy after TiN, TaN, and HfO₂ etching processes”
J. Vac. Sci. Technol. B (26) 181-188 (2008)

19 R Ramos, G Cunge, B Pelissier and O Joubert

“Cleaning aluminum fluoride coatings from plasma reactor walls in SiCl₄/Cl₂ plasmas”
Plasma Sources Sci. Technol. (16) 711 (2007)

Conclusion générale

Cette étude nous a permis de mieux comprendre les réactions mise en œuvre lors de l'exposition d'un matériau à un plasma de BCl_3 . En particulier, le rôle majeur joué par le bore dans l'obtention d'une bonne sélectivité de gravure de HfO_2 par rapport à Si et SiO_2 a été mis en évidence. En effet, dans le cas du HfO_2 , le bore est directement impliqué dans la gravure du matériau en se liant à l'oxygène du substrat (cassant ainsi les liaisons métal-oxygène) pour former des produits de gravure volatiles de type $\text{B}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ qui vont désorber dans la phase gazeuse sous l'action du bombardement ionique. Le Hf peut ensuite être gravé par les radicaux de Cl. Au contraire, dans le cas de Si et SiO_2 , la gravure est principalement réalisée par le chlore et le bore va limiter la vitesse de gravure du substrat en se liant au silicium pour former un produit solide de type BSi qui sert de support pour l'accroche d'une couche de B_xCl_y . Ceci se traduit par une énergie seuil de gravure plus faible pour HfO_2 que pour Si et SiO_2 , ce qui permet de graver sélectivement HfO_2 pour une certaine gamme d'énergie d'ions.

Les vitesses de gravure obtenues en plasma de BCl_3 résultent d'un équilibre entre la gravure du substrat et la formation d'un dépôt de B_xCl_y sur la surface. En conséquence, il est possible de déplacer cet équilibre en modifiant les paramètres électriques ou la composition chimique du plasma. Afin d'obtenir un procédé de gravure performant, nous recherchons des conditions favorisant la formation de dépôt sur les substrats contenant du silicium, sans pour autant diminuer la vitesse de gravure de HfO_2 de façon significative. Les conditions augmentant la dissociation du plasma et le flux d'ions arrivant sur le substrat (ce qui diminue l'énergie du bombardement ionique pour une puissance de polarisation donnée) doivent donc être privilégiées.

Il a ainsi été mis en évidence que les sélectivités de gravure sont améliorées en travaillant à flux et puissance source élevés. De même, il est possible de déplacer de façon significative l'équilibre dépôt-gravure en introduisant de l'argon dans le plasma de BCl_3 . Les vitesses de gravure des substrats contenant du silicium sont en effet fortement diminuées par la formation d'une couche plus épaisse de B_xCl_y sur leur surface, alors que la vitesse de gravure de HfO_2 est faiblement impactée. Une sélectivité de gravure infinie peut donc être obtenue pour une concentration suffisante d'argon dans le plasma (cette concentration seuil est dépendante de la polarisation du substrat).

Nous avons également mis en évidence l'impact important de la nature initiale des parois du réacteur sur les procédés en plasma de BCl_3 . La chimie des plasmas à basse pression est en effet déterminée en partie par les réactions sur les surfaces en contact avec le plasma. Nous avons montré qu'un dépôt de B_xCl_y se forme sur toutes les surfaces qui sont au potentiel flottant et subissent donc un bombardement ionique peu énergétique. Aucun dépôt de B_xCl_y ne se forme en revanche sur la zone du dôme située directement sous l'antenne en raison du bombardement ionique plus énergétique à cet endroit. Le conditionnement initial, présent sur cette partie du dôme exempte de B_xCl_y , reste en contact avec le plasma et influence sa composition chimique. Pour les procédés mettant en jeu un faible bombardement ionique du substrat, l'impact du conditionnement des parois est très important car les réactions ayant lieu sur le substrat sont essentiellement chimiques et donc directement déterminées par la composition du plasma.

Gravure de HfO_2 intégré dans une grille métallique pour dispositif CMOS

L'alumine et le conditionnement SiOCl_x sont gravés sous le dôme par le plasma de BCl_3 . Les produits de gravure ainsi relâchés dans le plasma (O et/ou Si) vont modifier les vitesses de dépôt et gravure des substrats. Le silicium favorise la formation de B_xCl_y , ce qui induit une augmentation des vitesses de dépôt par rapport aux parois propres, ou une diminution des vitesses de gravure. Dans le cas des parois conditionnées en carbone, la teneur en oxygène du plasma est fortement diminuée (car le conditionnement supprime la gravure de l'alumine et consomme une partie de l'oxygène résiduel) ce qui conduit à une forte augmentation de la vitesse de dépôt sur les surfaces au potentiel flottant, ou à une légère diminution de la vitesse de gravure sur les surfaces polarisées par rapport aux parois propres. Nous avons obtenu la gravure sélective de HfO_2 par rapport à SiO_2 pour un conditionnement des parois en carbone à 10 W de polarisation.

Lors de l'étude de la gravure d'un empilement de grille réel, nous avons montré que le plasma de BCl_3 ne dégrade pas les profils de gravure des motifs. En effet, la formation d'un dépôt de B_xCl_y sur les flancs des structures les protège d'une attaque latérale du plasma.

Un mécanisme a été proposé pour expliquer la formation de résidus de HfO_2 lors de la mise en œuvre d'un procédé présentant une sélectivité de gravure infinie. En effet, si la vitesse de dépôt de B_xCl_y sur le silicium est plus élevée que la vitesse de gravure de HfO_2 , nous observons la formation de résidus sur la surface. Il est donc indispensable d'utiliser un procédé de gravure sélectif limitant la formation de B_xCl_y sur Si et SiO_2 , ce qui assure un retrait complet de HfO_2 , sans endommager le substrat sous-jacent. Le B_xCl_y formé sur le substrat pendant l'étape de surgravure de HfO_2 peut ensuite être efficacement retiré par voie humide (bain HF dilué). La surface de silicium après plasma de BCl_3 et bain HF présente une très faible rugosité.

Le nettoyage du réacteur après gravure est indispensable pour assurer une bonne reproductibilité des procédés. Nous avons montré que ce nettoyage peut être réalisé par plasma en deux étapes : le dépôt de B_xCl_y et les traces de Hf sont tout d'abord retirés en plasma de Cl_2 , un deuxième plasma (fluoré) permet de retirer la couche de SiOCl_x (formée pendant la gravure du poly-silicium et du métal) et de restaurer des parois propres (AlF_x). Il est important de noter que l'utilisation d'un plasma fluoré directement après la gravure de HfO_2 aboutit à la formation de résidus solides de HfF.

Comme, il est envisagé d'introduire des matériaux de type $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ dans les structures des transistors (amélioration de la mobilité dans le canal), nous avons également étudié les possibilités de gravure sélective de HfO_2 par rapport à ces alliages. Nous avons montré que le mécanisme permettant d'obtenir de bonnes sélectivités de gravure par rapport à Si (formation de BSi solide sur la surface qui favorise le dépôt de B_xCl_y) ne s'applique pas dans le cas du germanium. En effet, nous n'avons pas observé de liaisons de type B-Ge sur les surfaces après exposition au plasma. Il n'est donc possible d'obtenir des sélectivités de gravure infinie que pour une concentration importante de silicium dans l'alliage SiGe (>70% environ).

Nous pouvons également noter que la première génération de transistors intégrant un matériau high-k qui sera produite par ST Microelectronics (nœud technologique 32 nm) ne contiendra pas de HfO_2 , mais un alliage de type HfSiO . Nous n'avons pas eu la possibilité d'étudier ces matériaux, mais les résultats présentés dans le cadre de ce travail de thèse laissent penser qu'il y aura formation de BSi et B_xCl_y sur le HfSiO pendant sa gravure. Cependant, HfSiO est connu pour être moins résistant à la gravure que le HfO_2 . Il doit donc être possible de trouver comme pour HfO_2 une fenêtre de procédé où la gravure sélective par rapport au Si et au SiO_2 peut être obtenue.

Résumé

La miniaturisation des dispositifs CMOS impose d'introduire de nouveaux matériaux dans l'empilement de grille des transistors. Ainsi, l'empilement classique poly-silicium/SiO₂ est remplacé par un empilement poly-silicium/métal/matériau à haute permittivité diélectrique. L'introduction de ces nouveaux matériaux nécessite le développement de nouveaux procédés de gravure plasma.

L'objectif de ce travail est de proposer un procédé de gravure plasma capable de graver une fine couche de diélectrique (HfO₂ dans notre cas) sélectivement par rapport au substrat de silicium sous-jacent. Cette étude montre que les plasmas à base de BCl₃ sont très prometteurs dans ce domaine. En effet, les mécanismes de gravure en BCl₃ reposent sur une compétition entre gravure et formation d'un dépôt de BCl sur la surface. La transition d'un régime à l'autre est contrôlée par l'énergie des ions du plasma. Comme le seuil de gravure en énergie est plus faible pour HfO₂ que pour les substrats contenant du Si, il est possible d'obtenir une sélectivité de gravure infinie en ajustant l'énergie des ions judicieusement. De plus ce travail souligne le rôle important du conditionnement des parois du réacteur de gravure dans les mécanismes mis en jeu en plasma de BCl₃. Enfin, des procédés de gravure répondant aux problèmes de sélectivité et d'anisotropie de gravure sont proposés pour graver la fine couche de HfO₂ de grille.

Summary

New materials have to be introduced in the gate stack in order to ensure the miniaturization of CMOS structures.

Thus, the conventional poly-Si/SiO₂ gate stack is going to be replaced by poly-Si/metal/high-*k* material stack. The introduction of these new materials requires the development of new plasma etching processes.

The aim of this work was to develop plasma etching processes aimed to etch the thin high-*k* layer (HfO₂ in our case) selectively towards the underlying silicon substrate. This work shows that BCl₃ based plasmas are very promising to fulfill this goal. Indeed, the etching mechanisms in BCl₃ plasmas rely on the competition of etching and BCl deposition on the surface. The transition from one regime to another is controlled by the plasma ion energy. As the ion energy threshold is lower for HfO₂ than for Si containing substrates, infinite etch selectivity can be obtained by adjusting correctly the ion energy. Moreover, this study underlines the outstanding role of reactor wall conditioning in the etching mechanisms involved in BCl₃ plasmas. Finally, etching processes in BCl₃ plasmas addressing selectivity and anisotropy issues are proposed to etch thin HfO₂ oxide gate.